

Hochkoordinierte endohedrale Übergangsmetallatome in Scandiumclustern

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

vorgelegt von

Sina Anne Bernadette Zimmermann
aus Aachen

Köln 2008

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2006 bis September 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer angefertigt.

Berichterstatter: Prof. Dr. Gerd Meyer

Berichterstatterin: Prof. Dr. Anja-Verena Mudring

Tag der mündlichen Prüfung: 18. November 2008



für Apollonia Schwan

Zwei plus Zwei ist Vier, immer und überall.

Prof. Dr. Dr. Dr. Augustus van Dusen

Inhalt

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Präparation und Charakterisierung neuer reduzierter Halogenide des Scandiums unter den Aspekten ungewöhnlicher Strukturelemente mit besonderen elektronischen Situationen. Es gelang die Synthese und Charakterisierung von Scandiumverbindungen mit isolierten, intercalierten Scandiumoktaedern des Typs $\{ZSc_6\}X_{12}Sc$ mit $Z = Co, Ni$ und $X = Cl, Br$, kristallisierend in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Familie von Verbindungen, welche auf den oligomeren Clustereinheiten $\{Z_4Sc_{16}\}X_{36}$ mit $Z = Fe, Os, Ir$, basiert, wurde um die isotypen Verbindungen $\{Z_4Sc_{16}\}Cl_{24} \cdot 4 ScCl_3$ mit $Z = Ru, Os, Ir$ erweitert. Die aus vier über gemeinsame Kanten kondensierten Oktaedern bestehenden Clustereinheiten werden von endohedralen Übergangsmetallatomen zentriert, die in Form eines Tetraeders angeordnet sind. Magnetische Messungen zeigen diamagnetisches Verhalten für $\{Ir_4Sc_{16}\}Cl_{24} \cdot 4 ScCl_3$. Die ebenfalls aus diesen oligomeren Einheiten bestehenden Verbindungen $\{Fe_4Sc_{16}\}X_{16}$ mit $X = Cl, Br$ wurden mößbauerspektroskopischen und magnetischen Messungen unterzogen. Die Bandstruktur von $\{Fe_4Sc_{16}\}Br_{16}$ wurde berechnet. Das bereits pulverdiffraktometrisch charakterisierte $\{Fe_4Sc_{16}\}Br_{20} \cdot \{Sc_4\}Br_8$ konnte in Form von Einkristallen erhalten werden. Eine Unterbesetzung einer Sc-Lage innerhalb der tetraedrischen Einheit $\{Sc_4\}Br_8$ wird erörtert. $\{Ir_3Sc_{12}\}Br_{16}$ wurde hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften untersucht. Es basiert auf Ketten von über gemeinsame Flächen verknüpften Antiprismapaaren und Würfeln, welche die hohe Koordinationszahl von acht für die endohedralen Iridiumatome zur Verfügung stellen. Die endohedralen Ir-Atome innerhalb der Antiprismen und Würfel bilden ihrerseits eine lineare Kette mit unterschiedlichen Ir-Ir-Abständen aus. Messungen des spezifischen Widerstands zeigen halbleitende Eigenschaften mit einer Bandlücke von 86 meV, magnetische Messungen zeigen einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus bei Temperaturen > 100 K und einen Curie-Weiss-Verlauf bei Temperaturen < 100 K. Berechnungen der Bandstruktur für diese Verbindung sagen eine indirekte Bandlücke von 71 meV voraus, was in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Bandlücke steht. Berechnungen der Zustandsdichte zeigen, dass der Hauptanteil der bindenden Zustände auf Wechselwirkungen zwischen Sc und Ir zurückzuführen ist. Die zu $\{Ir_3Sc_{12}\}Br_{16}$ isoelektronische und auf dem gleichen kettenförmigen Strukturmotiv basierende Verbindung $\{Os_3Sc_{12}\}Br_{16} Sc$ konnte einkristallin erhalten und röntgenographisch charakterisiert werden. Sie zeichnet sich durch ein zusätzliches, zum Elektronenausgleich erforderliches Sc-Atom pro Formeleinheit aus. Die Kristallstruktur von ScOI konnte charakterisiert werden. Sie stellt mit der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) einen neuen Typ der Übergangs- und Seltenerdmetalloxidhalogenide dar.

Abstract

The main goal of the following work consists in the preparation and characterization of new reduced halogenides of scandium with respect to unusual structural elements, bearing elaborate electronic configurations. It was possible to synthesize and characterize scandium compounds with isolated, intercalated scandium octahedra of the $\{ZSc_6\}X_{12}Sc$ type, with $Z = Co, Ni$ and $X = Cl, Br$. They crystallize in the rhombohedral space group $R\bar{3}$. Furthermore, the family of compounds based on the oligomeric cluster units $\{Z_4Sc_{16}\}X_{36}$ with $Z = Fe - Os$ and Ir could be extended to include the isotypic compounds $\{Z_4Sc_{16}\}Cl_{24}\cdot 4ScCl_3$, with $Z = Ru, Os$ and Ir . The cluster units consist of four edge-sharing octahedra, which are centered by an endohedral transition metal atom. These are in turn arranged in a tetrahedral manner. Magnetic measurements show diamagnetic behaviour for $\{Ir_4Sc_{16}\}Cl_{24}\cdot 4ScCl_3$. Structural entities of the above type are also found in $\{Fe_4Sc_{16}\}X_{16}$, with $X = Cl, Br$, which were investigated using Mößbauer spectroscopy and magnetization measurements. The electronic band structure of $\{Fe_4Sc_{16}\}Br_{20}$ was calculated. $\{Fe_4Sc_{16}\}Br_{20}\cdot\{Sc_4\}Br_8$, which was known previously from powder diffraction data, could be obtained in single crystalline form. The partial occupation of a Sc position within the tetrameric unit $\{Sc_4\}Br_8$ will be considered.

$\{Ir_3Sc_{12}\}Br_{16}$ is investigated with respect to its physical properties. It is based on chains of pairs of antiprisms, as well as cubes, which are connected by common faces. The cubical environment enables the high coordination number of eight for the endohedral iridium atoms. These atoms within the cubes and antiprisms also form chains of alternating Ir-Ir distances. Measurements of the specific electrical resistivity show semi conducting properties with a band gap of 86 meV. Measurements of the magnetic properties give evidence of temperature independent paramagnetism for $T > 100$ K and Curie-Weiss like behaviour for $T < 100$ K. Band structure calculations for this compound predict an indirect energy gap of 71 meV, in excellent agreement with the measured value. The calculated density of state (DOS) shows that the main part of the binding states can be attributed to interactions between scandium and iridium atoms. The compound $\{Os_3Sc_{12}\}Br_{16}Sc$, which is isoelectronic to $\{Ir_3Sc_{12}\}Br_{16}$ and is based on the same chain-like structural motif, could be obtained as single crystals and characterized by single crystal x-ray diffraction. It is distinguished by an additional Sc atom per formula unit, which provides another three electrons. The crystal structure of the elusive ScOI could be established by single crystal x-ray diffraction. Crystallizing in the monoclinic space group $C2/m$, this compound represents a new type of structure of the transition metal- and rare-earth-metal-oxyhalogenides.

| | |
|---|-----------|
| Inhalt: | |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Methoden und Material | 5 |
| 2.1 Apparaturen | 5 |
| 2.1.1 Handschuhboxen | 5 |
| 2.1.2 Lichtbogenschweißgerät | 6 |
| 2.1.3 Röhrenöfen/ Hochtemperaturöfen | 6 |
| 2.1.4 Zersetzungsapparatur | 6 |
| 2.1.5 Hochvakuumsublimationsapparatur | 7 |
| 2.2 Röntgenographische Methoden | 8 |
| 2.2.1 Beugung von Röntgenstrahlung | 8 |
| 2.2.2 Die Patterson-Funktion | 9 |
| 2.2.3 Direkte Methoden | 10 |
| 2.2.4 Differenzfouriersynthese | 10 |
| 2.2.5 Einkristalldiffraktometrie | 11 |
| 2.2.6 Pulverdiffraktometrie | 12 |
| 2.3 Mößbauer-Spektroskopie | 12 |
| 2.4 Magnetische Messungen | 14 |
| 2.5 Bandstrukturechnungen | 15 |
| 2.6 Arbeitstechniken | 15 |
| 2.7 Edukte | 16 |
| 2.7.1 Darstellung der Seltenerdtrihalogenide | 16 |
| 2.8 Verwendete Chemikalien | 18 |
| 2.9 Verwendete Computerprogramme | 19 |
| 3 Spezieller Teil | 20 |
| 3.1 Oxidhalogenide des Scandiums und Lutetiums | 20 |
| 3.1.1. Strukturbeschreibung und –beziehungen der Oxidhalogenide LuOBr, LuOI, ScOBr und ScOI | 21 |
| 3.1.2 Darstellung von LuOI, LuOBr und ScOI | 27 |
| 3.2 Isolierte oktaedrische Cluster des Typs $Sc\{ZSc_6\}X_{12}$ ($X= Cl, Br; Z= Co, Ni$) | 30 |
| 3.2.1 Darstellung von $\{CoSc_6\}Cl_{12}Sc$ | 41 |
| 3.2.2 Darstellung von $\{NiSc_6\}Cl_{12}Sc$ | 41 |
| 3.2.3 Darstellung von $\{CoSc_6\}Br_{12}Sc$ | 42 |
| 3.2.4 Darstellung von $\{NiSc_6\}Br_{12}Sc$ | 44 |
| 3.3 Oligomere Cluster des Typs $\{Z_4Sc_{16}\}X_{36}$ ($X= Cl, Br; Z= Fe, Ru, Os, Ir$) | 45 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.3.1 | <i>Untersuchungen an den Verbindungen $\{Fe_4Sc_{16}\}X_{20}$ ($X= Cl, Br$)</i> | 49 |
| 3.3.2 | <i>Erörterung der Unterbesetzung der Scandiumlage im System $\{Z_4Sc_{16}\}Br_{28}Sc_4$</i> | 53 |
| 3.3.3 | <i>Die isotypen Verbindungen $\{Z_4Sc_{16}\}Cl_{24}4ScCl_3$ ($Z= Ru, Os, Ir$)</i> | 57 |
| 3.3.4 | <i>Darstellung von $\{Fe_4Sc_{16}\}Br_{28}\{Sc_4\}$</i> | 62 |
| 3.3.5 | <i>Darstellung von $\{Ru_4Sc_{16}\}Cl_{36}\{Sc_4\}$</i> | 63 |
| 3.3.6 | <i>Darstellung von $\{Os_4Sc_{16}\}Cl_{36}\{Sc_4\}$</i> | 64 |
| 3.3.7 | <i>Darstellung von $\{Ir_4Sc_{16}\}Cl_{36}\{Sc_4\}$</i> | 65 |
| 3.4 | <i>Kettenförmige Cluster des Typs $\{Z_3Sc_{12}\}Br_{16}$ ($Z = Os, Ir$)</i> | 66 |
| 3.4.1 | <i>Eigenschaften von $\{Ir_3Sc_{12}\}Br_{16}$</i> | 69 |
| 3.4.2 | <i>Die Verbindung $\{Os_3Sc_{12}\}Br_{16}Sc$</i> | 77 |
| 3.4.3 | <i>Darstellung von $\{Os_3Sc_{12}\}Br_{16}Sc$</i> | 82 |
| 3.5 | <i>Durch ein Nichtmetall intercaliert : $Sc\{NSc_3\}_2Br_{10}$</i> | 84 |
| 3.5.1 | <i>Darstellung von $Sc\{NSc_3\}_2Br_{10}$</i> | 89 |
| 3.6 | <i>Versuche zur Darstellung von Clusterverbindungen im System $Lu/X/Z$</i> | 90 |
| 4 | <i>Zusammenfassung und Ausblick</i> | 92 |
| 5 | <i>Literatur</i> | 95 |
| 6 | <i>Anhang</i> | 99 |
| 6.1 | <i>Die Legierung $Lu_{20}Ru_{11}$</i> | 99 |
| 6.2 | <i>Kristallographische Daten von $LuOBr$</i> | 105 |
| 6.3 | <i>Kristallographische Daten von $LuOI$</i> | 106 |
| 6.4 | <i>Kristallographische Daten von $ScOI$</i> | 108 |
| 6.5 | <i>Kristallographische Daten von $Sc_7Cl_{12}Co$</i> | 109 |
| 6.6 | <i>Kristallographische Daten von $Sc_7Br_{12}Co$</i> | 111 |
| 6.7 | <i>Kristallographische Daten von $Sc_7Cl_{12}Ni$</i> | 112 |
| 6.8 | <i>Kristallographische Daten von $Sc_7Br_{12}Ni$</i> | 114 |
| 6.9 | <i>Kristallographische Daten von $Sc_{20}Br_{28}Fe_4$</i> | 115 |
| 6.10 | <i>Kristallographische Daten von $Sc_{20}Cl_{36}Ru_4$</i> | 117 |
| 6.11 | <i>Kristallographische Daten von $Sc_{20}Cl_{36}Os_4$</i> | 119 |
| 6.12 | <i>Kristallographische Daten von $Sc_{20}Cl_{36}Ir_4$</i> | 121 |
| 6.13 | <i>Bindungslängen und –winkel in $Sc_{20}Cl_{36}Z_4$ ($Z= Ru, Os, Ir$)</i> | 123 |
| 6.14 | <i>Kristallographische Daten von $Sc_{12}Br_{16}Ir_3$</i> | 125 |
| 6.15 | <i>Kristallographische Daten von $Sc_{13}Br_{16}Os_3$</i> | 127 |
| 6.16 | <i>Kristallographische Daten von $Sc_7Br_{10}N_2$</i> | 131 |

1 Einleitung

Die Chemie des Scandiums stellt in vielerlei Hinsicht etwas Besonderes dar, wenngleich die Verwendung des Metalls oder seiner Verbindungen in der Technik und dem täglichen Umgang bis auf wenige Anwendungen von geringer Bedeutung sind. Mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]4s^23d^1$ ist Scandium zum einen das erste Übergangsmetall des Periodensystems mit einem $3d$ -Elektron, zum anderen gehört es aufgrund der engen chemischen Verwandtschaft der Gruppe der Seltenerdmetalle an. Diese umfasst neben Scandium, Yttrium und Lanthan die Lanthanoide Cer bis Lutetium, und wird von der Oxidationsstufe +3 in Oxiden, Halogeniden und wässrigen Lösungen dominiert. Unter inerten Bedingungen allerdings zeigt sich eine erstaunliche Vielfalt an Verbindungen der Seltenerdmetalle in Oxidationsstufen kleiner als +3. Einhergehend mit einem Konfigurationswechsel der Valenzelektronenkonfigurationen von $[\text{Xe}]6s^05d^04f^n$ nach $[\text{Xe}]6s^05d^14f^{n-1}$ zeigen die reduzierten Verbindungen der Lanthanoide einen salzartigen (M^{2+}) oder metallischen Charakter ($\text{M}^{3+} + e^-$)^[1]. Am Beispiel der binären Iodide der Seltenerdmetalle lässt sich dies veranschaulichen^[2]. In Abhängigkeit von ihrem Standardelektrodenpotential^[3] (Abb. 1.1) kristallisieren die Diiodide von Eu, Yb, Sm, Tm, Dy und Nd in Erdalkaliiodid-analogen, salzartigen Strukturen, wohingegen die Diiodide von La, Ce, Pr, Nd und Gd metallischen Charakter haben und in einer CuTi_2 -verwandten Struktur oder in einem Polytypen der MoS_2 -Struktur kristallisieren^[4].

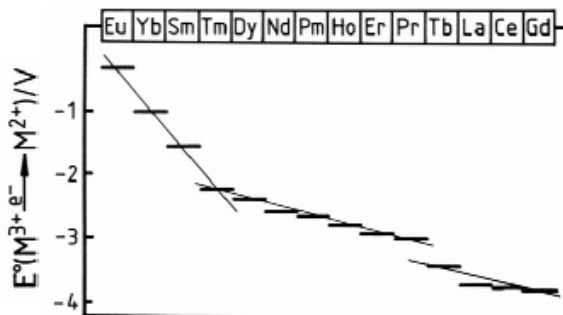


Abb. 1.1: Reduktionspotentiale $\text{Ln}(\text{III})/\text{Ln}(\text{II})$ ^[3].

Im Vergleich dazu kristallisiert das metallische ScI_2 in einer CdI_2 -ähnlichen Struktur mit einer Unterbesetzung der Sc-Lage und einer daraus resultierenden Stöchiometrie von $\text{Sc}_{8/9}\text{I}_2$ ^[4, 5]. Bezogen auf eine verneunfachte Summenformel von $\text{Sc}_8\text{I}_{18} \rightarrow (\text{Sc}^{3+})_8(e^-)_6(\text{I})_{18}$ sind die sechs überschüssigen Elektronen für das metallische Verhalten oberhalb von 100 K verantwortlich, wohingegen sie unterhalb von 100 K in Form von $(\text{Sc}^{3+})_2(\text{Sc}^{2+})_6(\text{I})_{18}$ in $3d$ -Zuständen gemäß $[\text{Ar}]3d^1$ lokalisiert sind^[6]. Weitere binäre Halogenide des Scandiums, neben den dreiwertigen Halogeniden, bestehen in Sc_2X_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[7] und $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$ ^[8]. In diesen Verbindungen ist der

Übergang von salzartigen Verbindungen zu solchen mit metallischen Eigenschaften vollendet. Es handelt sich nunmehr um Clusterverbindungen. Der Begriff der Clusterverbindung bezeichnet eine Gruppe von drei oder mehr (Metall-) Atomen, von denen jedes mit mindestens zwei Atomen der gleichen Einheit über eine Bindung verknüpft sind^[9]. Umgeben wird dieses Metallgerüst von einer stabilisierenden Ligandenhülle. Die Bindung zwischen den Metallatomen stellt einen Übergang zwischen kovalenter und metallischer Bindung dar und ist somit für das Verständnis der Theorie chemischer Bindungen von großem Interesse. Die Bildung von Clustern durch Metall-Metall-Bindungen ist eine gemeinsame Eigenschaft der frühen Übergangsmetalle, deren *d*-Orbitale eine vergleichsweise große Ausdehnung haben. Durch eine zunehmende Kondensierung von Clustereinheiten in ein bis drei Dimensionen wird die Zahl benachbarter Metallatome kontinuierlich erhöht und strebt die der zwölf in den dichtesten Packungen (*hcp*, *ccp*) der Metalle selbst an. Dabei tritt meist eines der zwei oktaedrischen Clustermotive, $[M_6X_8]$ oder $[M_6X_{12}]$, auf. In einer $[M_6X_8]$ -Einheit befinden sich die acht X-Atome über den Dreiecksflächen der Metalloctaeder, die Metallbindungen stellen die zwölf Oktaederkanten in Form von zwölf 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen dar. In einer $[M_6X_{12}]$ -Einheit hingegen liegen die Metallbindungen in den Dreiecksflächen des Oktaeders in Form von acht 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen vor, die X-Atome befinden sich hier über den Oktaederkanten (Abb. 1.2).

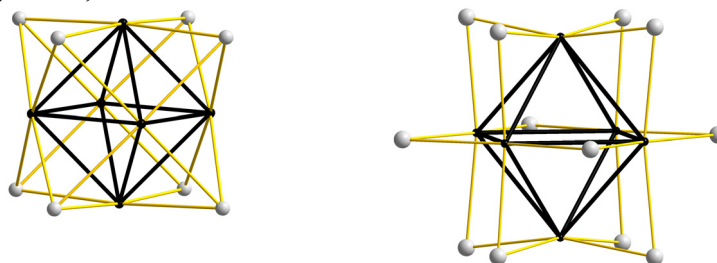


Abb. 1. 2: M_6X_8 -Clustereinheit.

M_6X_{12} -Clustereinheit

Bis auf die im Gd_2Cl_3 -Typ kristallisierenden Halogenide Sc_2X_3 ($X = Cl, Br$) sowie Sc_7Cl_{10} werden alle reduzierten Scandiumclusterverbindungen durch ein Nichtmetall (B, C, N, O) oder ein Übergangsmetall Z (Mn, Re, Fe-Os, Co-Rh, Ni-Pt, Zn) zentriert und stabilisiert. Die Stabilisierung erfolgt in ersterem Falle durch eine Zunahme der kovalenten Bindungen zwischen zentralem Nichtmetall und dem Clustermetall und einer Schwächung der Metall-Metallbindungen des Clustergerüsts bis hin zu salzartigen Eigenschaften. Bei Intercalation eines Übergangsmetalls Z bestehen ebenfalls starke bindende Wechselwirkungen zwischen dem endohedralen Atom und dem Clustergerüst. Die Clustermetall-Z-Abstände sind in vielen Clusterverbindungen deutlich kleiner als in ihren intermetallischen Verbindungen^[10].

Zur Beschreibung von Clusterverbindungen gibt es hauptsächlich zwei Konzepte: Die *Niggli*-Schreibweise, bei welcher in der Formel die Indexzahlen der koordinierten Atome als Brüche

angegeben sind, ist besonders dann hilfreich, wenn aus der Summenformel nicht das Kondensationsmuster über gemeinsame Kanten, Ecken oder Flächen ersichtlich ist. In $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$ beispielsweise beinhaltet die Schreibweise $[\text{NSc}_{2/1}\text{Sc}_{1/3}\text{Sc}_{3/2}]_2\text{Br}_{10}\text{Sc}$ die Information, dass von sechs Scandiumatomen eines durch Stickstoff intercalierten Scandiumoktaeders lediglich eines ausschließlich zu diesem Oktaeder gehört. Drei bzw. zwei Sc-Atome sind ebenfalls Teil von drei bzw. zwei weiteren Oktaedern (Abb. 1.3, links).

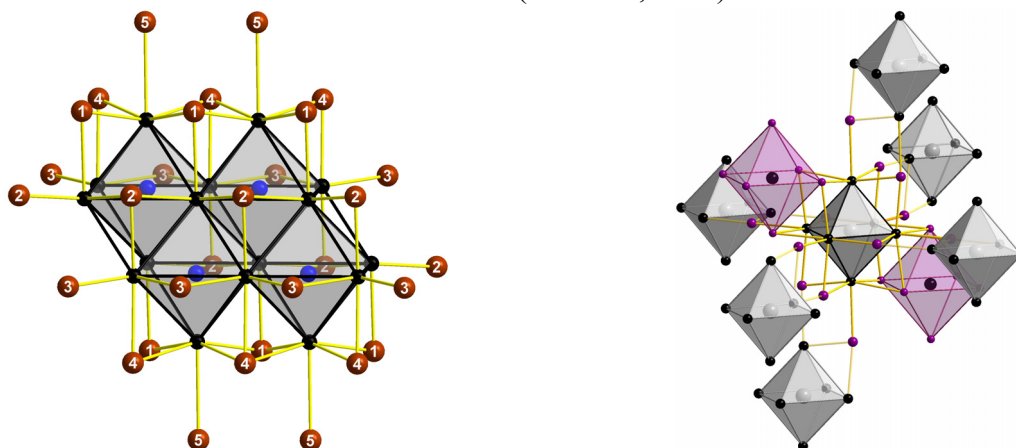


Abb. 1.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$ (links), $\{\text{FePr}_6\}\text{I}_{18}$ -Einheit in $\text{Pr}_7\text{I}_{12}\text{Fe}$ (rechts).

Die *Schäfer-von Schnering*-Nomenklatur wiederum beschreibt die Funktionalität der die Cluster umgebenden Ligandenhülle^[11]. Am Beispiel der Struktur von $\text{Pr}_7\text{I}_{12}\text{Fe}$ ^[12] (Abb. 1.3, rechts), welche für die Seltenerdmetallcluster häufig auftritt und auf isolierten Metalloctaedern basiert, lässt sich durch die Formulierung $\text{Pr}\{\text{Pr}_{6/1}\text{FeI}_{6/1}^i\text{I}_{6/2}^{i-a}\}$ durch die Superfixe *i* (innen) und *a* (außen) das Verknüpfungsmuster der Iodatome knapp umreißen. Die inneren Liganden überkappen μ_2 - bzw. μ_3 -artig Kanten oder Flächen der Oktaeder, wohingegen die äußeren Liganden ($a = \mu_1$) terminal an den Oktaederspitzen zu anderen Clustereinheiten verbrücken können.

In einem neuen Konzept wird nunmehr die 1893 von *Alfred Werner* für die Komplexchemie eingeführte Nomenklatur^[13] auf intercalierte Clusterverbindungen übertragen. Komplexe Anionen oder Kationen bestehen aus einem ein Zentralatom (Metallkation) umgebenden Ligandenpolyeder, welcher in Lösung strukturell erhalten bleibt, so z.B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ oder $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Vervollständigt mit den entsprechenden Gegenionen beinhalten die Formeln $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ und $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ in erster Linie die Information, dass es sich um einen Komplex und nicht um ein ternäres Salz („Doppelsalz“) handelt und geben Aufschluss über die Koordinationssphäre des Zentralatoms. Obwohl die intercalierten Clusterverbindungen lediglich im Festkörper existent sind, gewährt eine von *Werner* abgeleitete *anti-Werner*-Nomenklatur^[14] ebenfalls auf einen Blick erste Informationen über den strukturellen Aufbau der Verbindung. Als

Beispiel sei die Verbindung $\text{Sc}_4\text{Cl}_4\text{Os}^{[15]}$ gewählt. Das endohedrale Osmiumatom des Clusters wird als Zentralatom erachtet, welches, analog den Liganden vieler Komplexe, polyederförmig von Scandiumatomen umgeben ist. Dies lässt sich anhand der Formel $\{\text{OsSc}_4\}\text{Cl}_4$ unmittelbar wiedergeben, wohingegen die Schreibweise $\text{Sc}_4\text{Cl}_4\text{Os}$ keinerlei Auskunft über die Struktur der Verbindung gibt. Da bei vielen Clusterverbindungen davon auszugehen ist, dass die Elektronegativität des Zentralatoms höher ist als die der Clusteratome, ist die Polarität der Komplexe nach *Werner* umgekehrt zu jenen der Clusterkomplexe. Dies lässt sich anhand des Beispiels $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$ (= [+·-]·+) und $\{\text{OsSc}_4\}\text{Cl}_4$ (= {-+·-}) verdeutlichen. Zur Unterscheidung beider Nomenklaturen werden bei der *anti-Werner*-Nomenklatur geschweifte anstatt eckige Klammern verwendet. In dieser Arbeit wird überwiegend, jedoch nicht ausschließlich, die *anti-Werner*-Nomenklatur zur Beschreibung der Verbindungen verwendet.

Auf der Suche nach neuen Verbindungen, Strukturen und Eigenschaften ist die explorative Synthese ein wichtiger Aspekt der Festkörperchemie. Grob umfasst, bestehen lediglich zwei Systeme, in denen reduzierte Scandiumverbindungen, d.h. Verbindungen mit Sc in der Oxidationsstufe $<+3$, existieren: zum einen die reduzierten Halogenide (binär oder mit endohedralem Atom innerhalb eines Clusters) und zum anderen die reduzierten, binären oder intercalierten Telluride, bez. deren Untersuchung *Corbett* besonders zu nennen ist^[16]. Die enge Verwandtschaft zwischen beiden Systemen zeigen beispielsweise die auf den gleichen Kettenstrukturen basierenden Verbindungen $\{\text{Os}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Br}_{16}\text{Sc}$ (diese Arbeit) und $\{\text{Ru}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Te}_8\text{Sc}_2^{[17]}$.

Während sich die reduzierten Scandiumtelluride aus den Elementen darstellen lassen und somit auf der Oxidation des Scandiums beruhen, erfordert die Synthese der Halogenide die Reduktion des dreiwertigen Scandiums in ScI_3 , ScBr_3 oder ScCl_3 . Dies lässt sich zum einen durch Konproportionierungsreaktionen mit elementarem Scandium und zum anderen durch die metallothermische Reduktion mit anderen Metallen, wie den Alkalimetallen, bewirken^[18]. Letzteres bietet den Vorteil niedrigerer Synthesetemperaturen und die Entstehung einer Schmelze, aus welcher ein gutes Kristallwachstum hervorgehen kann.

Das Bestreben dieser Arbeit bestand in der Synthese und Untersuchung neuer reduzierter Halogenide des Scandiums mit endohedralen Übergangsmetallen. Übergangsmetallverbindungen sind eine schier unversiegbare Quelle neuer Strukturen, und insbesondere jene auf Seltenerd- und Übergangsmetallen basierenden Verbindungen stellen ein noch weitgehend unerforschtes Gebiet hinsichtlich ihrer möglicherweise interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften dar.

2 *Methoden und Material*

2.1 *Apparaturen*

2.1.1 *Handschuhboxen*

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit aller Edukte und Produkte wurden Präparation und Weiterverarbeitung der Verbindungen in einer vierarmigen Handschuhbox (Typ MB 150B-G, Fa. MBraun, Garching, D) unter trockener Argon-Atmosphäre (Argon verdichtet, Reinheit $\geq 99,996\%$, Fa. Linde, D) und fürderhin unter trockener Stickstoff-Atmosphäre (Stickstoffkaltverdampfer, Fa. Linde) durchgeführt. Der Wasseranteil der Arbeitsatmosphäre lag bei $0,6 - 1,3$ ppm, der des Sauerstoffs bei ≤ 1 ppm.

Die H_2O - und O_2 -Gasreinigungssysteme arbeiten im Umwälzbetrieb, das Gas befindet sich dabei im kontinuierlichen Kreislauf zwischen der Handschuhbox und dem Gasreinigungssystem. Dieses besteht aus der zentralen Reinigungseinheit Molekularsieb und Kupferkatalysator, sowie einem Umwälzgebläse, einer Kühlung und einem Filter.

Der Materialtransfer erfolgt über zwei Schleusen ohne Beeinflussung der Boxenatmosphäre. Die Einwaagen der Edukte erfolgen über eine Feinwaage (Fa. Sartorius, Göttingen, D). Für die optische Analyse der Produkte steht ein in die Box integriertes Mikroskop (Typ MZ 6, Leica, Wetzlar, D) zur Verfügung.



Abb. 2.1.1: Vierarmige Handschuhbox.

2.1.2 Lichtbogenschweißgerät

Das verwendete Lichtbogenschweißgerät (Eigenbau, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität Gießen) wird unter einer Heliumschutzgasatmosphäre von 750 mbar und mit 7 A betrieben. Als Elektrode dient neben dem Schweißgut ein Wolframstift (Abb. 2.1.2).

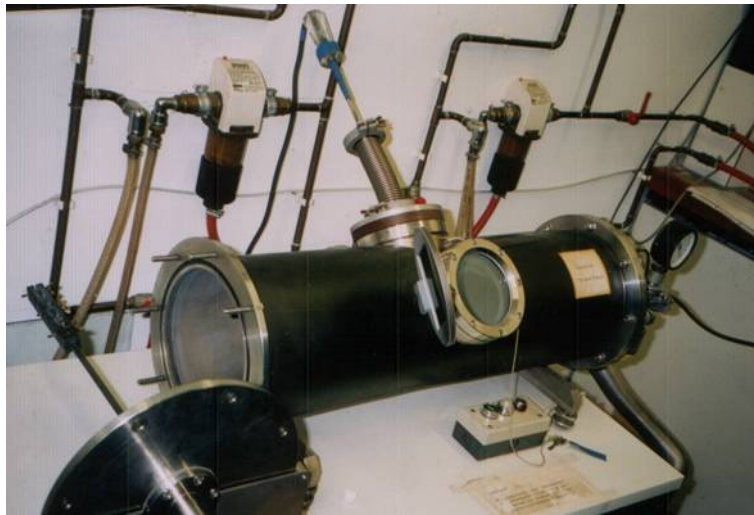


Abb. 2.1.2: Lichtbogenschweißgerät.

2.1.3 Röhrenöfen/ Hochtemperaturöfen

Neben den Röhrenöfen (Eigenbau, Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, D) mit Chromel/Alumel- und Platin/Platin-Rhodiumthermoelementen für Betriebstemperaturen bis zu 1000°C wurden Muffelöfen (Fa. Nabertherm, Lilienthal, D) und Hochtemperaturöfen (Fa. Gero, Neuhausen, D) für Synthesen im Temperaturbereich von 1000-1400°C eingesetzt.

2.1.4 Zersetzungsapparatur

Die Zersetzungsapparatur besteht aus einem Duranglaskolben (Länge 50 cm, Ø 7 cm) und einer Duranglaskappe mit Gasdurchlass (Abb. 2.1.3). Die zu zersetzende Substanz wird in einem Kieselglasschiffchen in den Kolben eingebracht. Über ein verlängertes Rohr strömt das Gas (hier Argon) unmittelbar über die Substanz in die Apparatur ein. Der Gasauslass ist über eine Kühlfalle an eine Drehschieberpumpe (Typ Trivac, Fa. Leybold, Köln, D) angeschlossen. Die Zersetzungsapparatur kann waagrecht in einem Röhrenofen unter dynamischem Vakuum einem Temperaturprogramm unterworfen werden.

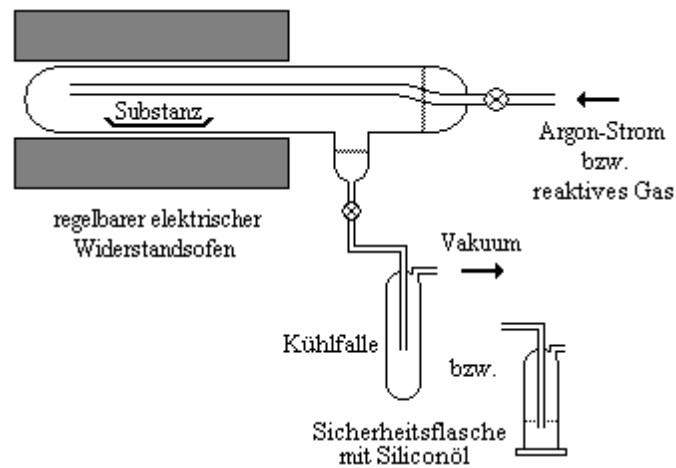


Abb. 2.1.3: Schematischer Aufbau einer Zersetzungsapparatur.

2.1.5 Hochvakuumsublimationsapparatur

Die Hochvakuumsublimationsapparatur besteht aus einem Sublimationsrohr (Kieselglas), welches senkrecht in einen Röhrenofen hineinragt und über eine Kühlfalle an einen Öldiffusionspumpenstand (Typ DP 100/8DM, Ilmvac, Ilmenau, D) angeschlossen ist. Dieser besteht aus einer das Vorvakuum erzeugenden Drehschieberpumpe, einer Öldiffusionspumpe und einem Piranivakuummeter. Es können Enddrücke von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erzielt werden. In dem Sublimationsrohr befindet sich die zu sublimierende Substanz in einem einseitig geschlossenen Kieselglasrohr, welches wiederum von einem offenen Kieselglasrohr umschlossen wird. Aufgrund des Temperaturgradienten im Sublimationsrohr kondensiert das Sublimat an den Innenwänden des äußeren Kieselglasrohres. Nach Beendigung der Sublimation wird das Sublimationsrohr unter Hochvakuum abgenommen und zur Entnahme der aufgereinigten Substanz in die Handschuhbox transferiert.

2.2 Röntgenographische Methoden ^[19-22]

Zur Identifikation und Charakterisierung neuer Festkörperverbindungen wurden Pulver- und Einkristalluntersuchungen vorgenommen.

2.2.1 Beugung von Röntgenstrahlung

Kristalle besitzen Translationssymmetrie in drei Dimensionen und sind aus den sich wiederholenden Grundeinheiten, den Elementarzellen, aufgebaut. Da die Wellenlängen von Röntgenstrahlen und die Atomabstände die gleiche Größenordnung von 100 pm aufweisen, können erstere an einem Kristallgitter gestreut werden. Dies kann als Reflexion der Strahlung an einer Netzebenenschar mit Ebenen im stets gleichen Abstand d beschrieben werden. Ein paralleler, monochromatischer Röntgenstrahl der Wellenlänge λ trifft unter dem Glanzwinkel θ auf; bei der Reflexion an den Ebenen kommt es zu Interferenz der Strahlung. Ein Interferenzmaximum wird nur bei Erfüllung der Bragg'schen Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

erreicht, wobei n die Beugungsordnung bezeichnet (Abb. 2.2.1).

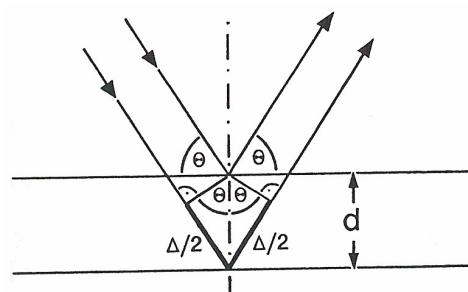


Abb. 2.2.1: Reflexion eines Röntgenstrahlbündels an einer Netzebenenschar.

Die Röntgenstrahlung wird an der Elektronenhülle eines Atoms gebeugt. Wenn es möglich ist, die Lage der Reflexe in einem Beugungsbild zu bestimmen, lassen sich diese indizieren und bestimmten hkl -Netzebenen zuordnen. Durch systematische Auslöschungen werden der Bravaisgittertyp der Elementarzelle und die Translationssymmetrie ermittelt.

Das Streuvermögen eines Atoms wird durch den Atomformfaktor f beschrieben, der vom Beugungswinkel θ abhängt. Je größer θ wird, desto kleiner wird der Atomformfaktor (bei $\theta = 0$ ist $f =$ Ordnungszahl des Atoms). Enthält die Elementarzelle mehrere Atome mit Atomformfaktoren f_i , so gilt für die Gesamtamplitude der an den (hkl) -Ebenen gebeugten Welle:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

F_{hkl} = Strukturfaktor

f_i = Atomformfaktor des Atoms i

x_i, y_i, z_i = Koordinaten des Atoms i

Der Strukturfaktor enthält die Information über die Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle und ist sowohl von der Art der Atome, als auch von deren Position abhängig.

Über den Zusammenhang

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \cdot H \cdot A \cdot PL \cdot G \cdot T$$

I_{hkl} = Intensität des Reflexes hkl

F_{hkl} = Strukturfaktor

H = Flächenhäufigkeitsfaktor

A = Absorptionsfaktor

PLG = Polarisations-, Lorentz- und Geometriefaktor

T = Auslenkungsfaktor

sind die Strukturfaktoren und somit die Lageparameter der Atome über die Intensität eines Reflexes zugänglich. Die Wurzel der Intensitäten entspricht jedoch dem Absolutwert der Strukturfaktoren, so dass die Informationen über die Phasenbeziehung durch den Wegfall der Vorzeichen verloren gegangen sind. Zur Lösung des „Phasenproblems“ werden diverse Methoden herangezogen.

2.2.2 Die Patterson-Funktion

Wären die Vorzeichen der Phasen und die Amplituden des beobachteten F -Wertes bekannt, könnten die beobachteten Röntgenstrahlen mathematisch zu einer Fouriertransformierten zusammengesetzt werden und verkörpert dann die Kristallstruktur in Form einer Elektronendichteverteilung. Mit der dazu verwendeten Gleichung würde für jeden Punkt u, v, w der Elementarzelle die Elektronendichte σ berechnet, indem über alle beobachteten F - und hkl -Werte summiert wird:

$$p(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

Bei unbekanntem Vorzeichen verwendet die *Patterson-Funktion* Koeffizienten, die aus den Intensitäten bzw. F_{hkl}^2 -Werten gebildet werden:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}^2| \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

Die erhaltene Patterson-Verteilung ist vergleichbar mit der Fourierkarte. Bereiche hoher Elektronendichte entsprechen nun jedoch Vektoren zwischen Atompaaaren (Abständen), wobei die Peakhöhe proportional zu dem Produkt der Ordnungszahlen ist. Sind nur wenige schwere neben zahlreichen leichten Atomen vorhanden, so heben sich die Vektoren zwischen ihnen stark ab und die Patterson-Methode liefert gute Ergebnisse. Eine Aussage über die tatsächlichen Schweratomlagen lassen sich jedoch erst durch Einbeziehung der Symmetrieelemente machen.

2.2.3 Direkte Methoden

Zur Strukturlösung der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden die Direkten Methoden herangezogen, da sie sich besser bei Kristallen mit Atomen ähnlicher Streufaktoren eignen. Sie basieren auf statistischen Wahrscheinlichkeiten für Phasenwerte und die Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle. Bei einer korrekten Beschreibung von 30 - 50% der in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Elektronendichte können die Lageparameter aller weiteren Atome durch Differenzfouriersynthesen bestimmt werden.

2.2.4 Differenzfouriersynthese

Sind die Positionen einiger Atome ermittelt, ist die Berechnung der Strukturformfaktoren F_{calc} für die betreffenden Atome möglich. Durch die Berechnung einer Fourier-Reihe mit den Koeffizienten

$$\Delta F = |F_0| - |F_{calc}| \text{ nach}$$

$$\Delta \rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \Delta F \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

erhält man ein dreidimensionales Bild, in dem die verbleibende Elektronendichte, nicht jedoch die bereits lokalisierten Atome der Elementarzelle, dargestellt sind. Dies verbessert die Bestimmung der verbleibenden Atompositionen kontinuierlich, bis keine Restelektronendichte mehr vorhanden ist.

Nachdem für alle Atome der Elementarzelle die Positionen festgelegt worden sind, wird die Struktur durch abwechselnde Berechnung der Elektronendichte und der Differenzelektronendichte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

2.2.5 Einkristalldiffraktometrie

Bei einem in der Einkristalldiffraktometrie insbesondere früher verwendeten Vierkreisgoniometer wird der Detektor in korrekter Bragg-Lage bewegt. Durch die dem Kristall ermöglichte Bewegung um die φ -, χ - und ω - Achse, sowie der Rotation des Detektors um die 2Θ -Achse können Kristall und Detektor beliebig zueinander positioniert werden (Abb. 2.2.5.1).

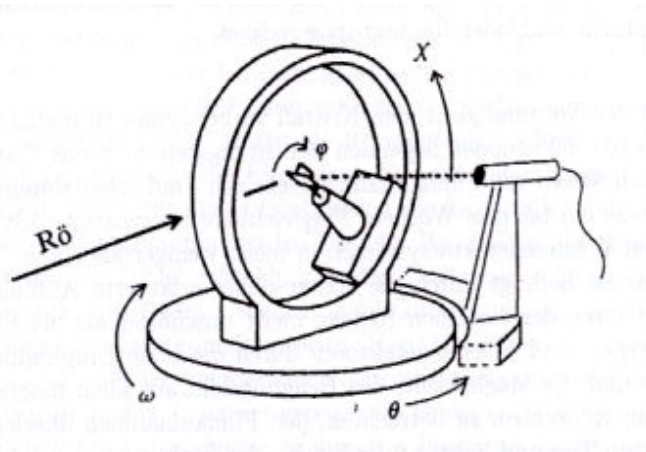


Abb. 2.2.5.1: Vierkreis- Diffraktometer nach dem Prinzip der Eulerwiege.

Bei dem zu den Untersuchungen in dieser Arbeit verwendeten Imaging Plate Diffraction System (IPDS, Fa. Stoe, Darmstadt, D, Abb. 2.2.5.2) werden die gebeugten Röntgenstrahlen auf einer Bildplatte (Imaging Plate) registriert. Diese ist mit Eu^{2+} dotiertem BaBrF beschichtet, welches eine langlebige Informationsspeicherung durch Elektronen-Anregungsprozesse gewährleistet. Die durch die gebeugte Röntgenstrahlung angeregten Eu^{2+} -Ionen in der Bildplatte werden mit einem Helium-Neon-Laser zur Emission angeregt und die Platte somit ausgelesen und abschließend durch weißes Licht für neue Messungen wieder in ihren Ausgangszustand versetzt. Ein vollständiger Datensatz kann in der Regel nach 100 Belichtungen erhalten werden. Der Kristall wird in $1\text{-}2^\circ$ -Schritten um die Goniometerachse gedreht, so dass unterschiedliche Netzebenen in Reflexionsstellung gebracht werden können.

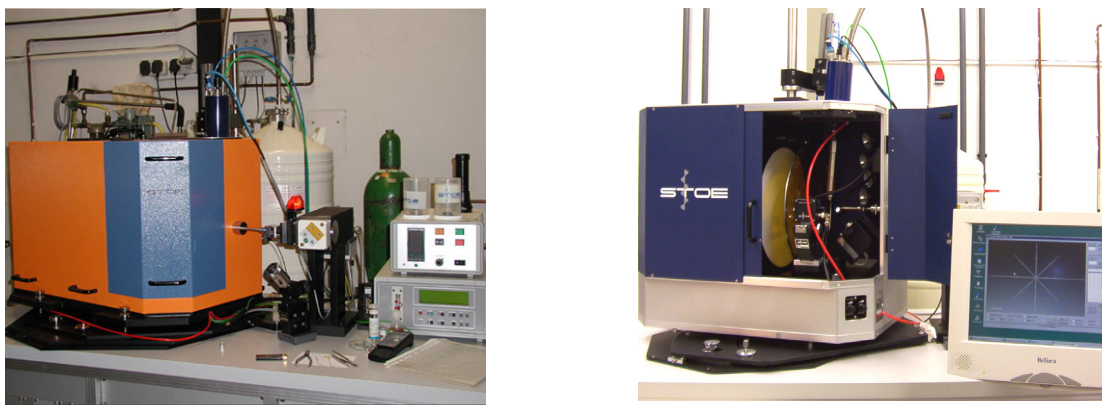


Abb. 2.2.5.2: Einkristalldiffraktometer Stoe IPDS I (links) und II (rechts).

2.2.6 Pulverdiffraktometrie

Das Prinzip der Pulverdiffraktometrie beruht auf der Annahme, dass sich in einer kristallinen Pulverprobe bei einer statistischen Orientierung der Kristallite stets genügend Netzebenen in Bragg'scher Reflexionsstellung befinden. Die Pulverdiffraktometrie dient zur Identifikation (durch Vergleich mit einschlägigen Datenbanken^[23]) und Überprüfung der Phasenreinheit von Proben. Bei besonders reinen Proben unbekannter Phase ist die Bestimmung von Gitterkonstanten und Reflexintensitäten möglich. Bei dem vorhandenen Pulverdiffraktometer (Typ Stadi P, Fa. Stoe, Darmstadt, D, Abb. 2.2.6) wird die Probe in einem Kapillarrohr (\varnothing 0,1 - 0,3 mm) auf einem Goniometerkopf in der Mitte eines Drehtisches platziert und unter beständiger Rotation um die eigene Achse einem Röntgenstrahl (Cu- oder Mo-Anode) ausgesetzt. Mo- K_{α} -Strahlung führt zu höheren Intensitäten im Reflexprofil, da sie von vielen Atomen nicht im gleichen Maße absorbiert wird wie Cu- K_{α} -Strahlung. Diese wiederum kann über einen größeren θ -Bereich eingesetzt werden. Als Ergebnis erhält man die Intensität der gebeugten Reflexe in Abhängigkeit vom Beugungswinkel θ . Bei dem verwendeten Pulverdiffraktometer werden die Intensitäten mit einem Image-Plate detektiert.

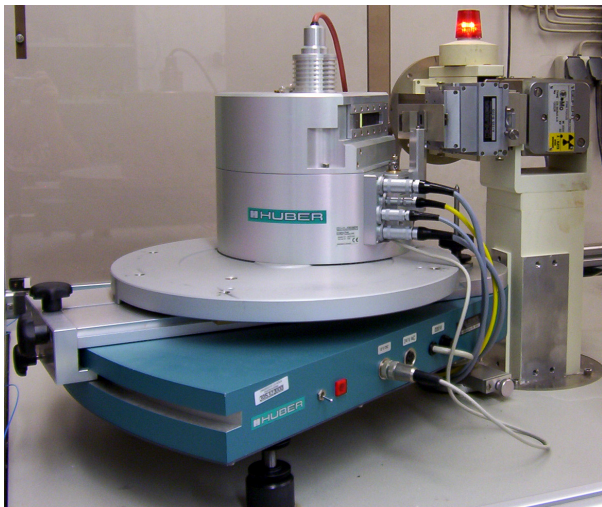


Abb. 2.2.6.: Pulverdiffraktometer Huber G670.

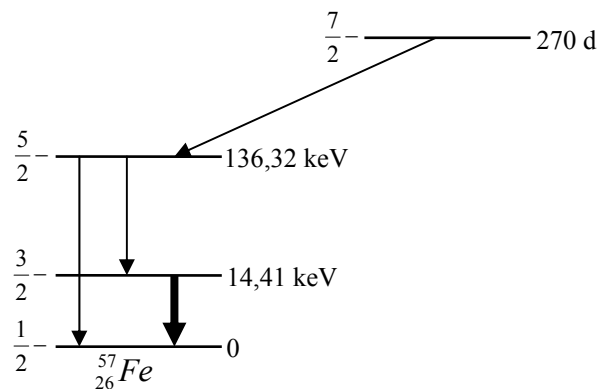
2.3 Mößbauer-Spektroskopie^[22, 24]

Die Mößbauer-Spektroskopie erlaubt die Untersuchung von schwachen Wechselwirkungen eines spezifischen Mößbauer-Kerns wie z. B. ^{57}Fe oder ^{119}Sn (Tab. 2.3.1) mit den ihn umgebenden Elektronen und dient somit als wichtige Untersuchungsmethode in der Festkörperchemie.

Tab. 2.3.1: Periodisches System der Elemente, grau unterlegt: Mößbauer-Isotope.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | He | |
| Li | Be | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | As | Rn |
| Fr | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | |
| | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | |

Das Prinzip der Mößbauer-Spektroskopie beruht auf resonanter Kernabsorption von γ -Strahlung. Der primäre Zerfall einer Vielzahl radioaktiver Elemente führt zu Tochterkernen in einem hoch angeregten energetischen Zustand, welche wiederum unter Emission von γ -Strahlen in den energetischen Grundzustand übergehen (Abb. 2.3.1). Die emittierte, hoch monochromatische γ -Strahlung dient nun ihrerseits der Anregung eines stabilen Kernes desselben Isotops und verursacht resonante Kernabsorption. Durch Einbettung des zu untersuchenden Kernes und der Quelle in eine feste Matrix wird eine rückstoßfreie Emission und Absorption ermöglicht. Die Energiezustände der absorbierenden Atomkerne werden durch die Oxidationsstufe, die Koordinationszahl oder den Bindungscharakter schwach beeinflusst und können durch Variation der emittierten Energie der γ -Strahlung detektiert werden. Hierzu wird die Strahlungsquelle kontinuierlich auf die Probe zu oder weg bewegt, so dass durch den Doppler-Effekt ein breites Frequenzspektrum zur Verfügung steht. Das Mößbauer-Spektrum zeigt die Intensität der emittierten γ -Strahlung als Funktion der Doppler-Geschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber.

**Abb. 2.3.1:** Kernzerfallsschema für die Mößbauer-Resonanz in ^{57}Fe .

Prinzipiell sind drei Effekte zu beobachten:

1. Die *chemische Verschiebung* δ resultiert aus einer Änderung der Energiezustände im Kern durch die Elektronendichteverteilung außerhalb des Kernes, und lässt sich im Wesentlichen mit der Elektronendichte der s-Elektronen der äußeren Schale und somit mit der Oxidationsstufe, der Koordinationszahl und dem Bindungstyp verknüpfen. Im Spektrum erscheint sie als Shift der Absorptionslinie relativ zum Nullpunkt der Geschwindigkeit, welcher sich mittels Vergleich mit empirischen Messdaten bekannter Verbindungen den jeweiligen Oxidationsstufen zuordnen lässt.
2. Die *magnetische Dipolaufspaltung (Hyperfein-Zeemann-Aufspaltung)* beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Kernes mit einem Spin I und einem inneren oder äußeren magnetischen Feld, woraufhin sich jeder Energiezustand in $(2I+1)$ Zustände aufspaltet und im Spektrum als ein Linienmultiplett erscheint. Durch die Hyperfeinaufspaltung und ihre Temperaturabhängigkeit können Informationen über die magnetischen Eigenschaften und die magnetische Ordnung in der Substanz erhalten werden.
3. Die *elektrische Quadrupolaufspaltung* Δ erscheint für Kerne eines Kernspins $I > \frac{1}{2}$, da die positive Ladung des Kernes nicht kugelförmig verteilt ist. Es handelt sich um die Wechselwirkung des Quadrupols des Kernes mit dem lokalen elektrischen Feldgradienten. Oft sind Quadrupolwechselwirkungen zu beobachten, die von einem angeregten Zustand des Kernes herrühren, obwohl deren Grundzustand $I_g = 0$ oder $I_g = \frac{1}{2}$ ist. Sowohl im ^{57}Fe - als auch im ^{119}Sn -Spektrum sind die Mößbauerlinien dann in Dubletts aufgespalten und geben Auskunft über Änderungen der Lokalstruktur als auch der Oxidationsstufe.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten ^{57}Fe -Mößbauer-Untersuchungen wurden an einem konstant beschleunigenden Mößbauer-Spektrometer in einem Multikanal-Scanning-Modus mit einer 10 mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ - Quelle durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zu metallischem Eisen aufgezeichnet. Die Spektren wurden bei Temperaturen zwischen 293 und 4,2 K mit Hilfe eines Heliumkryostaten aufgenommen und mittels des Computerprogramms RECOIL 1.03^[25] ausgewertet.

2.4 Magnetische Messungen

Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden in einem Temperaturbereich von 1,8 bis 300 K und magnetischen Feldern bis zu 5 T mit einem Quantum Design MPMS XL SQUID-

Magnetometer durchgeführt. Die diamagnetische Korrektur der experimentellen Werte erfolgte anhand der Pascalschen Konstanten^[26].

2.5 Bandstrukturechnungen

Selbstkonsistente Bandstrukturechnungen für $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$ (Kap. 3.3.1) wurden mit Hilfe der full potential augmented plane wave (FLAPW) Methode^[27] unter Verwendung der Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktion der generalisierten Gradientennäherung (generalized gradient approximation, GGA^[28]) durchgeführt. Der muffin-tin-Radius (RMT) der einzelnen Elemente wurde auf 2-2,5 Bohr gesetzt. Bei den selbstkonsistenten Berechnungen wurden mindestens 500 k -Punkte innerhalb der primitiven Zelle der Brillouin-Zone verwendet.

2.6 Arbeitstechniken

Die als Reaktionsgefäß verwendeten Tantal- und Niobampullen wurden folgendermaßen hergestellt^[29]: Ein 50 cm langes Tantal- (bzw. Niob-)rohr (Ø 0,7 cm) wurde in 4,5 cm lange Stücke zerteilt, welche in einer Lösung aus konz. H_2SO_4 , HNO_3 und HF im Verhältnis 2:1:1 von ihrer Oxidschicht befreit wurden. Ein Ende der Tantalrohrstücke wurde sodann zugeklemmt und im Lichtbogen zugeschweißt. Nach einer weiteren Säuberung in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HF}$ wurden die Ampullen getrocknet und in die Handschuhbox eingebracht. Nach Befüllung der Reaktionsgefäße mit den Edukten wurden diese in der Box zugeklemmt, in einem Shuttlegefäß unter Argonatmosphäre ausgeschleust und im Lichtbogen rasch zugeschweißt. Um eine Oxidation des Ampullenmaterials bei den Synthesetemperaturen von 700 – 1200 °C zu unterbinden, wurden die Ampullen in Kieselglasrohre (Ø 16 mm, Wanddicke 3 mm) eingebracht und dort nach gründlichem Ausheizen unter dynamischem Vakuum mittels Quickfittechnik eingeschweißt (Abb. 2.3). Zur Anfertigung von Niobampullen wurde analog verfahren.

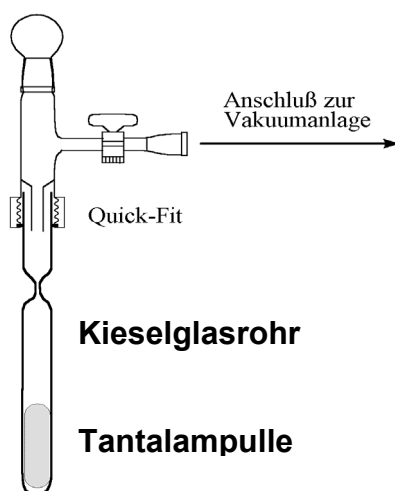


Abb. 2.6: Quick-Fit-Ansatz mit verjüngtem Kieselglasrohr und Tantalampulle.

Die Kieselglasampullen wurden in Röhrenöfen oder Hochtemperaturöfen einem computergesteuerten Temperaturprogramm unterworfen und nach dessen Ablauf in der Handschuhbox geöffnet. Von dem Reaktionsprodukt wurde durch feines Zerreiben in einem Achatmörser und Einschmelzen der Substanz in eine Glaskapillare (\varnothing 0,3 – 0,5 mm) eine Probe zur Pulver-Röntgenbeugung angefertigt und diese an einem Transmissions-Guinier-Diffraktometer vermessen. Die Auswertung der Pulverdaten wurde mittels des Computerprogramms STOE WinXPow durchgeführt^[30].

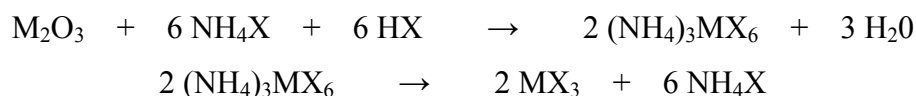
Im Falle kristalliner Produkte wurden nach Möglichkeit Einkristalle ausgewählt und durch Einschmelzen in eine Glaskapillare (\varnothing 0,1 – 0,2 mm) isoliert. Zur Kontrolle der Kristallgüte wurden Laue-Aufnahmen angefertigt. Die Intensitäts-Datensätze wurden bei Raumtemperatur mit einem Diffraktometer IPDS I und IPDS II erstellt und mit dem Computerprogramm SHELX-97^[31, 32] ausgewertet. Eine numerische Absorptionskorrektur erfolgte nach einer Kristallgestaltoptimierung mit den Programmen X-Red^[33] und X-Shape^[34].

2.7 Edukte

Die Edukte wurden zuvor in einem Trockenschrank bei 50 – 120°C getrocknet, im Falle einer Aufbewahrung unter Schutzgas seitens des Herstellers wurden sie direkt in die Schleuse der Handschuhbox eingebracht.

2.7.1 Darstellung der Seltenerdtrihalogenide

Die Darstellung der als Edukte verwendeten Seltenerdtrihalogenide erfolgte nach der Ammoniumhalogenidroute nach Meyer^[35].



Am Beispiel des Scandiumtribromids:

Scandiummetall (2 g, 0,044 mol) wurde in 48%iger Bromwasserstoffsäure gelöst und mit der etwa dreifachen Menge Ammoniumbromid (13,0 g; 0,132 mol) versetzt. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einem Kieselglasschiffchen in eine Zersetzungsapparatur eingebracht. Um verbliebene Feuchtigkeit auszutreiben, wurde zunächst für mehrere Stunden Argon über den Ansatz geleitet und dieser dann für 24 h bei 120°C unter dynamischem Vakuum getrocknet. Sodann erfolgte die Zersetzung bei 420°C innerhalb von 24 h. Das Produkt wurde bei 920°C in einer Hochvakuumsublimationsanlage aufgereinigt. Das luftempfindliche Sublimat wurde in die Handschuhbox transferiert. Bei der Darstellung von

Lutetiumbromid und -chlorid wurde Lu_2O_3 in der entsprechenden Säure gelöst und mit der sechsfachen Menge Ammoniumhalogenid versetzt, so dass stets ein molares Verhältnis von Metall zu Ammoniumhalogenid von 1:3 gegeben war.

Zur Überprüfung der Produktreinheit wurden röntgenographische Pulveraufnahmen angefertigt.

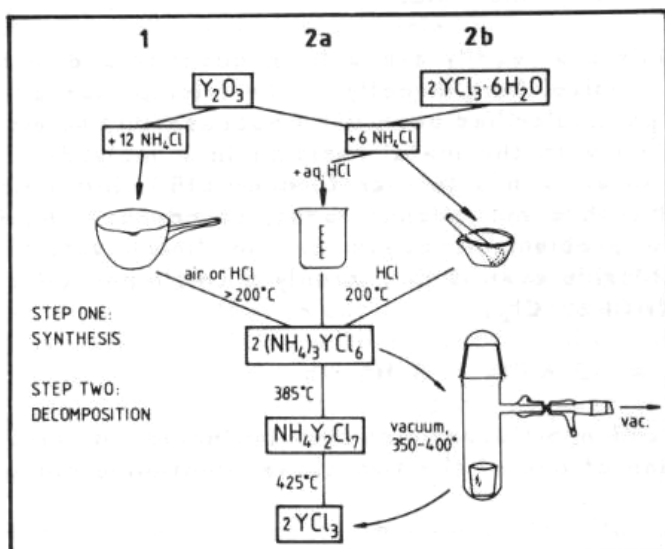


Abb. 2.7.1: Schematische Darstellung der Varianten und Reaktionswege der Ammoniumhalogenidroute^[35].

Die Darstellung des Scandiumtriodid, ScI_3 , und Lutetiumtriodids, LuI_3 , erfolgte aus den Elementen^[35]. Hierzu wurden beispielsweise 0,5 g (0,011 mol) Scandiumspäne mit 4,7 g Iod (leichter Überschuss von I_2 , 0,019 mol) in eine Kieselglasampulle gegeben und mit einer katalytischen Menge Ammoniumiodid versetzt. Nach Abschmelzen der Ampulle unter dynamischem Vakuum wurde der Ansatz folgendem Temperaturprogramm unterworfen:

| | | |
|------------|-----------|---------|
| 100 °C | (25 °C/h) | |
| 150 °C | (5 °C/h) | |
| 185 °C | (10 °C/h) | 12-14 h |
| 230-250 °C | (10 °C/h) | 6-9 h |
| RT | (20 °C/h) | |

Sodann wurde die Ampulle geöffnet und überschüssiges Iod absublimiert. Das verbliebene Produkt wurde durch Hochvakuumsublimation gereinigt und in die Handschuhbox transferiert.

2.8 Verwendete Chemikalien

| | | |
|------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Scandium | Metallspäne | Aldrich, Milwaukee, USA |
| Yttrium | Metallspäne | Acros, Geel, Belgien |
| | | Chempur, Karlsruhe, D |
| Lutetium | Metallspäne, $\geq 99,9\%$ | Chempur, Karlsruhe, D |
| | Metallstücke, $\geq 99,9\%$ | Smart Elements, Wien, A |
| Scandiumoxid | Pulver, $\geq 99,9\%$ | Smart Elements, Wien, A |
| Lutetiumoxid | Pulver, $\geq 99,9\%$ | Smart Elements, Wien, A |
| Aktivkohle p.a. | Pulver | Merck, Darmstadt, D |
| Mangan | Pulver, $\geq 99,9\%$ | Chempur, Karlsruhe, D |
| Rhenium | Pulver, $\geq 99,9\%$ | Merck, Darmstadt, D |
| Eisen | Pulver, $\geq 99,9\%$ | Chempur, Karlsruhe, D |
| Kobalt | Pulver, $\geq 99,9\%$ | Merck, Darmstadt, D |
| Nickel | Pulver, $\geq 99,9\%$ | Merck, Darmstadt, D |
| Ruthenium | Pulver, $\geq 99,9\%$ | Merck, Darmstadt, D |
| Rhodium | Pulver, $\geq 99,9\%$ | Merck, Darmstadt, D |
| Osmium | Pulver, $\geq 99,9\%$ | Degussa, Düsseldorf, D |
| Iridium | Pulver, $\geq 99,9\%$ | Chempur, Karlsruhe, D |
| Zink | Pulver, $\geq 99,9\%$ | Merck, Darmstadt, D |
| Quecksilber | $\geq 99,9\%$ | Merck, Darmstadt, D |
| Natrium | Metall | Merck, Darmstadt, D |
| Kalium | Metall | Merck, Darmstadt, D |
| Rubidium | Metall | Merck, Darmstadt, D |
| Cäsium | Metall | Merck, Darmstadt, D |
| NaN_3 | $\geq 99,9\%$ | Sigma Aldrich, Taufkirchen, D |
| NH_4Br | p.a. | KMF, Lohmar, D |
| NH_4Cl | p.a. | Acros, Geel, Belgien |
| KBr | p.a. | Riedel-DeHaën, Hannover, D |
| FeCl_3 | p.a. | Merck, Darmstadt, D |
| HBr | 48 %ig | KMF, Lohmar, D |

| | | |
|-----------------------|--------------|-----------------------|
| HCl | mind. 32 %ig | KMF, Lohmar, D |
| Iod | p.a. | Acros, Geel , Belgien |
| Sicapent [®] | | Merck, Darmstadt, D |
| Glaskapillare | | Müller, Schönwalde, D |

2.9 Verwendete Computerprogramme

| | |
|---------------|--|
| X-Red | Datenreduktion und Korrektur ^[33] |
| X-Step | Graphische Oberfläche ^[36] |
| SHELXS-97 | Strukturlösung ^[31] |
| SHELXL-97 | Strukturverfeinerung ^[32] |
| X-Shape | Kristalloptimierung zur Absorptionskorrektur ^[34] |
| PLATON | Bearbeitung kristallographischer Daten ^[37, 38] |
| STOE WinXPow | Auswertung von Pulverdiffraktogrammen ^[30] |
| Diamond 3.1f | Graphische Darstellung von Kristallstrukturen ^[39] |
| OriginPro 7.5 | Analyse und graphische Darstellung von Messdaten ^[40] |

3 Spezieller Teil

3.1 Oxidhalogenide des Scandiums und Lutetiums

Die Synthese von Seltenerdmetallclusterverbindungen sowie der dazu verwendeten Edukte erfordert ein hohes Maß an Sorgfalt und präparativen Aufwandes, um mögliche Verunreinigungen durch Luftsauerstoff und insbesondere Wasser zu vermeiden. Gründliches Ausheizen des Ampullenmaterials, stetes Trocknen der verwendeten Werkzeuge und lange Transferzeiten innerhalb der Boxenschleusen sowie Trocknen und ggf. Sublimieren der Edukte sind unabdingbar. Dennoch scheint sich die Bildung der Seltenerdoxidhalogenide bzw. des Seltenerdoxids nicht unterbinden zu lassen, zumal sie selbst bei geringster Anwesenheit von Sauerstoff begünstigt ist. Die Verunreinigungen der eingesetzten Metalle sowie der Boxenatmosphäre durch Sauerstoff liegen in einem Bereich von 1-2 ppm.

Bei den Ansätzen zur Darstellung von Lutetiumclustern in den Systemen Lu/X/Z (X= I, Br, Z= Übergangsmetall) wurden Einkristalle von LuOI^[41] und LuOBr^[42] erhalten und röntgenographisch untersucht. Es handelt sich dabei um transparente, eigentlich farblose, durch Verunreinigungen jedoch schwach orange gefärbte Plättchen, die stets als Neben-, wenn nicht gar als Hauptprodukt einer versuchten Synthese zu einer Clusterverbindung auftraten. Lutetiumoxidiodid und Lutetiumoxidbromid wurden bereits pulverdiffraktometrisch charakterisiert^[43-45].

Im Gegensatz zu vielen anderen Seltenerdoxidhalogeniden war die Isolierung von Einkristallen des Scandiumoxidiodids als Nebenprodukt einer entsprechenden Synthese zu Scandiumclusterverbindungen im System Sc/I/Z nicht möglich. Zwar fiel die Verbindung augenscheinlich an, es gelang jedoch nicht, Einkristalle zu isolieren und sie röntgenographisch zu untersuchen. Dies war jedoch wegen des zu erwartenden Unterschieds zwischen der Kristallstruktur des ScOI und jenen der anderen Oxidhalogenide von großem Interesse. Synthesen im System Sc/I/Z führten außerdem hauptsächlich zu den Nebenprodukten Sc₂O₃ und ScI₂ und weniger zum Scandiumoxidiodid, wohingegen eine analoge Bildung von Sc₂O₃ bei Synthesen im System Sc/X/Z mit X= Cl, Br nicht zu beobachten war. Niedervalente binäre Scandiumhalogenide wie die Sesquihalogenide Sc₂Cl₃ und Sc₂Br₃ entstehen ebenfalls häufig als Nebenprodukt; dies ging jedoch in dieser Arbeit stets einher mit der Bildung des Oxidhalogenids. Auch Versuche zur gezielten Synthese von ScOI führten zu keinem befriedigenden Ergebnis^[46]. Durch Tempern des Rückstands einer Sublimation von einem ScI₃-Rohprodukt bei 900°C konnte ScOI einkristallin in Form farbloser, rechteckiger Plättchen erhalten und einkristalldiffraktometrisch untersucht werden^[47]. Entgegen anderen Beobachtungen^[46, 48] verhielt sich die Substanz nicht stark

hygroskopisch, so dass sie ebenfalls einer EDX-Messung, bei der ein Kristall während eines Zeitraumes von einigen Sekunden Atmosphärenluft ausgesetzt wird, schadlos unterzogen werden konnte. Durch die EDX-Messung konnte die Zusammensetzung ScOI bestätigt werden, eine REM-Aufnahme ist in Abb. 3.1.1 abgebildet.

ScOI wurde bereits pulverdiffraktometrisch untersucht^[48], jedoch stimmen die dort erhaltenen Zellparameter nicht mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse überein. Die von *Dudareva et al.* erhaltenen Gitterparameter der monoklinen Zelle belaufen sich auf $a = 1412(2)$ pm, $b = 546(1)$ pm, $c = 1101(2)$ pm und $\beta = 100,2(2)^\circ$, abermals wird von einer starken Hygroskopizität der Verbindung berichtet. Diese Beobachtungen und diese Pulverdaten könnten Hinweise auf eine weitere Modifikation von ScOI, allerdings auch auf eine Verbindung einer anderen Zusammensetzung hinweisen, die fälschlicherweise als ScOI interpretiert wurde.

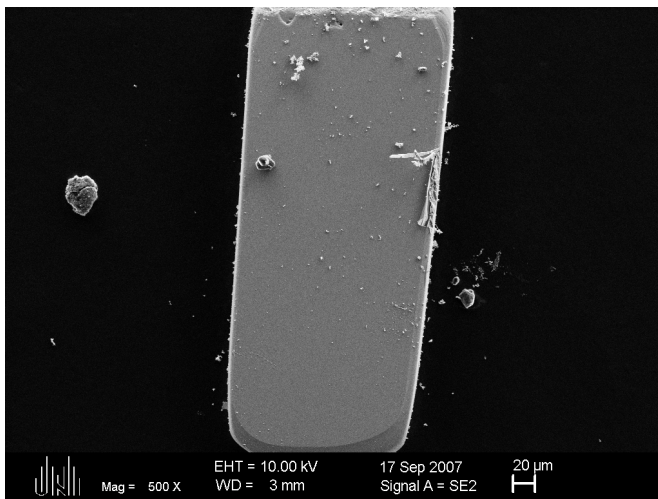


Abb. 3.1.1: REM-Aufnahme eines ScOI-Einkristalls.

3.1.1. Strukturbeschreibung und –beziehungen der Oxidhalogenide LuOBr, LuOI, ScOBr und ScOI

Die strukturelle Vielfalt der Seltenerdoxidhalogenide wird dominiert vom PbFCl-Typ, in dem bis auf die entsprechenden Scandiumverbindungen alle Oxidhalogenide kristallisieren (Abb. 3.1.2).

| | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Y | Er | Tm | Yb | Lu | Sc |
|----|----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----------|---|----|----|----|----------|----|
| Cl | <i>a</i> | | | | | | | | | | <i>b</i> | | | | | <i>c</i> | |
| Br | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| I | | | | | | | | | | | <i>d</i> | | | | | | |

Abb. 3.1.2: Übersicht über die Strukturtypen der Seltenerdoxidhalogenide MOX. *a*: PbFCl- Typ, *b*: dimorph, PbFCl- und YO/SmSI- Typ, *c*: FeOCl- Typ, *d*: ScOI-Typ.

Bei den polymorphen Oxidchloriden von Ho-Lu tritt ebenfalls metastabil der hexagonale SmSI-Typ in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ auf (Nr. 166)^[49, 50]. Dieser basiert auf Schichtpaketen homotomarer 3^6 Netze von X-M-O-O-M-X in der Abfolge $Aby\beta cA$, welche wiederum entweder eine Stapelung ABC (SmSI-Typ) oder ACB (YOF-Typ) annehmen (Abb. 3.1.3). Die Koordinationszahl für M^{3+} ist in beiden Varianten 3+4.

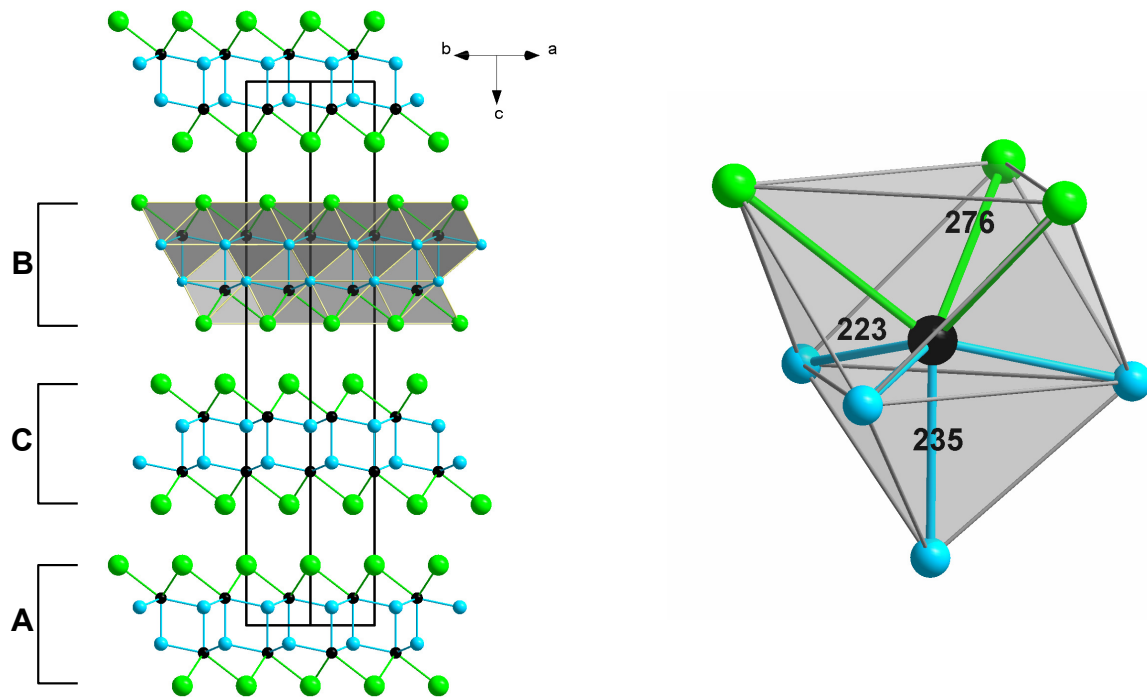


Abb. 3.1.3: Links: Kristallstruktur von $YOCl$ ^[49] (YOF-Typ), Elementarzelle entlang $[110]$. Grün: Cl, blau: O, schwarz: Y. Rechts: Koordinationpolyeder von Y in $YOCl$, Abstände in pm.

Scandiumoxidchlorid und Scandiumoxidbromid kristallisieren in dem orthorhombischen $FeOCl$ -Typ^[46, 51], wohingegen das Scandiumoxidiodid einen neuen, monoklinen Strukturtyp ausbildet.

Der $PbFCl$ -Typ ist charakteristisch für Strukturen von Verbindungen mit zwei unterschiedlich großen Anionen und ist neben diversen Fluoridchloriden bei den Oxidhalogeniden der Seltenerdmetalle und der Actinoide, bei diversen Hydridhalogeniden und bei Sulfidfluoriden der Seltenerdmetalle zu finden. Eine kurze Beschreibung der Struktur soll am Beispiel des $LuOI$ und $LuOBr$ erfolgen, da sich aufgrund der ähnlichen Ionenradien^[52] von Lu^{3+} (86 pm) und Sc^{3+} (75 pm) ein Vergleich der drei unterschiedlichen Strukturtypen $PbFCl$, $FeOCl$ und $ScOI$ anbietet.

Die Struktur der tetragonal in der Raumgruppe $P4/nmm$ (Nr. 129) kristallisierenden Oxidhalogenide besteht aus 4^4 Netzen der Halogenide (A, B) und der Metallatome (a, b), welche sich in einer Stapelfolge von $AbaB$ entlang $[001]$ anordnen (Abb. 3.1.6). Zwischen den ba-Metallschichten liegt das 4^4 Netz der Sauerstoffatome, allerdings mit einer doppelt so großen Anzahl von Atomen als in den Halogenid- und Metallatomschichten. Alle Schichten sind planar

und entlang [001] um 0,0 (A), $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ (b) und $\frac{1}{2}$, 0 und 0, $\frac{1}{2}$ (γ) verschoben (Abb. 3.1.5). Die quadratisch gemusterten Anionenschichten von O und X sind um 45° gegeneinander verdreht, so dass sie für das Metallatom ein Antiprisma mit zwei verschieden großen quadratischen Deckflächen aufspannen. Die $\text{Lu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ -Abstände betragen 218,47(7) pm in LuOBr und 220,48(5) pm in LuOI. Die $\text{Lu}^{3+}\text{-Br}^-$ -Abstände belaufen sich auf 312,3(2) pm und die $\text{Lu}^{3+}\text{-I}^-$ -Abstände auf 331,4(1) pm, die Unterschiede resultieren hier aus den unterschiedlichen Ionenradien von Br^- (196 pm) und I^- (220 pm). Durch die Stapelung der Schichtenpakete im Kristall wird die Koordinationszahl des Metallatoms von 4+4 auf 4+4+1 erhöht, da ein weiteres Halogenatom der nächsten, auf Lücke liegenden Schicht in die Koordinationssphäre einbezogen werden kann. So resultiert ein zusätzlicher $\text{Lu}^{3+}\text{-Br}^-$ -Abstand von 385,1(3) pm bzw. ein $\text{Lu}^{3+}\text{-I}^-$ -Abstand von 401,5(2) pm (Abb. 3.1.4).

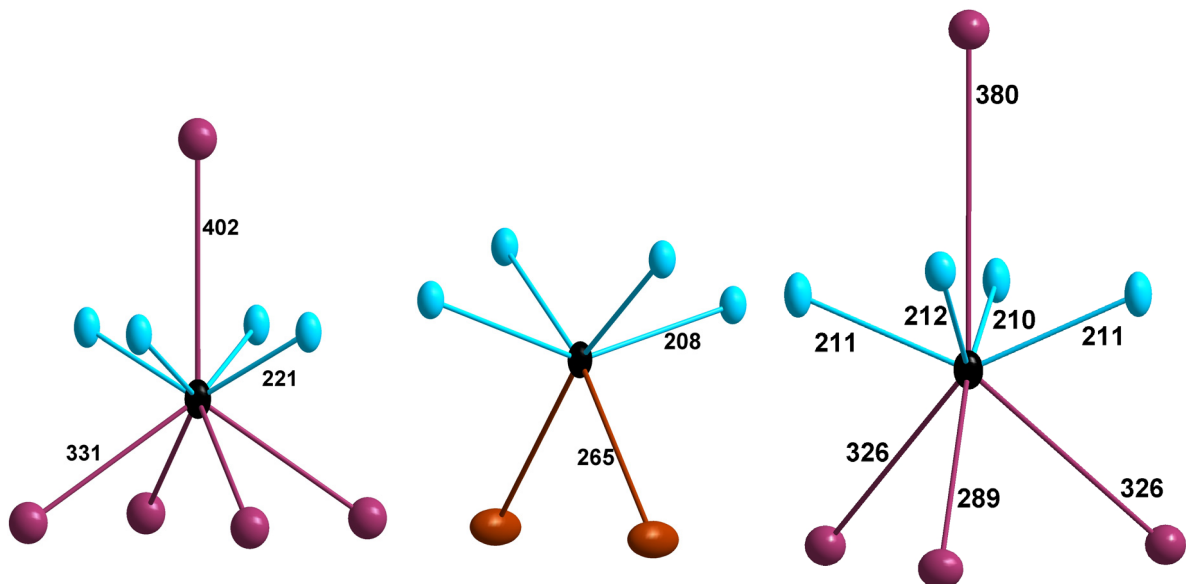


Abb. 3.1.4: Links: Koordination für Lu^{3+} in LuOI, Koordinationszahl 4+4+1. Mitte: Koordination für Sc^{3+} in ScOBr, Koordinationszahl 2+4. Rechts: Koordination für Sc^{3+} in ScOI, Koordinationszahl 3+4+1. Schwarz: $\text{Lu}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$, violett/rot: I^-/Br^- , blau: O^{2-} . Atomabstände in pm. Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit).

Wie alle Vertreter der Oxidchloride und -bromide der $3d$ -Metalle kristallisieren auch das Scandiumoxidchlorid und das Scandiumoxidbromid im orthorhombischen FeOCl-Typ in der Raumgruppe $Pmnm$ (Nr. 59). Ein Vergleich der Gitterkonstanten von ScOBr und LuOBr zeigt, dass die a -Achse des tetragonalen LuOBr von 376 pm im orthorhombischen ScOBr durch eine a - und b -Achse von 355 und 395 pm substituiert wird. Entgegen dem Trend der Ionenradien ist die c -Achse in ScOBr und somit das molare Volumen größer als jene im LuOBr (Tab. 3.1.1). Der Aufbau der Kristallstrukturen beider Verbindungen ist dennoch sehr ähnlich. Auch bei ScOBr sind die aus 4^4 -Netzen bestehenden homoatomaren Schichten in Paketen der Art AabB (z. Vgl. AbaB in LuOBr) gestapelt und gegeneinander um 0, 0 (A), $\frac{1}{2}$, 0 (a) und $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ (γ)

verschoben (Abb. 3.1.6). Der essentielle Unterschied zwischen beiden Strukturen liegt nunmehr darin, dass die Sauerstoffschicht γ im Gegensatz zu den Halogenidschichten A und B sowie den Metallatomschichten a und b nicht mehr planar, sondern gefaltet vorliegt und dadurch den Abbau in der Symmetrie der Kristallstruktur bedingt. Die Schichten sind in der a - b -Ebene nicht mehr quadratisch gemustert, die Bromatome bilden innerhalb ihrer Schicht Rechtecke, die Scandium- und Sauerstoffatome Parallelogramme, letztere jedoch nur in Projektion auf (001) (Abb. 3.1.7). Die Koordinationszahl eines auf diese Weise verzerrt oktaedrisch umgebenen Sc^{3+} beläuft sich auf 4+2 (Abb. 3.1.4).

Im monoklin kristallisierenden ScOI (Raumgruppe $C2/m$, Nr. 12) erfolgt der weitere Abbau der Symmetrie durch eine zusätzliche Faltung der Halogenidschicht abweichend von ihrem quadratisch- bzw. rechteckig-planaren Aufbau, wie er in LuOI/ LuOBr und ScOBr zu finden ist (Abb. 3.1.7, S. 26). Die 4^4 -Netze von Scandium und Sauerstoff entsprechen jenen im FeOCl-Typ des ScOBr, die Iodidschicht hingegen bildet nunmehr ein 3^6 -Netz (Abb. 3.1.6, S. 26) und stellt somit eine strukturelle Verwandtschaft zum hexagonalen SmSI- bzw. YOCl-Typ her, in welchem ausschließlich 3^6 -Netze sowohl der Anionen als auch der Kationen vorliegen. Die Stapelung der Schichten entspricht mit einer Abfolge von $A\gamma aB$ entlang [100] jener in LuOI/LuOBr. Für die zwei kristallographisch unterschiedlichen Sc-Lagen ergibt sich somit eine Koordinationszahl von 3+4. Bezieht man einen zusätzlich Sc-I-Abstand von 380,0(2) pm mit in die Koordinationssphäre ein, so ergibt sich für eines der beiden Sc-Atome (Sc2) eine Koordinationszahl von 3+4+1 = 8. Der Übergang von einer Koordinationszahl von 4+4(+1) in den Kristallstrukturen der großen Seltenerdmetalle (Y-Lu) mit großen Halogeniden (Br, I) zu einer Koordinationszahl von 2+4 des relativ kleinen Sc^{3+} -Kations mit den Halogeniden Cl^- und Br^- wird somit durch eine Koordinationszahl von 3+4(+1) in ScOI lückenlos hergestellt (Abb. 3.1.4).

Eine Gegenüberstellung* der vier Verbindungen und damit der drei durch sie repräsentierten Strukturtypen ist tabellarisch in Tab. 3.1.1, S. 27, zusammengefasst. Diese Gegenüberstellung sowie ein Symmetriestammbaum^[53, 54] der Strukturen der Seltenerdoxidhalogenide (Abb. 3.1.5) verdeutlichen, in wie weit der neue Strukturtyp des ScOI als Bindeglied zwischen dem PbFCl- und SmSI-Typ fungiert. Die orthorhombische und durch das ScOBr vertretene Raumgruppe $Pmmn$ (Nr. 59) stellt eine maximale, translationengleiche Untergruppe vom Index 2 des tetragonalen Aristotyps $P4/nmm$ (Nr. 129) dar. Der ScOI-Typ mit der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) stellt keine maximale Untergruppe des tetragonalen Aristotyps dar, kann aber über die maximale Untergruppe $Cmma$ (Nr. 67) durch einen translationengleichen Übergang des Index 2

* Ausführliche Tabellen über die kristallographischen Daten, Atompositionen, Auslenkungsfaktoren sowie über ausgewählte Abstände und Winkel finden sich im Anhang, Kap. 5.2 bis 5.4.

erreicht werden. Leider ist keine entsprechende Oxidhalogenidstruktur in der Raumgruppe *Cmma* bekannt, anhand derer man den Symmetrieabbau durch Abweichungen von den Punktlagen nachvollziehen könnte. Eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen dem FeOCl-Typ und ScOI ist gruppentheoretisch nicht möglich. Die Raumgruppe *C2/m* des ScOI stellt jedoch ebenso eine maximale, translationengleiche Untergruppe des Index 3 der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) des SmSI-Typs dar. Somit findet die niedersymmetrische, monokline Struktur des ScOI in beiden Aristotypen *P4/nmm* und $R\bar{3}m$ ihre Verwandtschaft.

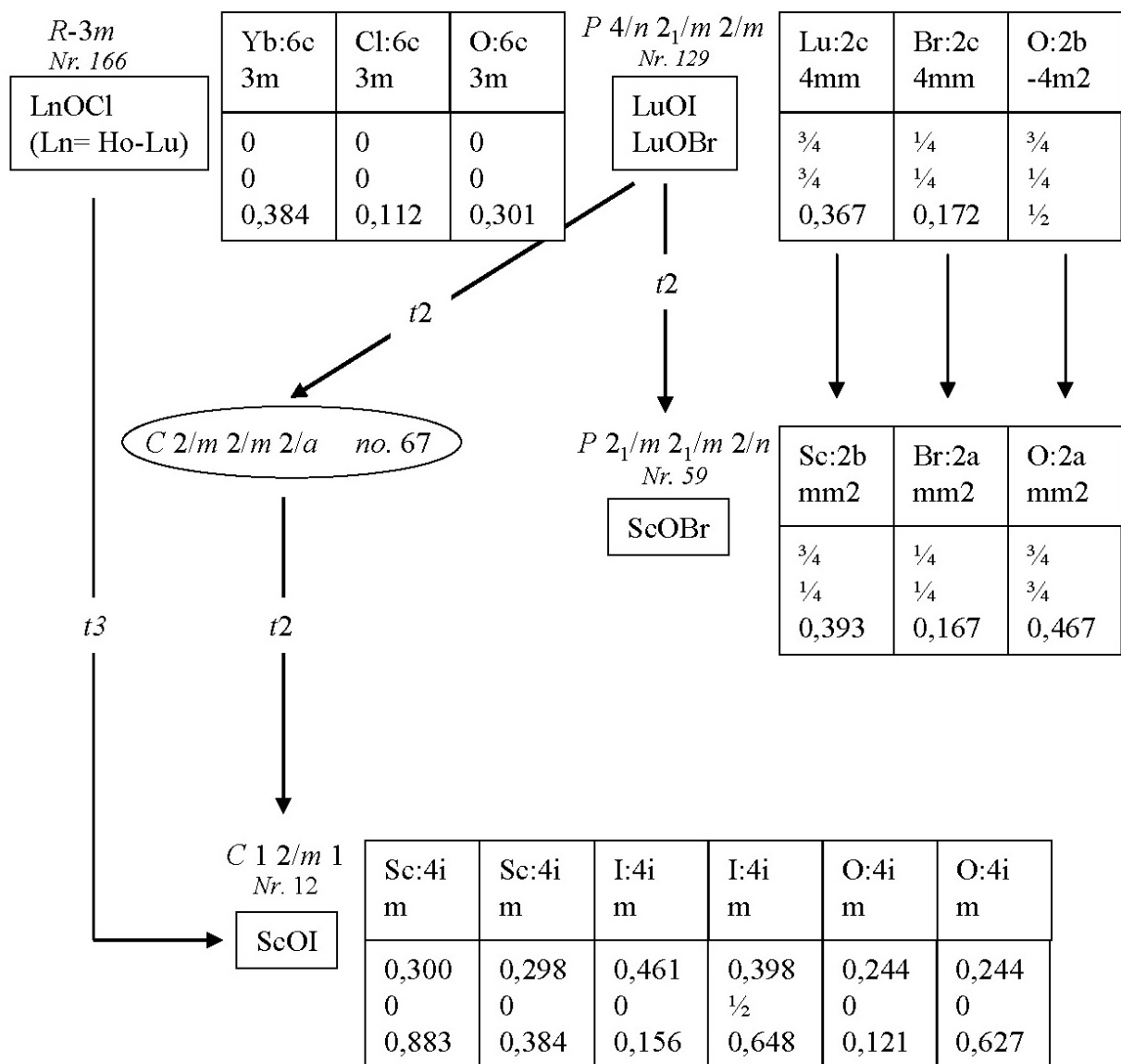


Abb. 3.1.5: Symmetriestammbaum und Gruppe-Untergruppe-Beziehung der Seltenerdoxidhalogenide.

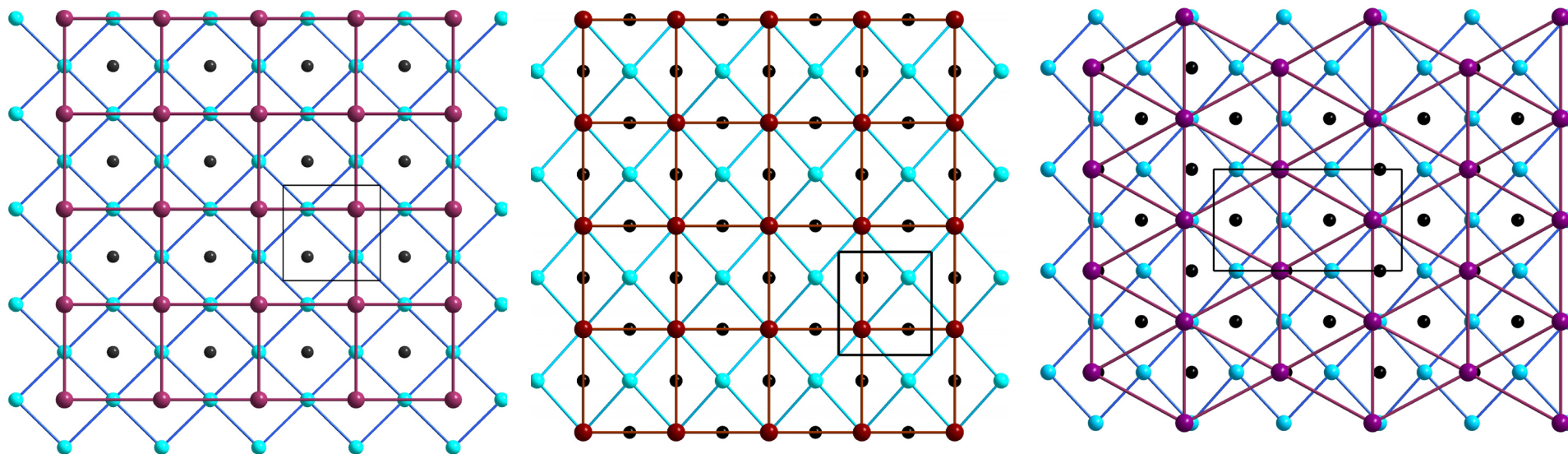


Abb. 3.1.6: Darstellung der Netzsichten entlang (001). Links: LuOI, Mitte: ScOBr, rechts: ScOI. Schwarz: $\text{Lu}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$, violett/rot: I^-/Br^- , blau: O^{2-} .

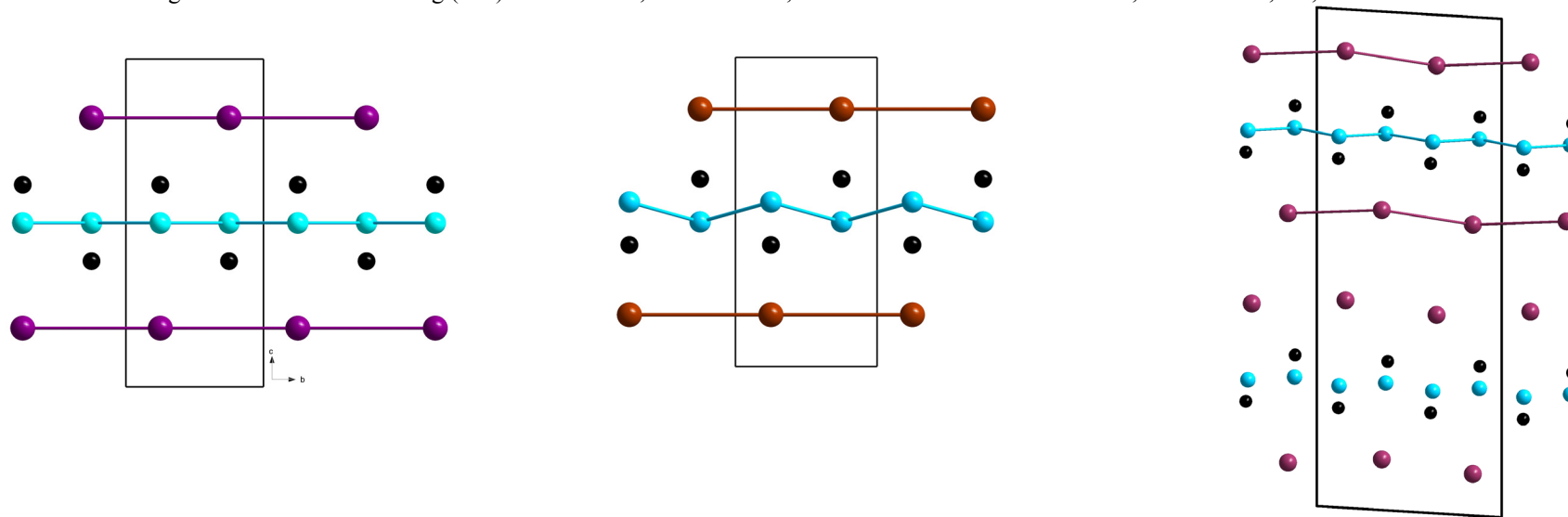


Abb. 3.1.7: Darstellung der Stapelung der Schichten. Links: $A_b\gamma_aB$ entlang $[001]$ von Lu (a, b), O (γ) und I (A, B) in LuOI, Mitte: $A_a\gamma_bB$ entlang $[001]$ von Sc (a, b), O (γ) und Br (A, B) in ScOBr, rechts: $A_b\gamma_aB$ entlang $[100]$ von Sc (a, b), O (γ) und I (A, B) in ScOI. Schwarz: $\text{Lu}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$, violett/rot: I^-/Br^- , blau: O^{2-} .

Tab. 3.1.1: Gitterparameter und interatomare Abstände für einige Oxidhalogenide von Sc und Lu.

| MOX | ScOBr | ScOI | LuOBr | LuOI |
|----------------------------------|------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|
| Raumgruppe, Z | <i>Pmmn</i> , 2 | <i>C2/m</i> , 8 | <i>P4/nmm</i> , 2 | <i>P4/nmm</i> , 2 |
| a/pm | 355,2(1) | 1933,3(6) | 376,5(1) | 385,85(7) |
| b/pm | 395,4(2) | 386,10(8) | | |
| c/pm | 870,0(3) | 722,4(2) | 835,4(4) | 918,9(2) |
| $\beta/^\circ$ | | 93,51(3) | | |
| $V/10^6\text{pm}^3$ | 122,15(7) | 538,2(3) | 118,39(8) | 136,81(5) |
| $V_m/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ | 36,79 | 40,52 | 35,65 | 41,20 |
| d_{M-O}/pm | 208,1(1), 2x 214,6(2), 2x | Sc1: 208,2(6), 2x 211,3(3), 2x Sc2: 2,097(6), 2,106(3), 2x, 2,118(6) | 218,47(7), 4x | 220,48(5), 4x |
| d_{M-X}/pm | 264,80(9), 2x | Sc1: 289,4(2) 325,2(2), 2x, Sc2: 288,8(2), 325,8(2), 2x, 380,0(2) | 312,3(2), 4x 385,1(3), 1x | 331,4(1), 4x 401,5(2), 1x |
| CN (M) | 4O + 2Br | 4O + 3I (+1I) | 4O + 4Br (+1Br) | 4O + 4I (+1I) |
| d_{M-M}/pm | 324,0(1) 355,1(1) | 323,8(2) 326,6(2) 328,2(2) 360,4(2) 362,1(2) 386,10(8) | 346,5(1) | 346,4(1) |

3.1.2 Darstellung von LuOI, LuOBr und ScOI

Leicht orangefarbene, transparente Plättchen von LuOI konnten einkristallin aus einem Ansatz zu einer Verbindung von Lu, LuI₃ und Re erhalten werden. Die Einwaagen betragen 66 mg (0,37 mmol) Lu-Pulver, 150 mg (0,4 mmol) LuI₃ und 30 mg (0,16 mmol) Rhenium-Pulver in eine Tantalampulle, welche in eine Kieselglasampulle eingebracht folgendem Temperaturprogramm unterworfen wurde:

| | | |
|--------|------------|-------|
| 850 °C | (50 °C/h) | |
| 950 °C | (25 °C/h) | 400 h |
| 700 °C | (1 °C/h) | 24 h |
| RT | (100 °C/h) | |

Das Pulverdiffraktogramm (Abb. 3.1.8) zeigt LuOI als Hauptphase. Optisch konnte in dem Ansatz metallisches Rhenium identifiziert werden.

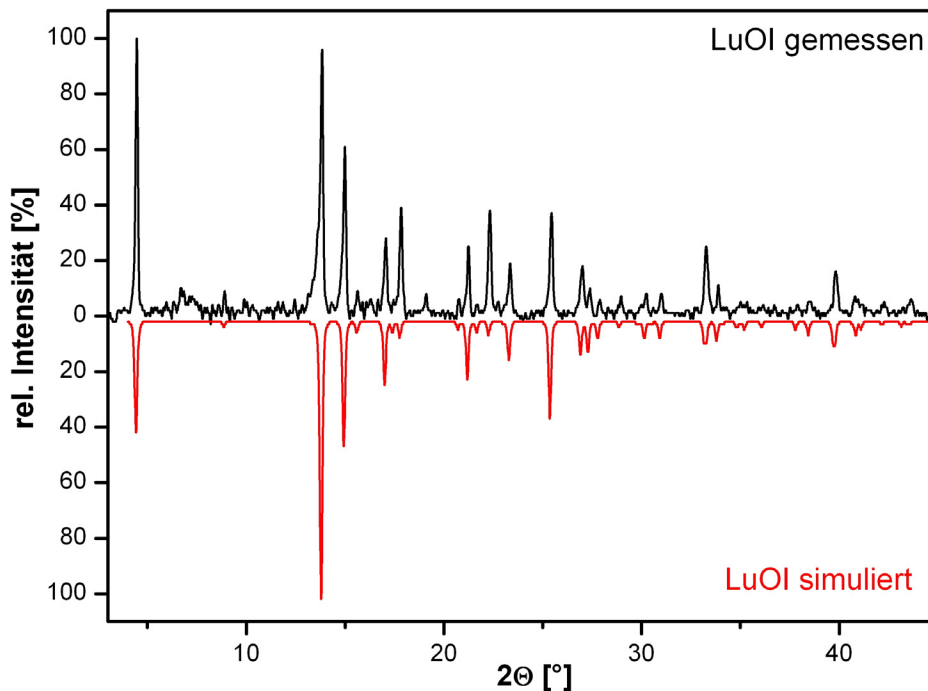


Abb. 3.1.8: Experimentelles und simuliertes Pulverdiffraktogramm (Mo-K α) von LuOI.

LuOI entstand häufig auch bei unterschiedlichen Temperaturprogrammen bei den zahlreichen Versuchen zur Darstellung von Clusterverbindungen im System Lu/I/Z und konnte in den Produkten pulverdiffraktometrisch identifiziert werden.

Bei einem Ansatz zu einer Clusterverbindung im System Lu/Br/Ru konnten leicht orange-farbene, transparente Kristalle von LuOBr als Produkt erhalten werden. Die Einwaagen in eine Tantalampulle betragen 92 mg Lutetiumpulver (0,5 mmol), 22 mg Ruthenium-Pulver (0,2 mmol) und 150 mg LuBr₃ (0,4 mmol). Folgendes Temperaturprogramm wurde angewendet:

| | | |
|---------|-----------|-------|
| 850 °C | (99 °C/h) | |
| 1000 °C | (25 °C/h) | 72 h |
| 800 °C | (1 °C/h) | 240 h |
| RT | (50 °C/h) | |

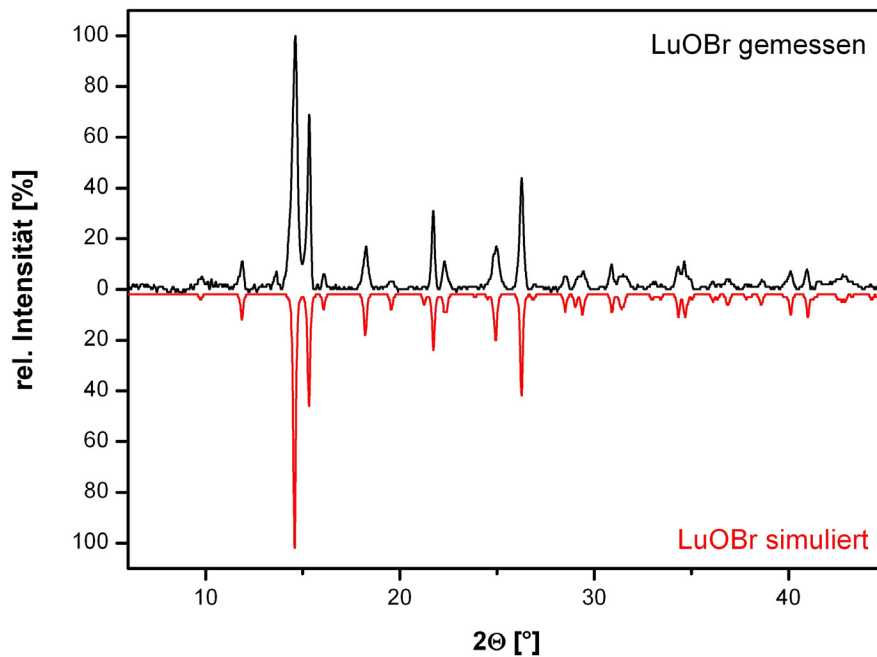


Abb. 3.1.9: Experimentelles und simuliertes Pulverdiffraktogramm (Mo-K α) von LuOBr.

Analog LuOI entstand auch LuOBr bei nahezu allen Synthesen im System Lu/Br/Z als Produkt. Die Sauerstoffquelle innerhalb dieses Systems lag jedoch hauptsächlich in dem vermeintlichen Edukt LuBr₃, welches im Rahmen dieser Arbeit nicht sauber dargestellt werden konnte und hauptsächlich aus LuOBr bestand (s. Kap. 3.6). Unter Ablauf des Temperaturprogramms wurde somit lediglich eine Kristallisation der Substanz erreicht.

Da die Darstellung einkristallinen Scandiumoxidiodids, wie zuvor beschrieben, bislang nicht gelungen war, wurde zum Erhalt von ScOI-Einkristallen folgende Strategie verfolgt:

Ein von der Aufreinigung von ScI₃ im Hochvakuum verbliebener Sublimationsrückstand wurde in eine Tantalampulle gegeben und folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

| | | |
|--------|------------|-------|
| 850 °C | (50 °C/h) | |
| 900 °C | (25 °C/h) | 336 h |
| 750 °C | (5 °C/h) | 48 h |
| RT | (50 °C/h) | |

Neben grauem, amorphem ScI₃ fanden sich vereinzelt schön ausgeprägte, farblose, transparente Plättchen von ScOI. Im Pulverdiagramm der Substanz lässt sich lediglich ScI₃ nachweisen. Eine gezielte Synthese von Seltenerdoxidhalogeniden wird beschrieben bei Corbett et al. ^[50] oder erfolgt aus einer Reaktion von MX₃ und M₂O₃.

3.2 *Isolierte oktaedrische Cluster des Typs $Sc\{ZSc_6\}X_{12}$ ($X= Cl, Br; Z= Co, Ni$)*

Die Chemie der metallreichen Halogenide der Seltenerdmetalle basiert in erster Linie auf den zwei Grundstrukturen M_6X_8 ^[55] und M_6X_{12} ^[56]. Es handelt sich hierbei um isolierte oder kondensierte Metalloctaeder, welche von acht Halogenatomen über den Flächen bzw. 12 Halogenatomen über den Kanten koordiniert werden. Obgleich ihrer strukturellen Verwandtschaft zeichnen sich die Clusterverbindungen der elektronenärmeren Seltenerdmetalle (und teilweise des Zirkoniums und Thoriums) dennoch um einen entscheidenden Unterschied aus: Die bei den *4d* und *5d*-Metallen unbesetzten Oktaederlücken innerhalb des Clusterkäfigs sind nunmehr besetzt durch ein endohedrales Atom, bei dem es sich um ein Übergangsmetall oder ein Nichtmetall handeln kann. Die Art der chemischen Bindungen kann somit in durch heteropolare Bindungen zum Interstitiellen verstärkte Metall-Metallbindungen bis hin zu reinen Metall-Interstitiellen-Bindungen bestehen. In letzterem Fall bestehen keine Metall-Metall-Bindungen mehr, wie sie in wenigen Verbindungen ohne endohedrale Atome realisiert werden (z.B. Gd_2Cl_3 ^[57], Sc_7Cl_{10} ^[8]). Der salzartige Charakter einer solchen Verbindung überwiegt. Reduzierte Halogenide der Seltenerdmetalle ohne geringer geladene Kationen bilden lediglich folgende Strukturtypen mit isolierten, intercalierten Seltenerdmetalloctaedern aus: $M\{ZM_6\}X_{12}$ ($= M_7X_{12}Z$), $\{ZM_6\}X_{10}$ ^[58], $\{ZM_6\}X_{11}$ ^[59] und $\{ZM_6\}_2X_{17}$ ($= M_{12}X_{17}Z_2$)^[60]. Andere Clusterverbindungen basieren auf Strukturen kondensierter Metalloctaeder, Ketten oder Schichten. Die Klasse der Verbindungen des Typs $M\{ZM_6\}X_{12}$ zeichnet sich durch eine große Vielfalt der beteiligten Seltenerdmetalle, Halogenide und endohedralen Atome aus und stellt daher seit der Beschreibung der pseudobinären Verbindung Sc_7Cl_{12} ^[61] mit unbekanntem interstitiellen Atom im Jahre 1982 bis zum heutigen Tag ein interessantes Forschungsgebiet hinsichtlich ihrer Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dar. Im Jahr 2008 wurde erstmals Zink in der Verbindung $Gd_7I_{12}Zn$ als endohedrales Atom der 12. Gruppe in einen Seltenerdmetallcluster eingebaut^[62]. Die Derivatisierung des siebten, kationischen Seltenerdmetallatoms durch Alkali- und Erdalkalimetallkationen führte zu neuen Verbindungen $(A_xM_{1-x})M_6I_{12}Z$ mit $A= Na, Mg, Ca, Sr, M= Pr, La, 0 \leq x \leq 1$, und $Z= Fe, Co, Ir, Os$ ^[63-65]. Neueste Bestrebungen richten sich nunmehr auf das Substituieren der Iodatome des $Sc_7I_{12}C$ durch organische Liganden unter Erhalt des Clustergerüsts^[66].

Es sind bei vielen Seltenerdmetallen (ausgenommen Nd-Eu, Tm-Lu) Verbindungen des Typs $M_7X_{12}Z$ mit $X= I$ bekannt (s. Tab. 3.2.1). Chloride und Bromide wurden bislang nur in Verbindung mit Scandium erhalten. Die endohedralen Atome sind essentiell für die Bildung und Stabilität dieser Clusterverbindungen und umfassen eine Reihe von Übergangsmetallen der

siebten bis zwölften Gruppe sowie Nichtmetalle wie B, C, N. Die durch sie in das System eingebrachten Valenzelektronen stabilisieren den elektronenarmen M_6 -Clusterkäfig, da zusätzlich bindende Orbitale zu den d -Orbitalen der Gerüstmetallatome gebildet werden und die erforderliche minimale Anzahl an Clusterelektronen erreicht werden kann.

Tab. 3.2.1: Übersicht über bekannte Verbindungen des Typs $M_7X_{12}Z$. Fett: Charakterisiert anhand eines Einkristalls, kursiv: charakterisiert anhand von Pulverdiffraktogrammen.

| Metall | Chloride | Bromide | Iodide |
|--------|---------------------|------------------|---|
| Sc | Co, Ni, N, B | C, Ni, Co | C, B, Co, Ni , “Sc ₇ I ₁₂ ” |
| Y | - | - | Fe, C₂, N, Co, Ru |
| La | | | Na(Mg, Ca, Sr)La₆I₁₂(Os, Ru, Ir, Pt, Co, Ni, Fe) “La ₇ I ₁₂ ” |
| Ce | - | - | “Ce ₇ I ₁₂ ” |
| Pr | - | - | Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Co, Ni <i>(Na_{0.90}Pr_{0.10})Pr₆I₁₂Ir</i> <i>(Ca_{0.65}Pr_{0.35})Pr₆I₁₂Co</i> “Pr ₇ I ₁₂ ” |
| Gd | - | - | Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au “Gd ₇ I ₁₂ ” |
| Tb | - | - | “Tb ₇ I ₁₂ ” |
| Dy | - | - | C₂ |
| Ho | - | - | Fe, Ni, Co, Ir, Pt ^[67] |
| Er | - | - | CsEr ₆ I ₁₂ C „Er ₇ I ₁₂ “ |

Die Kristallstruktur dieser Verbindungsklasse basiert auf trigonal antiprismatischen Clustern von sechs kristallographisch äquivalenten Metallatomen, welche nur durch minimale Diskrepanzen von einem idealen Oktaeder abweichen (Abb. 3.2.1). Alle zwölf Kanten des leicht verzerrten Oktaeders sind von zwei kristallographisch unterschiedlichen Atomen X überbrückt. Sechs X₂-Atome überbrücken die Kanten der oberen und unteren basalen Antiprismaflächen (Xⁱ). Die sechs weiteren, überbrückenden X₁-Atome (X^{i-a}) koordinieren um die Mitte des Metallantiprismas herum und verknüpfen diese gemeinsam mit sechs terminal an die Oktaederspitzen gebundenen X₁-Atome (X^{a-i}) mit sechs weiteren Metalloctaedern. Das siebte und kristallographisch unterschiedliche Metallatom befindet sich entlang der c -Achse zwischen zwei {ZM₆}-Einheiten und wird ebenfalls nahezu ideal oktaedrisch von sechs X₂-Atomen koordiniert.

Eine detaillierte Formulierung für $M_7X_{12}Z$ -Clusterverbindungen ist somit $M[\{ZM_6\}X_2^i X_1^{i-a} X_1^{a-i}] X_1^{a-i}$. Die trigonalen Antiprismen $\{ZM_6\}$ sind entlang der c -Achse leicht gestaucht, die Metall-Metallabstände innerhalb der basalen Dreiecksflächen und senkrecht zur c -Achse sind etwas länger als jene zwischen den Dreiecksflächen. Die Differenz kann abhängig von koordinierendem Halogenid und endohedralem Z in einem Bereich von 4-20 pm liegen.

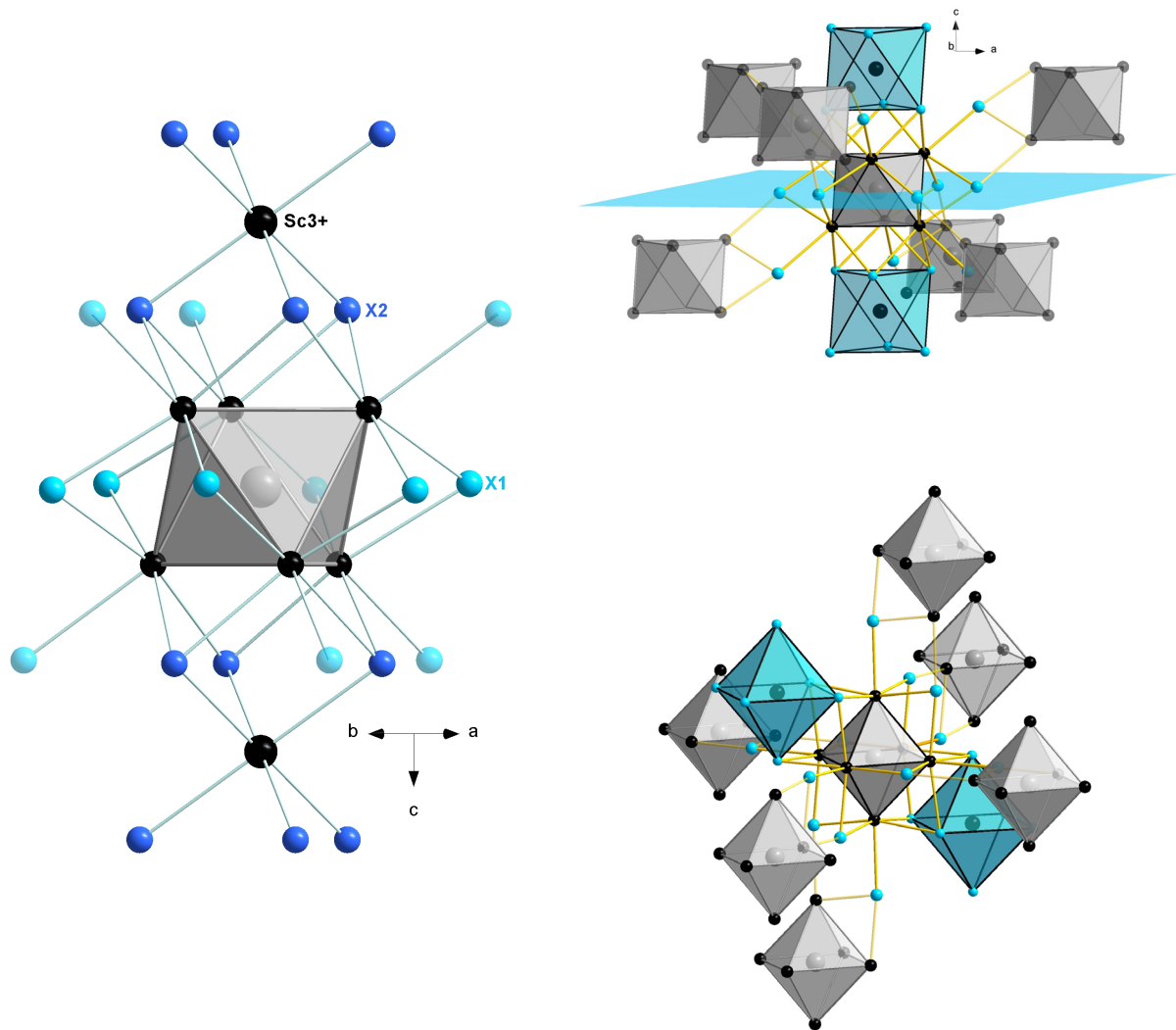


Abb. 3.2.1: Links: Eine Oktaedereinheit in $Sc_7X_{12}Z$ und ihre Verknüpfung zu den ScX_6 -Einheiten entlang \bar{c} . Rechts: Verknüpfung einer Oktaedereinheit mit sechs weiteren Oktaedereinheiten (grau) und zwei ScX_6 -Einheiten (blau). Darstellung entlang der dreizähligen Drehinversionsachse $\bar{3}$ (oben).

In einer alternativen Betrachtungsweise stellen die zwölf X-Atome ein Kuboktaeder dar, welches von dem endohedralen Atom Z zentriert wird (Abb. 3.2.2). Die 13 Atome sind somit kubisch-dichtest gepackt und die Clustermetallatome M besetzen die Oktaederlücken um das Atom Z herum, analog einer Kochsalzstruktur mit geordneten Defekten (Abb. 3.2.3).

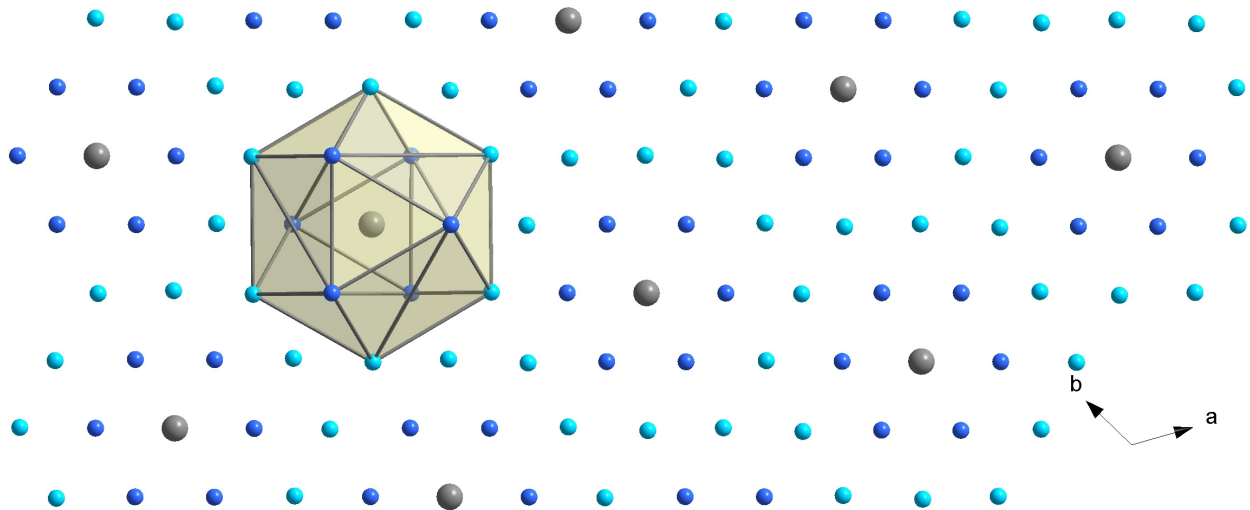


Abb. 3.2.2: Darstellung der kubisch-dichtesten Packung von Z (grau) und X (blau) in $M_7X_{12}Z$. Blick entlang $[001]$.

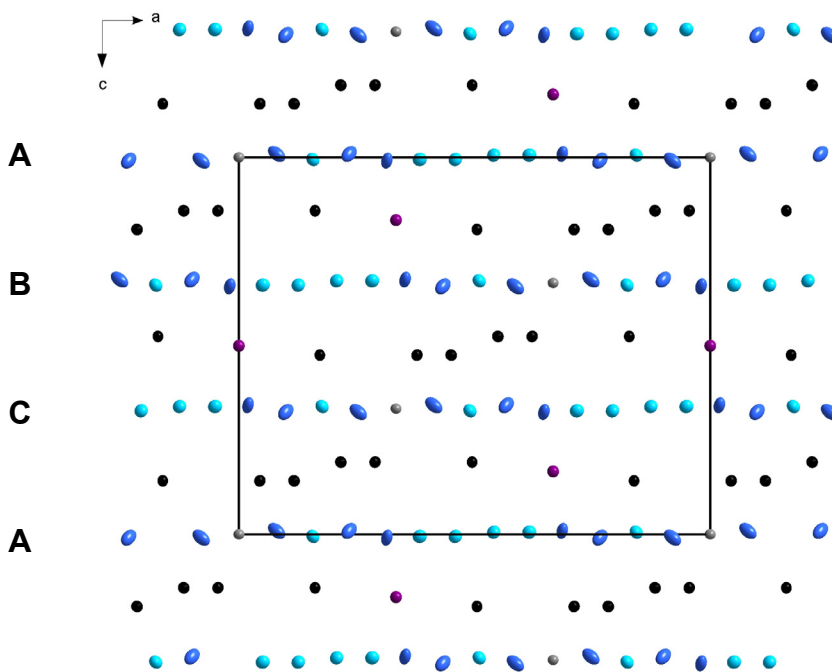


Abb. 3.2.3: $M_7X_{12}Z$ -Packung innerhalb der a - c -Ebene. Schwarz: Sc, violett: Sc^{3+} , grau: Z, blau: X. Darstellung der Ellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit).

In dem System Sc/X/Z ($X = Cl, Br$) waren bislang nur Cluster mit den interstitiellen Nichtmetallatomen B, C und N charakterisiert worden^[68, 69]. In dem System Sc/I/Z konnten zusätzlich Zentrierungen durch die Übergangsmetallatome Co und Ni erhalten werden^[70]. Bei der Intercalation von Nichtmetallatomen in das System Sc/X/Z ($X = Br, I, Z = B, C$) zeigt sich ein besonderes strukturelles Phänomen: Die Kategorie der 7/12-Clusterverbindungen aller Seltenerdmetalle kristallisiert zuverlässig in der zentrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), wohingegen die Verbindungen $Sc_7Br_{12}C$, $Sc_7I_{12}B$ und $Sc_7I_{12}C$ nur in der azentrischen Raumgruppe $R3$ (Nr. 146) verfeinert werden konnten^[69]. Die thermischen Ellipsoide der

isolierten Metallatome Sc^{3+} in den in der zentrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ verfeinerten Verbindungen $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}(\text{B},\text{N})$ zeigen eine charakteristische Verlängerung entlang \bar{c} mit einem U_{11}/U_{33} -Verhältnis von 3,7-7,5. Die Intercalation eines kleinen Nichtmetallatoms bewirkt eine Verkleinerung des oktaedrischen Clusters und dadurch eine Aufweitung der lokalen Umgebung des Metallatoms, welche Raum für eine relativ hohe Anisotropie dieser Position gibt. Bei einem Übergang von dem kleinen Halogenid Chlorid zu den größeren Halogeniden Bromid und Iodid ist die Verringerung der Clustergröße durch den Bedarf größerer Halogen-Halogen-Abstände begrenzt. Dem entgegen steht das Bestreben nach einer optimalen und in diesem Falle kurzen M-Z-Bindung und somit einer räumlich kleinen Clustereinheit. Diese diametral bestehenden Anforderungen an die Struktur führen nunmehr zu einer Abweichung des Clusters von der D_{3d} -Symmetrie in der Raumgruppe $R\bar{3}$ zu einer C_{3v} -Symmetrie in der Raumgruppe $R3$. Durch den Einbau des größeren Übergangsmetalls Co in das System Sc/I/Z wird diese strukturelle Problematik behoben, es kommt zu keinem Symmetrieabbau und das Verhältnis der thermischen Auslenkungsparameter U_{11}/U_{33} bleibt mit 1,44 klein^[70].

Der Einfluss eines endohedralen Nichtmetalls bzw. eines endohedralen Übergangsmetalls auf die elektronischen Faktoren und die Stabilität eines Clusters des Typs $\text{M}_6\text{X}_{12}\text{Z}$ ($\text{X} = \text{I}$) der Seltenerdmetalle und des Zirkoniums wurde ausgiebig auf der Basis von erweiterten Hückel-Molekülorbitalberechnungen (extended Hückel molecular orbital calculations, EHMO) untersucht^[71-73]. Analoge Berechnungen für Clustersysteme mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ wurden bislang nur für endohedrale Nichtmetallatome in $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{B}, \text{N}$) durchgeführt^[68].

Obwohl die Cluster in den zentrischen Strukturen ($R\bar{3}$) eine D_{3d} -Symmetrie aufweisen, können die Abweichungen von der höheren Symmetrie O_h als geringfügig erachtet werden, so dass letztere für die Beschreibung der Orbitale herangezogen wurde. Die relevanten Molekülorbitale (MO) für ein interstitielles $3d$ -Übergangsmetall sind in Abb. 3.2.4 dargestellt^[74]. Die bindenden Clusterorbitale a_{1g} und t_{2g} generieren sich hauptsächlich aus den d -Orbitalen des Clustermetalls M und den $4s$ - und $3d$ -Atomorbitalen des interstitiellen Übergangsmetallatoms. Die Molekülorbitale t_{1u} und a_{2u} stammen größtenteils aus der M_6X_{12} -Einheit und nur das MO t_{1u} ist bindend und überwiegend über die Gerüstmetallatome delokalisiert. Das MO e_g ist weitgehend nichtbindend und am Übergangsmetallatom lokalisiert. Die deutliche Lücke zwischen dem HOMO t_{1u} und dem LUMO t_{2g}^* führt zu der Annahme, dass eine stabile Konfiguration bei einer Clusterelektronenzahl von 18 und somit der einer geschlossenen Schale erreicht wird. Dies wird in den Verbindungen mit endohedralem Co realisiert, die Elektronenzahl errechnet sich aus $\text{M}(7 \times 3) - \text{X}(12 \times 1) + \text{Co}(1 \times 9) = 18$ Elektronen. Die bindenden Orbitale sind gemäß $a_{1g}^2, t_{2g}^6, e_g^4$ und t_{1u}^6 besetzt. Eine solche Verbindung sollte diamagnetisches Verhalten aufweisen. In einer

Arbeit von *Hughbanks et al.*^[74] zeigen bei Untersuchungen im System $\text{Gd}_7\text{I}_{12}\text{Z}$ die Verbindungen $\text{Gd}_7\text{I}_{12}\text{Mn}$ und $\text{Gd}_7\text{I}_{12}\text{Fe}$ eine deutlich größere temperaturabhängige Suszeptibilität als das homologe $\text{Gd}_7\text{I}_{12}\text{Co}$ mit einem gefüllten HOMO. Dass kein reiner Diamagnetismus in dieser Verbindung zu beobachten ist, liegt vermutlich an Interclusterwechselwirkungen der oktaedrischen Gd-Clustereinheiten. Magnetische Messungen für andere Verbindungen $\text{M}_7\text{X}_{12}\text{Z}$ liegen nicht vor.

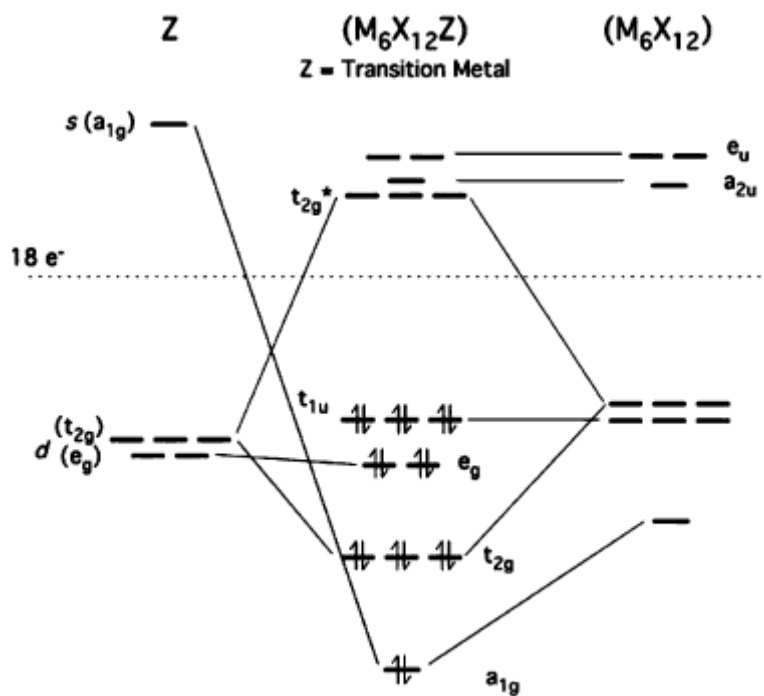


Abb. 3.2.4: MO-Diagramm von oktaedrischen M_6X_{12} -Clustereinheiten mit endohedralem Übergangsmetallatom^[74].

Für die Existenz von Zirkoniumclustern des Typs $\text{Zr}_6\text{X}_{12}\text{Z}$ scheinbar eine Grundvoraussetzung, ist das Erreichen der „magischen“ Zahl von 18 Elektronen für Seltenerdmetallclusterverbindungen hingegen nicht zwingend. Eine Unterbesetzung des t_{1u} -Molekülorbitals bzw. eine Besetzung des nichtbindenden a_{2u} -Orbitals mit weiteren Elektronen ist akzeptabel. Das energetische Niveau der antibindenden t_{2g}^* -Orbitale und des nichtbindenden a_{2u} -Orbitals ist u. a. abhängig von dem M-Z-Abstand und kann deshalb in der Abfolge verändert sein. So variiert die Elektronenzahl existenter 7/12-Verbindungen von 15 ($\text{Gd}_7\text{I}_{12}\text{Mn}$) bis hin zu 21 ($\text{Gd}_7\text{I}_{12}\text{Zn}$). Es ist allerdings anzumerken, dass sich das System Gd/I/Z ohnehin durch eine um viele Verbindungen reichere 7/12-Clusterchemie auszeichnet als andere Seltenerdmetalle.

Bei einem interstitiellen Nichtmetall der zweiten Periode verändert sich die Aufspaltung der Molekülorbitalschemata der Clusterverbindungen. Die Wechselwirkung zwischen den Valenzorbitalen des Clusters und den s - und p -Orbitalen des Interstitiellen führt lediglich zu vier besetzten, bindenden M-Z-Orbitalen (im Vergleich zu sechs bindenden M-Z-MOs bei Intercalation eines Übergangsmetalls) und vier unbesetzten, antibindenden Orbitalen bei höheren

Energien. Da B, C und N im Vergleich zu den Seltenerdmetallen eine höhere Elektronegativität aufweisen, sind die bindenden Orbitale am Interstitiellen lokalisiert. Dies kann als eine Oxidation des Clustergerüsts aufgefasst werden, da Ladung von diesem abgezogen und dem endohedralen Atom zugeführt wird. Die „magische“ Elektronenzahl sinkt somit auf 6, was in der Verbindung $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{N}$ optimal realisiert wird: Bezieht man die Elektronegativität des endohedralen N in die Überlegungen ein, so errechnet sich die Elektronenzahl zu $\text{Sc}(7 \times 3) - \text{Cl}(12 \times 1) - \text{N}(1 \times 3) = 6$ Elektronen. Eine Unterbesetzung der bindenden Orbitale durch den Einbau von B oder C ist möglich, ein Beispiel für eine höhere Elektronenzahl und somit für eine Besetzung antibindender Zustände ist nicht bekannt. So lässt sich Sauerstoff nicht in einen oktaedrischen Cluster dieser Art einbauen, da die hohe Stabilität der alternativen Phase ScOCl dominiert und das energetisch hoch liegende a_{2u} -Orbital besetzt werden müsste.

Bei mehreren Versuchen zur Darstellung oligomerer Scandiumclusterverbindungen mit endohedralen Übergangsmetallatomen gelang die Synthese und Charakterisierung der Verbindungen $\text{Sc}\{\text{ZSc}_6\}\text{X}_{12}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und $\text{Z} = \text{Co}, \text{Ni}$. Die an Chloriden und Bromiden arme Kategorie der 7/12-Clusterverbindungen konnte somit um vier neue und erstmals von Übergangsmetallen intercalierte Verbindungen bereichert werden. Bemerkenswerterweise wurden in dem System $\text{Sc}/\text{X}/\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{Übergangsmetall}$) auch, jedoch ausschließlich, die homologen Verbindungen $\text{Sc}_7\text{I}_{12}\text{Co}$ anhand von Einkristallen und $\text{Sc}_7\text{I}_{12}\text{Ni}$ pulverdiffraktometrisch charakterisiert^[70]. Andere Scandiumclusterverbindungen der Zusammensetzung 7/12 wurden bei zahlreichen Synthesen mit einer weiten Spanne möglicher interstitieller Atome nicht realisiert. Die Intercalation von beispielsweise Eisen in einen 7/12-Cluster blieb im System $\text{Sc}/\text{X}/\text{Z}$ erfolglos, wohingegen es mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ zu oligomeren Clusterverbindungen des Typs $\{\text{Fe}_4\text{Sc}_{16}\}\text{X}_{36}$ führte^[15, 75].

Die Strukturen der vier Verbindungen $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$, $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Ni}$, $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Co}$ und $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Ni}$ wurden in der zentrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ verfeinert. Einige kristallographische Daten sowie eine Übersicht über ausgewählte Abstände innerhalb der Verbindungen finden sich in Tab. 3.2.2* und Tab. 3.2.3. Da die kristallographischen Daten des Systems $\text{Sc}_7\text{X}_{12}\text{Co}$ und $\text{Sc}_7\text{X}_{12}\text{Ni}$ der homologen Reihe $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ zugänglich sind, lassen sich die Verbindungen sowohl in Abhängigkeit des endohedralen Atoms und des gleichen Halogenids als auch in Abhängigkeit des Halogenids bei gleichen Interstitiellen diskutieren.

* Ausführliche Tabellen über die kristallographischen Daten, Atompositionen und Auslenkungsparameter finden sich im Anhang, Kap. 5.5 bis 5.8.

Die Gitterparameter der hexagonalen Elementarzellen sind bezüglich ihrer a -Achse in den jeweiligen Homologenpaaren innerhalb ihrer Fehlergrenze gleich. Sie belaufen sich auf $a = 1317,5(3)$ pm für $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$ und $a = 1317,2(2)$ pm für $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Ni}$ bzw. $a = 1380,7(2)$ pm und $a = 1380,9(3)$ pm für $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Co}$ und $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Ni}$. Der entscheidende Unterschied, der zu einer Verkleinerung der Zellvolumina der Ni-Verbindungen gegenüber denen der Kobaltverbindungen um durchschnittlich 1,5% führt, liegt in den kürzeren c -Achsen der Elementarzellen in den Nickelverbindungen. In der Verbindung $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$ beträgt die Länge der c -Achse 916,4(1) pm, die Sc-Sc-Abstände innerhalb der basalen, senkrecht zur c -Achse liegenden Antiprismaflächen betragen 341,4(4) pm. Die Sc-Sc-Anstände entlang [001] und damit entlang der dreizähligen Drehachse betragen 332,0(2) pm und sind um rund 9 pm kürzer. Die c -Achse in der Verbindung $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Ni}$ ist mit 909,0(2) pm um rund 7 pm kürzer als jene in der Co-Verbindung. Der Unterschied zwischen den Sc-Sc-Abständen senkrecht zur c -Achse mit 341,7(2) pm und parallel dazu mit 338,4(1) pm beläuft sich nur noch auf rund 3 pm. Die durch Nickel zentrierten Scandiumoktaeder sind demnach trotz der kürzeren c -Achse in geringerem Maße gestaucht als jene mit endohedralem Co. Sehr ähnlich verhält sich die Situation in den homologen Br-Verbindungen. Die c -Achse in $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Ni}$ ist mit 946,1(2) pm um rund 8 pm kürzer als jene in $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Co}$ (958,1(2) pm), die Unterschiede zwischen den Sc-Sc-Abständen senkrecht und parallel zu der dreizähligen Drehachse betragen ebenfalls rund 9 pm in der Co- und lediglich rund 3 pm in der Ni-Verbindung.

Die Volumina der isolierten Metalloctaeder sind in folgender Übersicht angegeben:

| $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$ | $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Ni}$ | $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Co}$ | $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Ni}$ | $\text{Sc}_7\text{I}_{12}\text{Co}^{[70]}$ |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|
| $17,991 \cdot 10^6 \text{pm}^3$ | $18,534 \cdot 10^6 \text{pm}^3$ | $18,773 \cdot 10^6 \text{pm}^3$ | $18,897 \cdot 10^6 \text{pm}^3$ | $19,146 \cdot 10^6 \text{pm}^3$ |

Die Oktaedervolumina der nickelzentrierten Cluster sind somit größer als jene der kobaltzentrierten, wohingegen die Elementarzellvolumina der Nickelverbindungen kleiner sind im Vergleich zu jenen der Co-Verbindungen. Dies liegt an den in den Nickelverbindungen stets kleineren Abständen zwischen den Clustermetallatomen und den Halogeniden. So sind die Abstände Sc-Cl1 bzw. Sc-Br1 in beiden Homologen nahezu gleich, die Abstände Sc-Cl2 bzw. Sc-Br2 divergieren deutlich. Sie belaufen sich in $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$ ($\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Co}$) auf rund 266 und 271 pm (280 und 283 pm), in $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Ni}$ ($\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Ni}$) hingegen auf nur 260 und 270 pm (275 und 277 pm). Die kürzeren Sc-X2-Abstände führen zu längeren Abständen zwischen Sc^{3+} und X2 und somit zu größeren Chlorid- bzw. Bromidoktaedern für das Sc^{3+} -Kation in den Nickelverbindungen (Sc^{3+} soll hier die Sc-Lage bezeichnen). Die Abstände Sc^{3+} -Cl2 in

$\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$ betragen 250,3(2) pm, in $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Ni}$ auf 258,5(1) pm. Die Gegebenheit der weiträumigeren Halogenidoktaeder um die Scandiumkationen in den Nickelverbindungen spiegelt sich ebenso in dem Verhältnis der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{33}/U_{11} der Position Sc^{3+} wider (s. Kap. 5.5- 5.8). In $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$ ist das Verhältnis mit $U_{11}= 0,015(1) 10^4 \cdot \text{pm}^2$ und $U_{33}= 0,017(2) 10^4 \cdot \text{pm}^2$ 1,13, in $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Ni}$ hingegen mit $U_{11}= 0,0148(9) 10^4 \cdot \text{pm}^2$ und $U_{33}= 0,024(1) 10^4 \cdot \text{pm}^2$ 1,62, so dass entlang der c -Achse eine größere Auslenkung zu beobachten ist. Bei den Bromid-Homologen beträgt dieses Verhältnis analog 1,05 für die Co- und 1,72 für die Ni-Verbindung.

Die ScX_6 -Oktaeder senkrecht zu der dreizähligen Drehachse sind etwas breiter als die ZSc_6 -Oktaeder. Während sich eine basale Antiprismakante bei beiden Chlorverbindungen auf rund 341 pm beläuft, beträgt die Kantenlänge der Chloroktaeder in der Co-Verbindung 351 und in der Ni-Verbindung 362 pm. Betrachtet man die Struktur als eine Abfolge von abwechselnd ZSc_6 -Antiprismen und ScX_6 -Oktaedern, so lässt sich feststellen, dass die in den Kobaltverbindungen gebildeten Polyeder einen geringeren Raumannspruch aufweisen als jene in den Nickelverbindungen. Dies wird in den Co-Verbindungen durch ein Auseinanderrücken der (verzerrten) Oktaeder entlang \bar{c} kompensiert. Der Abstand zwischen den ScCl_6 -Oktaedern und den NiSc_6 -Antiprismen beträgt rund 165 pm, der Abstand zwischen den ScCl_6 -Oktaedern und den CoSc_6 -Antiprismen rund 178 pm. In den Bromiden verhält es sich relativ zu den längeren Halogenid-Metallabständen analog (Abb. 3.2.5). Die Verknüpfungen und somit Bindungslängen zwischen Sc-X1 und zwischen Sc-Sc entlang \bar{a} und \bar{b} verhalten sich in den isotypen Chloriden bzw. Bromiden nahezu gleich, so dass sich die strukturellen Unterschiede der Verbindungen fast ausschließlich in Bezug auf die dreizählige Drehachse manifestieren.

Die Scandium-Kobaltabstände belaufen sich im Chlorid auf 238,1(2) pm, im Bromid auf 241,5(1) pm und im Iodid auf 243,1(6) pm und wachsen geringfügig mit der Größe des Halogenids. Sie liegen in allen drei Fällen unterhalb der Scandium-Kobaltabstände in verschiedenen Legierungen. Der kürzeste Sc-Co-Abstand findet sich dort in der Verbindung Sc_3Co ^[76] mit 251 pm. Das Co-Atom ist hier sechsfach von Sc in Form eines trigonalen Prismas umgeben. Die Scandium-Nickelabstände betragen im Chloridcluster 240,4(1) pm und im Bromidcluster 242,0(1) pm. Auch hier liegen sie unterhalb jener in Scandium-Nickellegierungen. Nickel weist mit einem Wert von -1,15 eV im Vergleich zu Kobalt mit -0,73 eV eine höhere Elektronenaffinität^[77] auf und der Metallatomradius ist mit 124,6 pm marginal kleiner als der von Kobalt mit 125,3 pm^[52]. Dennoch wird das endohedrale Nickelatom von einem größeren Scandiumpolyeder umgeben. Verfolgt man die Argumentation des vollbesetzten HOMO in der Verbindung $\text{Sc}_7\text{X}_{12}\text{Co}$, so werden in $\text{Sc}_7\text{X}_{12}\text{Ni}$ antibindende oder nichtbindende Zustände durch

das zusätzliche Elektron des Nickels besetzt. Diese antibindenden bzw. nichtbindenden Wechselwirkungen könnten die Aufweitung des Antiprismas bewirken.

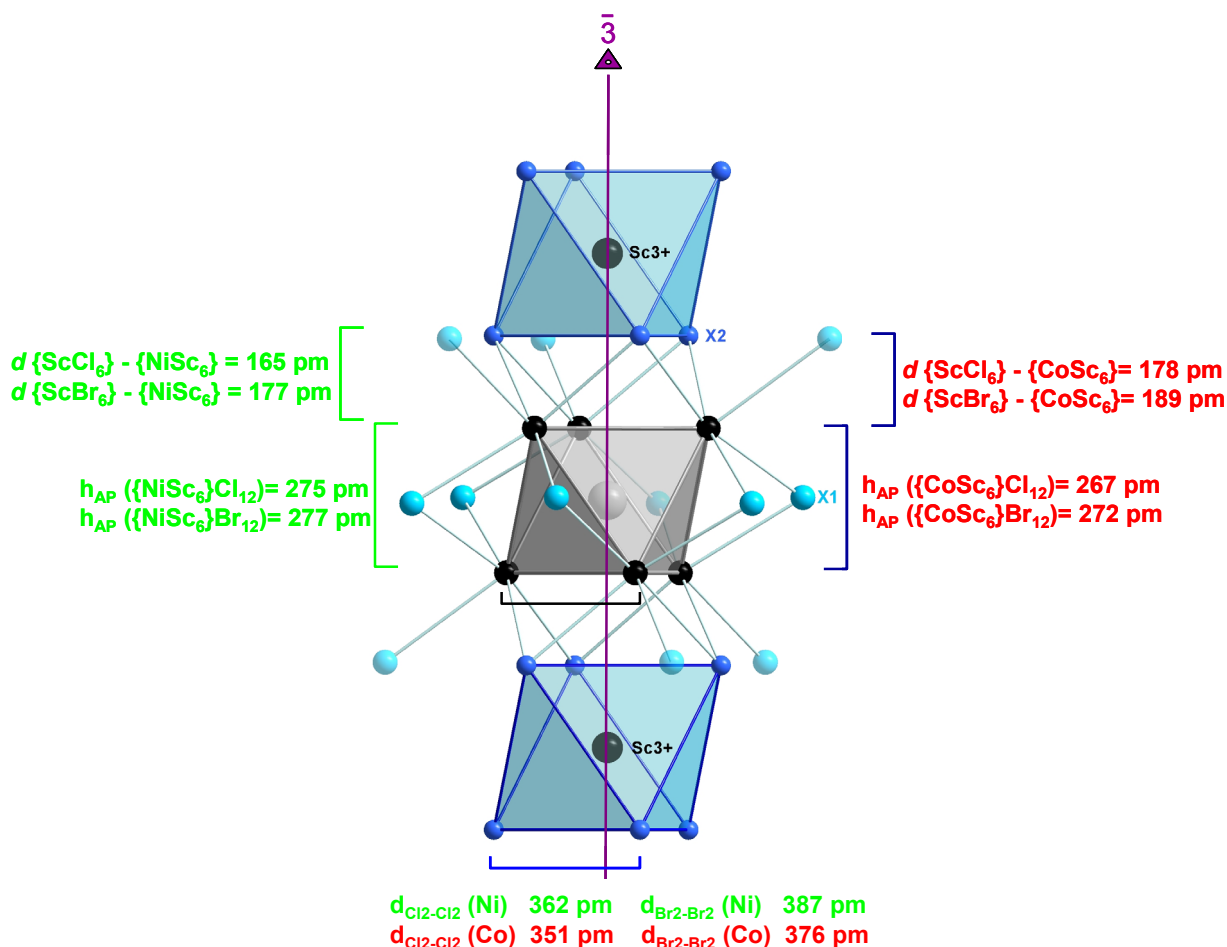


Abb. 3.2.5: Übersicht über verschiedene Abstände in pm innerhalb der Verbindungen $\text{Sc}_7\text{X}_{12}\text{Z}$. Grün: Abstände innerhalb der Ni-Verbindungen, rot: Abstände innerhalb der Co-Verbindungen.

Bei einem Vergleich der homologen Halogenide untereinander ist zunächst auffallend, dass sich die Größe des Scandiumoktaeders nicht stark verändert und diese Veränderung lediglich von den Sc-Sc-Abständen innerhalb der *ab*-Ebene bestimmt wird (Tab. 3.2.3). Die Sc-Sc-Abstände entlang \bar{c} verändern sich (mit Ausnahme in der Verbindung $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$) in einem Rahmen von 337-340 pm kaum, die Sc-Sc-Abstände senkrecht dazu wachsen um rund 4 pm je größeres Halogenid. Die Scandium-Halogenidabstände liegen alle im Bereich jener in anderen Scandiumclusterverbindungen.

Tab. 3.2.2: Übersicht einiger kristallographischer Parameter von $\text{Sc}_7\text{X}_{12}\text{Z}$ (X = Cl, Br, I; Z = Co, Ni). Daten zu $\text{Sc}_7\text{I}_{12}\text{Z}$ (Z = Co, Ni) stammen aus^[70].

| | Sc₇Cl₁₂Co | Sc₇Cl₁₂Ni | Sc₇Br₁₂Co | Sc₇Br₁₂Ni | Sc₇I₁₂Co | Sc₇I₁₂Ni |
|---|--|--|--|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Molmasse [g/mol] | 799,05 | 798,83 | 1332,47 | 1332,23 | 1896,426 | 1896,18 |
| a [pm] | 1317,5(3) | 1317,2(2) | 1380,7(2) | 1380,9(3) | 1480,0(1) | 1481,4(1) |
| c [pm] | 916,4(1) | 909,0(2) | 958,1(2) | 946,1(2) | 1020,2(1) | 1011,5(1) |
| V [10 ⁶ pm ³] | 1377,4(4) | 1365,9(4) | 1581,6(4) | 1562,4(6) | 1935,26 | 1922,39 |
| ρ [g/cm ³] | 2,890 | 2,913 | 4,197 | 4,248 | - | - |
| μ [Mo K _α , mm ⁻¹] | 5,024 | 5,189 | 25,594 | 26,016 | 16,5 | - |
| R _{int} | 0,0663 | 0,1294 | 0,0787 | 0,0449 | 0,039 | - |
| R ₁ (alle Daten) | 0,0888 | 0,0802 | 0,0608 | 0,0638 | 0,033 | - |
| wR ₂ (alle Daten) | 0,1572 | 0,1320 | 0,1066 | 0,0909 | 0,063 | - |

Tab. 3.2.3: Vergleich ausgewählter Atomabstände in $\text{Sc}_7\text{X}_{12}\text{Z}$ (X = Cl, Br, I; Z = Co, Ni).

| | Sc₇Cl₁₂Co | Sc₇Cl₁₂Ni | Sc₇Br₁₂Co | Sc₇Br₁₂Ni | Sc₇I₁₂Co |
|---------------------------|--|--|--|--|---------------------------------------|
| Sc-Z | 238,1(2) 6x | 240,43(9) 6x | 241,5(1) 6x | 242,0(1) 6x | 243,1(5) 6x |
| Sc-Sc $\parallel \bar{c}$ | 332,0(2) 2x | 338,4(1) 2x | 337,3(5) 2x | 340,6(2) 2x | 338,6(5) 2x |
| $\perp \bar{c}$ | 341,4(2) 2x | 341,7(2) 2x | 345,7(2) 2x | 343,9(2) 2x | 348,9(5) 2x |
| Sc-Sc3+ | 379,8(1) | 373,4(2) | 396,9(1) | 389,1(1) | 424,8(4) |
| Sc-X1 ^{i-a} | 257,9(2) | 257,4(2) | 271,8(1) | 271,4(1) | 292,6(3) |
| | 262,8(3) | 263,1(2) | 278,5(1) | 277,7(1) | 299,0(5) |
| Sc-X1 ^a | 272,1(2) | 269,9(2) | 293,2(2) | 293,2(2) | 331,0(4) |
| Sc-X2 | 265,9(2) | 260,0(2) | 280,1(1) | 275,0(1) | 301,9(4) |
| | 270,5(2) | 269,9(2) | 283,3(1) | 277,7(1) | 304,2(5) |
| Sc3+-X2 | 250,3(2) 6x | 258,5(1) 6x | 266,50(8) 6x | 273,11(8) 6x | 287,4(1) 6x |

3.2.1 Darstellung von $\{CoSc_6\}Cl_{12}Sc$

Bei einem Ansatz zu einer Verbindung $Sc_{16}Cl_{20}Co_4$ wurde neben violetter $ScOCl$ eine Vielzahl schön ausgeprägter, schwarzer Kristalle von $Sc_7Cl_{12}Co$ erhalten. Die Einwaagen in eine Tantalampulle betragen 100 mg $ScCl_3$ (0,66 mmol), 60 mg Sc-Späne (1,33 mmol) und 29 mg Co-Pulver (0,49 mmol) und wurden folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

| | | |
|-------------|------------|-------|
| 1000 °C | (50 °C/h) | 120 h |
| 900 °C | (2 °C/h) | |
| 800 °C | (10 °C/h) | |
| 500 °C | (300 °C/h) | |
| abschrecken | | |

Das Pulverdiffraktogramm (Abb. 3.2.1.1) zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und aus Einkristalldaten simulierten Reflexen. Die Untergrundreflexe stammen von $ScOCl$.

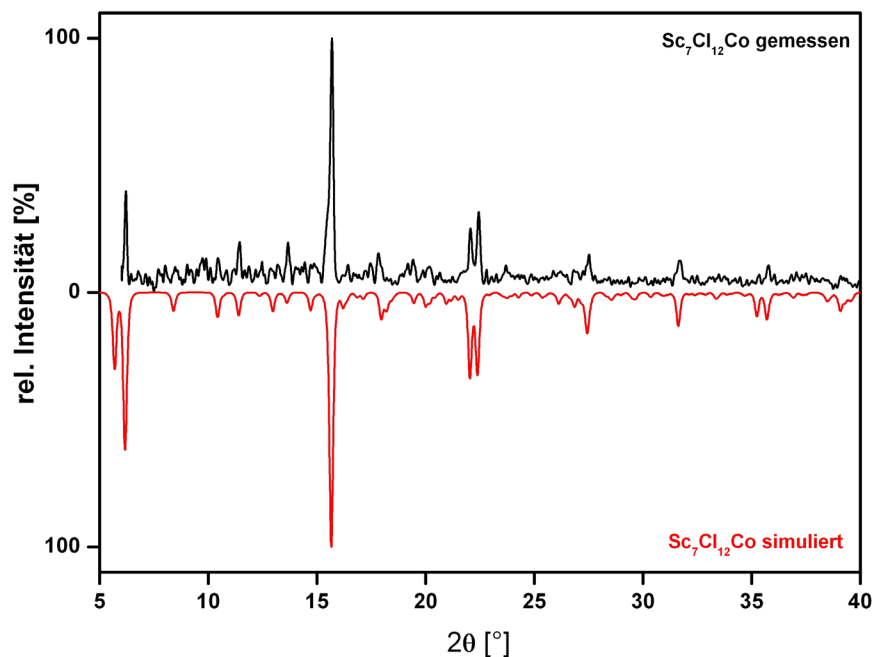


Abb. 3.2.1.1: Pulverdiffraktogramm von $Sc_7Cl_{12}Co$ (Mo- K_α).

3.2.2 Darstellung von $\{NiSc_6\}Cl_{12}Sc$

Durch einen ebenfalls explorativen Ansatz der Stöchiometrie $Sc_{16}Cl_{20}Ni_4$ konnten schwarze Einkristalle der Verbindung $Sc_7Cl_{12}Ni$ in guter Ausbeute erhalten werden. Die Einwaagen in eine Tantalampulle betragen 150 mg $ScCl_3$ (0,99 mmol), 69 mg Scandiumspäne (1,53 mmol) und 35 mg Nickelpulver (0,60 mmol). Als Nebenprodukte entstanden in geringem Maße das

„unvermeidliche“ ScOCl und vereinzelt lange, schwarze Nadeln von Sc₇Cl₁₀. Folgendes Temperaturprogramm wurde durchlaufen:

| | | |
|---------|------------|-------|
| 800 °C | (100 °C/h) | |
| 1000 °C | (15 °C/h) | 24 h |
| 850 °C | (2 °C/h) | 336 h |
| 700 °C | (5 °C/h) | |
| RT | (75 °C) | |

Das Pulverdiffraktogramm zeigt bis auf wenige Fremdreﬂexe eine nahezu vollständige Übereinstimmung zwischen gemessenen und aus Einkristalldaten simulierten Reflexen (Abb. 3.2.2.1).

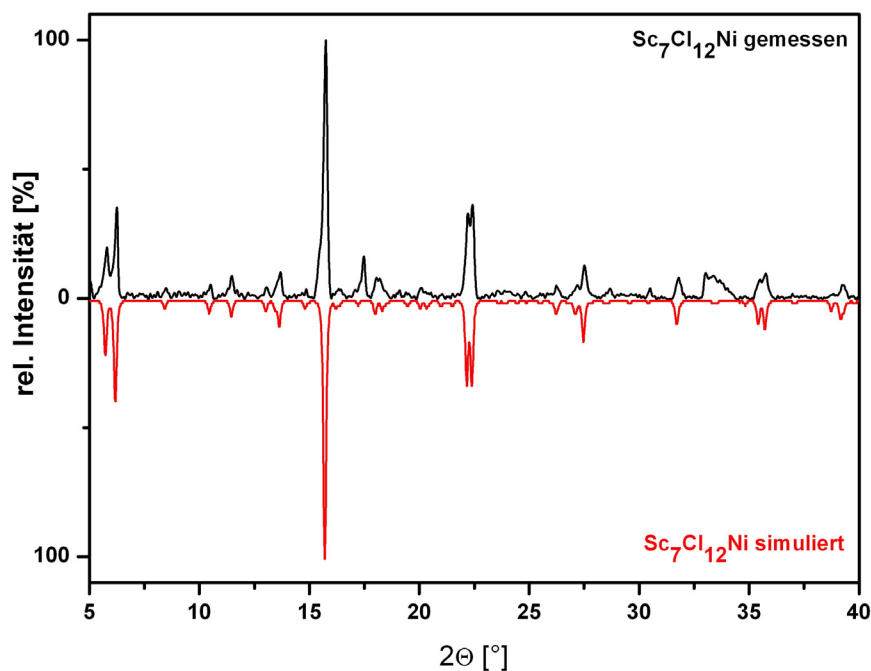


Abb. 3.2.2.1: Pulverdiffraktogramm von Sc₇Cl₁₂Ni (Mo-K_α).

3.2.3 Darstellung von {CoSc₆}Br₁₂Sc

Als Produkt eines Ansatzes der Stöchiometrie Sc₁₂Br₁₆Co₃ konnten schöne, große schwarze Kristalle erhalten werden, die neben violetterm ScOBr vorlagen (Abb. 3.2.3.1). Die Einwaagen in eine Tantalampulle betragen 100 mg ScBr₃ (0,35 mmol), 22 mg Scandiumspäne (0,49 mmol) und 12 mg Kobaltpulver (0,20 mmol).

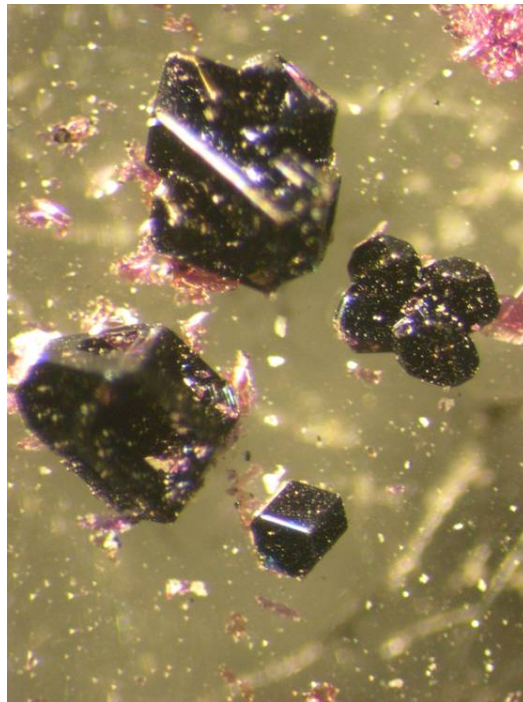


Abb.3.2.3.1: Sc₇Br₁₂Co-Kristalle. Photographie: Oliver Fastje.

Folgendes Temperaturprogramm wurde angewendet:

| | | |
|---------|------------|------|
| 1050 °C | (100 °C/h) | 72 h |
| 800 °C | (1 °C/h) | 72 h |
| 700 °C | (1 °C/h) | 72 h |
| RT | (25 °C/h) | |

Das Pulverdiffraktogramm der gemessenen Substanz stimmt bis auf einige, nicht identifizierte Fremdreflexe mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm überein (Abb. 3.2.3.2).

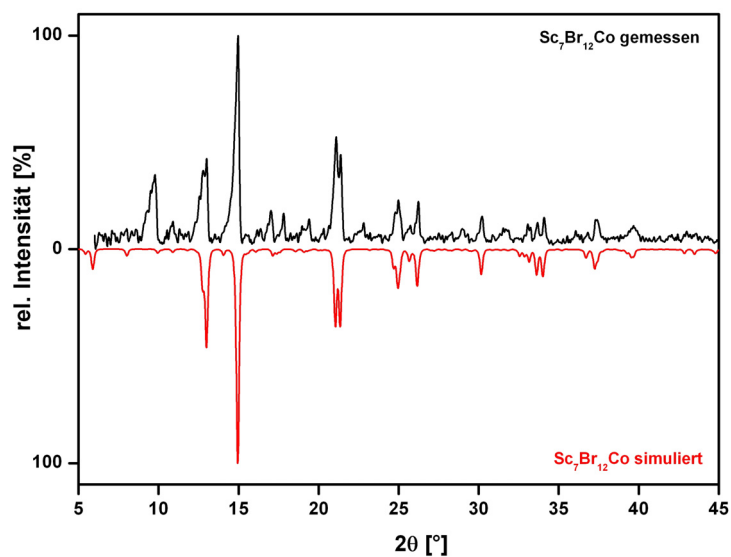


Abb. 3.2.3.2: Pulverdiffraktogramm von Sc₇Br₁₂Co (Mo-K_α).

3.2.4 Darstellung von $\{NiSc_6\}Br_{12}Sc$

Viele kleine, schwarze Einkristalle von $Sc_7Br_{12}Ni$ resultierten aus einem Ansatz zu einer Verbindung $Sc_{16}Br_{20}Ni_4$. Als Nebenprodukt lag $ScOBr$ vor. Das Temperaturprogramm des Ansatzes mit der Einwaage von 100 mg $ScBr_3$ (0,35 mmol), 25 mg Scandiumspäne (0,55 mmol) und 12,3 mg Nickelpulver (0,21 mmol) nahm folgenden Verlauf:

| | | |
|--------|------------|-------|
| 800 °C | (100 °C/h) | |
| 920 °C | (25 °C/h) | 336 h |
| 700 °C | (2 °C/h) | 72 h |
| RT | (75 °C) | |

Das Pulverdiagramm zeigt eine nahezu vollständige Übereinstimmung zwischen gemessenen und aus Einkristalldaten simulierten Reflexen (Abb. 3.2.4.1).

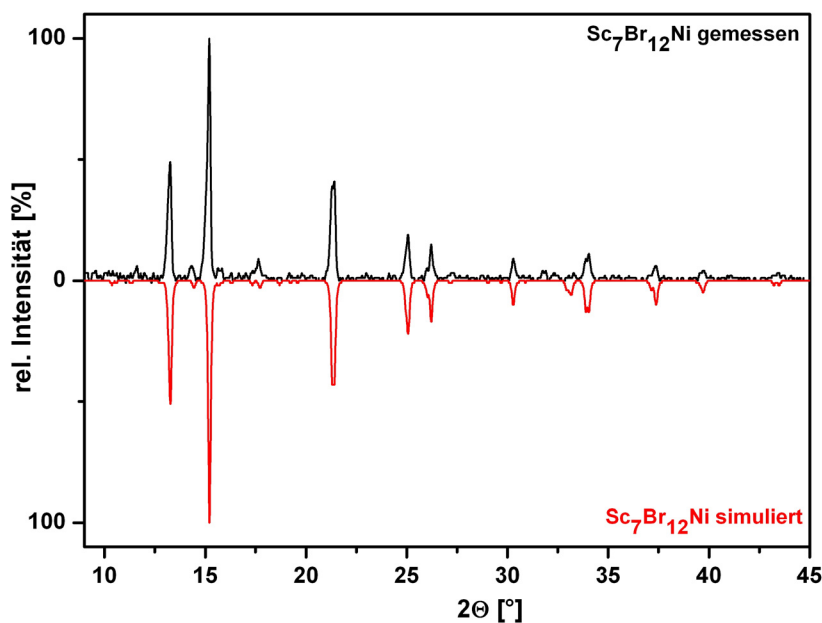


Abb. 3.2.4.1: Pulverdiffraktogramm von $Sc_7Br_{12}Ni$ (Mo- K_α).

3.3 Oligomere Cluster des Typs $\{Z_4M_{16}\}X_{36}$ ($X = Cl, Br; Z = Fe, Ru, Os, Ir$)

Die strukturelle Vielfalt der intercalierten Seltenerdmetallclusterverbindungen ist überwältigend. Widergespiegelt durch das Verhältnis Halogenid zu Metall X/M zeigt sich neben den Verbindungen mit isolierten M_6X_{12} -Oktaedern mit einem X/M -Verhältnis von 2,17 bis 1,71 eine Vielzahl von Verbindungen von zu Ketten und Schichten kondensierten Clustern mit einem X/M -Verhältnis von 1,6 bis 1,0^[78]. Der strukturelle Übergang von isolierten Oktaedereinheiten zu kondensierten Ketten, Schichten oder gar Netzen erfolgt somit über eine Verringerung des Verhältnisses von Halogenid zu Metall, einhergehend mit einer zunehmenden Reduktion des Seltenerdmetalls. Dieser Übergang lässt sich anhand einiger Strukturen nachvollziehen, welche eine schrittweise Kondensation einzelner Oktaeder zu Dimeren wie in $Gd_{10}Cl_{18}(C_2)_2$ ^[79], Trimeren wie in $La_{14}I_{20}(C_2)_3$ ^[80], und Tetrameren wie in $Tb_{16}Br_{23}B_4$ ^[81] beinhaltet. Die einzige weitere Verbindungsklasse neben der dimeren Verbindung $La_{10}I_{15}Os_2$ ^[82], die diesen Übergang darstellt und nicht von Nichtmetallatomen, sondern von Übergangsmetallatomen intercaliert ist, besteht in jener des Typs $\{Z_4M_{16}\}X_{36}$ ($Z = Mn, Fe-Os, Ir; M = Sc, Y, Ho; X = Cl-I$). Dieser basiert auf oligomeren Metallclustereinheiten von vier kondensierten Oktaedern, bei denen die endohedralen Übergangsmetallatome in Form eines Tetraeders angeordnet sind (Abb. 3.3.1).

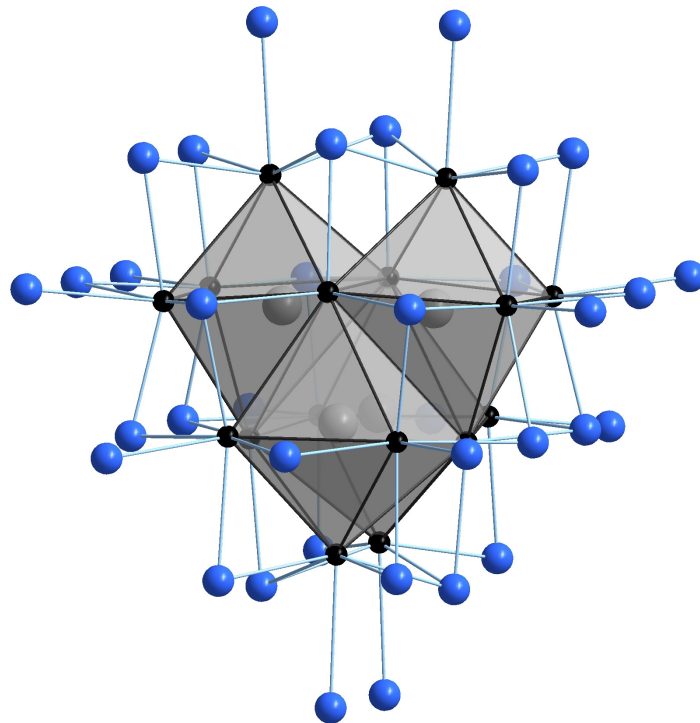


Abb. 3.3.1: $\{Z_4M_{16}\}X_{36}$ -Einheit, $X = Cl-I$ (blau), $M = Sc, Y, Ho, Gd$ (schwarz), $Z = Mn, Fe-Os, Ir$.

In Tabelle 3.3.1 ist eine Übersicht über die vier, auf den oligomeren Baueinheiten basierenden Verbindungstypen gegeben:

Tab. 3.3.1: Familie der $\{Z_4M_{16}\}$ -Clusterverbindungen.

| Typ | Verbindung | RG | Symmetrie des Oligomers | Elektronenzahl (bezogen auf ein Z) |
|-----|---|--------------|-------------------------|------------------------------------|
| 1 | $\{Fe_4Sc_{16}\}Cl_{20}$ ^[15] | $P4_2/nmm$ | $\bar{4} 2m (D_{2d})$ | 15 |
| | $\{(Fe, Os)_4Sc_{16}\}Br_{20}$ ^[15, 83] | | | 15 |
| | $\{Ru_4Y_{16}\}(Br, I)_{20}$ ^[83, 84] | | | 15 |
| 2 | $\{Ir_4Y_{16}\}Br_{24}$ ^[83] | $Fddd$ | $222 (D_2)$ | 15 |
| 3 | $\{(Ru, Os, Ir)_4Sc_{16}\}Cl_{24} \cdot 4 ScCl_3$ | $I4_1/a$ | $\bar{4} (S_4)$ | 14 / 15 |
| | $\{(Ru, Ir)_4Y_{16}\}Br_{24} \cdot 4 YBr_3$ ^[83] | | | 14 / 15 |
| 4 | $Sc_4Br_8\{(Fe-Os, Mn)_4Sc_{16}\}Br_{20}$ ^[75] | $P\bar{4}3m$ | $\bar{4} 3m (T_d)$ | 15+1/ 14+1 |
| | $Gd_4I_8\{Mn_4Gd_{16}\}I_{20}$ ^[85] | | | 15 |
| | $Ho_4I_8\{Ru_4Ho_{16}\}I_{20}$ ^[67] | | | 15+1 |

Zur Beschreibung der oligomeren Clustereinheit $\{Z_4M_{16}\}$ können zwei mögliche Konzepte herangezogen werden. Zum einen eignet sich das Konzept eines Kondensationsproduktes über je drei gemeinsame Kanten von 2+2 konventionellen $\{ZM_6\}$ -Metalloktaedern (Abb. 3.3.2, links). Die einzelnen Oktaeder werden stark verzerrt und die endohedralen Atome rücken aus der Mitte der Oktaeder auf das Zentrum des Oligomers zu, wo sie ein (nahezu) ideales Tetraeder ausbilden. Die Z-Z-Abstände liegen bei den Vertretern der entsprechenden Scandiumchloride bei 295 bis 297 pm und bei Scandiumbromide bei 301 bis 308 pm. Das zweite Konzept zur Beschreibung der Clustereinheiten $\{Z_4M_{16}\}$ geht von einem durch 12 Metallatome aufgespannten Friauf-Polyeder aus, dessen vier hexagonale Flächen durch je ein weiteres Scandiumatom überkappt sind. Ein Friauf-Polyeder ist ein Tetraeder, dessen vier Spitzen fehlen. Der Z_4 -Tetraeder im Inneren des Friauf-Polyeders stellt eine verkleinerte Abbildung des gekappten Seltenerdmetalltetraeders dar. Die die hexagonalen Flächen überkappenden Seltenerdmetallatome spannen wiederum ein Tetraeder auf, dessen Kantenlängen um rund 20% länger sind als die übrigen M-M-Abstände (Abb. 3.3.2, rechts).

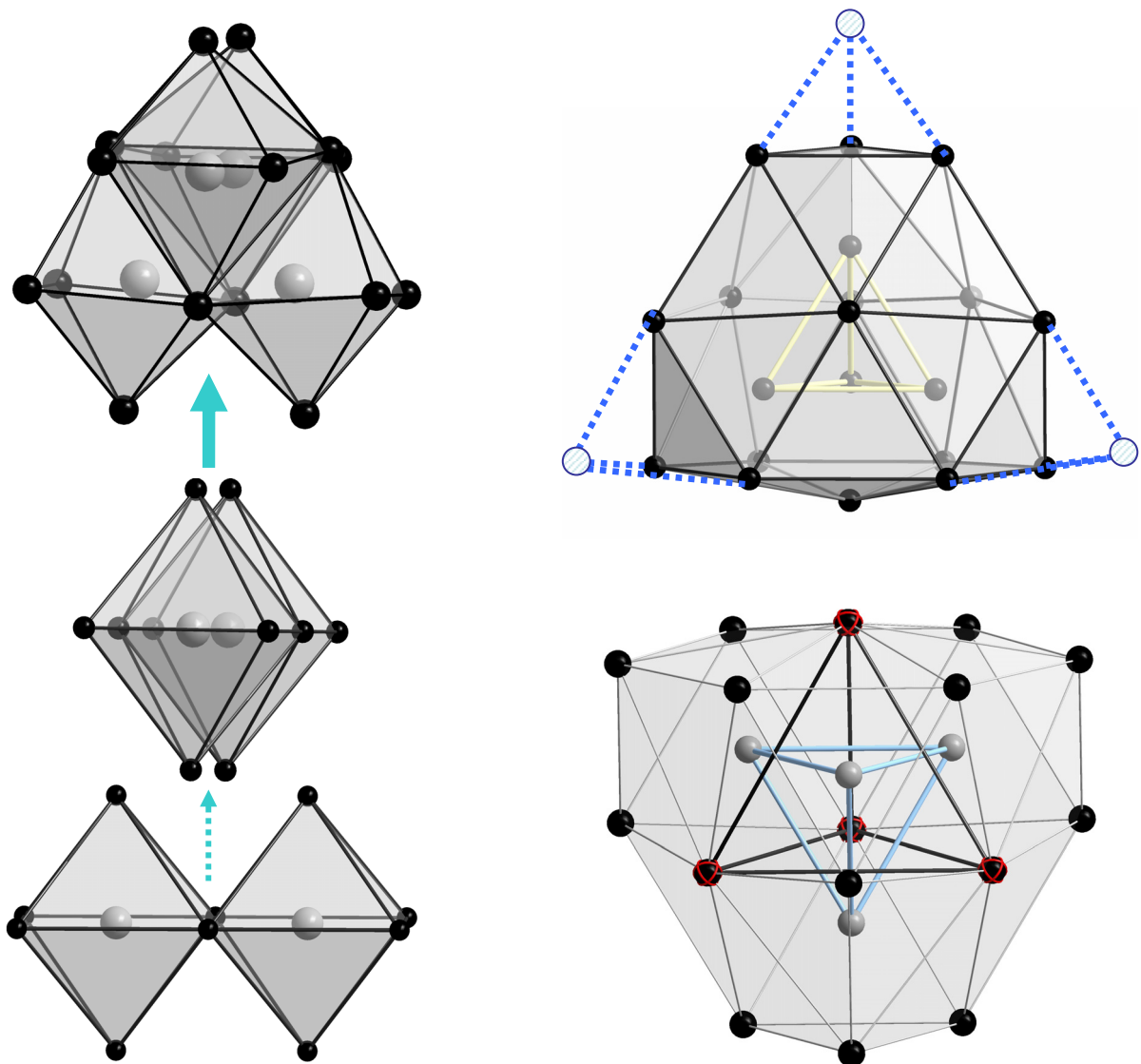


Abb. 3.3.2: Konstruktion einer $\{Z_4M_{16}\}$ -Einheit aus einem vierfach gestutzten Tetraeder (leere Kreise) (rechts oben), dessen hexagonale Flächen einfach überkappert sind, bzw. aus einer 2+2-Kondensation von ZM_6 -Oktaedern (links). Die überkappenden Sc-Atome (rot gebändert) bilden ihrerseits ein Tetraeder (rechts unten).

Die oligomeren Einheiten sind in der Struktur des Typs **1** von 36 Halogenidatomen umgeben, wovon 32 Atome eine Verknüpfung mit insgesamt acht benachbarten Clustereinheiten eingehen. Durch Hinzufügen von vier weiteren Halogenidatomen und der damit einhergehenden Änderung in deren verknüpfenden Funktion erhält man die Struktur des Typs **2**, welche jedoch bislang nur am Beispiel der Verbindung $Y_{16}Br_{24}Ir_4$ ^[83] gefunden wurde. Der Syntheseweg zu dieser Verbindung scheint entscheidend zu sein, da sie nur in Reaktionen mit eingesetzten Alkalimetallsalzen und einem damit einhergehenden $A_3Y_2Br_9$ - bzw. A_3YBr_6 -Flussmittel erhalten werden konnte. Die Strukturen des Typs **3** sind um zusätzliche MX_3 -Einheiten bereichert, welche kettenförmig angeordnet die oligomeren Clustereinheiten miteinander verknüpfen.

Verbindungen des Typs **4** verfügen neben der Grundeinheit $\{Z_4M_{16}\}$ über eine weitere kleine Clustereinheit. Es handelt sich hierbei um einen M_4X_8 -Tetraeder, welcher über die Halogenidionen mit vier Oligomeren verknüpft ist. Eine Elektronenzahl von 60 (bzw. 15, bezogen auf eine Formeleinheit mit einem Z) scheint die vielfältigen, auf den Oligomeren basierenden Verbindungen zu dominieren. Sie errechnet sich beispielsweise für die Verbindung $Sc_{16}Cl_{20}Fe_4$ wie folgt: $(16 \times 3)_{Sc^-} - (20 \times -1)_{Cl^+} + (4 \times 8)_{Fe} = 60$. Diese Berechnung erfordert keine ionischen Bindungsverhältnisse, es ist ausreichend, dass die Halogenvalenzzustände als energetisch tief liegend und gefüllt erachtet werden. Es wird angenommen, dass die bei einem Einbau von Iridium in eine mögliche Phase $Y_{16}Br_{20}Ir_4$ (Typ **1**) zusätzlich eingebrachten vier Elektronen tatsächlich durch vier weitere Bromatome in $Y_{16}Br_{24}Ir_4$ (Typ **2**) kompensiert werden. Um die scheinbar präferierte Elektronenzahl von 15 nicht zu überschreiten, wird in den entsprechenden Scandiumverbindungen eine Unterbesetzung der Sc-Lagen innerhalb dieser tetraedrischen Clustereinheiten diskutiert. Aufgrund dieser Restriktion der Elektronenzahl ist die Wahrscheinlichkeit für eine Intercalation weiterer Übergangsmetalle außer jenen der Gruppen 7-9 gering.

Allen Strukturen der Familie der oligomeren Clustereinheiten ist eine ungewöhnliche μ_3 -Überkappung trigonaler Seltenerdmetallflächen durch die Halogenide gemein (Abb. 3.3.1). Eine derartige μ_3 -Überkappung wird nicht in vielen (intercalierten) Clustern der Seltenerdmetalle realisiert. Dazu zählen hauptsächlich die binären Halogenide wie Gd_2Cl_3 ^[57] oder Sc_7Cl_{10} ^[8] als auch die Ketten ausbildenden Verbindungen Y_4Br_4Os ^[86] oder $Sc_{12}Br_{16}Ir_3$ ^[15]. Die μ_3 -überkappenden Halogenatome erfüllen ebenso die Funktion der Verknüpfung der oligomeren Einheiten mit benachbarten Clustern. Die überraschende Vielfalt der auf den oligomeren Einheiten basierenden Strukturen spiegelt die verschiedenen Möglichkeiten wider, mit denen die elektronischen Anforderungen erfüllt werden können. Zum einen geschieht dies durch Variation der Interstitiellen, zum anderen durch die unterschiedliche Kombinationen von sowohl kanten- als auch flächenüberkappenden und *exo*-bindenden Halogenatomen. Die Änderung des Verhältnisses Metall: Halogenid von 4:5 in Typ **1** über 4:6 (Typ **2**) zu 4:7 und 5:9 in Typ **4** und **3** ist schrittweise mit einer Verringerung der Mehrfachverknüpfungen der Halogenatome verbunden. Somit sind von 36 ein Oligomer umgebenden Halogenatomen in Verbindungen des Typs **1** 32 mit einem weiteren Oligomer verknüpft, in Typ **2** und Typ **4** 24 und lediglich 16 in Typ **3**.

Die auf $\{Z_4M_{16}\}$ -Einheiten basierenden Strukturen sind bislang nur für die kleineren Seltenerdmetalle Sc, Y, Ho und Gd beobachtet worden, wohingegen die größeren Metalle wie Pr oder La bei gleichem stöchiometrischen Verhältnis wie in Verbindungen des Typs **1** völlig

andere Strukturen ausbilden. So werden z. B. in $\text{Pr}_4\text{I}_5\text{Ru}$ zu Ketten kondensierte Cluster ausgebildet^[87]. Die Oligomere aller vier Strukturtypen zeigen eine Reihe von räumlichen Charakteristika. Die grundlegende Größe der Cluster folgt den der metallischen Radien entsprechenden Erwartungen und nimmt von Gd über Y zu Sc ab. In Abhängigkeit von dem Halogenid ist eine zusätzliche Expansion einer Clustereinheit bei dem Übergang von Cl und Br zu I auf Grund von Matrixeffekten zu beobachten. Die Variationen in der Geometrie der Oligomere wurden von *Corbett* als „Atmen“ des Clusterkäfigs bezeichnet, in der Art, als dass die durch M1 (z. B. Sc1)-Atome aufgespannten Dreiecksflächen bei einem kleineren Z_4 -Tetraeder kontrahiert werden, wohingegen die Abstände zwischen den die pseudo-hexagonalen Flächen überkappenden Atome M2 zunehmen (Abb. 3.3.3).

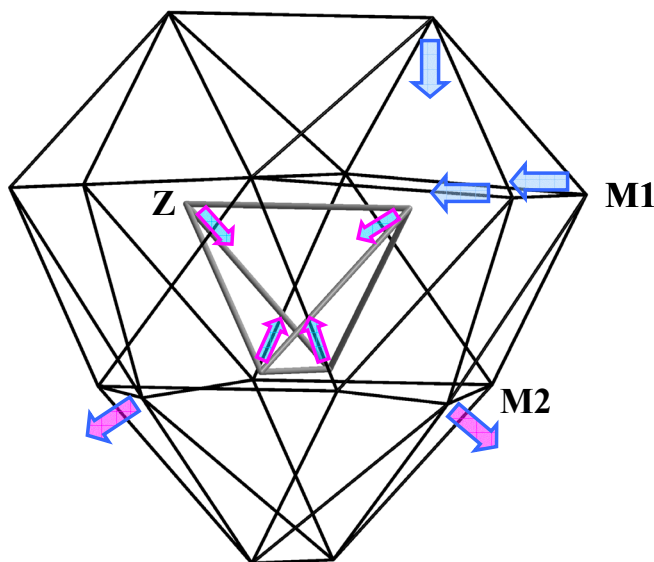


Abb. 3.3.3: Konzertierte Veränderung der oligomeren Einheit beim Einbau von einem kleineren endohedralen Atom Z.

3.3.1 Untersuchungen an den Verbindungen $\{\text{Fe}_4\text{Sc}_{16}\}\text{X}_{20}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)

Eine ausführliche Beschreibung der Struktur des Typs **1** findet sich in ^[83] und ^[84]. Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der Phasen $\text{Sc}_{16}\text{Cl}_{20}\text{Fe}_4$ und $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$ ^[15, 83] konnten physikalische Untersuchungen durchgeführt werden, ebenso wurde die Bandstruktur berechnet. Ein besonderes Interesse besteht bei allen Seltenerdmetallclusterverbindungen mit endohedralen Nichtmetall- oder Übergangsmetallatomen darin, Hinweise auf die möglichen Oxidationsstufen der Interstitiellen zu erhalten. Eine in dem System $\text{Sc}_{16}\text{X}_{20}\text{Fe}_4$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) viel versprechende

Methode hierzu stellt die ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie dar, da sie lokal Auskunft über die magnetischen und chemischen Eigenschaften des endohedralen Eisentetraeders (Abb. 3.3.1.1) geben kann.

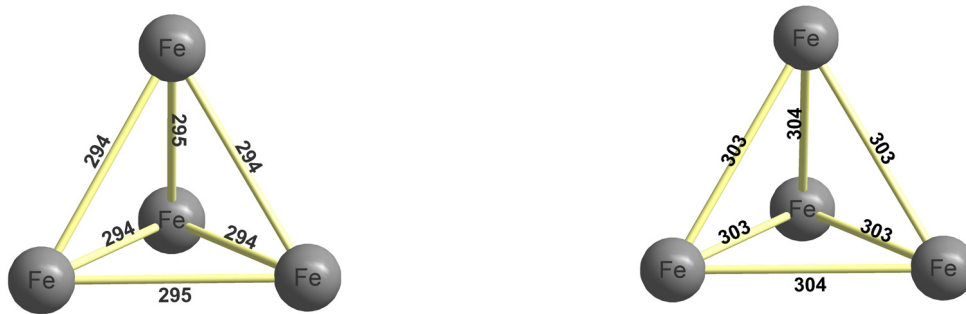


Abb. 3.3.1.1: Eisentetraeder in $\text{Sc}_{16}\text{Cl}_{20}\text{Fe}_4$ (links) und $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$ (rechts). Atomabstände in pm.

In Abb. 3.3.1.2 sind die Mößbauerspektren der Verbindungen $\text{Sc}_{16}\text{Cl}_{20}\text{Fe}_4$ und $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$ bei 100 bzw. 80 K dargestellt.

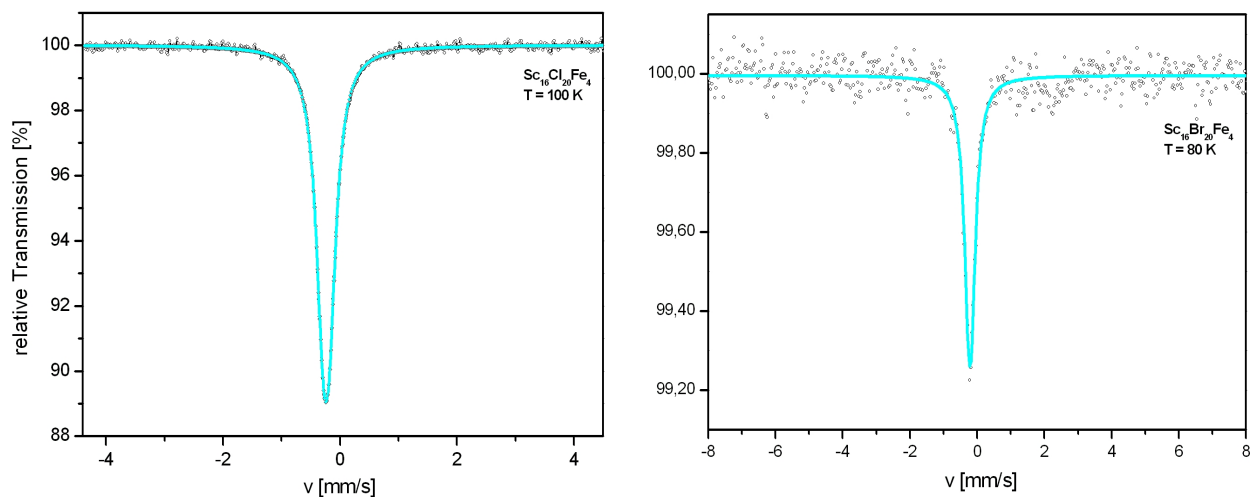


Abb. 3.3.1.2: ^{57}Fe -Mößbauerspektren von $\text{Sc}_{16}\text{Cl}_{20}\text{Fe}_4$ (links) und $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$ (rechts).

Die Eisenlagen innerhalb des Scandumpolyeders sind identisch und haben eine von der kubischen Symmetrie abweichende $\bar{4}2m$ (D_{2d})-Symmetrie. Dadurch können die sehr eng beieinander liegenden Signale der Quadrupolaufspaltung Δ nicht aufgelöst werden, so dass der Eindruck eines Singulettsignals entsteht (Tab. 3.3.1.1). Eine magnetische Multiplettaufspaltung ist nicht zu beobachten.

Tab. 3.3.1.1: Vergleich der Messdaten der Mößbauer-Spektroskopie von $\text{Sc}_{16}\text{Cl}_{20}\text{Fe}_4$ und $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$.

| | T (K) | δ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) | Δ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) | Besetzung |
|---|--------------|--|--|------------------|
| $\text{Sc}_{16}\text{Cl}_{20}\text{Fe}_4$ | 100 | -0,240(1) | 0,107(8) | 100 % |
| $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$ | 80 | -0,21(1) | 0,1(2) | 100 % |

Die Isomerieverschiebungen δ der Signale liegen in $\text{Sc}_{16}\text{Cl}_{20}\text{Fe}_4$ bei $-0,240(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und in $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$ bei $-0,21(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, sie sind somit nahezu gleich. Ein Vergleich mit empirischen Messdaten (Abb. 3.3.1.3) von Eisenverbindungen zeigt für die gemessenen Isomerieverschiebungen unter Berücksichtigung der fehlenden magnetischen Signale folgende Möglichkeiten: Zum einen Fe(II) mit einem Gesamtspin $S=0$ und zum anderen diamagnetisches, kovalent gebundenes Eisen der Oxidationsstufe 0. Da die Oxidationsstufe +II mit einem Spin $S=0$ nur in Fe(II)-*low spin*-Verbindungen zu finden ist, wird diese Möglichkeit ausgeschlossen. Der das Eisentetraeder umgebende Scandiumpolyeder sowie die Halogenidhülle um das Oligomer stellen kein derartiges Ligandenfeld dar, so dass es zu einer solchen Konfiguration kommen könnte. Da der Eisentetraeder innerhalb der Scandiumumgebung ebenfalls als eine kleine Clustereinheit aufgefasst werden kann, ist die Annahme, dass es sich um eine kovalent gebundene Einheit metallischen Eisens handelt, nicht abwegig. Des Weiteren scheint die Halogenidumgebung um den Scandiumcluster nahezu keinen Einfluss auf die Eigenschaften des endohedralen Eisentetraeders zu haben.

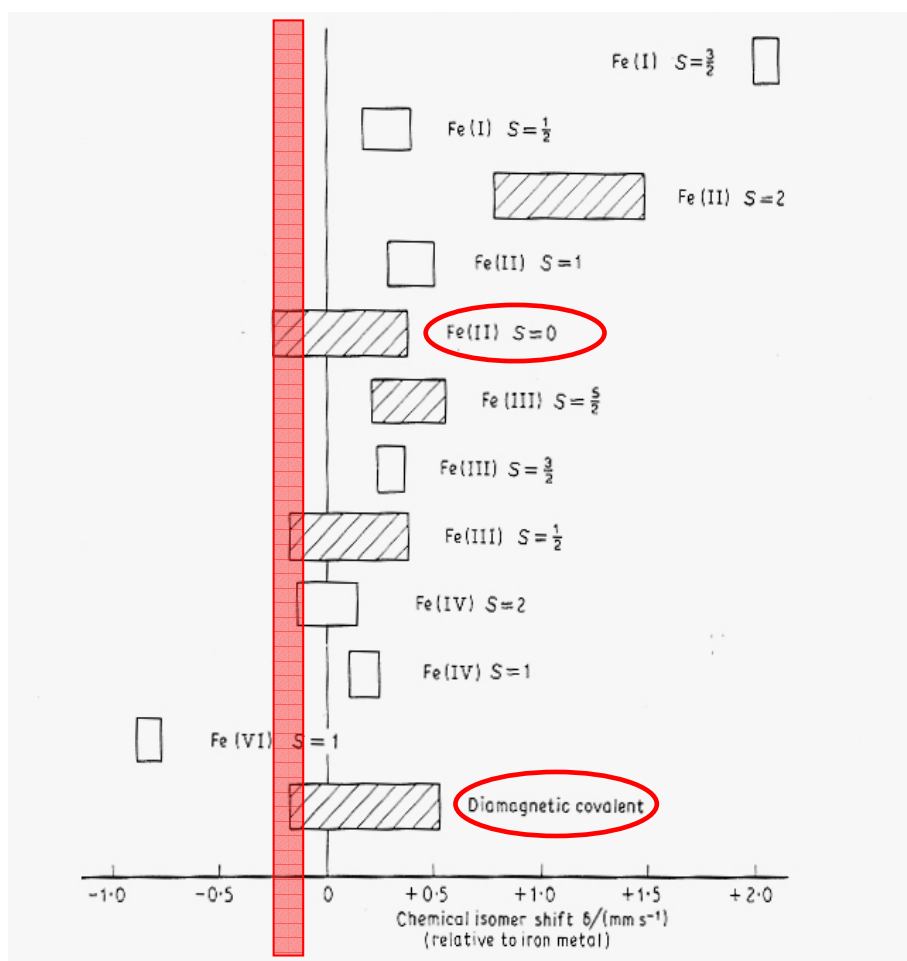


Abb. 3.3.1.3: Darstellung der Bereiche der Isomerieverschiebung δ in Eisenkomplexen^[24].

Magnetische Messungen an $\text{Sc}_{16}\text{Cl}_{20}\text{Fe}_4$ zeigen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Mößbauer-Spektroskopie diamagnetisches Verhalten.

Berechnungen der Zustandsdichte von $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$ (Abb. 3.3.1.4) zeigen eine Bandlücke von 0,35 eV an der Fermi-Kante, was auf ein halbleitendes Verhalten dieser Verbindungen schließen lässt. Die Zustände direkt unterhalb der Fermienergie zwischen -0,25 und -3 eV rühren hauptsächlich von besetzten Eisen- und Scandium-*d*-Zuständen her, wohingegen die Zustände oberhalb der Fermi-Kante von unbesetzten Scandium- und wenigen Eisen-*d*-Zuständen gebildet werden. Unterhalb von -3,5 eV befinden sich die besetzten Bromzustände, wie es für Br^- mit vollbesetzter *p*-Schale zu erwarten ist.

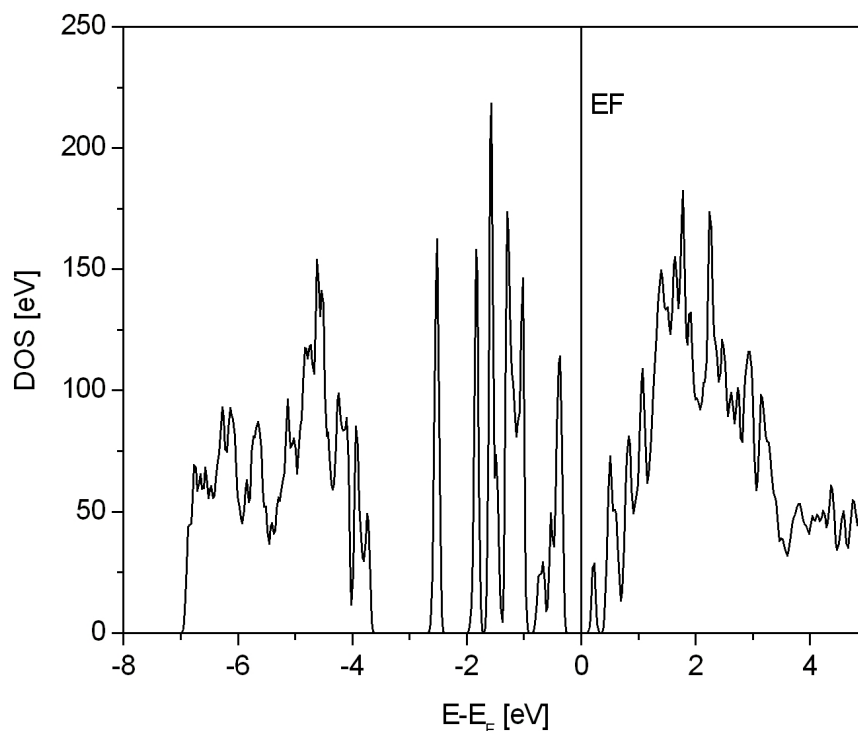


Abb. 3.3.1.4: Zustandsdichte von $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$.

Die Synthese und damit die Möglichkeit zu vergleichenden Messungen von der homologen Verbindung $\text{Sc}_{16}\text{I}_{20}\text{Fe}_4$ oder einer entsprechenden anderen Phase mit oligomeren, durch Eisen zentrierten Baueinheiten und Iodid ist trotz einer Reihe von Ansätzen nicht gelungen. Der Einbau von Eisen in einen Scandiumcluster mit Iodid als Gegenion scheint thermodynamisch nicht begünstigt zu sein gegenüber den bei diesen Versuchen stets entstehenden Phasen ScI_2 und Sc_2O_3 . Eine $\text{Sc}_{16}\text{X}_{20}\text{Fe}_4$ analoge Verbindung mit anderen endohedralen Übergangsmetallatomen als Eisen konnte nicht dargestellt bzw. in Form des pulverdiffraktometrisch charakterisierten $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Os}_4$ reproduziert werden.

3.3.2 Erörterung der Unterbesetzung der Scandiumlage im System $\{Z_4Sc_{16}\}Br_{28}Sc_4$

Ein Teil der von *Corbett* bereits pulverdiffraktometrisch und einkristalldiffraktometrisch charakterisierten Verbindungen der Zusammensetzung $Sc_{20-x}Br_{28}Z_4$ mit $Z = Mn, Fe-Os$ konnten im Zuge dieser experimentellen Arbeit teilweise reproduziert werden. $Sc_{20}Br_{28}Fe_4$ konnte einkristallin* erhalten und ebenfalls einkristallröntgenographisch charakterisiert werden. Die Reproduktion von $Sc_{18,96}Br_{28}Ru_4$ gelang ebenfalls in Form von Einkristallen, eine Reproduktion von $Sc_{19,56}Br_{28}Mn_4$ und $Sc_{18,88}Br_{28}Os_4$ hingegen scheiterte vollends. Trotz einer Vielzahl von Ansätzen exakter und abweichender Stöchiometrie sowie bei unterschiedlichen Temperaturprogrammen konnten diese Phasen weder in Form von Pulvern noch in Form von Einkristallen dargestellt werden. Im weiteren Verlauf wird der Einfachheit halber die Schreibweise der vollbesetzten und nicht unterbesetzten Scandiumlage verwendet, eine Erörterung dieser Unterbesetzung erfolgt weiter unten.

Die Struktur von $Sc_{20}Br_{28}Z_4$ ($Z = Mn, Fe-Os$) wird von *Corbett* [75] ausführlich beschrieben. Die Verbindungen kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $P\bar{4}3m$ (Nr. 215), $Z = 1$, und beinhalten zwei verschiedene Clustereinheiten (Abb. 3.3.2.1). Die oligomeren $\{Z_4Sc_{16}\}$ -Baueinheiten werden über gemeinsame Bromatome mit tetraedrischen Sc_4Br_8 -Einheiten verknüpft. Eine Beschreibung dieses Strukturtyps erfolgte erstmals für $Gd_{20}I_{28}Mn_4$ [85] und beinhaltet die Annahme, dass es sich bei der tetraedrischen Einheit um eine nichtreduzierte „Elektronenquelle“ der Art $Gd_4I_8^{4+}$ handelt. Die tetraedrischen Einheiten werden von 16 Halogenidatomen umgeben, wovon 12 Atome den Tetraeder mit insgesamt vier oligomeren Einheiten verknüpfen (Abb. 3.3.2.2). Vier Halogenatome überkappen nicht verknüpfend die trigonalen Tetraederflächen. Somit resultiert für die Tetraeder eine Summenformel von $(Sc3)_4(Br3)_{4/1}(Br2)_{12/3}^{a-i} = Sc_4Br_8$ (am Beispiel einer Scandiumphase). Die $\{Z_4Sc_{16}\}$ -Baueinheiten ($Sc1, Sc2$) werden abermals von 36 Bromatomen ($Br1, Br2$) umgeben, von denen alle eine verknüpfende Funktion mit insgesamt sechs weiteren oligomeren und vier tetraedrischen Einheiten übernehmen. Eine daraus resultierende Summenformel lautet $\{Z_4(Sc1)_{12}(Sc2)_4\}(Br1^{i-a})_{12\cdot 2/3}(Br1^{a-i})_{12\cdot 1/3}(Br2^{i-a})_{12\cdot 2/3} = Sc_{16}Br_{20}Z_4$. Beide Clustereinheiten haben $\bar{4}3m (T_d)$ -Symmetrie.

* Ausführliche Tabellen über die kristallographischen Daten, Atompositionen, Auslenkungsparameter und ausgewählte Atomabstände sowie -winkel finden sich im Anhang, Kap. 5. 9.

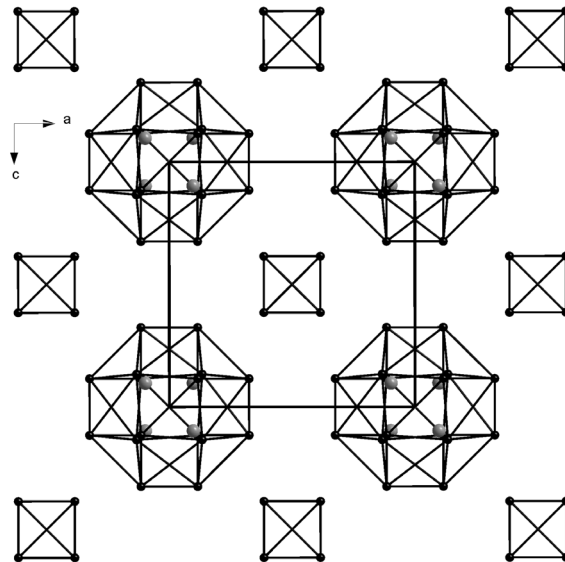


Abb. 3.3.2.1: Aufsicht auf eine Elementarzelle der Verbindung $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Z}_4$ ($Z = \text{Mn, Fe-Os}$). Die Bromatome sind nicht dargestellt.

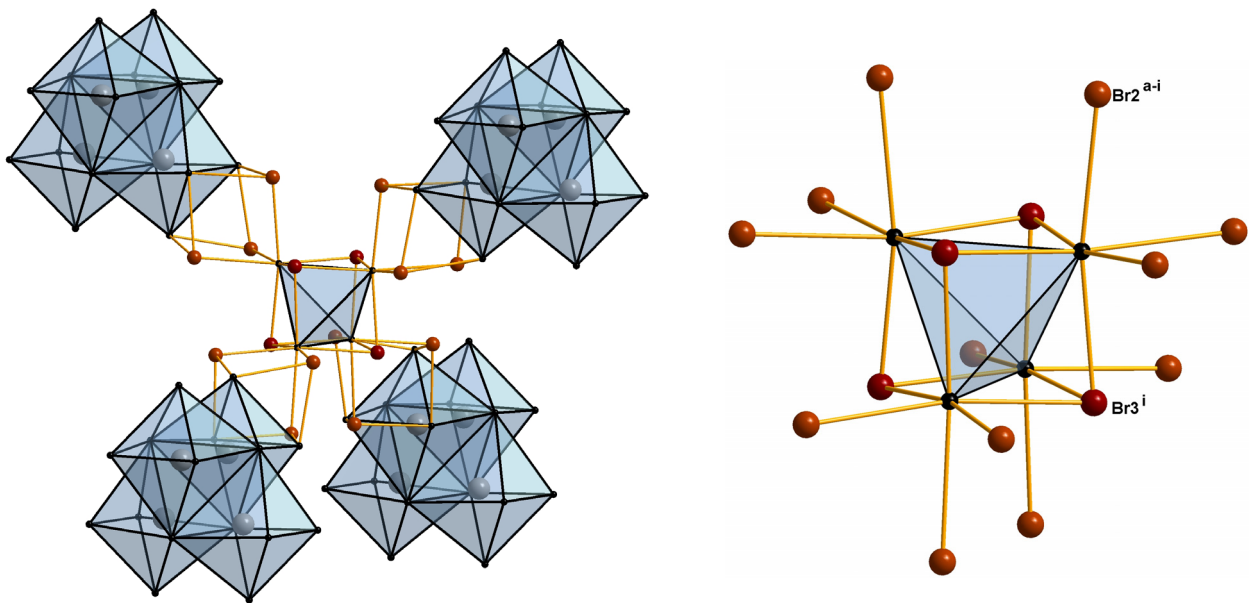


Abb. 3.3.2.2: Darstellung des Verknüpfungsschemas eines Sc_4 -Tetraeders mit vier oligomeren Einheiten (links). Bromkoordination um den Sc_4 -Tetraeder (rechts).

Die Gitterparameter und Zellvolumina der $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Z}_4$ -Phasen folgen dem Trend $\text{Os} > \text{Ru} >> \text{Mn} > \text{Fe}$. Durch die Untersuchung von Einkristallen von $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Fe}_4$ ist es möglich, die Daten aller Phasen um die erhaltenen Ergebnisse zu vervollständigen und zu vergleichen (Tab. 3.3.2.1 und 3.3.2.2). Die Daten für die Phasen $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Z}_4$ ($Z = \text{Mn, Ru, Os}$) entstammen der Literatur^[75].

Tab. 3.3.2.1: Vergleich kristallographischer Daten der Verbindungen $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Z}_4$.

| | $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Mn}_4$ | $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Fe}_4$ | $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Ru}_4$ | $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Os}_4$ |
|---|---|---|---|---|
| a (pm) | 1094,1(9) | 1019,9(1) | 1098,97(5) | 1100,32(3) |
| V (10^6 pm^3) | 1310(1) | 1301,7(3) | 1327,26(6) | 1332,2(1) |
| ρ_{calc} (g/cm^3) | 4,23 | 4,286 | 4,37 | 4,795 |
| μ ($\text{MoK}\alpha$, cm^{-1}) | 244,1 | 249,8 | 242,2 | 325,5 |

Tab. 3.3.2.2: Vergleich ausgewählter Atomabstände in den Verbindungen $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Z}_4$ (pm).

| | $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Mn}_4$ | $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Fe}_4$ | $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Ru}_4$ | $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Os}_4$ |
|--------------------------|---|---|---|---|
| Z-Z | 278,7(9) | 301,5(3) | 307,7(4) | 302,9(3) |
| Sc1-Z | 259,8(5) | 249,1(4) | 253,7(4) | 256,2(5) |
| Sc2-Z | 267,6(5) | 258,8(3) | 267,6(5) | 267,5(8) |
| Sc3-Sc3 | 359(1) | 355,4(9) | 366(1) | 361(2) |
| Sc3-Br2 | 283,6(7) | 283,5(4) | 284,3(6) | 285,5(9) |
| Sc3-Br3 | 269,5(6) | 269,7(3) | 268,4(5) | 268,4(5) |
| $\bar{d}_{\text{Sc-Br}}$ | 284,9 | 287,1 | 285,5 | 285,7 |

Die Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Z}_4$ (Z= Fe, Ru, Os) verfügen über 64 Elektronen (bzw. 16 Elektronen bezogen auf eine Formeleinheit mit Z=1), die Verbindung $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Mn}_4$ hingegen über 60 (bzw. 15). Gemäß Extended-Hückel-Berechnungen zu diesen Systemen auf Basis von oligomeren $\{\text{Z}_4\text{Sc}_{16}\}\text{X}_{36}^{\text{x-}}$ - Einheiten scheint eine Elektronenzahl von 60 ideal zu sein und einer abgeschlossenen Schale zu entsprechen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen, magnetische Messungen sowie bei der Verfeinerung der Strukturen auftretende Ungereimtheiten veranlassten *Corbett* et al. dazu, eine Unterbesetzung der Sc3-Lage innerhalb des Sc_4Br_8 -Tetraeders anzunehmen. Zunächst wurde festgestellt, dass der isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} der Lage Sc3 in den Datensätzen jener einkristalldiffraktometrisch untersuchten Verbindungen mehr als dreimal so hoch war wie jener der Scandiumlagen Sc1 und Sc2. Nach Freigabe der betreffenden Sc3-Lagen konvergierte die Verfeinerung zu besseren R-Werten und annehmbaren isotropen Auslenkungsfaktoren. Nach anisotroper Verfeinerung wurden somit die Zusammensetzungen $\text{Sc}_{18,96}\text{Br}_{28}\text{Ru}_4$, $\text{Sc}_{19,56}\text{Br}_{28}\text{Mn}_4$ und $\text{Sc}_{18,88}\text{Br}_{28}\text{Os}_4$ erhalten. Die derartig formulierten Verbindungen verfügen über eine Elektronenzahl von 60,88 (bzw. 15,22 für Z=1) für die Ru-Verbindung, 58,68 (bzw. 14,67) für die Mn- und 60,64 (bzw. 15,16) für die Os-Verbindung. Magnetische Messungen an den Verbindungen $\text{Sc}_{19}\text{Br}_{28}\text{Ru}_4$ und $\text{Sc}_{19}\text{Br}_{28}\text{Os}_4$ zeigten paramagnetisches Verhalten und wurden dahingehend interpretiert, als dass

sich das 61. ungepaarte Elektron in Abhängigkeit von der Temperatur in einem von zwei möglichen Grenzorbitalen aufhält (Abb. 3.3.2.3).

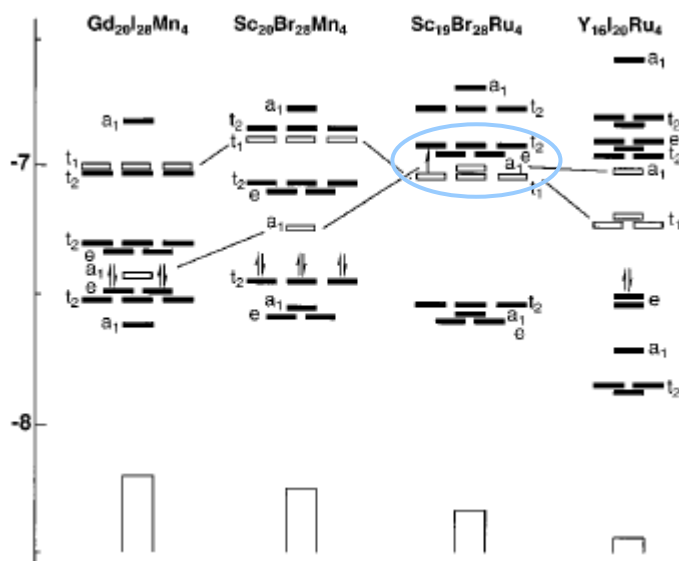


Abb. 3.3.2.3: MO für $M_{16}X_{36}Z_4$ Cluster^[75].

Bei Messungen an Einkristallen der reproduzierten Verbindung $Sc_{20}Br_{28}Ru_4$ trat ebenfalls ein um den Faktor 2 höherer isotroper Auslenkungsparameter für die Lage Sc3 auf, eine Unterbesetzung der Sc3-Lage konnte bestätigt werden. Die erhaltene Zusammensetzung beläuft sich jedoch auf $Sc_{19,41}Br_{28}Ru_4$. Bei einem mit einem Startmodell von $Sc_{19}Br_{28}Fe_4$ verfeinertem Datensatz der Einkristallmessung mit einer nicht freien Besetzung der Lage Sc3 beträgt der isotrope Auslenkungsparameter $0,0230(1) \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ im Vergleich zu $0,0196(6) \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ der Lage Sc1. Die Zusammensetzung beträgt $Sc_{20}Br_{28}Fe_4$. Nach Freigabe der Sc3-Lage reduziert sich die Besetzung von 0,16667 auf 0,15621 und der isotrope Auslenkungsparameter verringert sich auf $0,02609 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$. Die R-Werte verbessern sich unwesentlich von R/wR 0,0578/ 0,1259 auf 0,0574/ 0,1250. Die Zusammensetzung beträgt nunmehr $Sc_{19,75}Br_{28}Fe_4$. Dies entspricht einer Clusterelektronenzahl von 63,25 (bzw. 15,81 bezogen auf eine Formeleinheit mit einem Z). Ob in diesem Falle noch von einer Unterbesetzung der Lage die Rede sein kann, erscheint fraglich. In $Ho_{20}I_{28}Ru_4$ ^[67] mit 64 Clusterelektronen wurde keine Unterbesetzung der Ho3-Lage konstatiert, der isotrope Auslenkungsparameter dieser Lage weicht nicht von jenen der anderen Holmiumlagen ab. Die Präferenz einer Elektronenzahl von 60 innerhalb dieser Systeme ist unbestreitbar. Ob eine Überbesetzung der Grenzorbitale mit vier Elektronen gegenüber einer Überbesetzung mit nur einem Elektron jedoch nachteilig ist, steht nach wie vor zur Debatte. Fasst man die $\{M_4\}X_8$ -Einheit allerdings nicht als nichtreduzierte Elektronenquelle auf und

ordnet man ihr hingegen die vier „überzähligen“ Elektronen zu, so ist sie isoelektronisch zu der Verbindung $\text{PrI}_2\text{-V} = \{\text{Pr}_4\}\text{I}_8^{[5, 88]}$. Die oligomeren Verbindungen des Typs 4 ließen sich somit als Intergrowth zweier Clustertypen gemäß $\{\text{Z}_4\text{M}_{16}\}\text{X}_{20} \cdot \{\text{M}_4\}\text{X}_8$ beschreiben, bei dem die magische Elektronenzahl von 60 für das Oligomer nicht überschritten wird.

3.3.3 Die isotypen Verbindungen $\{\text{Z}_4\text{Sc}_{16}\}\text{Cl}_{24} \cdot 4\text{ScCl}_3$ ($\text{Z} = \text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir}$)

Bei einer Vielzahl von Versuchen, Oligomere des Typs 1 oder Kettenstrukturen wie in $\text{Sc}_4\text{Cl}_4\text{Os}$ oder $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3^{[15]}$ zu synthetisieren, wurden die isotypen Verbindungen $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Z}_4$ mit den größeren Übergangsmetallen Ru, Os und Ir erhalten. Bei dieser halogenidreicheren Phase wird die Verknüpfung der Clustereinheiten über gemeinsame Halogenatome dahingehend reduziert, dass zusätzliche ScCl_3 -Einheiten in Form von Ketten in die Kristallstruktur eingebaut sind (Abb. 3.3.3.1). Dadurch ist eine Oligomer mit vier ScCl_6 -Oktaedern sowie mit acht weiteren Oligomeren über je eine $\text{Cl}^{\text{i-a}}$ und eine Cl^{a} -Bindung miteinander verknüpft. Die innenzentrierte Elementarzelle beinhaltet vier Clustereinheiten, die über *cis*-Kanten verknüpfte Zick-Zack-Ketten der $\text{Sc}^{\text{III}}\text{Cl}_{4/2}\text{Cl}_{2/2}$ -Oktaeder verlaufen entlang \bar{a} und \bar{b} (Abb. 3.3.3.2, S. 59). Die $\{\text{Z}_4\text{Sc}_{16}\}$ -Einheiten mit $\bar{4}$ (S_4)-Symmetrie entlang \bar{c} sind aus vier kristallographisch unterschiedlichen Scandiumatomen aufgebaut. Neun kristallographisch unterschiedliche Chloratome zeigen fünf Bindungsmuster. Cl4 und Cl11 überlappen in Form einer μ_3 -Bindung die trigonalen Oktaederflächen Sc1-Sc2-Sc3, Cl2 die trigonalen Flächen Sc2-Sc2-Sc4. Entsprechend der Zunahme des Halogenidanteils in diesen Verbindungen des Typs 3 dient keines dieser μ_3 -überlappenden Cl-Atome zur weiteren Verknüpfung mit benachbarten Clustereinheiten, worin sie sich von jenen μ_3 -überlappenden Halogenatomen in den Verbindungen des Typs 1 und 2 unterscheiden. Insgesamt acht Cl3-Atome binden über vier $\text{Cl}^{\text{i-a}}$ und *exo* über vier Cl^{a} an vier weitere Einheiten entlang \bar{c} ($\bar{4}$ -Symmetrie), wohingegen vier die Sc1-Sc2-Kanten μ_2 -überlappenden $\text{Cl}^{\text{i-a}}$ sowie vier *exo*- Cl^{a} -Atome die Einheit mit abermals vier weiteren senkrecht zu \bar{c} zu einem quadratischen Netz verknüpfen (Abb. 3.3.3.3 links, S. 59). Je vier Cl^{a} - und $\text{Cl}^{\text{i-a}}$ -Atome verbinden eine Einheit mit vier Sc^{3+} der Oktaederketten. Die verbleibenden Cl-Atome Cl8 und Cl9 dienen lediglich der Sc^{3+} -Koordination und bilden die jeweils gemeinsamen Kanten Cl8-Cl8 und Cl9-Cl9 der *cis*-kondensierten Oktaeder (Abb. 3.3.3.3 rechts).

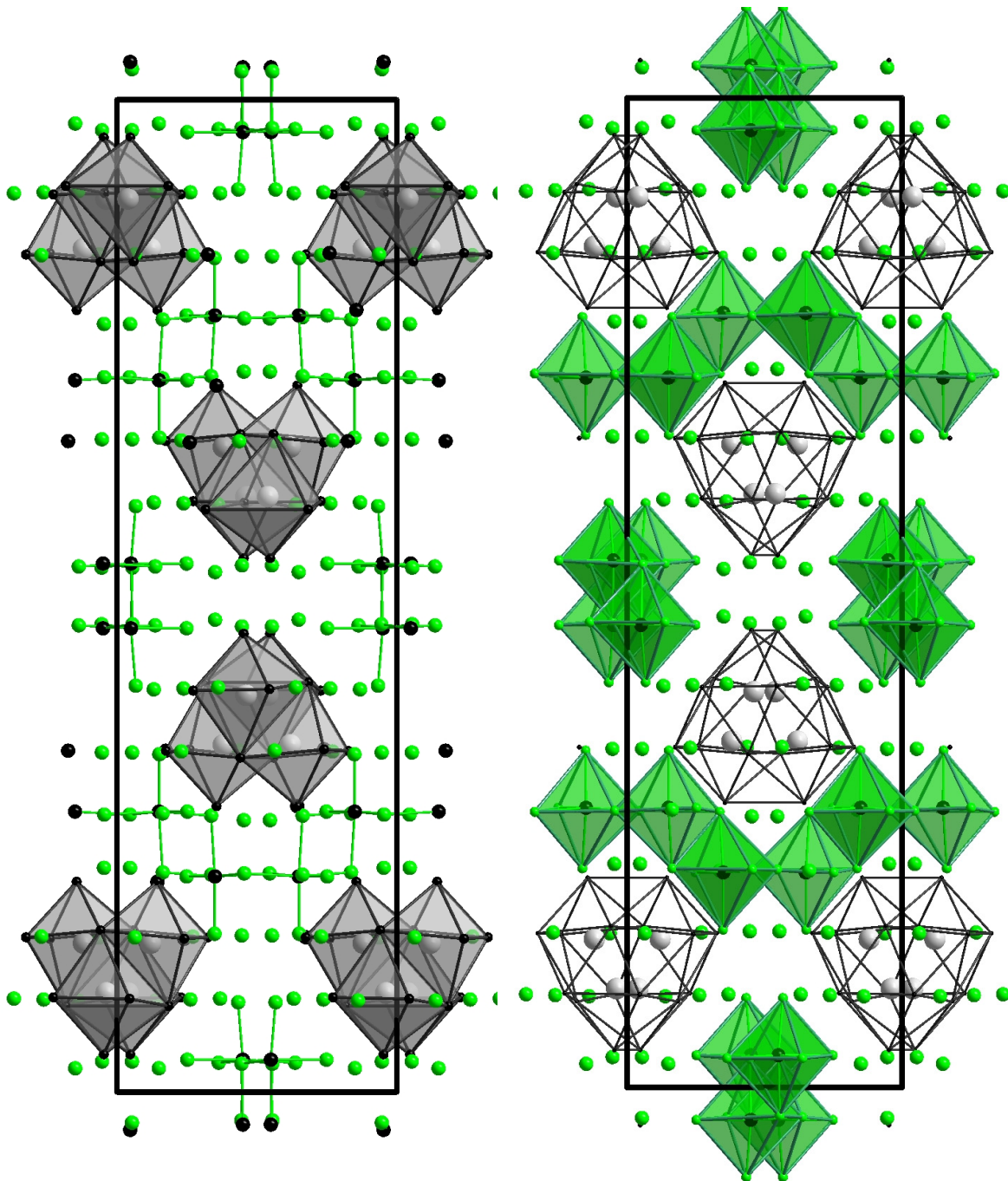


Abb.3.3.3.1: Darstellung der Elementarzelle von $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Z}_4$ ($Z = \text{Ru, Os, Ir}$). Lage der $\{\text{Z}_4\text{Sc}_{16}\}$ -Einheiten (grau) innerhalb der innenzentrierten Zelle (links), Lage der unendlichen Ketten von *cis*-verknüpften ScCl_6 -Oktaedern (grün) entlang \bar{a} und \bar{b} . Blick entlang $[010]$.

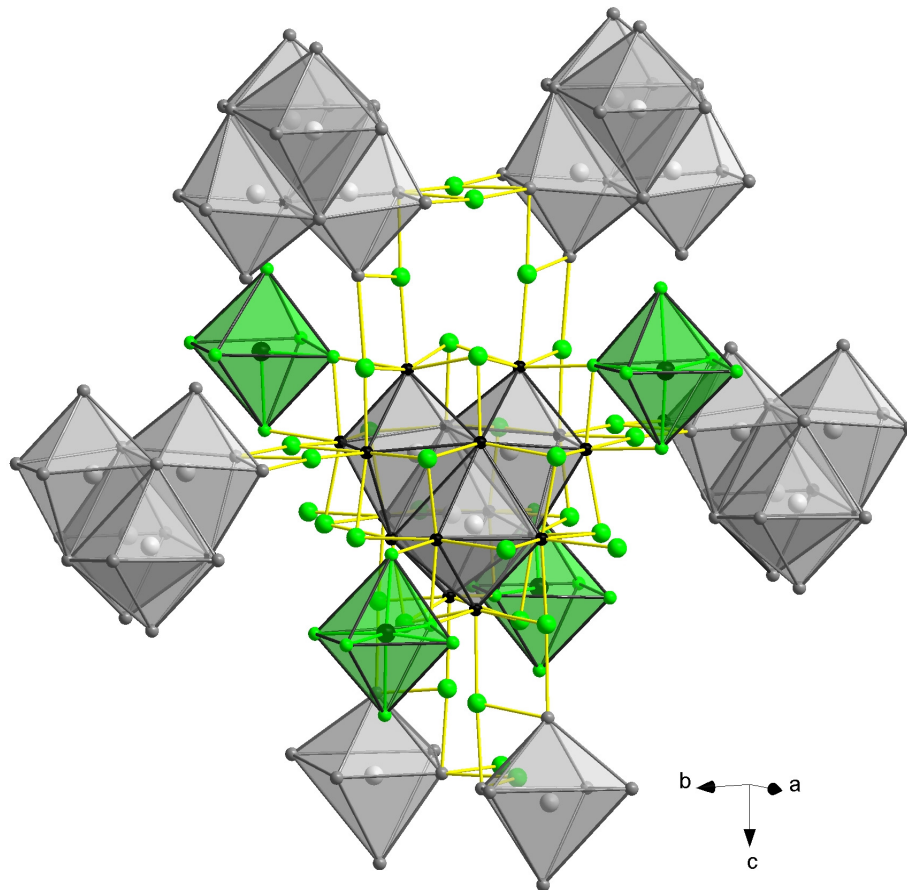


Abb. 3.3.3.2: Darstellung des Verknüpfungsschemas einer Einheit $\{Z_4Sc_{16}\}Cl_{36}$ (grau) in $Sc_{20}Cl_{36}Z_4$ ($Z = Ru, Os, Ir$) mit acht weiteren Einheiten (grau) und mit vier $ScCl_6$ -Oktaedern (grün). Zwei Einheiten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht, die beiden unteren Einheiten wurden fragmentarisch dargestellt.

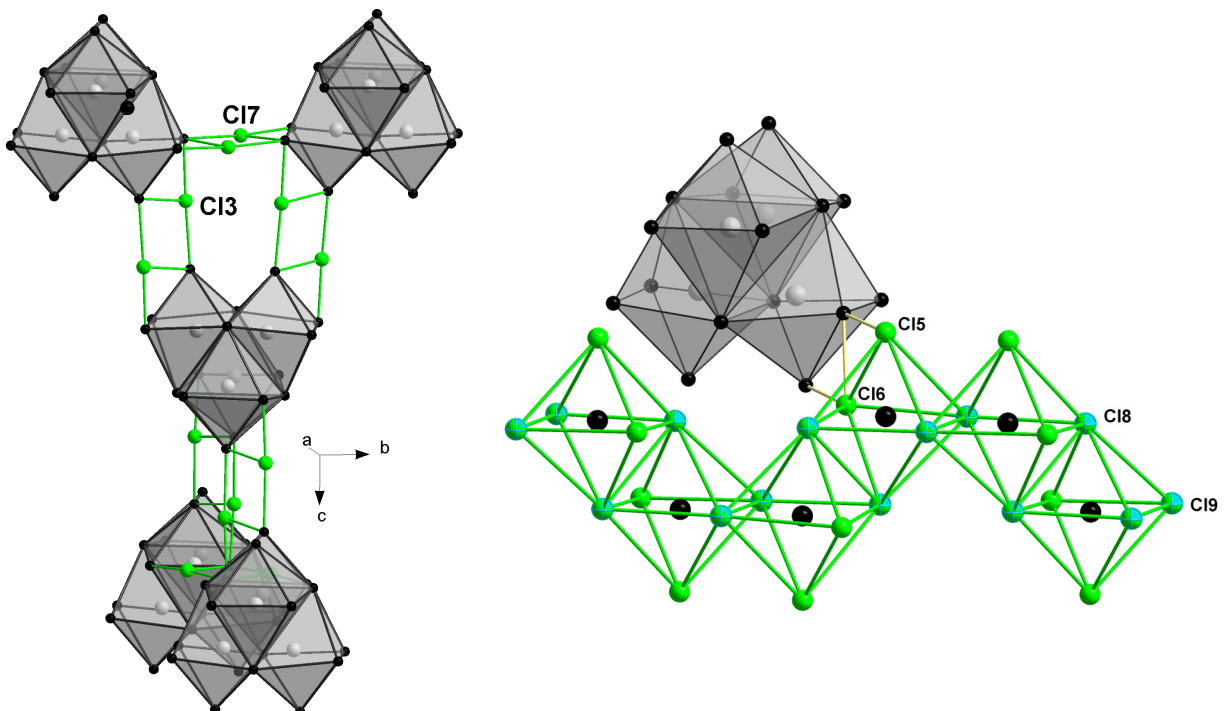
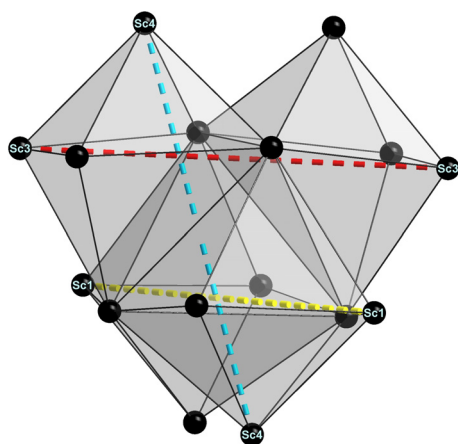


Abb. 3.3.3.3: Verknüpfung der Clustereinheiten über gemeinsame Atome C13 und C17 (links). $ScCl_6$ -Oktaederkette und ihre Verknüpfung mit einer Clustereinheit über C15 und C16 (rechts).

Einen Vergleich einiger kristallographischer Daten sowie ausgewählter Abstände und Winkel geben die Tabellen 3.3.3.2 und 3.3.3.3* (S. 61). Die Gitterkonstanten der drei isotypen Verbindungen unterscheiden sich entsprechend der ähnlichen Atomradien der intercalierten Metalle Ru mit 132,5 pm, Os mit 133,8 pm und Ir mit 135,7 pm nur geringfügig und folgen dem Trend Os > Ir > Ru. Bemerkenswerterweise sind die Os-Os-Abstände mit rund 292 pm innerhalb des intercalierten Tetraeders um 5-6 pm kürzer als die Ru-Ru-Abstände mit rund 297 pm und die Ir-Ir-Abstände mit rund 298 pm. Dies wird durch längere Sc-Z-Abstände kompensiert, so dass die Größe des Oligomers aller drei Verbindungen nahezu gleich bleibt (Tab. 3.3.3.1). Die durchschnittlichen Abstände Scandium-Interstitielles, Scandium-Scandium und Scandium-Chlor unterscheiden sich innerhalb der drei isotypen Verbindungen kaum. Die Clusterscandium-Chlorabstände sind deutlich länger als die Abstände des kationischen $\text{Sc}^{3+}\text{-Cl}^-$, was bei ersterem auf repulsiven Effekten zwischen dem intercalierten Übergangsmetalltetraeder und den Chloratomen und bei letzterem auf dem ionischen Charakter der ScCl_6 -Domänen liegen kann.

Tab. 3.3.3.1: Sc-Sc-Abstände innerhalb eines Oligomers. Sc1-Sc1 (gelb), Sc3-Sc3 (rot), Sc4-Sc4 (blau.)



| | $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ru}_4$ | $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Os}_4$ | $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ir}_4$ |
|----------------------|---|---|---|
| $d_{\text{Sc1-Sc1}}$ | 761,4(2) | 761,6(1) | 763,8(2) |
| $d_{\text{Sc3-Sc3}}$ | 768,0(2) | 768,0(1) | 767,7(1) |
| $d_{\text{Sc4-Sc4}}$ | 758,0(2) | 759,9(1) | 760,5(2) |

* Ausführliche Tabellen über die kristallographischen Daten, Atompositionen, Auslenkungsparameter und ausgewählte Atomabstände sowie -winkel finden sich im Anhang, Kap. 5.10-5.13.

Tab. 3.3.3.2: Einige kristallographische Daten für $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Z}_4$ (Z = Ru, Os, Ir).

| | $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ru}_4$ | $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Os}_4$ | $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ir}_4$ |
|---|---|---|---|
| Molmasse [g/mol] | 2579,71 | 2936,20 | 2944,31 |
| a [pm] | 1158,14(8) | 1159,51(3) | 1158,48(8) |
| c [pm] | 4116,0(4) | 4129,1(2) | 4121,8(4) |
| V [10^6 pm ³] | 5520,8(7) | 5551,4(3) | 5531,8(8) |
| ρ [g/cm ³] | 3,104 | 3,513 | 3,535 |
| μ [Mo K_{α} , cm ⁻¹] | 5,084 | 13,114 | 13,595 |
| R _{int} | 0,0999 | 0,0504 | 0,0505 |
| R ₁ ; wR ₂ (alle Daten) | 0,0765; 0,0810 | 0,0336; 0,0347 | 0,0426; 0,0621 |

Tab. 3.3.3.3 : Ausgewählte Bindungslängen im System $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Z}_4$ (Z = Ru, Os, Ir) [pm] u. Bindungswinkel [°].

| | | $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ru}_4$ | $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Os}_4$ | $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ir}_4$ |
|----------------------|----|---|---|---|
| Z-Z | 2x | 296,64(8) | 291,9(3) | 297,82(6) |
| | | 296,63(9) | 291,7(3) | 297,90(7) |
| Z-Sc4 | | 254,7(1) | 257,49(9) | 255,9(2) |
| Z-Sc1 | | 256,5(1) | 258,73(9) | 257,4(2) |
| Z-Sc3 | | 259,1(1) | 260,64(9) | 258,9(2) |
| Z-Sc2 | | 268,9(1) | 271,57(9) | 268,9(2) |
| | | 269,6(1) | 271,70(9) | 269,6(2) |
| | | 270,6(1) | 272,52(9) | 269,8(2) |
| d _{Z-Sc} | | 263,2 | 265,4 | 263,4 |
| d _{Sc-Sc} | | 355,6 | 356,4 | 355,7 |
| d _{Sc-Cl} | | 263,0 | 263,7 | 263,9 |
| Sc3+-Sc3+ | | 366,6(2) | 366,9(1) | 366,8(3) |
| | | 372,9(2) | 373,9(1) | 373,2(2) |
| Sc3+-Sc3 | | 385,4(2) | 386,8(1) | 386,8(2) |
| d _{Sc3+-Cl} | | 249,2 | 249,4 | 249,2 |
| Z-Z-Z | 2x | 60,00(2) | 60,018(7) | 59,99(1) |
| | | 60,00(2) | 59,963(7) | 60,02(1) |

In $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ir}_4$ wird abermals die präferierte Elektronenzahl von 60 (bzw. 15 bezogen auf eine Formeleinheit mit einem Z) nicht überschritten. Die isotypen Verbindungen $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ru}_4$ und $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Os}_4$ erreichen die tolerierte Elektronenzahl von 56 (bzw. 14). Messungen der magnetischen Suszeptibilität an $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ir}_4$ zeigen Diamagnetismus in einem Temperaturbereich

von 15-300 K (Abb. 3.3.3.4) und untermauern die Hypothese der gefüllten und abgeschlossenen Schale bei einer Elektronenzahl von 60. Die isotype Verbindung $\text{Y}_{20}\text{Br}_{36}\text{Ir}_4$ zeigte einen dem nicht widersprechenden, temperaturunabhängigen Paramagnetismus^[83].

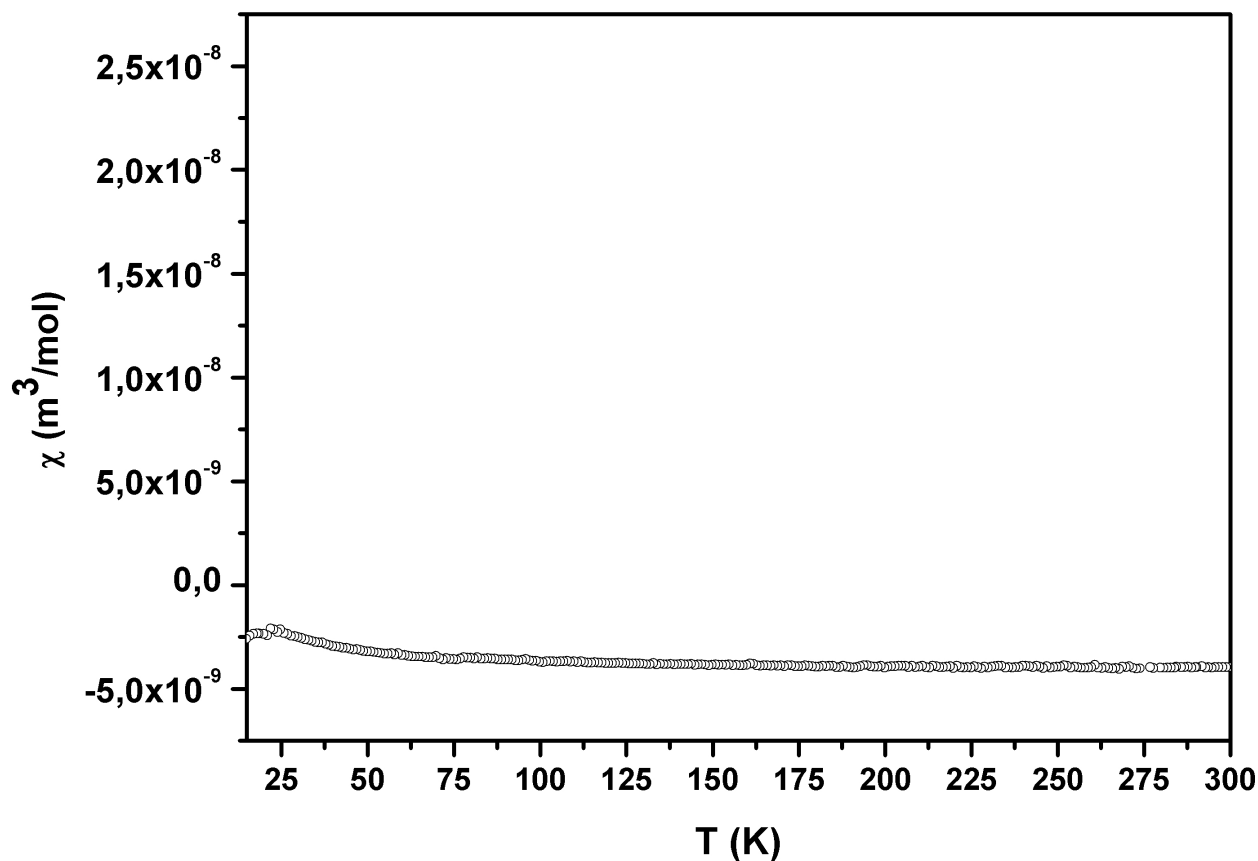


Abb. 3.3.3.4: Molare magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur bei einem Feld von 0,1 T für $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ir}_4$.

3.3.4 Darstellung von $\{\text{Fe}_4\text{Sc}_{16}\}\text{Br}_{28}\{\text{Sc}_4\}$

$\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Fe}_4$ konnte bei einem Ansatz zu $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$ neben etwa 10% ScOBr in Form großer, schwarzer, schön ausgebildeter Kristalle phasenrein erhalten werden. $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$ lag pulverdiffraktometrischen und einkristalldiffraktometrischen Untersuchungen zufolge nicht vor. Dies ist in sofern bemerkenswert, als dass der Unterschied zur phasenreinen Synthese dieser Verbindung darin bestand, dass der Ansatz um 50 mg eingesetzten ScBr_3 größer war und sich das Temperaturprogramm folgendermaßen unterschied:

Tab.3.3.4.1: Darstellung von $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Fe}_4$ und $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$.

| | $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Fe}_4$ | | $\text{Sc}_{16}\text{Br}_{20}\text{Fe}_4$ | |
|--------------------|---|------|---|------|
| Einwaage | 250 mg ScBr_3 | | 200 mg ScBr_3 | |
| | 55 mg Sc | | 44 mg Sc | |
| | 30 mg Fe | | 24 mg Fe | |
| Temperaturprogramm | 950° C (15° C/h) | 2 Wo | 1000° C (15° C/h) | 1 Wo |
| | 700° C (2° C/h) | 3 d | 800° C (2° C/h) | 1 Wo |
| | RT (50° C/h) | | RT (50° C/h) | |

3.3.5 Darstellung von $\{\text{Ru}_4\text{Sc}_{16}\}\text{Cl}_{36}\{\text{Sc}_4\}$

Kleine, schwarze Einkristalle von $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ru}_4$ konnten bei der Synthese zu einem Ansatz $\text{Sc}_{16}\text{Cl}_{20}\text{Ru}_4$ neben ScOCl und einer unbekanntenen Phase erhalten werden. Die Einwaagen betragen 100 mg ScCl_3 (0,66 mmol), 45 mg Scandiumspäne (1 mmol, Überschuss) und 40 mg Rutheniumpulver (0,4 mmol). Folgendes Temperaturprogramm wurde angewendet:

| | | |
|---------|-----------|-------|
| 1000 °C | (75 °C/h) | 48 h |
| 700 °C | (2 °C/h) | 120 h |
| RT | (50 °C/h) | |

Das Pulverdiffraktogramm zeigt eine unbekanntene Phase, welche auch bei anderen Ansätzen aufgetreten ist und bei der es sich um eine Scandium-Ruthenium-Legierung handeln könnte.

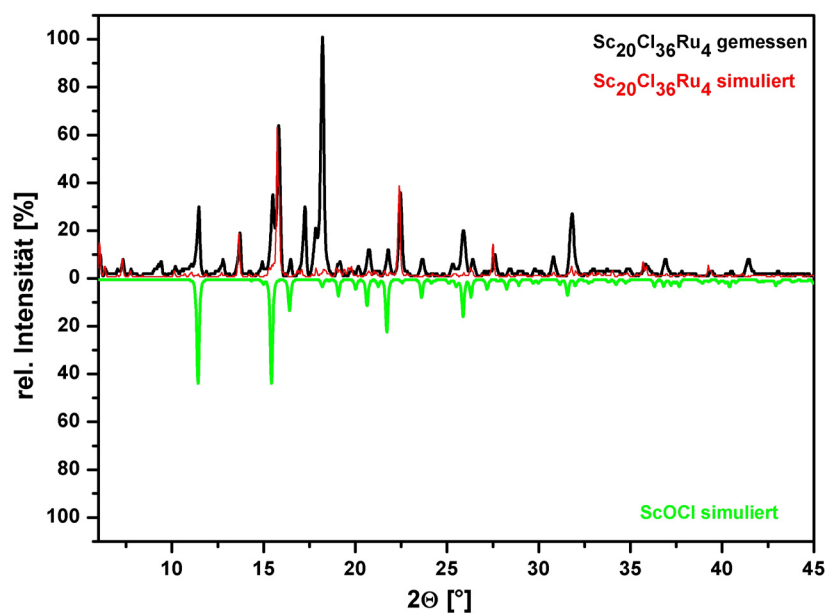


Abb. 3.3.5.1: Pulverdiffraktogramm ($\text{Mo-K}\alpha$) des Ansatzes zu $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ru}_4$ (schwarz), aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm (rot), aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm von $\text{ScOCl}^{[46]}$ (grün). Die relativen Intensitäten wurden angepasst.

3.3.6 Darstellung von $\{Os_4Sc_{16}\}Cl_{36}\{Sc_4\}$

Bei einem gezielten Versuch zur Darstellung von Oligomeren im System Sc/Cl/Os konnte $Sc_{20}Cl_{36}Os_4$ aus einem Ansatz zu $Sc_{16}Cl_{20}Os_4$ in Form vereinzelter schwarzer, rundlicher Kristalle erhalten werden. Die Einwaagen betragen 150 mg $ScCl_3$ (0,99 mmol), 40 mg Scandiumspäne (0,88 mmol, Überschuss) und 64 mg Osmiumpulver (0,34 mmol). Bei Synthesetemperaturen ab $950^\circ C$ wird ausschließlich die thermodynamisch bevorzugte Phase Sc_4Cl_4Os ^[15] in Form langer, schwarzer Nadeln gebildet (Abb. 3.3.6.2). Wie dem Pulverdiffraktogramm zu entnehmen ist (Abb. 3.3.6.1), trat sie bei der Synthesetemperatur von $910^\circ C$ ebenfalls als Hauptphase auf:

| | | |
|--------|-----------|-------|
| 910 °C | (25 °C/h) | 336 h |
| 710 °C | (2 °C/h) | 48 h |
| RT | (99 °C/h) | |

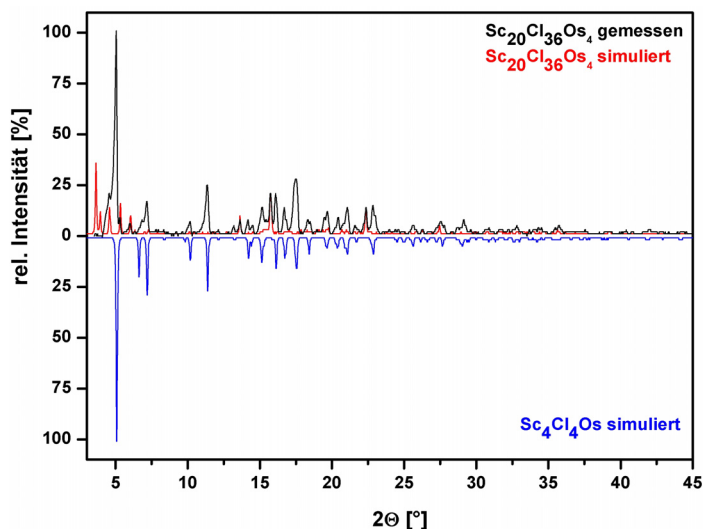


Abb. 3.3.6.1: Pulverdiffraktogramm (Mo- K_α) des Ansatzes zu $Sc_{20}Cl_{36}Os_4$ (schwarz), aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm (rot), aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm von Sc_4Cl_4Os (blau)^[15]. Die relativen Intensitäten wurden angepasst.

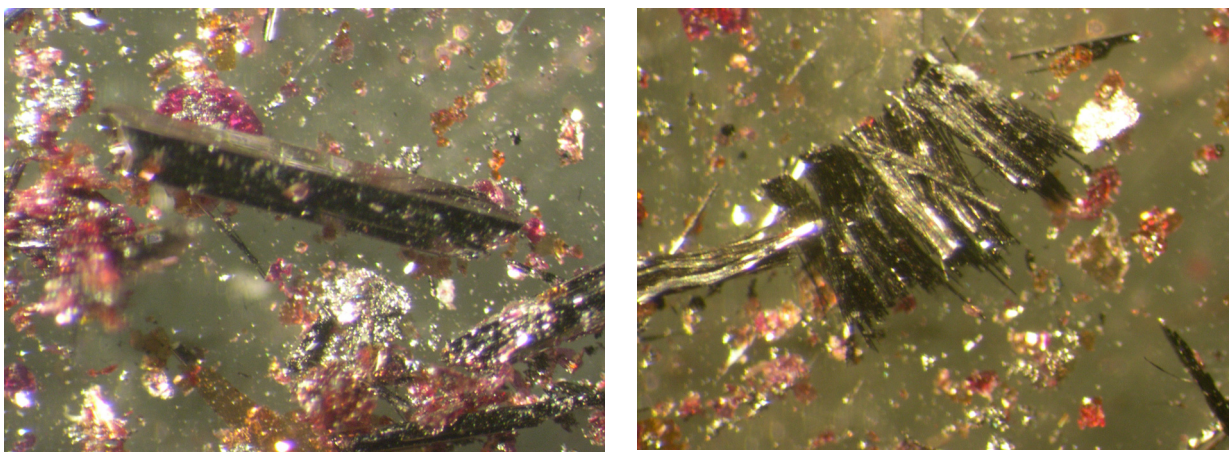


Abb. 3.3.6.2: Photographien von Kristallen der Verbindung Sc_4Cl_4Os (schwarz).

3.3.7 Darstellung von $\{Ir_4Sc_{16}\}Cl_{36}\{Sc_4\}$

$Sc_{20}Cl_{36}Ir_4$ konnte neben $ScOCl$ und der Legierung $ScIr$ ^[89] aus einem Ansatz zu einer Verbindung Sc_4Cl_4Ir in Form einer Vielzahl schön ausgeprägter, schwarzer, kleiner, rundlicher Kristalle erhalten werden und ist gut reproduzierbar. Die Einwaagen betragen 200 mg $ScCl_3$ (1,32 mmol), 119 mg Scandiumspäne (2,64 mmol) und 190 mg Iridiumpulver (0,98 mmol). Das Temperaturprogramm nahm folgenden Verlauf:

| | | |
|---------|-----------|-------|
| 500 °C | (75 °C/h) | |
| 750 °C | (15 °C/h) | |
| 1000 °C | (5 °C/h) | 168 h |
| 850 °C | (1 °C/h) | 24 h |
| RT | (99 °C/h) | |

Das Pulverdiffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Reflexlagen (Abb. 3.3.7.1). Des Weiteren konnten Reflexlagen der Legierung $ScIr$ zugeordnet werden.

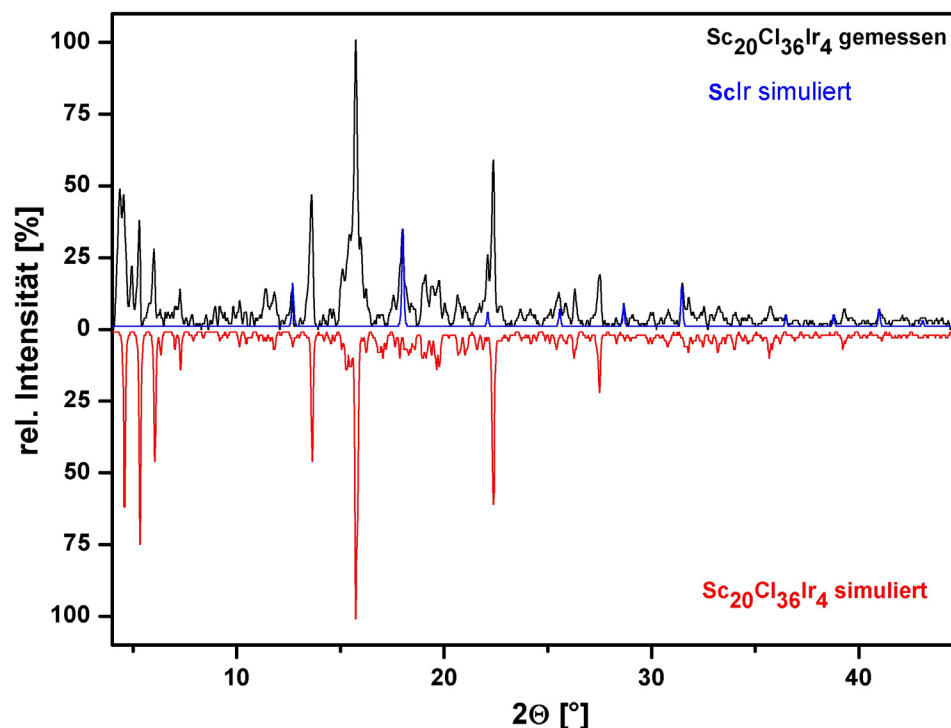


Abb. 3.3.7.1: Pulverdiffraktogramm (Mo- K_α) des Ansatzes zu $Sc_{20}Cl_{36}Ir_4$ (schwarz), aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm (rot), aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm von $ScIr$ ^[89] (blau). Die relativen Intensitäten wurden angepasst.

3.4 Kettenförmige Cluster des Typs $\{Z_3Sc_{12}\}Br_{16}$ ($Z = Os, Ir$)

Die zunehmende Kondensation von Clustereinheiten und die damit einhergehende Verringerung des X/M-Verhältnisses führt zu einer Vielzahl von Strukturen, die auf Ketten, Doppelketten, Schichten und Netzen basieren^[90]. Auch hier wird eine große Zahl der Strukturtypen von Seltenerdmetallclustern dominiert, die durch ein Nichtmetallatom, in der Hauptsache C und N, intercaliert werden. Es wurden bislang sechs Typen von infiniten Strukturen gefunden, die als Interstitielle Übergangsmetallatome beinhalten (Abb. 3.4.1). Hierbei handelt es sich um den monoklinen, aus Einzelketten aufgebauten Typ Pr_4I_5Z ^[87] ($Z = Co, Ru, Os$), den monoklinen, aus Doppelketten aufgebauten Typ M_3I_3Z ^[91] ($M = La, Pr, Gd, Y, Er; Z = Ru, Ir$) sowie dessen kubischen, ein Netzwerk ausbildenden Polytypen M_3X_3Z ^[92] ($M = La, Pr; X = I, Br; Z = Os-Au$). Diese Strukturen wurden bereits für endohedrales Kohlenstoff entdeckt und beschrieben und basieren im Wesentlichen auf kondensierten Oktaedern, welche die Koordinationszahl sechs für die endohedrales Atome bieten. Abermals wird in diesen Verbindungen eine Elektronenzahl von 15-16 pro Formeleinheit mit einem Z erreicht.

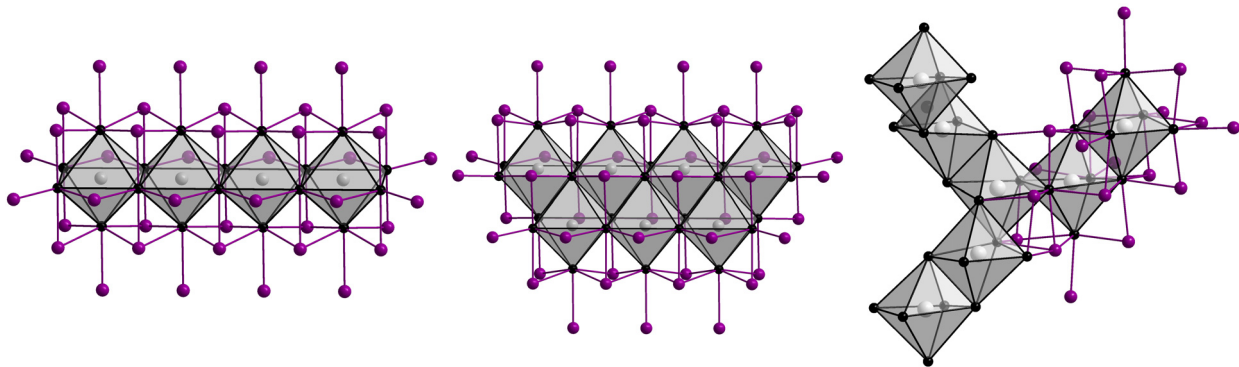


Abb. 3.4.1:

Einzelkette in Pr_4I_5Ru (links).

Doppelkette in Pr_3I_3Ru (Mitte).

Netz in Pr_3I_3Pt (rechts).

Pr-Atome: schwarz, I-Atome: violett, Z (Ru, Pt): grau.

Ein Übergang zu einer Koordinationszahl von sieben findet sich in der neuen, ebenfalls monoklinen Verbindung Pr_3Cl_3Ru ^[93]. Die Praseodymatome bilden einfach überkappte trigonale Prismen, die über jeweils zwei Rechtecksflächen zu einer Zick-Zack-Kette verknüpft sind, was sich mit der Formel $\{RuPr_{6/3}Pr_{1/1}\}Cl_3$ wiedergeben lässt. Die Intercalation von $5d$ -Übergangsmetallen führte nunmehr zu zwei neuen Strukturtypen von kettenförmig aufgebauten Seltenerdmetallclusterverbindungen. Die Einzelketten ausbildenden monoklinen Verbindungen $\{OsM_4\}Br_4$ ($M = Y, Er$)^[86] und $\{OsSc_4\}Cl_4$ ^[15], isoelektronisch zu $\{SiTa_4\}Te_4$ ^[94], bieten in Form von über zwei gemeinsame Flächen kondensierte Seltenerdmetallantiprismen eine

Koordinationszahl von acht für eine endohedrale Osmiumkette mit äquidistanten Os-Os-Abständen von 329 pm in Y_4Br_4Os und 307 pm in Sc_4Cl_4Os . Letztere Verbindung ist diamagnetisch. Es scheint, dass nur Osmium in dieser Form von Clusterketten als endohedrales Atom in Frage kommt, die Elektronenzahl der Verbindung beläuft sich auf 16 pro Os-Atom

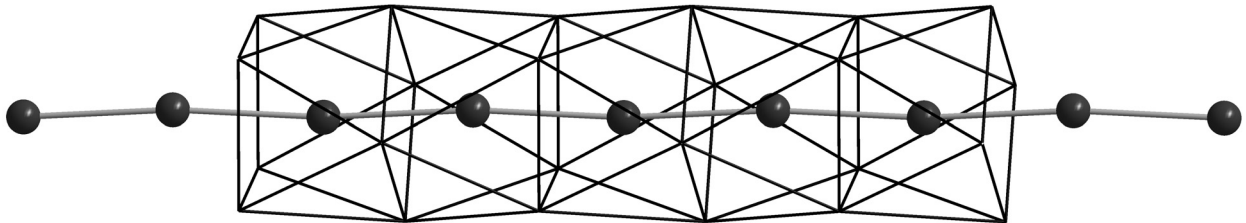


Abb. 3.4.2: Einzelkette von kondensierten Scandiumantiprismen in Sc_4Cl_4Os mit endohedralem Osmium-Zick-Zack-Kette (dunkelgrau). Auf die Darstellung der Chloratome wurde verzichtet.

Die Ketten sind untereinander über gemeinsame Halogenatome verknüpft und bilden robuste Kristalle aus (Abb. 3.3.6.1, Kap. 3.3.6). Die Halogenatome μ_3 -überkappen alternierend die Hälfte der acht Antiprismadreiecksflächen von Kette zu Kette, so dass sie *exo* zu den benachbarten Ketten binden können (Abb. 3.4.3).

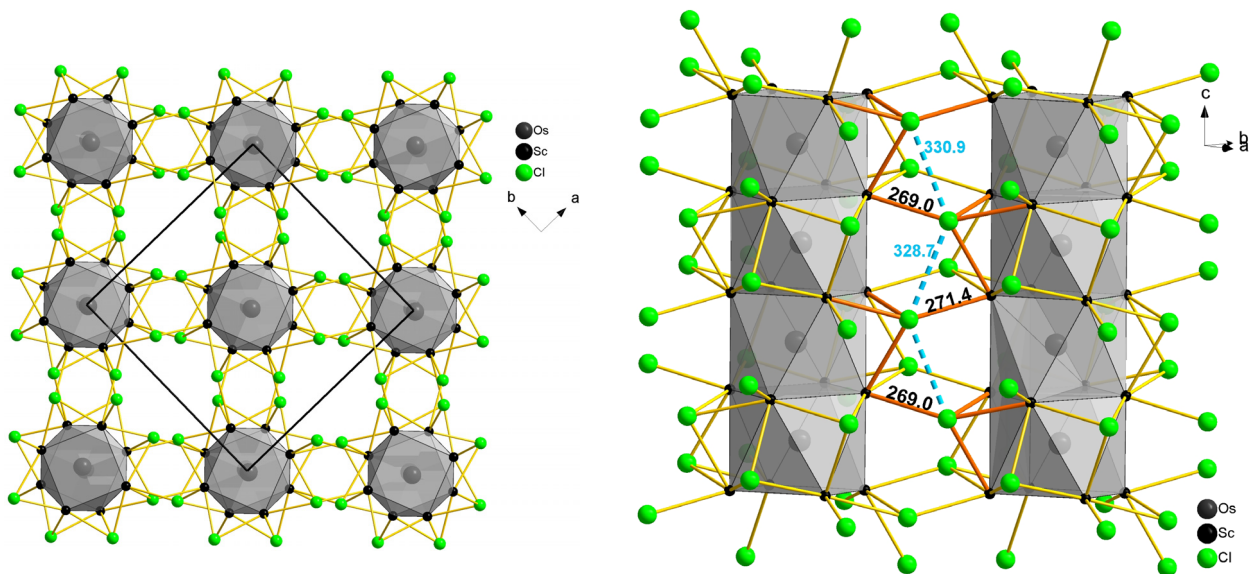


Abb. 3.4.3: Elementarzelle von Sc_4Cl_4Os , Blick entlang \bar{c} (links), Verknüpfung zweier benachbarter Ketten über gemeinsame Cl-Atome (rechts), Abstände in pm.

Eine neue Struktur für intercalierte Seltenerdmetallhalogenidverbindungen trat für die trikline Verbindung $\{Ir_3Sc_{12}\}Br_{16}$ ^[15] auf. Einzelketten von über gemeinsame Flächen verknüpften Antiprismapaaren und Würfeln werden von einer linearen Ir-Kette intercaliert. Im Gegensatz zu Sc_4Cl_4Os sind die Ir-Ir-Abstände nicht äquidistant, vielmehr bilden die die Antiprismen zentrierenden Ir-Atome Dimere mit Ir-Ir-Abständen von 283,2(2) pm. Sie sind mit einem Abstand von 302,7(2) pm von den einzelnen, würfelförmig koordinierten Ir-Atomen entfernt

(Abb. 3.4.4). Die Koordinationszahl für Ir ist somit in beiden Umgebungen acht, die Elektronenzahl beträgt 47. Wird eine Ir-Ir-Einfachbindung innerhalb der Antiprismen angenommen, so reduziert sich die Elektronenzahl von 47 um zwei dieser Bindung zuzuordnenden Elektronen auf 45. Somit resultiert abermals für eine Formeleinheit mit einem Z die „magische“ Elektronenzahl von 15.

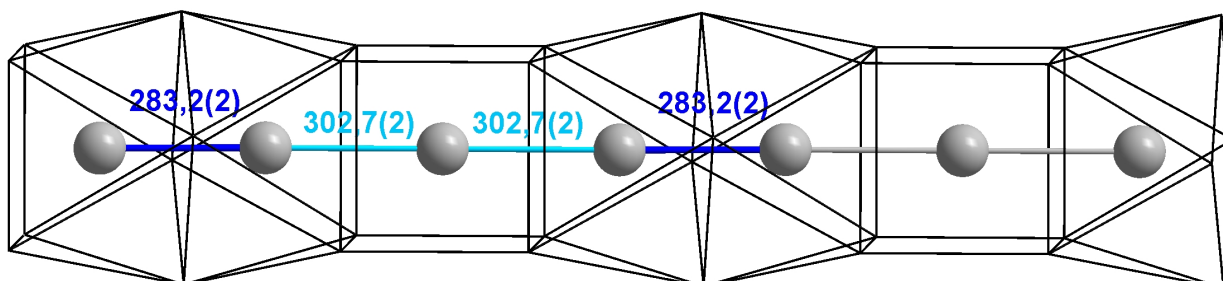


Abb. 3.4.4: Ausschnitt einer Einzelkette in $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$, die Ir-Atome sind als graue Kugeln dargestellt. Abstände in pm. Auf die Darstellung der Br-Atome wurde verzichtet.

Die jeweiligen Ketten sind nicht über ihre Bromidkoordination miteinander verknüpft, sondern liegen isoliert voneinander vor, was sich ebenfalls in der faserigen, nadelförmigen Morphologie der Kristalle widerspiegelt.

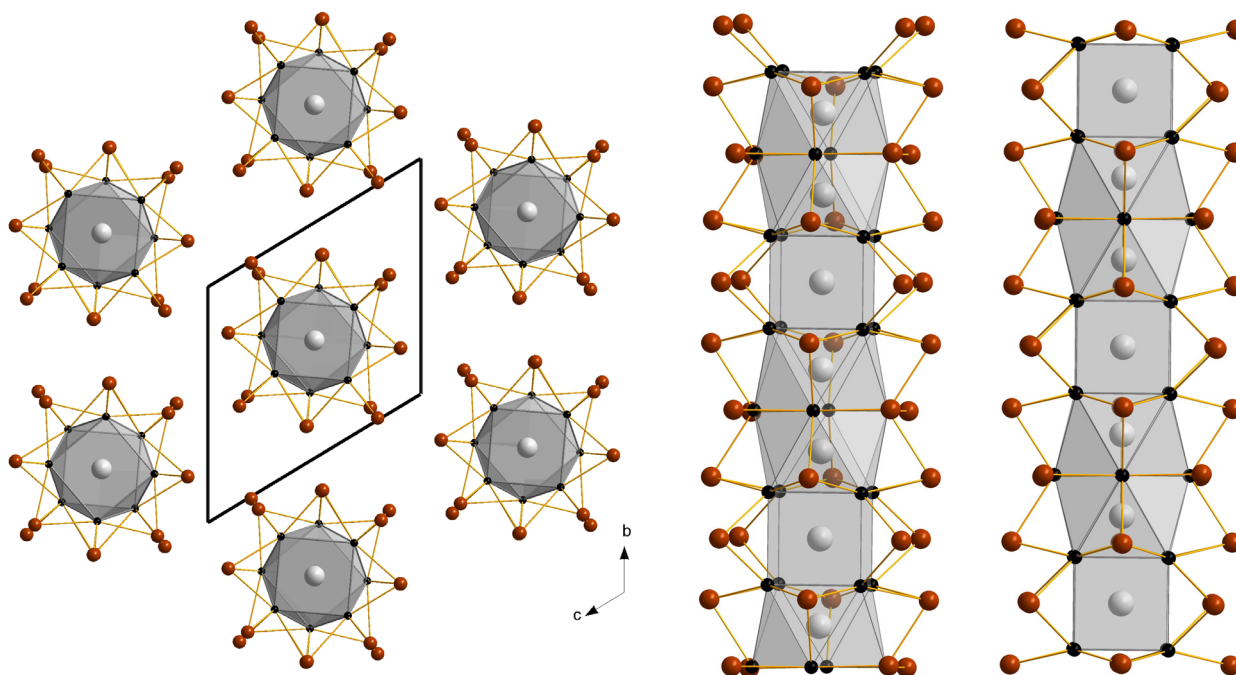


Abb. 3.4.5: Darstellung der Elementarzelle von $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$, Blick entlang \bar{a} (links). Zwei benachbarte, nicht verbrückte Ketten in $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ (rechts).

Das Motiv der aus Würfeln und Antiprismapaaren aufgebauten Scandiumclusterkette wurde bereits für das ternäre, tetragonal kristallisierende Chalkogenid $\text{Sc}_{14}\text{Te}_8\text{Z}_3$ ($\text{Z} = \text{Ru}, \text{Os}$)^[17] beschrieben. Die strukturell identischen Ketten werden von Ru-Atomen zentriert, wobei die Ru-Ru-Abstände innerhalb der Antiprismen 294,0(3) pm und zwischen jenen in Würfel und

Antiprisma $307,0(2)$ pm betragen. Die Ketten in dieser Struktur sind über gemeinsame Kanten *trans*- verknüpfter $\text{ScTe}_{2/1}\text{Te}_{4/2}$ -Oktaeder über starke Sc-Te-Wechselwirkungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk miteinander verbunden (Abb. 3.4.6).

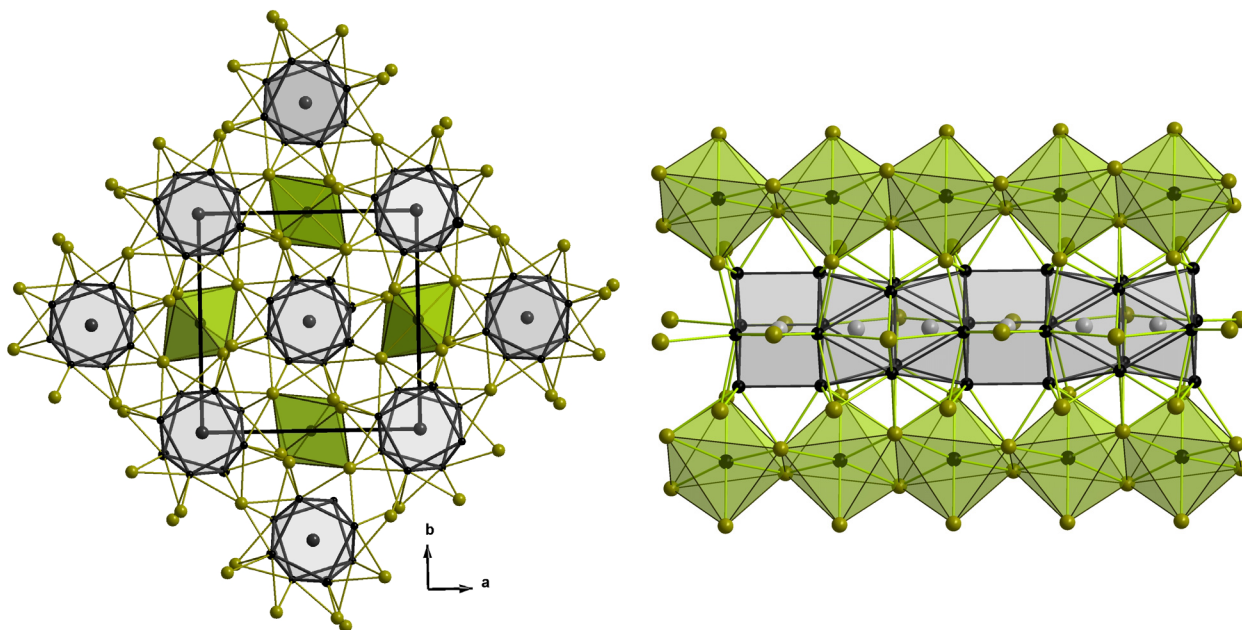


Abb. 3.4.6: Darstellung der Elementarzelle in $\text{Sc}_{14}\text{Te}_8\text{Ru}_3$ (links), Blick entlang \bar{c} . Koordination einer Sc-Clusterkette durch ScTe_6 -Oktaeder (rechts).

Eine Unterbesetzung der Sc-Lage, die von sechs Telluratomen oktaedrisch koordiniert wird, führt zu den Summenformeln $\text{Sc}_{13,21(2)}\text{Te}_8\text{Ru}_3$ und $\text{Sc}_{13,82(2)}\text{Te}_8\text{Os}_3$. Zieht man dies bei der Berechnung der Elektronenzahl für diese Verbindung, abzüglich der beiden Elektronen für eine angenommene Z-Z-Einfachbindung innerhalb der Antiprismen, in Betracht, so resultiert daraus eine Elektronenzahl von 45,63 für die Ru- und von 47,46 für die Os- Verbindung. Dies entspricht für eine Formeleinheit mit einem Z einer Elektronenzahl von 15,21 für die Ru- und 15,82 für die Os-Verbindung. Dadurch nähert sich die Elektronenzahl, wenn auch nur bei der Ru-Verbindung, auf bemerkenswerte Weise wieder 15-16 an, die bei einer vollbesetzten Sc-Lage mit 16,66 nicht erreicht werden könnte. Die Ru-Verbindung ist nahezu isoelektronisch zu der entsprechenden Halogenverbindung dieses Strukturmotivs, $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ mit 15 Elektronen.

3.4.1 Eigenschaften von $\{\text{Ir}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Br}_{16}$

Im Rahmen dieser Arbeit konnten bei der zuvor dargestellten und röntgenographisch charakterisierten Verbindung $\{\text{Ir}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Br}_{16}$ Untersuchungen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften angestellt und neue Erkenntnisse gewonnen werden.

Bulk-Proben der Verbindungen, stets verunreinigt mit wenig ScOBr, wurden Widerstands- und magnetischen Messungen unterzogen, zudem gelang eine anisotrope Widerstandsmessung entlang einer Kristallfaser. Die elektronische Zustandsdichte (DOS) und integrierte Kristallorbital-Hamilton-Populationen (ICOHP) wurden berechnet.

Zunächst muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die zuvor erhaltenen Gitterparameter^[15] durch die Gitterparameter einer kleineren Elementarzelle ersetzt werden können (Tab. 3.4.1).

Tab. 3.4.1: Gitterparameter zweier möglicher Elementarzellen für Sc₁₂Br₁₆Ir₃.

| | große Zelle | kleine Zelle |
|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Kristallsystem, Raumgruppe, Z | triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), 2 | triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), 1 |
| a (pm) | 888,6(1) | 888,7(2) |
| b (pm) | 1139,9(2) | 1063,7(2) |
| c (pm) | 1864,6(3) | 1123,4(2) |
| α (°) | 93,14(2) | 116,96(1) |
| β (°) | 90,50(2) | 102,02(1) |
| γ (°) | 112,64(2) | 101,75(1) |
| V (10 ⁶ ·pm ³) | 1739,5(4) | 870,0(3) |
| R _{int} | 0,0872 | 0,0581 |
| R ₁ (alle Daten) | 0,1245 | 0,0826 |
| wR ₂ (alle Daten) | 0,2251 | 0,2035 |
| Goof | 1,336 | 1,052 |

Die kleinere Elementarzelle beinhaltet nunmehr zwei Ir-, sechs Sc- und acht Br-Lagen im Vergleich zu der doppelten Anzahl der jeweiligen Atomlagen in der größeren Zelle (Abb. 3.4.1.1). Die ausführlichen Tabellen über die kristallographischen Daten, Atomlagen und Auslenkungsparameter finden sich in Kap. 5.14.

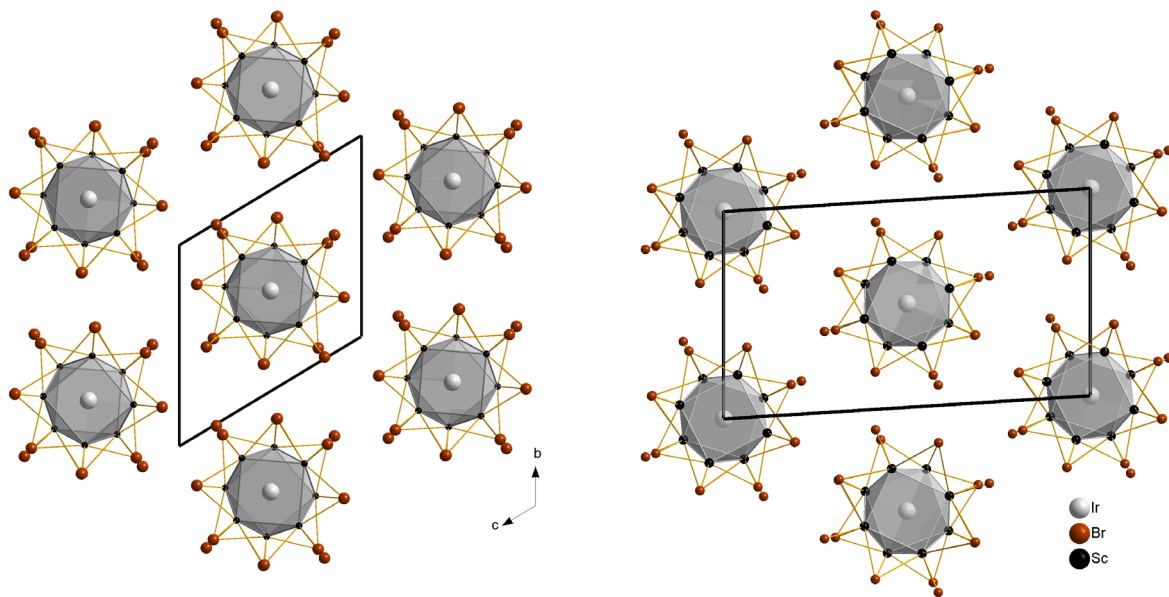


Abb. 3.4.1.1: Vergleich der kleinen (links) und der großen (rechts) Elementarzelle in $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$. Blick entlang \vec{a} .

Der spezifische Widerstand der Verbindung $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ wurde zunächst an einem Pulverpressling mit der konventionellen Vierpunktmethode gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.4.1.2 dargestellt. Der spezifische Widerstand fällt mit steigender Temperatur ab, was eindeutig auf isolierendes bzw. halbleitendes Verhalten hinweist. Durch lineare Anpassung an eine Arrhenius-Auftragung (Abb. 3.4.1.2, Inset) der Messung ergibt sich eine Energielücke von 750,9 K bzw. 64,7 meV.

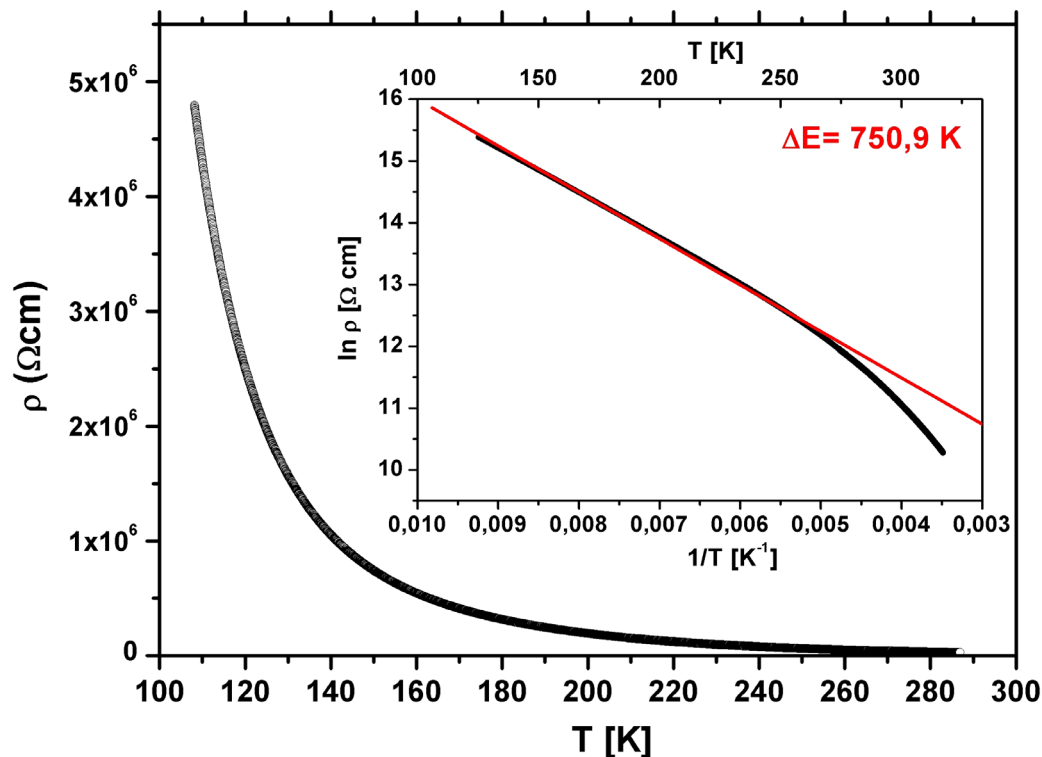


Abb. 3.4.1.2: Spezifischer Widerstand von $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$.

Einheiten von zusammengelagerten Einkristallen der Verbindung bilden lange, nadelförmige „Kristalle“. Diese wurden an ihren beiden Enden kontaktiert (Abb. 3.4.1.3), so dass der anisotrope spezifische Widerstand entlang ihrer kristallographischen a -Achse gemessen werden konnte (Abb. 3.4.1.4).

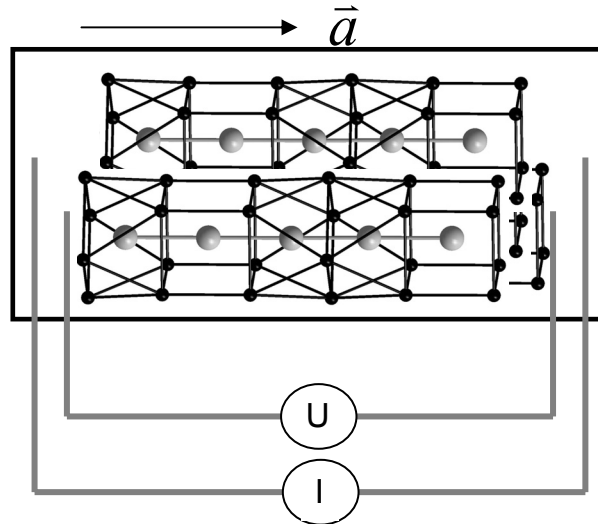


Abb. 3.4.1.3: Skizze der anisotropen Widerstandsmessung durch die Vierpunktmethode einer Kristallfaser von $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$.

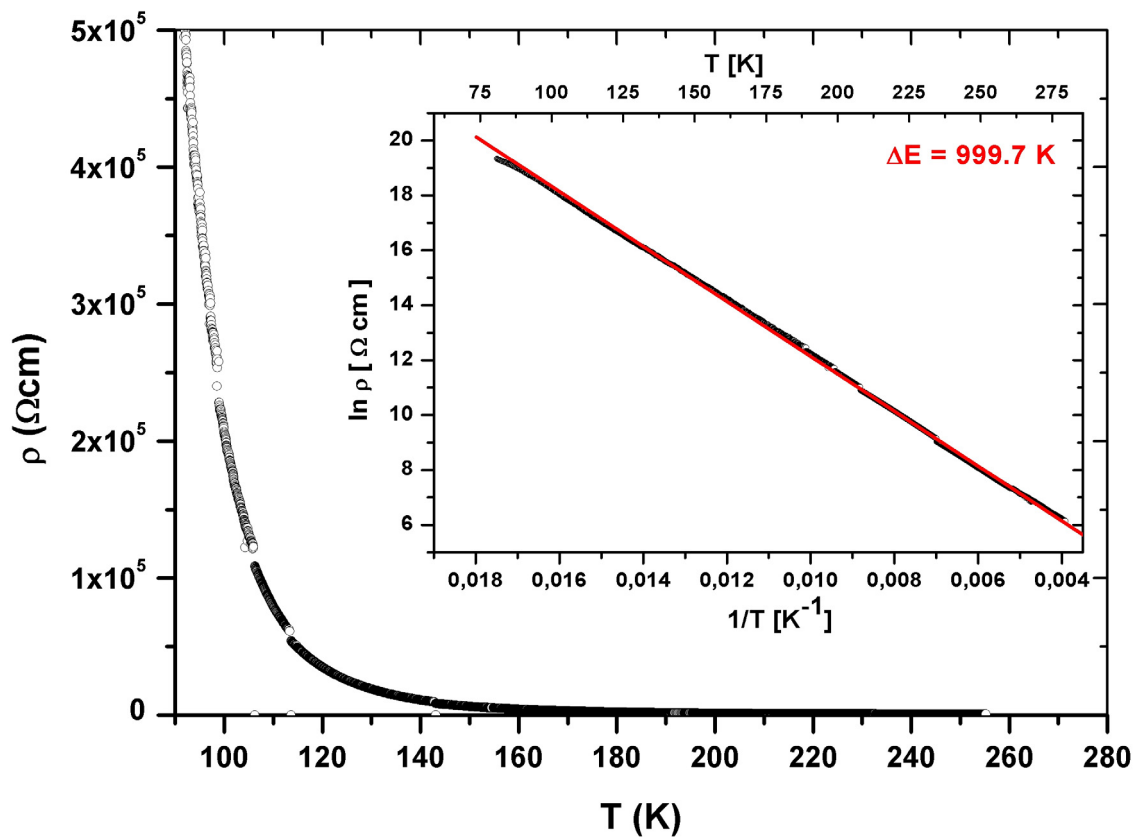


Abb. 3.4.1.4: Anisotrope Widerstandsmessung einer Kristallfaser von $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$.

Auch hier ist mit zunehmender Temperatur ein starker Abfall des Widerstands zu beobachten, die Bandlücke des Halbleiters ergibt sich aus dieser Messung zu ca. 1000 K bzw. 86 meV in guter Übereinstimmung mit der Messung am Pulverpressling. Halbleitendes Verhalten ist eine charakteristische Eigenschaft von Seltenerdmetallclusterverbindungen. Man geht davon aus, dass die „überschüssigen“ Clustervalenzelektronen hauptsächlich in starken Metall-Metall-Bindungen innerhalb der gemeinsamen Polyederkanten lokalisiert werden und somit kein metallisches Verhalten auftritt.

Zur weiteren Untersuchung der Eigenschaften von $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ wurden magnetische Messungen vorgenommen. Abb. 3.4.1.5 zeigt den Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$. $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ zeigt über einen weiten Bereich einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus mit einem Wert von 0,0145 emu/mol.

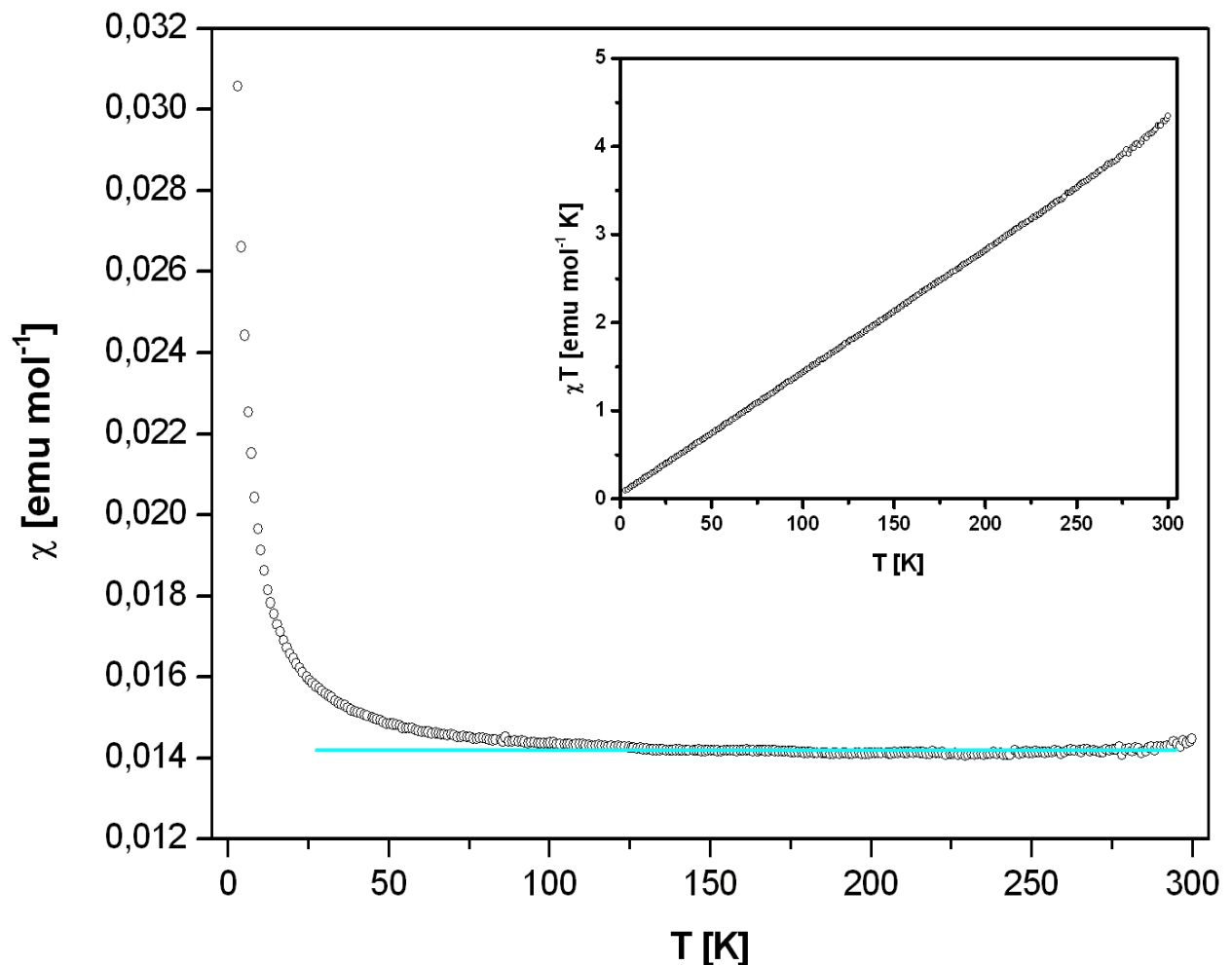


Abb. 3.4.1.5: Magnetische Suszeptibilität der Verbindung $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$.

Der bei niedrigen Temperaturen (< 50 K) deutlich auftretende Curie-Weiss-Verlauf könnte einerseits von paramagnetischen Verunreinigungen, andererseits von korreliertem Verhalten der

Elektronen herrühren. Hinweise darauf geben Messungen der feldabhängigen Magnetisierung $M(H)$ bei 3, 100, 250 und 300 K (Abb. 3.4.1.6). Bei allen Temperaturen ist keine Hysterese zu beobachten, so dass ein ferromagnetisches Verhalten und somit die Anwesenheit einer ferromagnetischen Verunreinigung ausgeschlossen werden kann. Eine Sättigung der Magnetisierung wird bis zu Feldern von 3 T nicht erreicht. Die Messungen bei Temperaturen über 100 K nehmen einen nahezu identischen Verlauf, davon abweichend zeigt die Magnetisierung bei der tiefsten gemessenen Temperatur von 3 K bei Feldern ab 1 T eine größere Steigung im Verlauf $M(H)$. Wie auch die Suszeptibilitätsmessung $\chi(T)$ deutet dieser Befund entweder auf die Anwesenheit einer paramagnetischen Verunreinigung, oder das Einsetzen magnetischer Korrelationen bei tiefen Temperaturen hin.

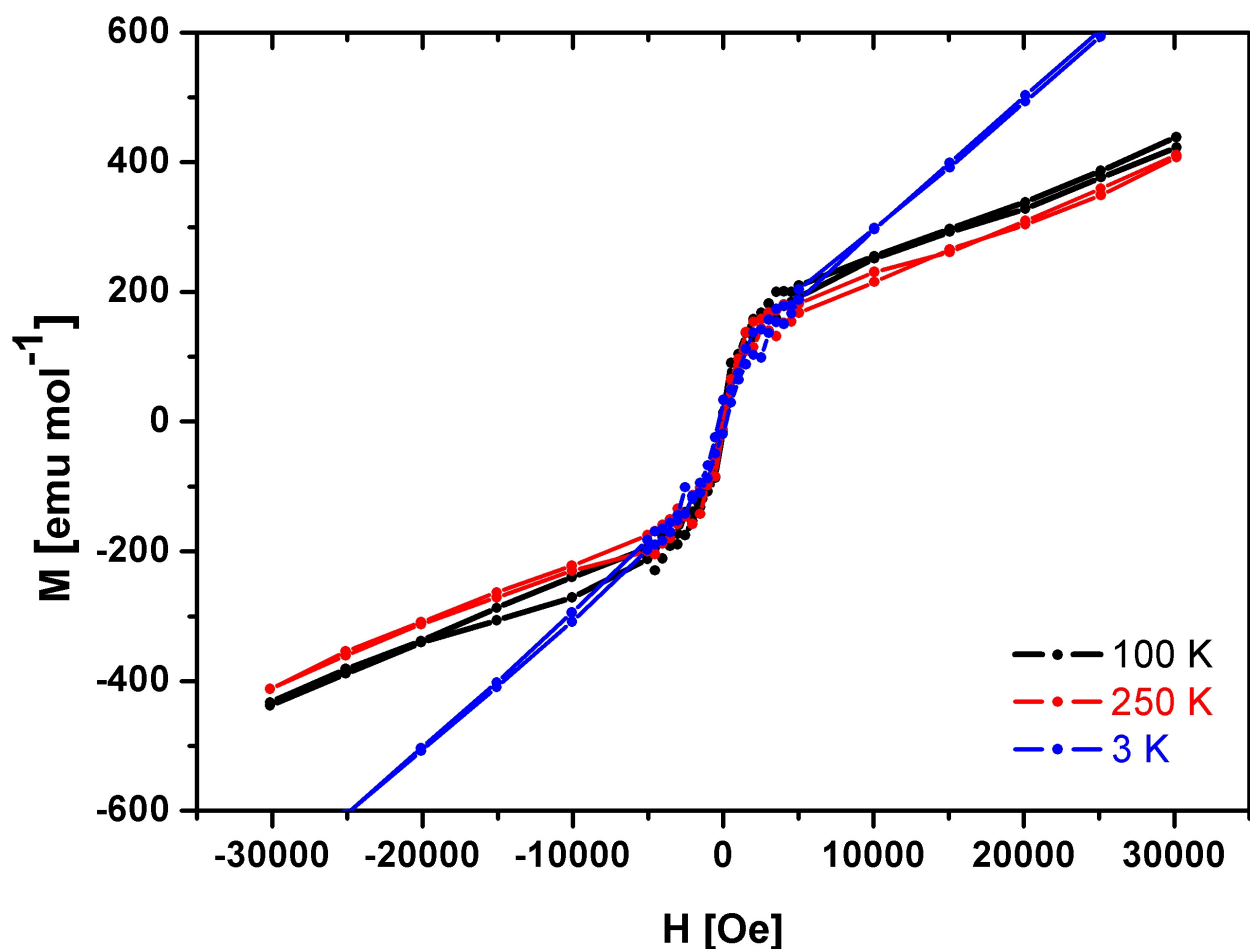


Abb. 3.4.1.6: Feldabhängigkeit der Magnetisierung $M(H)$ bei den Temperaturen 3 K (blau), 100 K (schwarz), 250 K (rot) der Substanz $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$.

Zur weiteren Vervollständigung der Kenntnisse der Eigenschaften von $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ wurden Rechnungen der Zustandsdichte (DOS) und integrierte Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalysen (COHP) angestellt.

Die in Abb. 3.4.1.7 dargestellte elektronische Zustandsdichte zeigt lokalisierte Zustände an der Fermikante, welche hauptsächlich von bindenden Ir-Sc-Zuständen (grüne Kurve) herrühren, die

ICOHP beträgt 24 eV/cell. Die Sc-Br-Zustände sind bei tiefen Energien erwartungsgemäß bindend (blaue Kurve), insgesamt tragen sie mit einer ICOHP von 9,2 eV/cell bei. Die Scandium-Scandium-Clusterbindungen fallen kaum ins Gewicht, ihre ICOHP beträgt 0,9 eV/cell (rosafarbene Kurve).

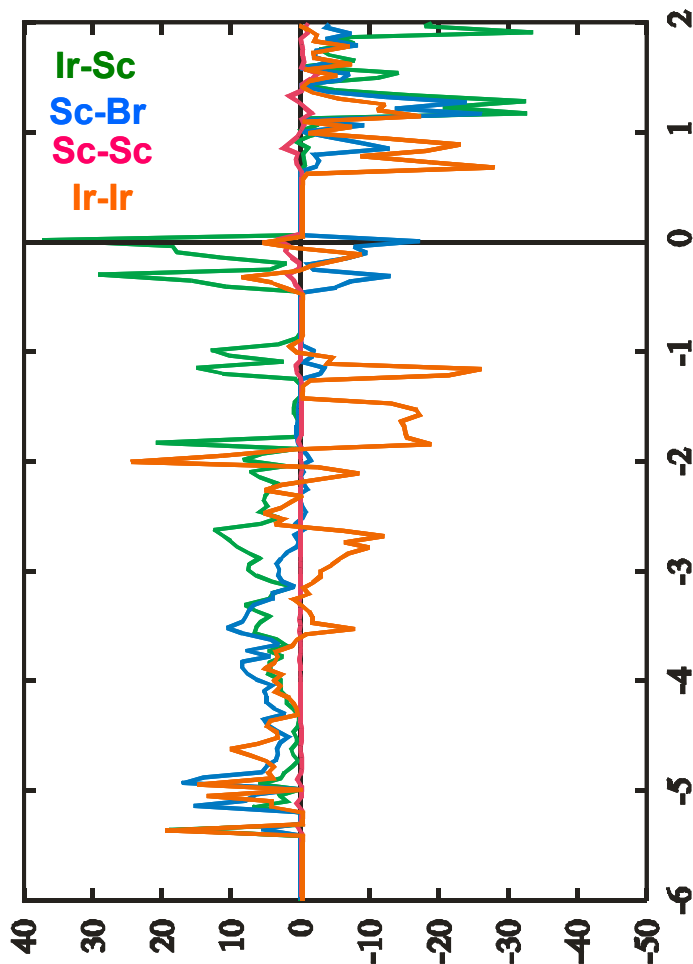


Abb. 3.4.1.7: ICOHP in Sc₁₂Br₁₆Ir₃.

Der Abstand der Ir-Atome innerhalb der Scandiumantiprismen ist mit 283 pm um 20 pm kürzer als jener zwischen einem antiprismatisch koordinierten und einem würfelförmig koordinierten Ir-Atom. Zur Überprüfung, ob bindende Wechselwirkungen zwischen den antiprismatisch koordinierten Ir-Dimeren bestehen und ob nicht- bzw. antibindende Wechselwirkungen zwischen dem antiprismatisch und würfelförmig koordinierten Ir-Atom Einfluss nehmen, wurden ICOHP-Rechnungen angestellt (Abb. 3.4.1.9 und Abb. 3.4.1.10). Die Lage Ir1 bezeichnet hierbei das würfelförmig koordinierte Ir-Atom, die Lage Ir2 das antiprismatisch koordinierte (Abb. 3.4.1.8).

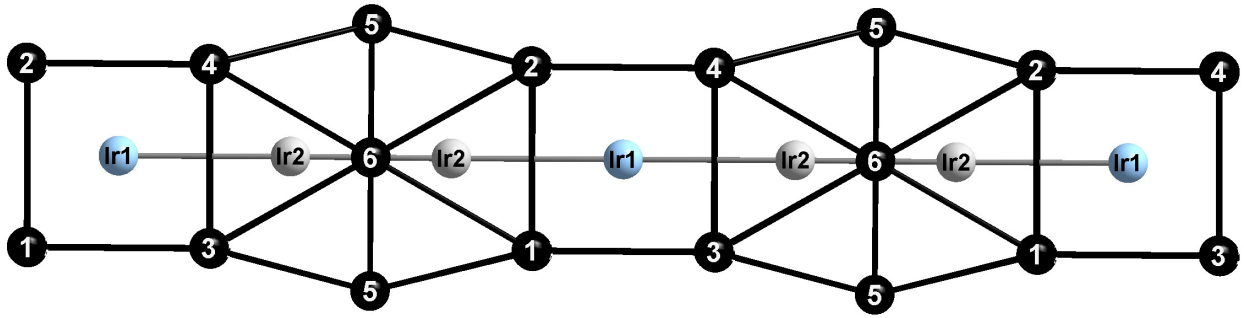


Abb. 3.4.1.8: Zuordnung der Atomlagen in einer Kette von $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$, Sc: schwarze Kugeln, Ir2: graue Kugeln, Ir1: hellblaue Kugeln.

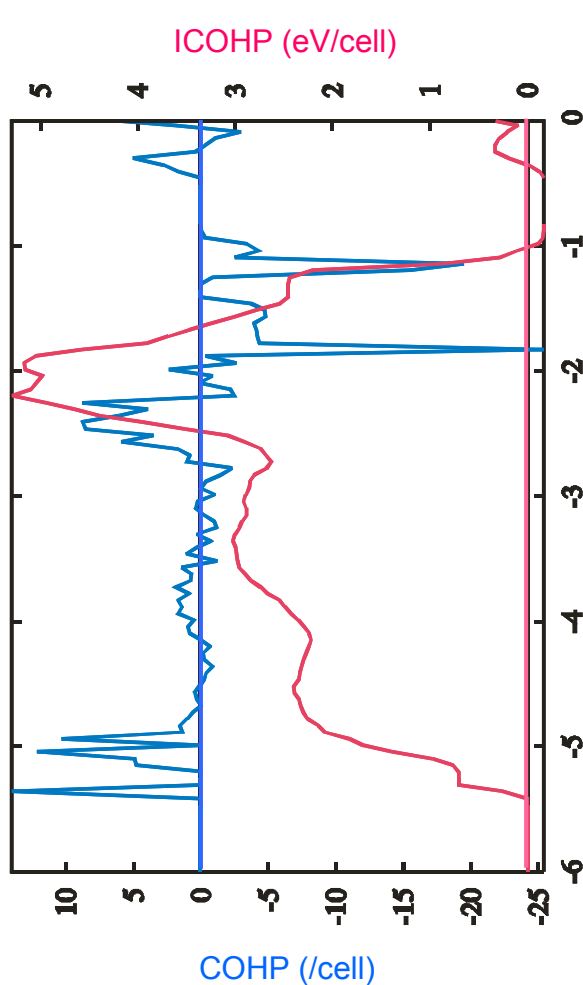


Abb. 3.4.1.9: ICOHP der Zustände Ir2 und Ir2.

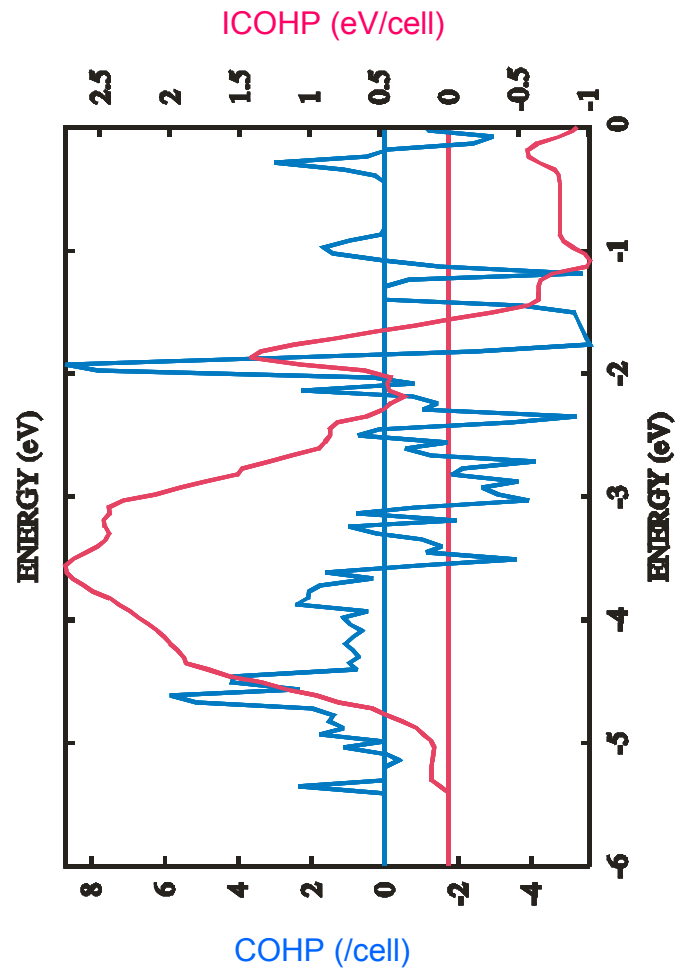


Abb. 3.4.1.10: ICOHP der Zustände Ir1 und Ir2.

Die Ir-Ir-Wechselwirkungen sind insgesamt antibindender Natur, die Gesamt-ICOHP beträgt $-1,8 \text{ eV/cell}$. Der nichtbindende Beitrag stammt allerdings hauptsächlich von den Zuständen Ir1-Ir2, d.h. von den Wechselwirkungen eines würfelförmig mit einem antiprismatisch koordinierten Ir-Atoms, die ICOHP beträgt $-2,0 \text{ eV/cell}$ (Abb. 3.4.1.10, rosafarbene Kurve). Die

Wechselwirkung zwischen dem antiprismatisch koordinierten Ir-Dimer hingegen ist bindend, die ICOHP beträgt 0,2 eV/cell (Abb. 3.4.1.9, rosafarbene Kurve).

Aus der Bandstruktur wird eine direkte, optisch messbare Bandlücke von 0,286 eV vorhergesagt, sowie eine indirekte Bandlücke von 0,071 eV. Letztere Voraussage konnte bereits durch die Messungen des spezifischen Widerstands bestätigt werden, in der die Bandlücke zu 64,7 meV an einem Pulverpressling bzw. zu 86 meV an einem Einkristall bestimmt wurde.

Messungen der Eigenschaften der aus Ketten bestehenden Verbindung $\text{Y}_4\text{Br}_4\text{Os}$ ^[86] zeigten ähnlich wie die hier erhaltenen Ergebnisse einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus sowie halbleitende Eigenschaften^[95]. Durch Widerstandsmessungen und Bandstrukturrechnungen wurde die Bandlücke zu 160 meV bestimmt, womit sie etwa doppelt so groß ist wie in $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$.

3.4.2 Die Verbindung $\{\text{Os}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Br}_{16}\text{Sc}$

Die Koordinationszahl von acht in Seltenerdmetallclusterverbindungen scheint nur für die 5d-Übergangsmetalle Osmium und Iridium aufzutreten und exklusiv mit den Seltenerdmetallen Yttrium, Erbium und insbesondere Scandium gebildet zu werden. Eine erste daraus resultierende Annahme, dass jene großen Übergangsmetallatome eines größeren koordinierenden Polyeders bedürfen, wird durch die Existenz der oligomeren Phasen $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Z}_4$ ($\text{Z} = \text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir}$), Kap. 3.3.3, entkräftet. Diese bieten durch ihren oktaedrischen Aufbau eine Koordinationszahl von sechs. Dennoch lässt sich eine Präferenz für die Bildung kettenförmiger Cluster im System $\text{Sc}/\text{X}/\text{Z}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und $\text{Z} = \text{Os}, \text{Ir}$ konstatieren. So existiert zwar die oligomere Verbindung $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Os}_4$, thermodynamisch bevorzugt jedoch ist die Phase der kettenförmigen Verbindung $\text{Sc}_4\text{Cl}_4\text{Os}$, welche über einen breiten Temperaturbereich zuverlässig entsteht. Im System $\text{Sc}/\text{Br}/\text{Ir}$ ist bislang nur die Phase $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ beobachtet worden, trotz einer Vielzahl gezielter Versuche zur Darstellung einer oligomeren oder auf isolierten Oktaedern beruhenden Verbindung. Demgegenüber steht allerdings die Tatsache, dass bei einer ebenfalls großen Zahl gezielter Ansätze zu kettenförmigen Verbindungen im System $\text{Sc}/\text{Cl}/\text{Ir}$ bislang lediglich und einzig die oligomere Verbindung $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ir}_4$ erhalten werden konnte. Mit der Verbindung $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Os}_4$ ^[75] existiert eine oligomere Phase in dem System $\text{Sc}/\text{Br}/\text{Os}$, welche jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduziert werden konnte. Vielmehr konnte in vielen Ansätzen innerhalb dieses Systems die neue, kettenförmige Verbindung $\{\text{Os}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Br}_{16}\text{Sc}$ erhalten und reproduziert werden. Somit resultieren für die Familie der Clusterverbindungen in den Systemen $\text{Sc}/\text{X}/\text{Z}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und $\text{Z} = \text{Os}, \text{Ir}$ meist zwei Phasen, welche sich grundlegend in ihrer Struktur und ihren elektronischen

Eigenschaften unterscheiden. Dies konnte für andere Seltenerdmetallclusterverbindungen mit diesen oder auch anderen endohedralen Übergangsmetallatomen nicht beobachtet werden.

Durch die Substitution des endohedralen Iridiums in $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ durch Osmium konnte die neue Verbindung $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ dargestellt und charakterisiert werden. Sie basiert analog zu ihrer Schwesterverbindung auf Scandiumketten, welche aus Paaren von Antiprismen und Würfeln bestehen. Die durch die endohedralen Osmiumatome um drei Elektronen verringerte Elektronenzahl wird erstaunlicherweise durch ein zusätzlich in die Struktur eingebautes, nicht reduziertes Scandiumatom vollständig kompensiert. Somit sind die Verbindungen $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ und $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ isoelektronisch und verfügen über eine Elektronenzahl von 47. Verwendet man abermals zwei Elektronen für eine Einfachbindung zwischen den beiden antiprismatisch koordinierten Os-Atomen, so erhält man die „magische“ Elektronenzahl von 15 für eine Formeleinheit mit einem Z. Der offenbar notwendige Elektronenausgleich innerhalb dieser Verbindungen ist insofern so bemerkenswert, als dass ein derartiger Ausgleich in den oligomeren Verbindungen $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Os}_4$ und $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ir}_4$ (Kap. 3.3.3) nicht erforderlich ist. Somit liegt, in Übereinstimmung mit den Mößbaueruntersuchungen an $\text{Sc}_{16}\text{X}_{20}\text{Fe}_4$ (X= Cl, Br), Kap. 3.3.1, die Vermutung nahe, dass die ein Tetraeder ausbildenden endohedralen Übergangsmetallatome mit der Oxidationsstufe null vorliegen.

$\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnmm$ (Nr. 58). Die Gitterkonstanten $a = 1058,1(2)$ pm, $b = 1880,4(3)$ pm und $c = 895,5(1)$ pm spiegeln die enge Verwandtschaft zu der isoelektronischen Verbindung $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ wieder, vergleicht man sie mit jenen der „großen“ Zelle (Tab. 3.4.1, Tab. 3.4.2.1).

Tab. 3.4.2.1: Gitterparameter der Elementarzellen für $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ und $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$.

| | $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ | $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ |
|--------------------------------|---|---|
| Kristallsystem, Raumgruppe, Z | orthorhombisch, $Pnmm$ (Nr. 58), 2 | triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), 2 |
| a (pm) | 1058,1(2) | 888,6(1) |
| b (pm) | 1880,4(3) | 1139,9(2) |
| c (pm) | 895,5(1) | 1864,6(3) |
| α (°) | | 93,14(2) |
| β (°) | | 90,50(2) |
| γ (°) | | 112,64(2) |
| V ($10^6 \cdot \text{pm}^3$) | 1781,7(4) | 1739,5(4) |

| | | |
|---------------------|--------|--------|
| R_{int} | 0,1173 | 0,0872 |
| R_1 (alle Daten) | 0,1081 | 0,1245 |
| wR_2 (alle Daten) | 0,1687 | 0,2251 |
| Goof | 0,866 | 1,336 |

Der entscheidende Unterschied zwischen beiden Strukturen besteht in den zusätzlichen Sc^{3+} -Einheiten, welche oktaedrisch von sechs Br-Atomen koordiniert werden. Sie befinden sich ausschließlich über den Scandiumwürfeln der Ketten und sind nicht miteinander über gemeinsame Bromatome verknüpft (Abb. 3.4.2.1). Durch diese Einheiten entsteht eine Vernetzung der Ketten, die in der Verbindung $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ vollkommen voneinander isoliert vorliegen (Abb. 3.4.2.2).

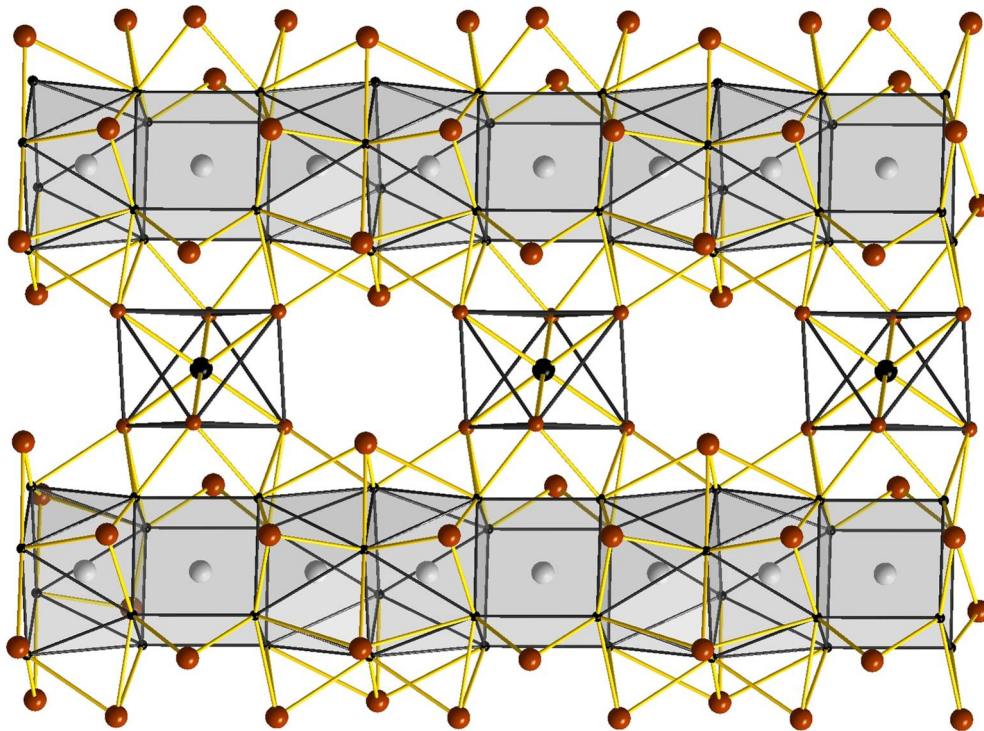


Abb. 3.4.2.1: Vernetzung der $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ -Ketten über ScBr_6 -Einheiten.

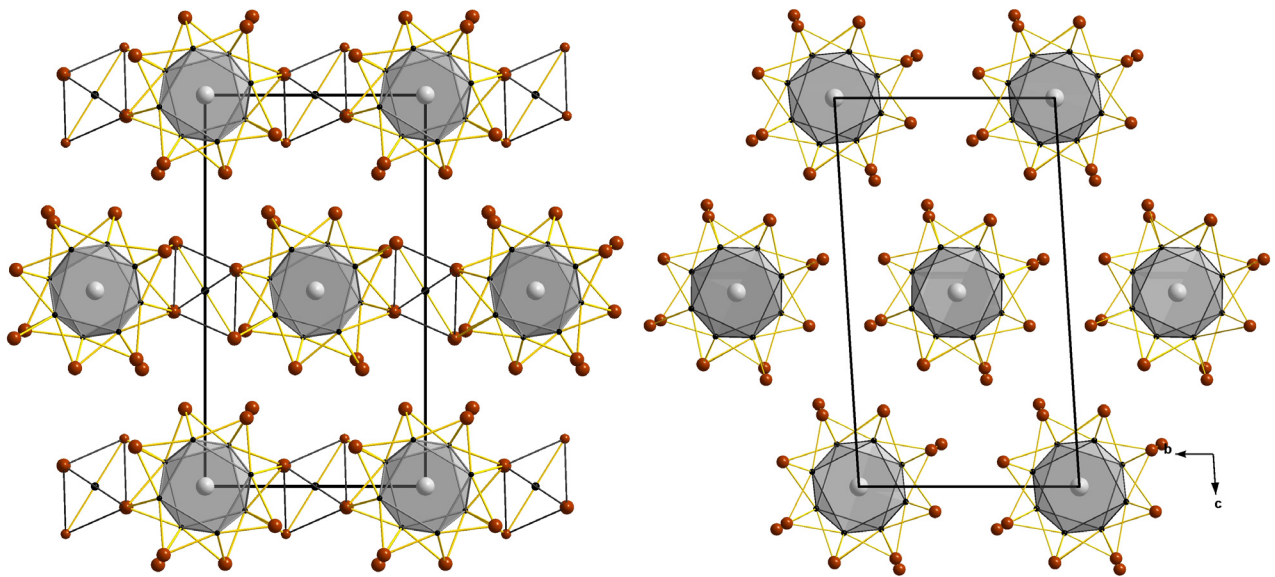


Abb. 3.4.2.2: Vergleich der Elementarzellen von $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ (entlang \bar{c} , links) und $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ (entlang \bar{a} , rechts). Rot: Br, schwarz: Sc, grau: Os, Ir.

Die gemeinsame Fläche der Scandiumantiprismen wird durch die Atome Sc3 und Sc4 mit Kantenlängen von 323,9(7) pm und 324,3(8) aufgespannt, und ist durch die leicht von 90° abweichenden Winkel zwischen den Atomen nicht ideal quadratisch*. Die durch Sc1 und Sc2 gebildeten Würfelkanten sind ebenfalls nicht gleich lang und entlang der kristallographischen a -Achse um bis zu 7 pm gestaucht (Abb. 3.4.2.3). Die Winkel betragen alle nahezu, aber nicht ideal 90° . Die Sc-Sc-Abstände innerhalb der trigonalen Antiprismadreiecksflächen entlang \bar{a} sind mit 333-337 pm die längsten innerhalb der Struktur.

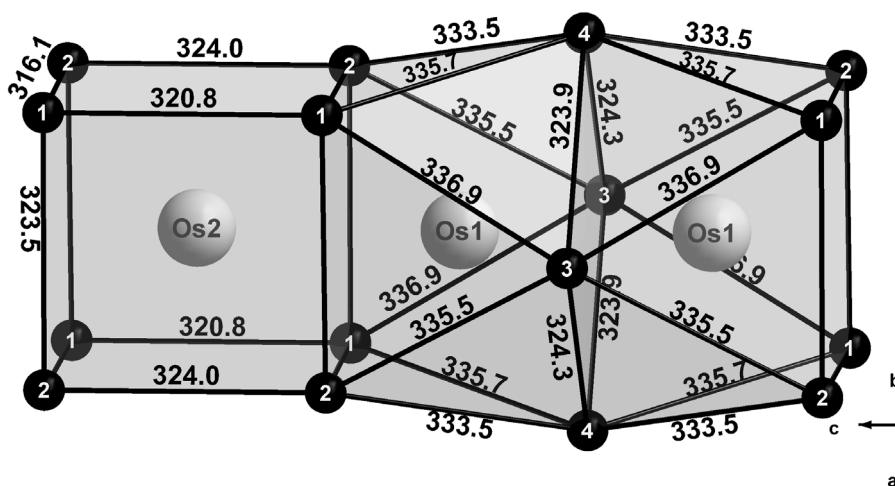


Abb. 3.4.2.3: Ausschnitt aus der Kettenstruktur in $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$, Bezeichnungen der entsprechenden Sc-Lagen als Zahlen innerhalb der schwarzen Kugeln. Sc-Sc-Abstände in pm.

* Ausführliche Tabellen über die kristallographischen Daten, Atompositionen, Auslenkungsparameter, Atomabständen und -winkeln finden sich im Anhang, Kap. 5.15.

Die Koordination durch sechs kristallographisch verschiedene Bromatome ist in Abb. 3.4.2.4 dargestellt. Jede zweite der acht trigonalen Antiprismaflächen in $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ ist μ_3 -artig von abwechselnd Br2 und Br3 überkappt. Die Atome Br3 dienen außerdem der Verknüpfung mit der Lage Sc^{3+} und stellen drei der sechs oktaedrisch koordinierenden Bromatome mit einem Abstand von 276,9(3) pm dar. Aus diesem Grund ist ihr Abstand zur Clusterkette mit 286 bis 289 pm um durchschnittlich 10 pm länger als jener der nicht verbrückenden Br2-Atome mit 277-280 pm. Die Kanten der Antiprismagrundflächen werden von Br5- und Br6-Atomen in Abständen von 272 bis 280 pm μ_2 -überkappt. Die Antiprismadreiecksflächen, die eine Kante mit den μ_2 -überkappten Sc3-Sc4-Kanten teilen, sind nicht überkappt. Wie in $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ werden nicht die Würfelflächen, sondern lediglich die Kanten von Bromatomen μ_2 -überkappt. Dabei dienen die Atome Br2 ebenfalls der oktaedrischen Koordination der Sc^{3+} -Kationen.

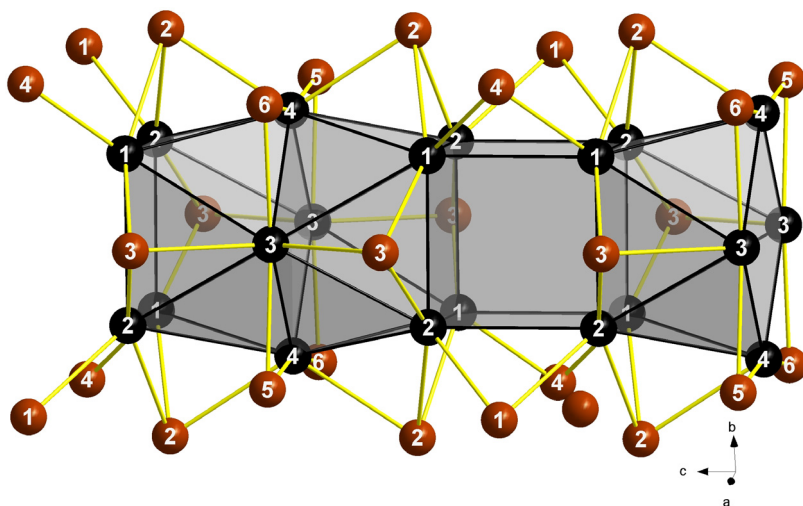


Abb. 3.4.2.4: Ausschnitt aus der Kettenstruktur in $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$, Bezeichnungen der entsprechenden Sc (schwarz)- und Br- Lagen (rot) als Zahlen innerhalb der Kugeln.

Die Abstände des antiprismatisch zu dem würfelförmig koordinierten Interstitiellen sind in den beiden Verbindungen $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ und $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ gleich. Die Os-Os-Abstände innerhalb der Antiprismen sind um 7 pm länger als der Abstand im Ir-Dimer (Abb. 3.4.2.5). Daraus resultieren die entsprechenden Unterschiede in den Sc-Z-Abständen, die dennoch keine bedeutenden Abweichungen voneinander zeigen (Abb. 3.4.2.6).

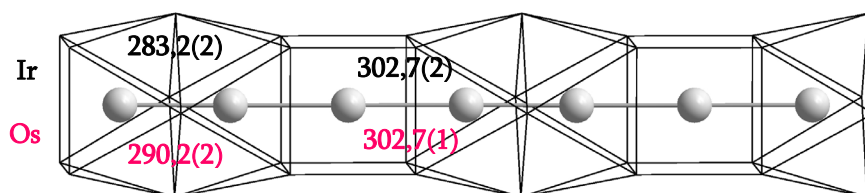


Abb. 3.4.2.5: Z-Z-Abstände in pm in $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ (rosa) und $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ (schwarz).

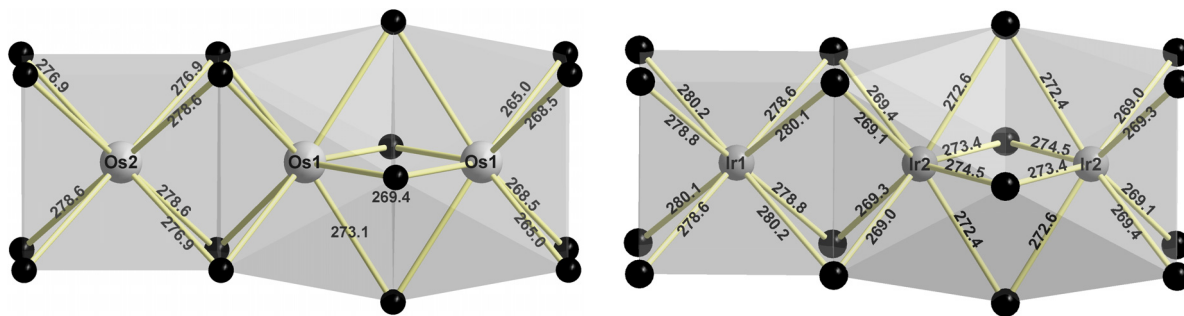


Abb. 3.4.2.6: Sc-Z-Abstände in pm in $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ (links) und $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ (rechts).

Die ScBr_6 -Oktaeder werden von vier äquatorialen Br3-Atomen mit einem Sc-Br3-Abstand von 276,9(2) pm und zwei axialen Br1-Atomen mit einem Sc-Br1-Abstand von 268,7(3) pm aufgespannt und sind somit leicht gestaucht. Die nicht miteinander verknüpften Oktaeder erstrecken sich entlang \bar{c} und verbrücken jeweils zwei Ketten miteinander innerhalb der a - b -Ebene (Abb. 3.4.2.7). Der Abstand zwischen zwei Ketten beläuft sich auf 629,3(6) pm zwischen den Scandiumatomen Sc3-Sc3 der Antiprismagrundflächen bzw. auf 756,9(5) pm zwischen den Sc-Atomen Sc1-Sc2 der Würfel. Der kürzeste Abstand zwischen Sc-Atomen zweier benachbarter Ketten in $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$ beläuft sich auf 618,9(5) pm.

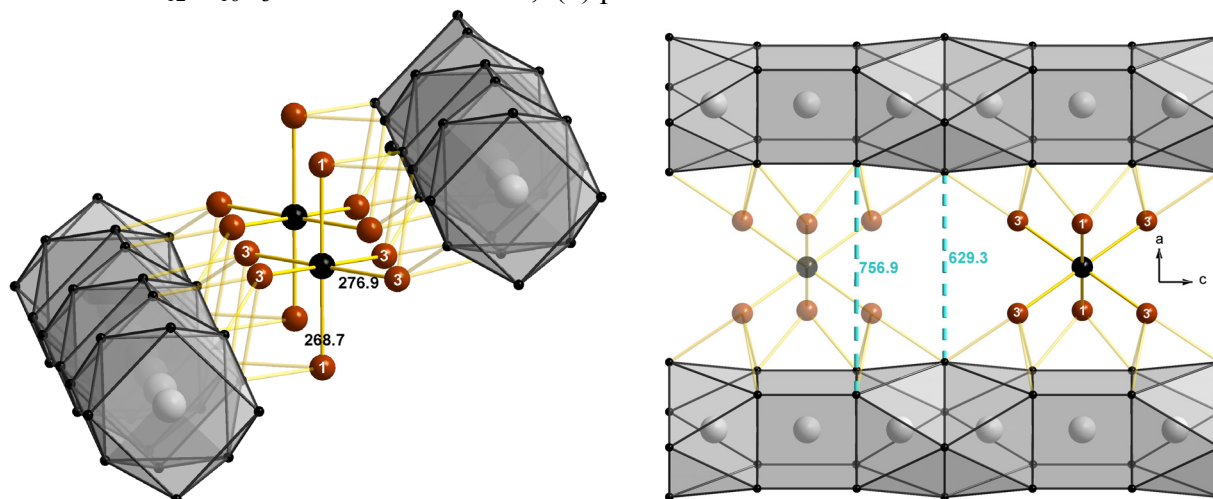


Abb. 3.4.2.7: Verknüpfung zweier Ketten über ScBr_6 -Einheiten in $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ (links). Die Br-Lagen sind durch die Nummerierung innerhalb der Kugeln gekennzeichnet. Kettenabstände (rechts). Abstände in pm.

3.4.3 Darstellung von $\{\text{Os}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Br}_{16}\text{Sc}$

$\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ wurde bei einem Ansatz zu einer Verbindung $\text{Sc}_4\text{Br}_4\text{Os}$ neben ScOBr in Form einer Vielzahl langer, schwarzer, faseriger Nadeln erhalten. Die Einwaage betrug 200 mg ScBr_3 (0,7 mmol), 63 mg Scandiumspäne (1,4 mmol) und 100 mg Osmiumpulver (0,52 mmol). Folgendes Temperaturprogramm wurde angewendet:

| | | |
|---------|------------|------|
| 1100 °C | (200 °C/h) | 48 h |
| RT | (5 °C/h) | |

Die Verbindung lässt sich über einen breiten Temperaturbereich von 900-1200°C darstellen. Andere Sc/Br/Os-Phasen wie z.B. $\text{Sc}_{19}\text{Br}_{28}\text{Os}_4$ wurden weder optisch noch röntgenographisch nachgewiesen. Aufgrund der Morphologie der Kristalle konnten keine Pulverdiffraktogramme von guter Qualität erhalten werden (Abb. 3.4.1.1). Dennoch zeigt sich, dass die Hauptreflexlagen des gemessenen Diffraktogramms mit jenen des simulierten übereinstimmen.

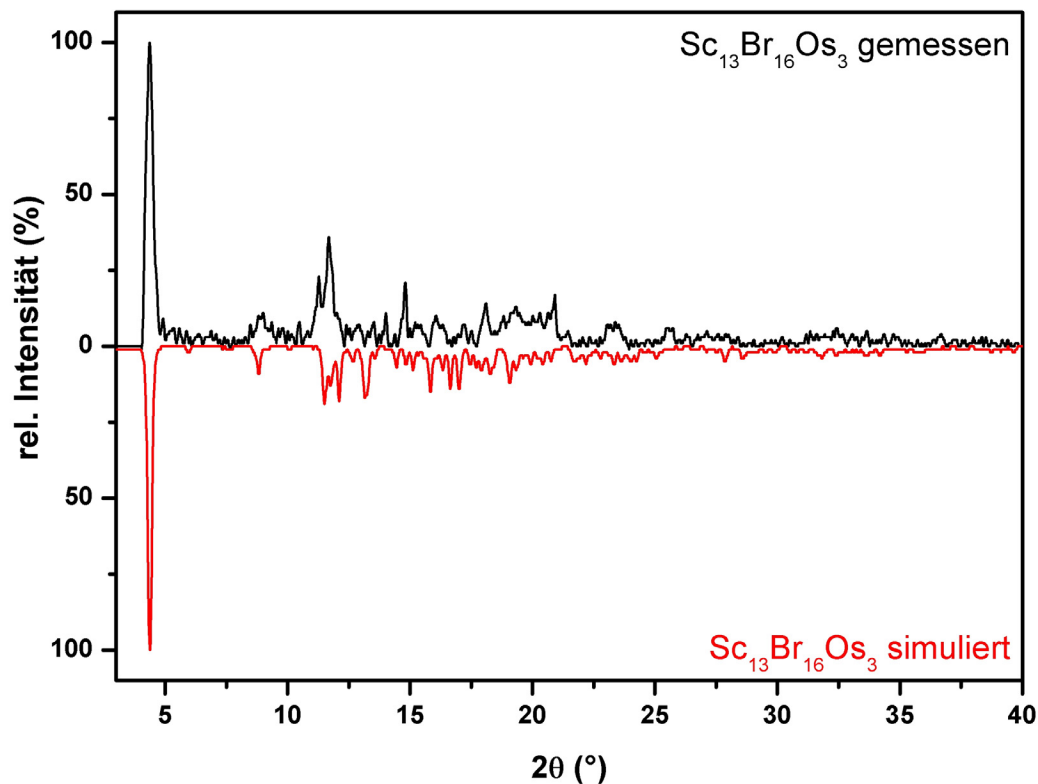


Abb. 3.4.1.1: Pulverdiffraktogramm (Mo- K_α) von $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ (schwarz), aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm (rot).

3.5 Durch ein Nichtmetall intercaliert : $Sc\{NSc_3\}_2Br_{10}$

Einen großen Beitrag zur strukturellen Vielfalt der Clusterverbindungen der Seltenerdmetalle liefern, wie bereits erwähnt, Verbindungen mit den endohedralen Nichtmetallatomen Bor, Stickstoff und Kohlenstoff. Besonders die Systeme $Sc/X/Z$ mit $X = Cl, I$ und $Z = B, C (C_2), N$ sind in dieser Hinsicht sehr ergiebig. Sie repräsentieren mit beispielsweise $Sc_7X_{12}C$ ($X = I, Br$)^[69] die auf isolierten Metalloctaedern basierenden Verbindungen. Durch zunehmende Reduktion des Scandiums durch zunehmende Kondensation von Metalloctaedern miteinander, treten kettenförmige Strukturen in Sc_5Cl_8N ^[96] und eine aus Scandiumoktaederschichten bestehende Struktur in Sc_2Cl_2C ^[97] auf. Eine ebenfalls hochkondensierte, aber bislang strukturell einzigartige Verbindung stellt $Sc_{24}I_{30}C_{10}$ dar, welches auf einem Scandiumsupertetraeder basiert^[12]. Eine Übersicht über die durch Nichtmetalle intercalierten Verbindungen im System $Sc/X/Z$ ($X = Cl, I$) ist in Tab. 3.5.1 gegeben.

Tab. 3.5.1: Übersicht der durch Nichtmetallatome intercalierten Verbindungen im System $Sc/X/Z$ ($X = I, Cl$).

| Verbindung | RG* | Strukturmotiv | Verbindung | RG* | Strukturmotiv |
|---------------------------------------|-------------|---------------------------|------------------------------------|--------------|--------------------|
| | | | $Sc_2Cl_2(C,N)$ ^[97] | $P\bar{3}m1$ | Schichten |
| $Sc_4I_6C_2$ ^[59] | $P\bar{1}$ | Ketten | Sc_4Cl_6N ^[68] | $Pbam$ | Ketten |
| | | | $Sc_5Cl_8(C,N)$ ^[96] | $C2/m$ | Ketten |
| $Sc_6I_{11}C_2$ ^[59] | $P\bar{1}$ | isolierte Oktaeder | $Sc_7Cl_{10}C_2$ ^[98] | $C2/m$ | Doppelketten |
| $Sc_7I_{12}(B,C)$ ^[69] | $R3$ | isolierte Oktaeder | $Sc_7Cl_{12}(B,N)$ ^[68] | $R\bar{3}$ | isolierte Oktaeder |
| | | | $Sc_4Sc_6Cl_{13}C$ ^[99] | | isolierte Oktaeder |
| $Sc_{24}I_{30}C_{10}$ ^[12] | $Pa\bar{3}$ | Sc_{24} -Supertetraeder | | | |

*RG: Raumgruppe

Trotz einer Vielzahl von durch Nichtmetalle intercalierten Yttriumbromclusterverbindungen, ist im System $Sc/Br/Nichtmetall$ bislang lediglich die Verbindung $Sc_7Br_{12}C$ ^[69] beschrieben worden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die zu $Sc_7Cl_{10}C_2$ ^[98] isotype Verbindung $Sc_7Br_{10}N_2$ dargestellt werden. Als Stickstoffquelle zu diesem ungeplanten Produkt diente die aus Stickstoff bestehende Schutzgasatmosphäre der Handschuhbox. Der gezielte Einbau von Stickstoff stellt bei der Synthese von Clusterverbindungen eine Herausforderung dar. Das Schutzgas, unter dem ein Ansatz präpariert wird, dient als brauchbare Quelle elementaren Stickstoffs hochreiner Qualität, allerdings kann keine ausreichende Quantität erreicht werden. Somit beläuft sich die Ausbeute eines derartigen Ansatzes häufig auf weniger als 10 %. Eine alternative Stickstoffquelle stellt der

Einsatz von NaN_3 dar, welches bei den Reaktionstemperaturen zu N_2 und Na zerfällt. Der Nachteil hierin besteht abermals in der oft nicht im ausreichenden Maße zur Verfügung gestellten Menge an Stickstoff, sowie des dabei entstehenden, reaktiven Natriums.

$\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) mit den Gitterparametern $a = 1237,1(2)$ pm, $b = 360,94(4)$ pm, $c = 1971,2(3)$ pm und $\beta = 100,30(2)^\circ$. Abb. 3.5.1 zeigt eine Ansicht der Elementarzelle entlang $[010]^*$.

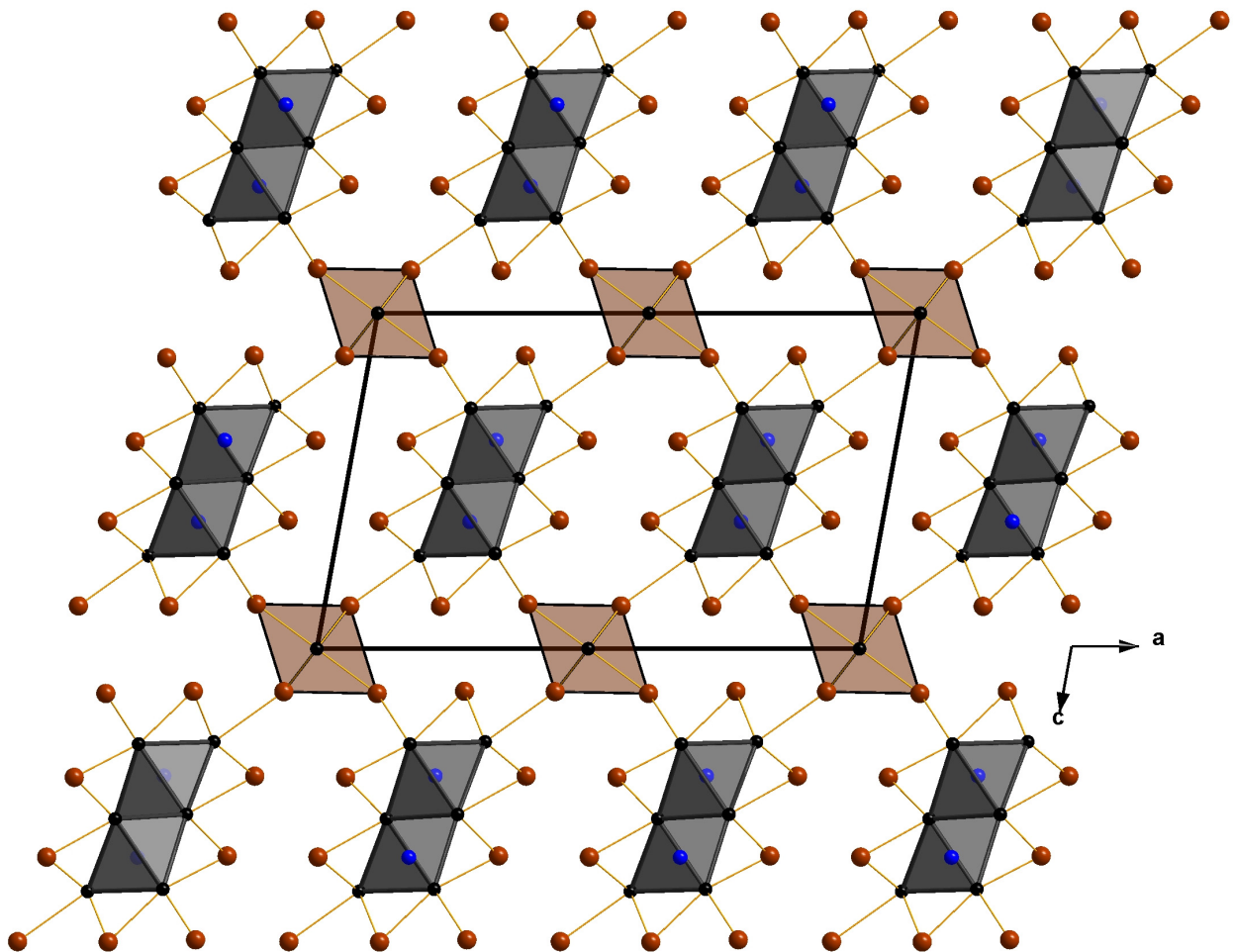


Abb. 3.5.1: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle in $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$. Blick entlang $[010]$.

Die Kristallstruktur besteht aus sich parallel zu \bar{b} erstreckenden Doppelketten miteinander kondensierter Scandiumoktaeder. Zum einen erfolgt die Kondensation von den in b -Richtung elongierten Scandiumoktaedern *trans* über die gemeinsame Kanten Sc1-Sc3 mit einem Abstand von $308,2(2)$ pm. Die Kondensation mit einer zweiten Kette erfolgt *cis* über je zwei Kanten Sc1-

* Ausführliche Tabellen über die kristallographischen Daten, Atompositionen, Auslenkungsparameter und ausgewählte Atomabstände sowie -winkel finden sich im Anhang, Kap. 5. 16.

Sc1 mit einem Abstand von 315,5(2) pm (Abb. 3.5.2, links). Somit ergibt sich eine Strukturformel zu $\text{Sc}3+\{\text{NSc}2_{1/1}\text{Sc}1_{3/3}\text{Sc}3_{2/2}\}\text{Br}_{10}$. Sc3+ bezeichnet hierbei die Lage des nicht reduzierten Scandiumkations.

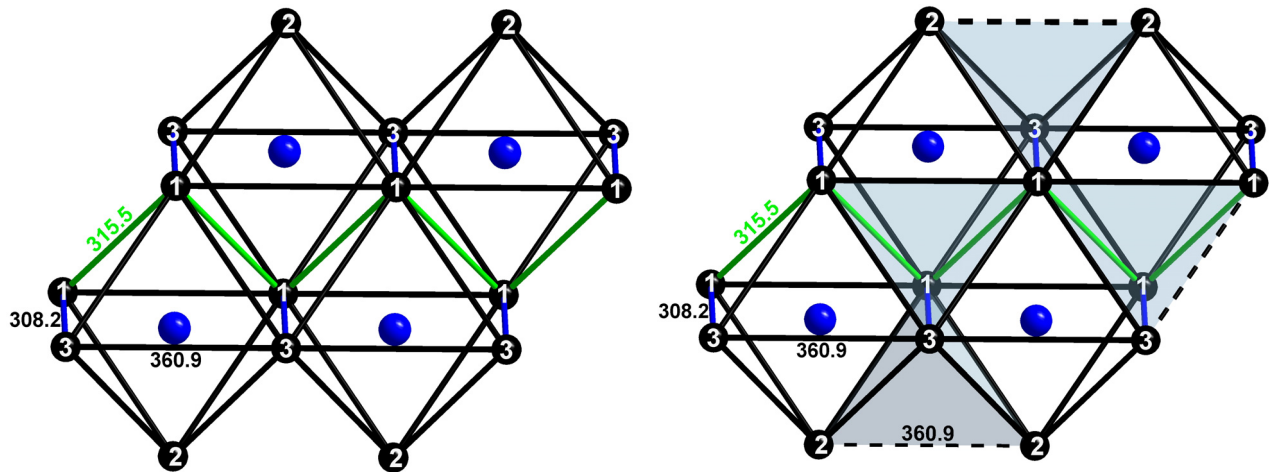


Abb. 3.5.2: Kondensation der Scandiumoktaeder in $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$. N: blau, Sc: schwarz. Die gemeinsamen *trans*-Kanten sind blau, die gemeinsamen *cis*-Kanten sind grün dargestellt. Sc-Sc-Abstände in pm. Die Nummerierung innerhalb der schwarzen Kugeln bezeichnet die Sc-Lagen. Die leeren Sc-Tetraeder sind blau dargestellt.

Durch eine auf Oktaeder beschränkte Betrachtungsweise der Doppelketten werden die Abstände zwischen den apikalen Scandiumatomen Sc2-Sc2 vernachlässigt, die mit 360,94(4) pm genau so groß sind wie die Abstände Sc3-Sc3. Bezieht man die Sc2-Sc2-Kanten mit in die Beschreibung ein, so bestehen die einzelnen Ketten aus sich miteinander abwechselnden intercalierten Sc-Oktaedern und leeren, „äußeren“ Sc-Tetraedern. Auf die gleiche Weise lassen sich „innere“ Tetraeder aus der Lücke konstruieren, die die Kondensation dreier Oktaeder über die Kanten Sc3-Sc1, Sc1-Sc1 und Sc1-Sc1 hinterlässt (Abb. 3.5.2, rechts). Dies steht mit der auf drei unterschiedliche Arten erfolgende Überbrückung durch die Bromatome in Einklang (Abb. 3.5.3 und Abb. 3.5.4).

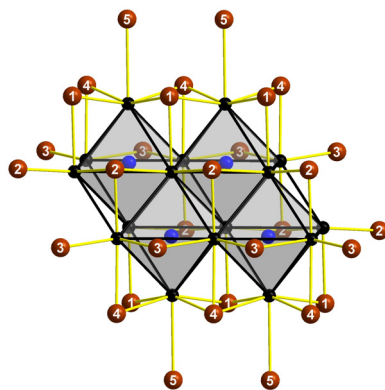


Abb. 3.5.3: Bromlagen in $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$. Br: rot, Sc: schwarz, N: blau.

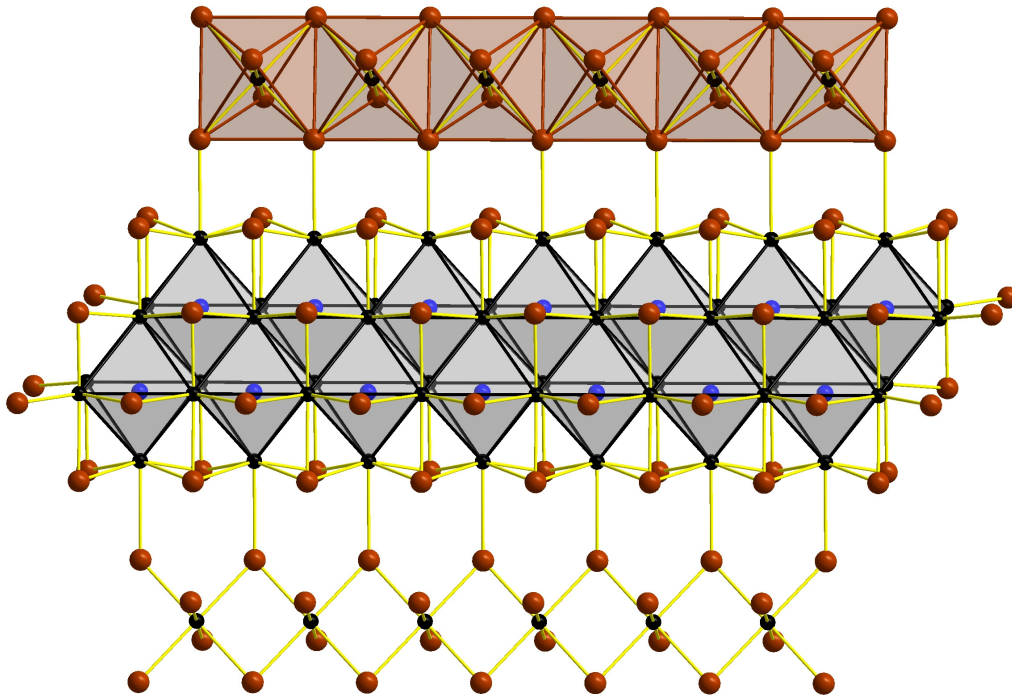


Abb. 3.5.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$. Die $\{\text{NSc}_{6/2}\}_2$ -Oktaeder sind grau, die ScBr_6 -Oktaeder sind rötlich dargestellt.

Die parallel zur b -Achse verlaufenden Oktaederkanten $\text{Sc}3\text{-Sc}3$ werden durch die $\text{Br}3$ -Atome μ_2 -überkappt. Letztere dienen außerdem der Verknüpfung mit den zusätzlich in der Kristallstruktur enthaltenen ScBr_6 -Einheiten (Abb. 3.5.5). Die Flächen der „inneren“ Sc_4 -Tetraeder werden μ_3 -artig von $\text{Br}2$, die Flächen der „äußeren“ auf gleiche Art von $\text{Br}1$ und $\text{Br}4$ überkappt. Die μ_2 -Überkappung ist typisch für intercalierte M_6X_{12} -Oktaeder (zwei Elektronen- drei Zentren-Bindung), die μ_3 -Überkappung hingegen für leere M_6X_8 -Oktaeder (in diesem Falle: nicht intercalierte Tetraeder)^[100]. Die $\text{Br}5$ -Atome binden *exo* mit einem Abstand von 313,0(2) pm an die apikalen $\text{Sc}2$ -Atome und sind ebenfalls Teil der ScBr_6 -Oktaeder. Diese bestehen aus vier, die Grundfläche aufspannenden $\text{Br}5$ -Atomen mit einem $\text{Br}5\text{-Sc}3+$ -Abstand von 266,61(8) und zwei, die Oktaederspitzen bildenden $\text{Br}3$ -Atome mit einem $\text{Br}3\text{-Sc}3+$ -Abstand von 272,5(1) pm. Entlang dieser Elongation erfolgt die Verknüpfung der Clusterketten über die Flanken, entlang der schmalen Seiten über die Spitzen der Kettenoktaeder (Abb. 3.5.6).

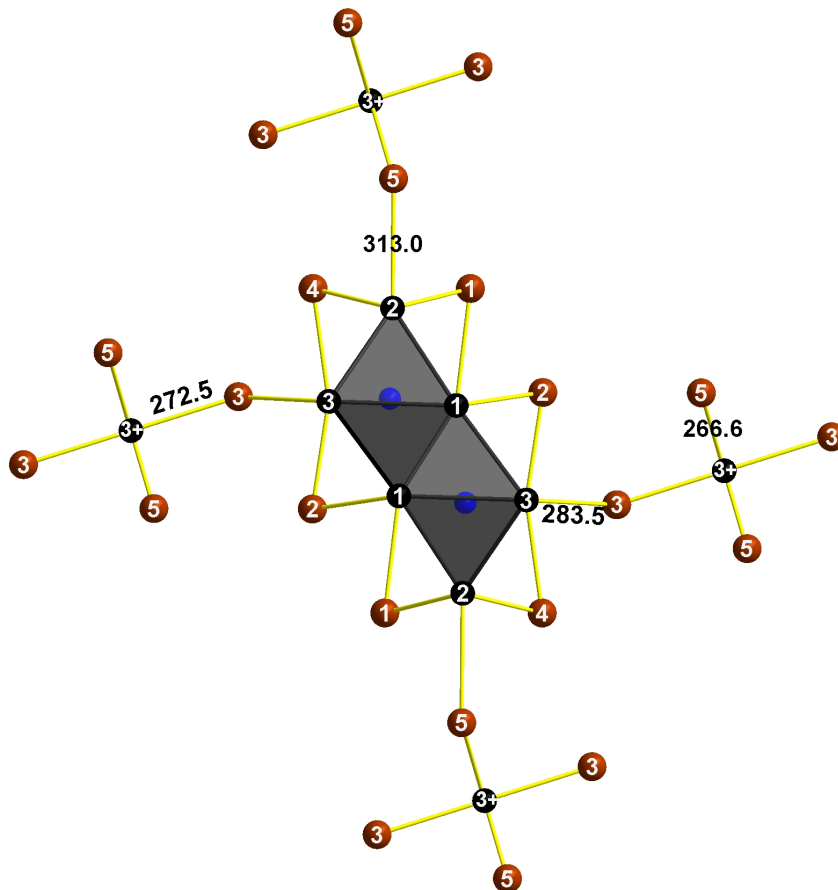


Abb. 3.5.5: Verknüpfung einer $\{\text{NSc}_{6/2}\}_2$ -Doppelkette mit vier miteinander über *trans*-Kanten verknüpften Ketten von ScBr_6 -Oktaedern.

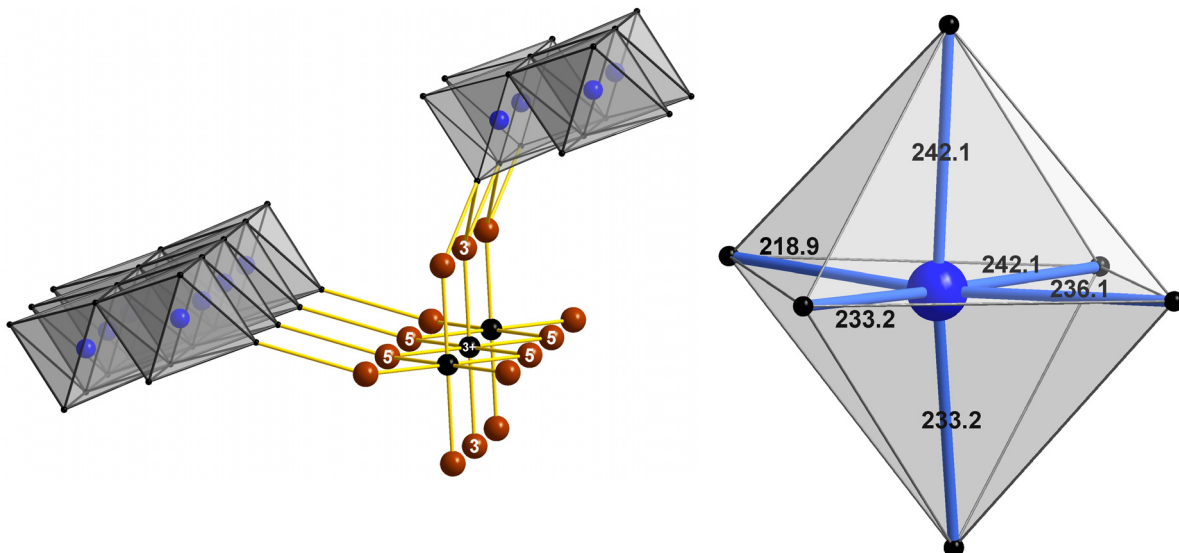


Abb. 3.5.6: Verknüpfung der ScBr_6 -Oktaederketten mit den Clusterketten in $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$ (links), NSc_6 -Oktaeder (Abstände in pm).

Die NSc_6 -Oktaeder sind verzerrt, die Stickstoff-Scandium-Abstände liegen in einem Bereich von 219-242 pm, und sind somit um bis zu 30 pm kürzer als Sc-Übergangsmetall-Abstände in den oligomeren Clusterverbindungen (Kap. 3.3.3) (Abb. 3.5.6). Die Sc-Übergangsmetallabstände in

den Verbindungen mit isolierten Sc-Oktaedern wie in $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}(\text{Co}, \text{Ni})$, Kap. 3.2, liegen im Bereich von 242 pm. Es ist anzunehmen, dass zwischen dem endohedralen Nichtmetallatom und den Gerüstmetallatomen in höherem Maße kovalente, bindende Wechselwirkungen bestehen als zwischen Scandium und endohedralen Übergangsmetallatomen. Dies führt zu kürzeren Sc-Nichtmetallabständen.

3.5.1 Darstellung von $\text{Sc}\{\text{NSc}_3\}_2\text{Br}_{10}$

$\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$ konnte bei einem Ansatz zu $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Ru}_4$ in Form vereinzelter langer, schwarzer Nadeln erhalten werden. Die Einwaagen zu dem Ansatz betragen 200 mg (mmol) ScBr_3 , 23 mg (mmol) Scandiumspäne und 31 mg (mmol) Rutheniumpulver in eine Tantalampulle. Folgendes Temperaturprogramm wurde angewendet:

| | | |
|----------------------|-----------|-------|
| 500 °C | (50 °C/h) | 336 h |
| 900 °C | (2 °C/h) | 336 h |
| RT durch Abschrecken | | |

Da die Ausbeute nur in einzelnen Kristallen bestand, konnten keine pulverdiffraktometrischen Messungen vorgenommen werden.

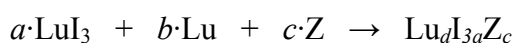
3.6 Versuche zur Darstellung von Clusterverbindungen im System Lu/X/Z

Hinsichtlich der Größe des Atomradius nimmt Lutetium mit 171,8 pm die Position zwischen Scandium mit 160,6 pm und Yttrium mit 177,6 pm ein^[77]. Um die strukturelle Entwicklung der Clusterverbindungen in Abhängigkeit vom endohedralen Übergangsmetallatom nachvollziehen zu können, könnten neue Lutetiumclusterverbindungen ein wertvolles Werkzeug darstellen. So existiert in dem System Sc/Br/Ir bislang lediglich die kettenförmige Verbindung $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$, im analogen System Y/Br/Ir allerdings nur auf oligomeren Einheiten basierenden Verbindungen. Ob dies auf die Größe der beteiligten Clustermetallatome oder auf elektronische Faktoren zurückzuführen ist, ließe sich unter Umständen mit neuen Verbindungen im System Lu/Br/Ir erhellen. Zudem stellen Clusterverbindungen des Lutetiums bislang noch einen weißen Fleck auf der chemischen Landkarte dar, es sind lediglich zwei Verbindungen in der Literatur beschrieben: die auf isolierten Lutetiumoktaedern basierende Verbindung $\text{Cs}_2\text{Lu}\{\text{CLu}_6\}\text{Cl}_{18}$ ^[101] und die aus gewellten Lutetiumdoppelschichten mit zwei endohedralen Nichtmetallatomen bestehende Verbindung $\{\text{C}_4\text{OLu}_9\}\text{I}_8$ ^[102]. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es trotz zahlreicher Versuche nicht, die Familie der Lutetiumclusterverbindungen zu bereichern.

Zunächst erwies es sich als nicht möglich, die Edukte LuCl_3 und LuBr_3 nach der Ammoniumhalogenidroute^[35] darzustellen. Entsprechende Versuche resultierten trotz Überschuss an Ammoniumhalogenid und Variation der Zersetzungs- und nachfolgend der Sublimationstemperatur stets in dem Oxidhalogenid. Ein alternativer Darstellungsversuch mittels AlX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) schlug ebenfalls fehl. Sie beruht auf dem chemischen Transport mit Aluminiumtrichlorid bzw. -tribromid gemäß



Die Darstellung von LuI_3 erfolgte aus den Elementen und führte zu guten Ergebnissen. Auf den üblichen Konproportionierungsreaktionen beruhende Ansätze gemäß



führten bei verschiedenen Synthesetemperaturen zwischen 800°C und 1200°C zu keinem Ergebnis. Als einzig kristallines Produkt lag oftmals lediglich das Oxidiodid vor (s. Kap. 3.1), welches aus der Reaktion des Triiodids mit dem als Verunreinigung auftretenden Sauerstoff entstand. Die als Pulver eingesetzten Übergangsmetalle und das Lutetiummetall sind in den meisten Fällen keine Reaktion eingegangen und lagen elementar vor. Das eingesetzte Edukt lag häufig ebenfalls in Form von Einkristallen vor, welche röntgenographischen Untersuchungen unterzogen wurden. LuI_3 kristallisiert isotyp zu YI_3 ^[51] im BiI_3 -Typ mit der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148). Aus Einkristallmessungen resultierten die Gitterparameter zu $a = 737,1(1)$ pm und

$c = 2077,3(4)$ pm. Die Verbindung kristallisiert in einer Schichtstruktur von I-Lu-I-Schichtpaketen. Da diese häufig innerhalb des Kristalls leicht gegeneinander verschoben sein können, konnte die Kristallstruktur nicht zufrieden stellend verfeinert werden.

Ein weiteres Produkt der versuchten Konproportionierungsreaktionen war $\text{Lu}_{20}\text{Ru}_{11}$, eine Legierung aus den eingesetzten Metallen (s. Kap. 5.1).

Versuche zur metallothermischen Reduktion von LuI_3 mit den Alkalimetallen Na, K und Rb in Gegenwart von verschiedenen Übergangsmetallen, die bei der Synthese von $\text{Cs}_2\text{Lu}\{\text{CLu}_6\}\text{Cl}_{18}$ reüssierte, schlugen ebenfalls fehl. Eine Reihe von Versuchen mit Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-halogeniden als Oxidations- und Halogenisierungsmittel von Lutetiummetall zeitigten keinen Erfolg. Vereinzelte Konproportionierungsansätze mit Einsatz des Übergangsmetallhalogenids anstelle des elementaren Übergangsmetalls waren bislang ebenso ergebnislos, verdienen aber weitere Versuche. Ein weiterer Ansatz wäre die Verwendung von Lutetium-Übergangsmetallverbindungen als Precursor.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte eine Reihe von kondensierten Scandiumhalogenid-Clustern mit den interstitiellen Übergangsmetallatomen $Z = \text{Fe}$, Ru , Os , und Ir und isolierte Scandiumhalogenid-Cluster mit $Z = \text{Ni}$ und Co dargestellt und charakterisiert werden. Bei den kondensierten Clusterverbindungen wird offensichtlich eine Elektronenzahl (EZ) von 15, bezogen auf eine Formeleinheit mit einem Z , angestrebt (Tab. 4.1).

Tab. 4.1: Übersicht über die kondensierten Scandiumcluster-Verbindungen dieser Arbeit.

| Verbindung | Strukturmotiv | EZ pro Z | Kap. |
|--|---|----------|-------|
| $\{\text{Fe}_4\text{Sc}_{16}\}(\text{Cl}/\text{Br})_{20}$ | Oligomere | 15 | 3.3.1 |
| $\{\text{Fe}_4\text{Sc}_{16}\}\text{Br}_{20} \cdot \{\text{Sc}_4\}\text{Br}_8$ | Oligomere + Sc-Tetraeder | 15 + 1 | 3.3.2 |
| $\{(\text{Ru}, \text{Os})_4\text{Sc}_{16}\}\text{Cl}_{24} \cdot 4 \text{ScCl}_3$ | Oligomere + ScCl_6 -Oktaeder | 14 | 3.3.3 |
| $\{\text{Ir}_4\text{Sc}_{16}\}\text{Cl}_{24} \cdot 4 \text{ScCl}_3$ | Oligomere + ScCl_6 -Oktaeder | 15 | 3.3.3 |
| $\{\text{Ir}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Br}_{16}$ | Ketten, Ir-Ir-Dimer | 15 | 3.4.1 |
| $\{\text{Os}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Br}_{16}\text{Sc}$ | Ketten, Os-Os-Dimer + ScBr_6 -Oktaeder | 15 | 3.4.2 |

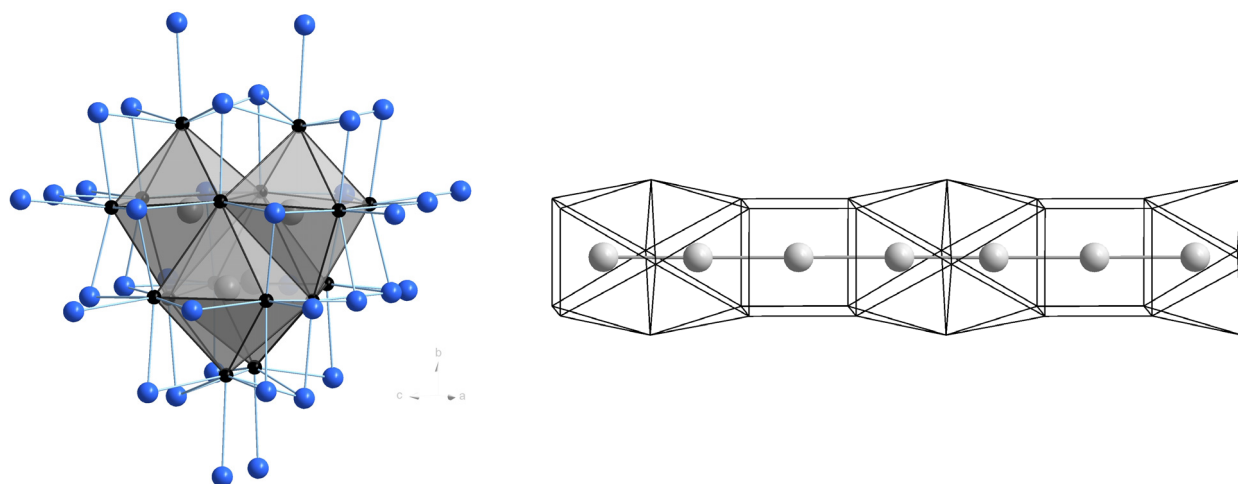


Abb. 4.1: Oligomere Einheit $\{\text{Z}_4\text{Sc}_{16}\}\text{X}_{36}$ (links), Scandiumclusterkette $\{\text{Z}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Br}_{16}$ ($Z = \text{Os}$, Ir) (rechts).

In der Familie der Oligomere konnte der Typ **1** ($\{\text{Z}_4\text{Sc}_{16}\}\text{X}_{20}$) bislang nur mit $Z = \text{Fe}$ dargestellt werden. Desgleichen wurden Cluster des Typs **3** ($\{\text{Z}_4\text{Sc}_{16}\}\text{X}_{24} \cdot 4 \text{ScX}_3$) nur in Verbindung mit Chlor erhalten. Die Darstellung neuer oligomerer Clusterverbindungen mit Brom bzw. die Reproduktion bekannter, gelang nur in geringem Maße. Oligomere Clusterverbindungen im System $\text{Sc}/\text{I}/\text{Z}$ konnten nicht dargestellt werden. Die Synthese neuer Clusterverbindungen des Typs $\{\text{ZSc}_6\}\text{I}_{12}\text{Sc}$ bzw. die Reproduktion bekannter Verbindungen ist

fehlgeschlagen. Obgleich im System Sc/I/C eine Vielzahl von Clusterverbindungen zu finden ist, ist die Zentrierung von Übergangsmetallatomen scheinbar nicht begünstigt.

Es konnten bis auf die Übergangsmetallatome Fe, Ru, Os, Ir, Co und Ni keine weiteren potentiellen Interstitielle wie Mn, Re, Rh, Pd, Pt oder Zn in einen Cluster integriert werden. Der Mangel an Erfolg bei dem Versuch, ein gegebenes Element in einen Scandiumcluster einzubauen, lässt sich nicht nur damit begründen, dass verschiedene Parameter wie die Größe des Cluster relativ zu Z oder die Stärke der Sc-Z-Bindungen unvereinbar sind. Die Stabilität einer Verbindung in einem Gleichgewicht ist immer abhängig von der Stabilität alternativer Phasen in diesem Gleichgewicht. So steht eine intercalierte Scandiumclusterphase stets in Konkurrenz mit den reduzierten Halogeniden wie Sc_2Br_3 und Sc_2Cl_3 oder auch den intermetallischen Phasen Sc-Z, welche die Bildung des gewünschten Clusters unterbinden können. Besonders die Sesquihalogenide Sc_2Br_3 und Sc_2Cl_3 stellten bei dem versuchten Einbau von Mn und Re die unerwünschte, aber offensichtlich stabilere Alternative zu einer ternären Clusterverbindung dar. Aufgrund ihrer markanten Morphologie („*mouse fur*“^[7]) ließen sie sich leicht identifizieren, konnten allerdings nicht einkristallin isoliert und charakterisiert werden (Abb. 4.2).

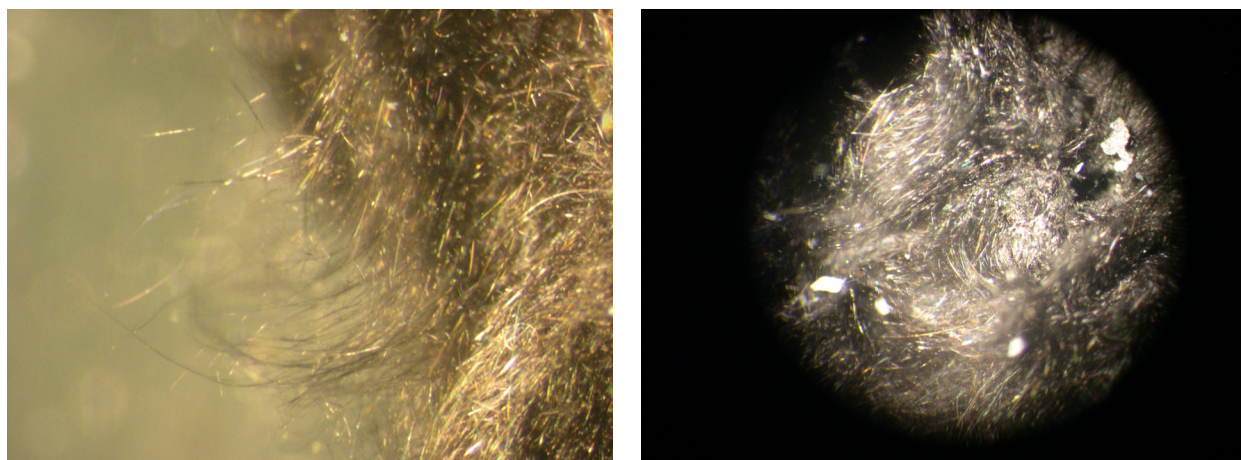


Abb. 4.2: Fotografie von Sc_2Br_3 (mouse fur).

Die Synthese neuer Scandiumclusterverbindungen stellt auch in der Zukunft ein wichtiges Betätigungsfeld dar. Darüber hinaus liegt ein Hauptaugenmerk auf der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der bereits charakterisierten Verbindungen. Insbesondere $\{\text{Ir}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Br}_{16}$ und $\{\text{Os}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Br}_{16}\text{Sc}$ könnten aufgrund ihres kettenförmigen Aufbaus interessante physikalische Eigenschaften aufweisen. Weitere magnetische Messungen an $\{\text{Ir}_3\text{Sc}_{12}\}\text{Br}_{16}$ und an den Verbindungen im System $\text{Sc}_7\text{X}_{12}\text{Z}$ wären lohnend, zum einen, um das Verständnis für die bereits erhaltenen Ergebnisse zu vertiefen und zum anderen, um das zu erwartende magnetische

Verhalten der 7/12-Verbindungen zu überprüfen. Die Synthese von Lutetiumclusterverbindungen ist nach wie vor eine Herausforderung.

Durch die Darstellung und Charakterisierung des ersten Übergangsmetalloxidiodids ScOI könnten neue Versuche zur Synthese weiterer Oxidiodide, beginnend mit TiOI, angeregt werden. Aufgrund des d^1 -Zustandes in TiOI sind interessante physikalische Eigenschaften zu erwarten. Eine Ergänzung dazu stellten Mischkristalle des Systems $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{OI}$ dar.

5 Literatur

- [1] J. D. Corbett, *Rev. Chim. minér.* **1973**, *10*, 239.
- [2] G. Meyer, M. S. Wickleder, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 28, Elsevier, Amsterdam, **2000**.
- [3] G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 93.
- [4] G. Meyer, N. Gerlitzki, S. Hammerich, *J. Alloys Compd.* **2004**, *380*, 71.
- [5] N. Gerlitzki, G. Meyer, A.-V. Mudring, J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **2004**, *380*, 211.
- [6] G. Meyer, L. Jongen, A.-V. Mudring, A. Möller, *Inorganic Chemistry in Focus Vol. II*, Wiley VCH, Weinheim, **2005**.
- [7] B. C. McCollum, M. J. Camp, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 778.
- [8] K. R. Poeppelmeier, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1107.
- [9] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2006**.
- [10] M. W. Payne, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2246.
- [11] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833.
- [12] A.-V. Mudring, L. Jongen, G. Meyer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1920.
- [13] A. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1893**, *3*, 267.
- [14] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, submitted.
- [15] S. Zimmermann, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2006**.
- [16] J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **2006**, *418*, 1.
- [17] L. Chen, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1170.
- [18] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2537.
- [19] E. Moore, L. Smart, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg, Braunschweig, **1997**.
- [20] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, 6. Aufl., Springer, Berlin, **2002**.
- [21] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **2002**.
- [22] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [23] *ICDD - International Centre for Diffraction Data*, Newtown Square, PA, USA, **1997-2006**.
- [24] T. C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, **1976**.
- [25] K. Lagerec, D. G. Rancourt, *Phys. Rev. B* **1997**, *129*, 266.
- [26] W. Haberditzl, *Magnetochemie*, Akademie, Berlin, **1968**.
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K, An augmented plane wave & local orbitals program of calculating crystal properties*, Karlheinz Schwarz, Universität Wien, Wien, **2001**.

- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [29] J. D. Corbett, *Solid State Chemistry: Techniques*, Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- [30] *STOE WinXPow: Powder Diffraction Software, 2.22*, STOE & Cie, Darmstadt, **2007**.
- [31] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for crystal structure solution*, Universität zu Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [32] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures*, Universität zu Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [33] *X-RED, STOE Data Reduction Program, 1.22*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2001**.
- [34] *STOE X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction., 1.06*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [35] L. R. Morss, G. Meyer, *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, **1991**.
- [36] *X-STEP32, Revision 1.06f*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [37] A. L. Spek, *PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool* Utrecht University, Utrecht, **2008**.
- [38] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7.
- [39] K. Brandenburg, *Diamond. Crystal and Molecular Structure Visualization, 3.1f*, Crystal Impact BgR, Bonn, **1997-2005**.
- [40] *OriginPro 7.5 SR0*, OriginLab Corporation, Northhampton, **1991-2003**.
- [41] S. Zimmermann, G. Meyer, *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, I193.
- [42] S. Zimmermann, I. Pantenburg, G. Meyer, *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, I156.
- [43] G. Meyer, *ICDD [42-981]*, Universität Hannover, Hannover, **1990**.
- [44] I. Mayer, *ICDD [20-653]*, Hebrew University, Jerusalem, **1966**.
- [45] S. S. Batsanov, L. I. Kopaneva, G. V. Dorogova, *Zh. Neorg. Khim.* **1983**, 28, 2150.
- [46] T. Taetz, *Dissertation*, Universität zu Köln, Köln, **2007**.
- [47] S. Zimmermann, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *accepted*.
- [48] A. G. Dudareva, A. V. Tararov, N. N. Lobanov, *Zhurnal Neorg. Khim.* **1993**, 38, 45.
- [49] G. Meyer, T. Staffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 532, 31.
- [50] E. Garcia, J. D. Corbett, J. E. Ford, W. J. Vary, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 494.
- [51] L. Jongen, G. Meyer, *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, i153.
- [52] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [53] *International tables for crystallography, Vol. A, 1. Aufl.*, D. Reidel Pub. Co, Dordrecht, **1983**.

- [54] S. Ivantchev, E. Kroumova, G. Madariaga, J. M. Perez-Mato, M. I. Aroyo, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 1190.
- [55] H. Schäfer, H. G. von Schnering, J. V. Tillack, F. Kuhnen, H. Woehrle, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 281.
- [56] A. Simon, H. G. Von Schnering, H. Woehrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 155.
- [57] D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 556.
- [58] T. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 631.
- [59] D. S. Dudis, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1933.
- [60] Y. Park, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1705.
- [61] J. D. Corbett, K. R. Poepelmeier, R. L. Daake, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 51.
- [62] M. Lukachuk, L. Kienle, C. Zheng, H. Mattausch, A. Simon, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4656.
- [63] S. Uma, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **2001**, *161*, 161.
- [64] E. A. Jensen, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6199.
- [65] E. A. Jensen, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **2003**, *172*, 132.
- [66] S. Demir, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2008**.
- [67] K. Daub, *Persönliche Mitteilung*, Universität zu Köln, **2008**.
- [68] S. J. Hwu, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1986**, *64*, 331.
- [69] D. S. Dudis, J. D. Corbett, S. J. Hwu, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3434.
- [70] T. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2022.
- [71] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5704.
- [72] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1927.
- [73] T. Hughbanks, G. Rosenthal, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1511.
- [74] L. E. Sweet, E. R. Lindsay, F. Meng, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10193.
- [75] S. J. Steinwand, J. D. Corbett, J. D. Martin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6413.
- [76] B. Chabot, E. Parthe, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 3173.
- [77] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [78] A. Simon, H. Mattausch, M. Ryazanov, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 919.
- [79] E. Warkentin, R. Masse, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 323.

- [80] H. Mattausch, A. Simon, L. Kienle, C. Hoch, C. Zheng, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1661.
- [81] H. Mattausch, G. V. Vajenine, O. Oeckler, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2542.
- [82] M. Lulei, J. D. Martin, L. M. Hoistad, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 513.
- [83] S. J. Steinwand, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7056.
- [84] M. W. Payne, M. Ebihara, J. D. Corbett, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 856.
- [85] M. Ebihara, J. D. Martin, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2079.
- [86] P. K. Dorhout, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1697.
- [87] M. W. Payne, P. K. Dorhout, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1467.
- [88] E. Warkentin, H. Baernighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 187.
- [89] T. H. Geballe, B. T. Matthias, V. B. Compton, E. Corenzwit, G. W. Hull, L. D. Longinotti, *Phys. Rev. A* **1965**, 137.
- [90] A. Simon, H. J. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, in *Handbook on the Chemistry and Physics of Rare Earths, Vol. 15*, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [91] M. W. Payne, P. K. Dorhout, S. J. Kim, T. R. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1389.
- [92] P. K. Dorhout, M. W. Payne, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4960.
- [93] N. Herzmann, G. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *in print*.
- [94] M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1989**, 29, 3952.
- [95] K. Ahn, T. Hughbanks, K. D. D. Rathnayaka, D. G. Naugle, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 418.
- [96] S. J. Hwu, D. S. Dudis, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 469.
- [97] S. J. Hwu, R. P. Ziebarth, S. Vonwinbush, J. E. Ford, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 283.
- [98] S. J. Hwu, J. D. Corbett, K. R. Poepelmeier, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 43.
- [99] H. M. Artelt, T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1521.
- [100] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1519.
- [101] H. M. Artelt, T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 18.
- [102] H. Mattfeld, K. Krämer, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1384.
- [103] G. N. Papatheodorou, G. H. Kucera, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 385.
- [104] H. Gunsilius, W. Umland, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 550, 35.

6 Anhang

F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \Sigma | |F_o| - |F_c| | / \Sigma |F_o|$, $wR_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$, $S_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / n-p]^{1/2}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|^2) + (0,1029 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_c^* = k F_c [1 + 0,001 \cdot |F_c|^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ berücksichtigt.

U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

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

6.1 Die Legierung $Lu_{20}Ru_{11}$

Die Legierung $Lu_{20}Ru_{11}$ konnte bei einem Ansatz zu einer Verbindung $Lu_7Cl_{12}Ru$ in Form kleiner, schwarzer, rundlicher Einkristalle erhalten werden. Die Einwaagen betragen 150 mg (0,533 mmol) $LuCl_3$, 70 mg (0,400 mmol) Lu-Späne und 24 mg (0,237 mmol) Ru-Pulver. Folgendes Temperaturprogramm wurde angewendet:

| | | |
|--------|-----------|------|
| 950 °C | (10 °C/h) | 14 d |
| RT | (10 °C/h) | |

Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Rutheniumatome Ru1 und Ru2 sind würfelförmig, Ru3 antiprismatisch und Ru4 verzerrt antiprismatisch von Lutetiumatomen umgeben. Ru5 ist in Form eines einfach überkappten, verzerrten Antiprismas von neun Lutetiumatomen umgeben (Abb. 6.1.1).

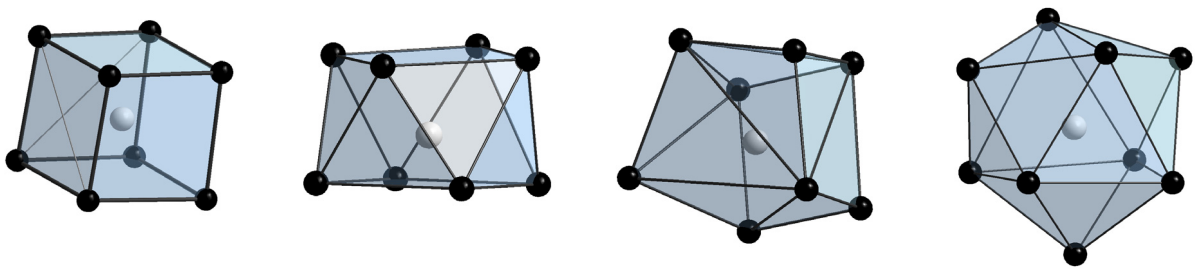


Abb. 6.1.1: Lutetiumkoordination um Ru1 und Ru2 (links), Ru3 (zweite von links), Ru4 (zweite von rechts) und Ru5 (rechts) in $Lu_{20}Ru_{11}$. Lu: schwarz, Ru: grau.

In Abbildung 6.1.2 ist ein Blick entlang $[001]$ auf die Elementarzelle gezeigt. Ein Stereobild der Elementarzelle ist in Abb. 6.1.3 dargestellt.

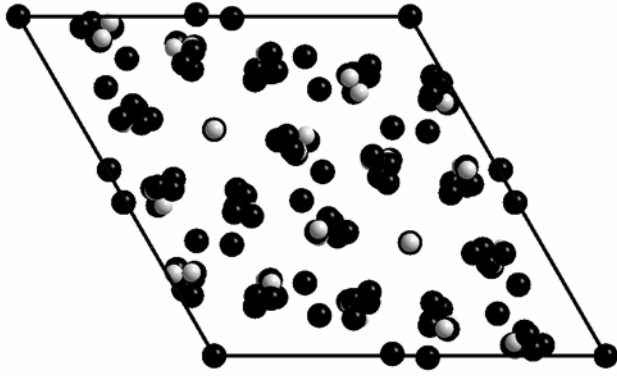


Abb. 6.1.2: Elementarzelle von Lu₂₀Ru₁₁. Blick entlang [001]. Ru: grau, Lu: schwarz.

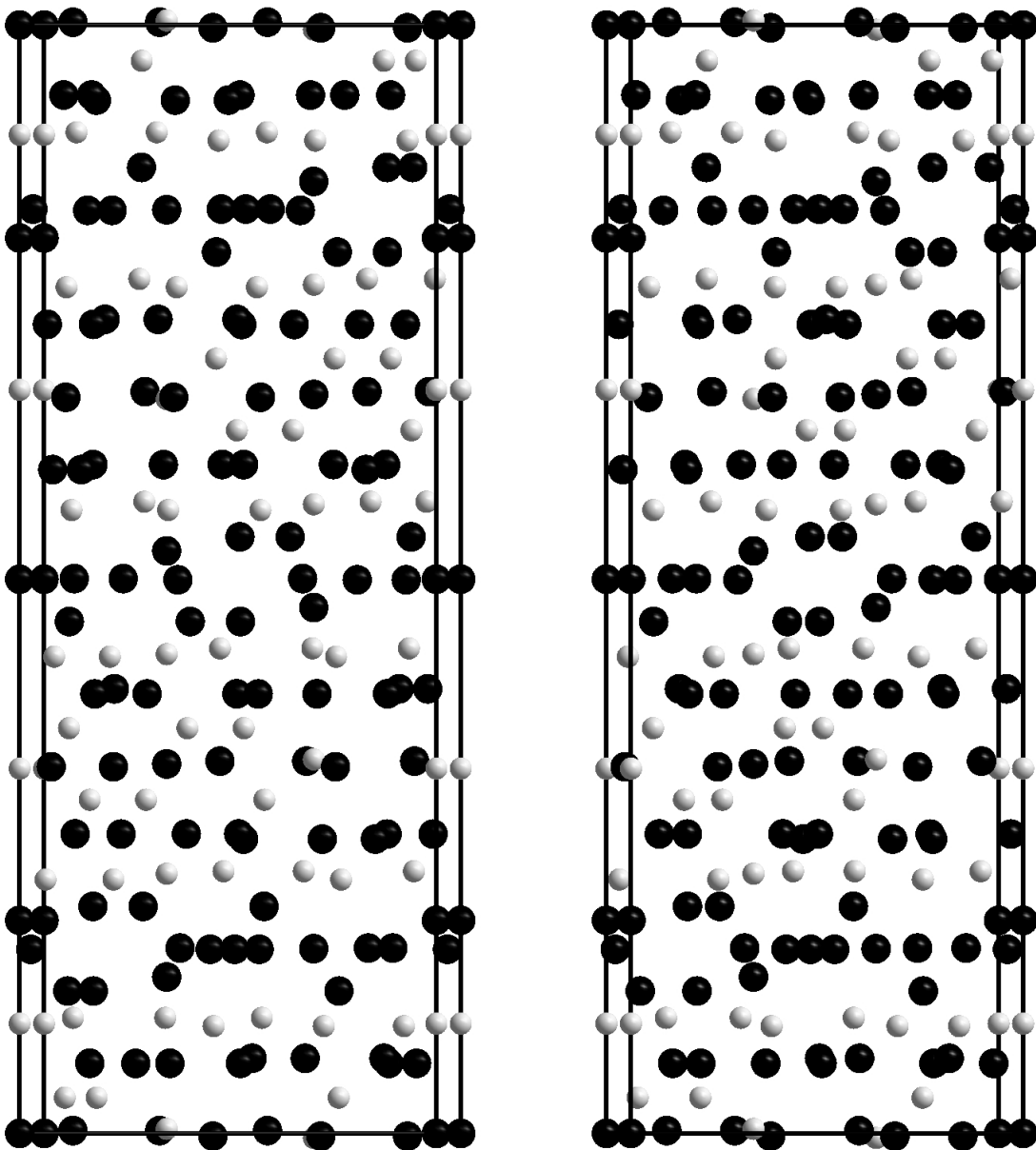


Abb. 6.1.3: Stereobild der Elementarzelle von Lu₂₀Ru₁₁. Blick entlang [010]. Ru: grau, Lu: schwarz.

Tab. 6.1.1: Kristallographische Daten von Lu₂₀Ru₁₁.

| Summenformel | Lu₂₀Ru₁₁ |
|--|---|
| Molmasse | 4611,17 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 1255,1(1) pm c = 2973,0(4) pm |
| Zellvolumen | 4056,1(8) 10 ⁶ pm ³ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 6 |
| Kristallsystem | trigonal |
| Raumgruppe | $R\bar{3}$ (Nr., 148) |
| Messgerät | Stoe IPDS II |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | 2,98° < 2 Θ < 54,44° -16 < h < 15 -16 < k < 16 -38 < l < 38 |
| F (000) | 11424 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | 78,111 mm ⁻¹ |
| Zahl gemessener Reflexe | 10990 |
| davon symmetrieunabhängig | 2012 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | |
| Vollständigkeit bis $\theta = 27,22^\circ$ | 99,4% |
| Daten / Parameter | 2012 / 95 |
| R _{int} | 0,1018 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F ²) | 0,887 |
| R ₁ [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0380; 0,0646 |
| wR ₂ [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0816; 0,0887 |
| Restelektronendichte | 2,895 und -3,714 e 10 ⁶ pm ⁻³ |

Tab. 6.1.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Lu}_{20}\text{Ru}_{11}$.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|---------------|---------------|---------------|-----------|
| Lu1 | 3a | 0 | 0 | 0 | 0,0256(4) |
| Lu2 | 18f | 0,77030(8) | 0,83094(8) | 0,06317(3) | 0,0271(2) |
| Lu3 | 18f | 0,58845(8) | 0,88983(8) | 0,99746(3) | 0,0264(2) |
| Lu4 | 18f | 0,82713(8) | 0,07092(8) | 0,12849(3) | 0,0267(2) |
| Lu5 | 18f | 0,50915(8) | 0,64751(8) | 0,93672(3) | 0,0281(2) |
| Lu6 | 18f | 0,47943(8) | 0,63571(8) | 0,06778(3) | 0,0277(2) |
| Lu7 | 18f | 0,66113(8) | 0,78543(8) | 0,16722(3) | 0,0281(2) |
| Lu8 | 6c | 0 | 0 | 0,19223(5) | 0,0293(3) |
| Lu9 | 3b | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | 0,0331(5) |
| Ru1 | 18f | 0,8190(1) | 0,0641(2) | 0,03229(6) | 0,0249(3) |
| Ru2 | 6c | 0 | 0 | 0,0991(1) | 0,0256(6) |
| Ru3 | 18f | 0,5863(2) | 0,8809(2) | 0,09678(6) | 0,0265(3) |
| Ru4 | 18f | 0,6843(2) | 0,5749(2) | 0,10428(6) | 0,0292(4) |
| Ru5 | 6c | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0,9959(1) | 0,0330(7) |

Tab. 6.1.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [10^4pm^2] für $\text{Lu}_{20}\text{Ru}_{11}$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|------------|------------|------------|-----------|
| Lu1 | 0,0253(6) | 0,0253(6) | 0,0263(10) | 0,000 | 0,000 | 0,0126(3) |
| Lu2 | 0,0256(4) | 0,0265(4) | 0,0291(5) | -0,0010(3) | -0,0007(3) | 0,0130(4) |
| Lu3 | 0,0249(4) | 0,0267(4) | 0,0272(4) | -0,0001(3) | 0,0005(3) | 0,0127(3) |
| Lu4 | 0,0257(4) | 0,0253(4) | 0,0286(5) | -0,0001(3) | 0,0011(3) | 0,0124(3) |
| Lu5 | 0,0263(4) | 0,0268(4) | 0,0300(4) | -0,0019(4) | -0,0003(4) | 0,0122(4) |
| Lu6 | 0,0254(4) | 0,0245(4) | 0,0309(5) | -0,0005(4) | -0,0006(4) | 0,0107(3) |
| Lu7 | 0,0268(4) | 0,0273(4) | 0,0297(4) | 0,0024(4) | -0,0002(4) | 0,0131(4) |
| Lu8 | 0,0289(5) | 0,0289(5) | 0,0299(8) | 0 | 0 | 0,0145(2) |
| Lu9 | 0,0313(7) | 0,0313(7) | 0,037(1) | 0 | 0 | 0,0157(4) |
| Ru1 | 0,0244(8) | 0,0245(8) | 0,0263(8) | -0,0002(7) | -0,0002(7) | 0,0125(6) |
| Ru2 | 0,0249(8) | 0,0249(8) | 0,027(1) | 0 | 0 | 0,0124(4) |
| Ru3 | 0,0264(8) | 0,0281(8) | 0,0275(8) | -0,0017(7) | -0,0011(7) | 0,0155(7) |
| Ru4 | 0,0263(8) | 0,0286(8) | 0,0301(9) | 0,0016(7) | -0,0001(7) | 0,0117(7) |
| Ru5 | 0,0296(9) | 0,0296(9) | 0,040(2) | 0 | 0 | 0,0148(5) |

Tab. 6.1.4: Atomabstände in Lu₂₀Ru₁₁ (pm).

| | | | | | | | |
|-----|-----|----|----------|-----|-----|----|-----------|
| Lu1 | Ru1 | 6x | 292,5(2) | | Lu6 | 1x | 364,9(1) |
| | Ru2 | 2x | 294,5(3) | Lu4 | Lu2 | 1x | 323,9(1) |
| Lu2 | Ru2 | 1x | 279,9(1) | | Lu4 | 1x | 325,3(1) |
| | Ru1 | 1x | 282,7(2) | | Lu8 | 1x | 332,0(1) |
| | Ru1 | 1x | 283,9(3) | | Lu7 | 1x | 332,3(1) |
| | Ru1 | 1x | 284,3(2) | | Lu2 | 1x | 334,7(1) |
| | Ru3 | 1x | 285,8(3) | | Lu5 | 1x | 338,6(2) |
| | Ru4 | 1x | 308,5(2) | | Lu7 | 1x | 339,4(1) |
| Lu3 | Ru1 | 1x | 279,2(2) | | Lu7 | 1x | 374,2(1) |
| | Ru1 | 1x | 281,1(2) | Lu5 | Lu3 | 1x | 323,7(1) |
| | Ru3 | 1x | 295,5(2) | | Lu8 | 1x | 328,8(2) |
| | Ru5 | 1x | 302,2(7) | | Lu3 | 1x | 333,3(1) |
| | Ru4 | 1x | 303,0(2) | | Lu4 | 1x | 338,6(1) |
| Lu4 | Ru4 | 1x | 285,4(2) | | Lu3 | 1x | 343,5(2) |
| | Ru1 | 1x | 286,2(2) | | Lu7 | 1x | 345,9(1) |
| | Ru2 | 1x | 286,3(2) | | Lu6 | 1x | 363,1(2) |
| | Ru3 | 1x | 291,6(2) | | Lu6 | 1x | 391,0(1) |
| | Ru4 | 1x | 306,1(2) | Lu6 | Lu2 | 1x | 322,6(1) |
| Lu5 | Ru1 | 1x | 289,1(2) | | Lu3 | 1x | 331,6(1) |
| | Ru4 | 1x | 289,8(2) | | Lu3 | 1x | 347,2(1) |
| | Ru5 | 1x | 292,5(2) | | Lu6 | 2x | 356,1(2) |
| | Ru4 | 1x | 299,4(2) | | Lu9 | 1x | 358,9(1) |
| | Ru3 | 1x | 309,0(3) | | Lu7 | 1x | 359,1(1) |
| Lu6 | Ru3 | 1x | 272,6(2) | | Lu5 | 1x | 363,1(2) |
| | Ru3 | 1x | 280,8(2) | | Lu7 | 1x | 363,1(1) |
| | Ru5 | 1x | 296,6(3) | | Lu3 | 1x | 364,9(2) |
| | Ru4 | 1x | 321,4(3) | | Lu5 | 1x | 391,0(1) |
| Lu8 | Ru2 | 1x | 277,1(3) | Lu7 | Lu2 | 1x | 331,5(1) |
| | Ru4 | 3x | 312,6(2) | | Lu4 | 1x | 332,3(1) |
| Lu9 | Ru3 | 1x | 361,7(2) | | Lu4 | 1x | 339,4(2) |
| | Ru3 | 1x | 361,8(2) | | Lu5 | 1x | 345,9(1) |
| | Ru3 | 2x | 361,8(2) | | Lu6 | 1x | 359,1(1) |
| | Ru3 | 1x | 361,9(2) | | Lu7 | 2x | 360,8(1) |
| | Ru3 | 1x | 361,9(2) | | Lu9 | 1x | 360,8(1) |
| Lu1 | Lu2 | 6x | 319,8(1) | | Lu6 | 1x | 363,1(1) |
| Lu2 | Lu1 | 1x | 319,8(8) | | Lu4 | 1x | 374,2(2) |
| | Lu6 | 1x | 322,6(1) | | Lu8 | 1x | 380,02(9) |
| | Lu4 | 1x | 323,9(2) | Lu8 | Lu5 | 3x | 328,8(1) |
| | Lu3 | 1x | 325,3(1) | | Lu4 | 3x | 332,0(1) |
| | Lu7 | 1x | 331,5(1) | | Lu7 | 3x | 380,0(1) |
| | Lu4 | 1x | 334,7(1) | Lu9 | Lu6 | 1x | 358,6(1) |
| | Lu3 | 1x | 335,6(2) | | Lu6 | 1x | 358,66(9) |
| Lu3 | Lu5 | 1x | 323,7(1) | | Lu6 | 1x | 358,7(1) |
| | Lu2 | 1x | 325,3(1) | | Lu6 | 1x | 358,8(1) |
| | Lu6 | 1x | 331,6(1) | | Lu6 | 1x | 358,81(9) |
| | Lu5 | 1x | 333,3(2) | | Lu6 | 1x | 358,9(1) |
| | Lu2 | 1x | 335,6(2) | | Lu7 | 1x | 360,7(1) |
| | Lu5 | 1x | 343,5(1) | | Lu7 | 1x | 360,7(1) |
| | Lu6 | 1x | 347,2(1) | | Lu7 | 1x | 360,76(8) |
| | Lu7 | 1x | 360,8(8) | Ru4 | Lu3 | 1x | 303,0(2) |

| | | | | | | | |
|-----|-----|----|----------|-----|-----|----|-----------|
| | Lu7 | 1x | 360,8(1) | | Lu4 | 1x | 306,1(2) |
| | Lu7 | 1x | 360,9(1) | | Lu2 | 1x | 308,5(2) |
| Ru1 | Lu3 | 1x | 279,2(2) | | Lu7 | 1x | 312,2(2) |
| | Lu3 | 1x | 281,1(2) | | Lu8 | 1x | 312,6(2) |
| | Lu2 | 1x | 282,7(2) | | Lu6 | 1x | 321,4(3) |
| | Lu2 | 1x | 283,9(2) | | Lu7 | 1x | 336,7(2) |
| | Lu2 | 1x | 284,3(2) | Ru5 | Lu5 | 1x | 292,4(2) |
| | Lu4 | 1x | 286,2(2) | | Lu5 | 1x | 292,4(2) |
| | Lu5 | 1x | 289,1(2) | | Lu5 | 1x | 292,5(2) |
| | Lu1 | 1x | 292,5(2) | | Lu6 | 1x | 296,6(3) |
| Ru2 | Lu8 | 1x | 277,0(3) | | Lu6 | 1x | 296,6(2) |
| | Lu2 | 3x | 279,9(2) | | Lu6 | 1x | 296,6(3) |
| | Lu4 | 3x | 286,3(1) | | Lu3 | 1x | 302,1(1) |
| | Lu1 | 1x | 294,5(3) | | Lu3 | 1x | 302,20(7) |
| Ru3 | Lu7 | 1x | 271,6(2) | | Lu3 | 1x | 302,3(1) |
| | Lu6 | 1x | 272,6(2) | Ru1 | Ru3 | 1x | 328,3(2) |
| | Lu7 | 1x | 279,7(2) | | Ru1 | 2x | 336,5(3) |
| | Lu6 | 1x | 280,8(2) | | Ru2 | 1x | 340,2(3) |
| | Lu2 | 1x | 285,8(3) | | Ru4 | 1x | 353,9(3) |
| | Lu4 | 1x | 291,6(2) | Ru2 | Ru1 | 3x | 340,2(3) |
| | Lu3 | 1x | 295,5(2) | Ru3 | Ru1 | 1x | 328,3(2) |
| | Lu5 | 1x | 309,0(2) | Ru4 | Ru1 | 1x | 353,9(2) |
| | Lu9 | 1x | 361,9(2) | | | | |
| Ru4 | Lu4 | 1x | 285,4(2) | | | | |
| | Lu5 | 1x | 289,8(2) | | | | |
| | Lu5 | 1x | 299,4(3) | | | | |

6.2 Kristallographische Daten von LuOBr

Tab. 6.2.1: Kristallographische Daten von LuOBr.

| Summenformel | LuOBr |
|--|---|
| Molmasse | 270,88 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 376,46(13) pm c = 835,4(4) pm |
| Zellvolumen | 118,39(8) 10 ⁶ ·pm ³ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 2 |
| Kristallsystem | tetragonal |
| Raumgruppe | <i>P</i> 4/ <i>nmm</i> (Nr. 129) |
| Messgerät | Stoe IPDS I |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | 9,76° < 2 Θ < 55,48° -4 < h < 4 -4 < k < 4 -10 < l < 10 |
| F (000) | 228 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | 58,166 mm ⁻¹ |
| Zahl gemessener Reflexe | 1168 |
| davon symmetrieunabhängig | 107 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 107 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 27,74$ | 99,1% |
| Daten / Parameter | 107 / 10 |
| R _{int} | 0,0989 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F ²) | 1,285 |
| R ₁ [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0225; 0,0225 |
| wR ₂ [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0535; 0,0535 |
| Restelektronendichte | 1,547 und -2,583 e 10 ⁶ ·pm ⁻³ |

Tab. 6.2.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für LuOBr.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|---------------|---------------|---------------|-----------|
| Lu | 8j | $\frac{3}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 0,36724(9) | 0,0082(4) |
| O | 4e | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,009(2) |
| Br | 8j | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,1718(3) | 0,0158(5) |

Tab. 6.2.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für LuOBr.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| Lu | 0,0034(4) | 0,0034(4) | 0,0178(5) | 0 | 0 | 0 |
| O | 0,005(3) | 0,005(3) | 0,016(5) | 0 | 0 | 0 |
| Br | 0,0142(6) | 0,0142(6) | 0,0190(9) | 0 | 0 | 0 |

6.3 Kristallographische Daten von LuOI

Tab. 6.3.1: Kristallographische Daten von LuOI.

| Summenformel | LuOI |
|------------------------------------|--|
| Molmasse | 317,87 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 385,85(7) pm c = 918,9(2) pm |
| Zellvolumen | 136,81(5) $10^6 \cdot \text{pm}^3$ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 2 |
| Kristallsystem | tetragonal |
| Raumgruppe | $P4/nmm$ (Nr. 129) |
| Messgerät | Stoe IPDS I |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | $8,88^\circ < 2\Theta < 55,68^\circ$ $-4 < h < 4$ $-5 < k < 5$ $-12 < l < 12$ |
| F (000) | 264 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | 47,019 mm^{-1} |
| Zahl gemessener Reflexe | 1249 |

| | |
|--|--|
| davon symmetrieunabhängig | 126 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 121 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 27,84^\circ$ | 99,2 % |
| Daten / Parameter | 126 / 9 |
| R_{int} | 0,0931 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F^2) | 1,201 |
| R_1 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0338 / 0,0349 |
| wR_2 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0929 / 0,0941 |
| Restelektronendichte | 2,824 und -3,051 e $10^6 \cdot \text{pm}^{-3}$ |

Tab. 6.3.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für LuOI.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|---------------|---------------|------------|-----------------|
| Lu | 8j | $\frac{3}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 0,38386(8) | 0,0147(5) |
| O | 4e | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,5000 | 0,015(3) |
| I | 8j | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,1792(2) | 0,0235(5) |

Tab. 6.3.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für LuOI.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| Lu | 0,0104(5) | 0,0104(5) | 0,0232(6) | 0 | 0 | 0 |
| I | 0,0222(6) | 0,0222(6) | 0,0260(8) | 0 | 0 | 0 |
| O | 0,010(4) | 0,010(4) | 0,024(5) | 0 | 0 | 0 |

6.4 Kristallographische Daten von ScOI

Tab. 6.4.1: Kristallographische Daten von ScOI.

| Summenformel | ScOI |
|--|---|
| Molmasse | 187,85 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 1933,3(6) pm b = 386,10(8) pm c = 722,4(2) pm |
| Zellvolumen | 538,2(3) 10 ⁶ ·pm ³ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 8 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | C 2/m (Nr. 12) |
| Messgerät | Stoe IPDS II |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | 4,22° < 2 Θ < 54,14° -24 < h < 24 -4 < k < 4 -9 < l < 9 |
| F (000) | 656 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | 13,856 mm ⁻¹ |
| Zahl gemessener Reflexe | 2209 |
| davon symmetrieunabhängig | 681 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | |
| Vollständigkeit bis $\theta = 28,05^\circ$ | 99,6 % |
| Daten / Parameter | 681 / 37 |
| R _{int} | 0,0786 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F ²) | 1,155 |
| R ₁ [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0414; 0,0440 |
| wR ₂ [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,1094; 0,1138 |
| Restelektronendichte | 1,482 und -3,277 e 10 ⁶ ·pm ⁻³ |

Tab. 6.4.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für ScOI.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|-----|------------|-----------------|
| Sc1 | 4i | 0,30032(9) | 0 | 0,8830(2) | 0,0164(4) |
| Sc2 | 4i | 0,29879(9) | 0 | 0,3839(2) | 0,0162(4) |
| O1 | 4i | 0,2442(3) | 0 | 0,1207(7) | 0,017(1) |
| O2 | 4i | 0,2448(3) | 0 | 0,6269(7) | 0,019(1) |
| I1 | 4i | 0,41636(3) | 0 | 0,15576(7) | 0,0242(3) |
| I2 | 4i | 0,39813(3) | ½ | 0,64818(7) | 0,0242(3) |

Tab. 6.4.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für ScOI.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|
| Sc1 | 0,025(1) | 0,0110(8) | 0,0135(7) | 0 | 0,0015(7) | 0 |
| Sc2 | 0,025(1) | 0,0108(8) | 0,0132(7) | 0 | 0,0049(7) | 0 |
| O1 | 0,029(3) | 0,012(3) | 0,010(2) | 0 | 0,006(2) | 0 |
| O2 | 0,031(4) | 0,009(3) | 0,017(3) | 0 | 0,006(3) | 0 |
| I1 | 0,0257(5) | 0,0265(4) | 0,0207(4) | 0 | 0,0029(3) | 0 |
| I2 | 0,0260(5) | 0,0217(4) | 0,0249(4) | 0 | 0,0028(3) | 0 |

6.5 Kristallographische Daten von $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$

Tab. 6.5.1: Kristallographische Daten von $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$.

| Summenformel | $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$ |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| Molmasse | 799,05 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 1317,5(3) pm c = 916,35(14) pm |
| Zellvolumen | 1377,4(4) $10^6 \cdot \text{pm}^3$ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 3 |
| Kristallsystem | trigonal |
| Raumgruppe | $R\bar{3}$ (Nr. 148) |
| Messgerät | Stoe IPDS I |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |

| | |
|--|--|
| Messbereich | $5,70^\circ < 2\Theta < 56,10^\circ$ $-17 < h < 17$ $-17 < k < 17$ $-11 < l < 11$ |
| F (000) | 1134 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | $5,024 \text{ mm}^{-1}$ |
| Zahl gemessener Reflexe | 3442 |
| davon symmetrieunabhängig | 740 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 468 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 28,05^\circ$ | 99,5 % |
| Daten / Parameter | 740 / 32 |
| R_{int} | 0,0663 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F^2) | 0,942 |
| R_1 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0548; 0,0900 |
| wR_2 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,1331; 0,1487 |
| Restelektronendichte | 0,914 und $-1,754 \text{ e } 10^6 \cdot \text{pm}^{-3}$ |

Tab. 6.5.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|-----------|---------------|-----------------|
| Co | 3a | 0 | 0 | 0 | 0,0136(5) |
| Sc | 18f | 0,1665(1) | 0,0434(1) | 0,1458(1) | 0,0120(3) |
| Sc3+ | 3b | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0,0156(7) |
| Cl1 | 18f | 0,3132(1) | 0,2321(1) | 0,0104(2) | 0,0182(5) |
| Cl2 | 18f | 0,0478(1) | 0,8753(1) | 0,3405(2) | 0,0148(4) |

Tab. 6.5.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Co}$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Co | 0,0145(7) | 0,0145(7) | 0,012(1) | 0 | 0 | 0,0073(4) |
| Sc | 0,0131(6) | 0,0128(6) | 0,0107(6) | 0,0002(5) | 0,0006(5) | 0,0069(5) |
| Sc3+ | 0,015(1) | 0,015(1) | 0,017(2) | 0 | 0 | 0,0076(5) |
| Cl1 | 0,0142(8) | 0,0193(8) | 0,0175(9) | 0,0046(6) | -0,0022(6) | 0,0058(6) |
| Cl2 | 0,0163(8) | 0,0144(7) | 0,0144(8) | 0,0015(6) | -0,0003(6) | 0,0083(6) |

6.6 Kristallographische Daten von $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Co}$

Tab. 6.6.1: Kristallographische Daten von $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Co}$.

| Summenformel | $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Co}$ |
|--|---|
| Molmasse | 1332,57 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 1380,7(2) pm c = 958,1(2) pm |
| Zellvolumen | 1581,6(4) 10^6 pm ³ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 3 |
| Kristallsystem | trigonal |
| Raumgruppe | $R\bar{3}$ (Nr. 148) |
| Messgerät | Stoe IPDS I |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | 5,44° < 2 Θ < 56,18° -18 < h < 18 -18 < k < 18 -12 < l < 12 |
| F (000) | 1782 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | 25,594 mm ⁻¹ |
| Zahl gemessener Reflexe | 5072 |
| davon symmetrieunabhängig | 859 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 478 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 28,09^\circ$ | 99,2 % |
| Daten / Parameter | 859/ 33 |
| R_{int} | 0,0787 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F^2) | 0,959 |
| R_1 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0403; 0,0608 |
| w R_2 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0972; 0,1066 |
| Restelektronendichte | 1,170 und -1,614 e 10^6 pm ⁻³ |

Tab. 6.6.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Co}$.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|-----------------|
| Co | 3a | 0 | 0 | 0 | 0,0080(4) |
| Sc | 18f | 0,11708(9) | 0,95550(8) | 0,8581(1) | 0,0090(3) |
| Sc3+ | 3b | 0 | 0 | ½ | 0,0097(5) |
| Br1 | 18f | 0,31395(5) | 0,08007(5) | 0,00887(7) | 0,0161(2) |
| Br2 | 18f | 0,17646(5) | 0,12594(5) | 0,66101(6) | 0,0125(2) |

Tab. 6.6.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Co}$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Co | 0,0083(6) | 0,0083(6) | 0,0073(8) | 0 | 0 | 0,0042(3) |
| Sc | 0,0093(5) | 0,0090(5) | 0,0097(5) | 0,0004(4) | 0,0003(4) | 0,0052(4) |
| Sc3+ | 0,0095(8) | 0,0095(8) | 0,010(1) | 0 | 0 | 0,0047(4) |
| Br1 | 0,0093(4) | 0,0205(4) | 0,0177(4) | 0,0077(2) | 0,0025(2) | 0,0068(3) |
| Br2 | 0,0119(4) | 0,0123(4) | 0,0123(4) | 0,0009(2) | 0,0015(2) | 0,0053(3) |

6.7 Kristallographische Daten von $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Ni}$

Tab. 6.7.1: Kristallographische Daten von $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Ni}$.

| Summenformel | $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{Ni}$ |
|------------------------------------|--|
| Molmasse | 798,83 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 1317,2(2) pm c = 908,96(19) pm |
| Zellvolumen | 1365,9(4) 10^6 pm^3 |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 3 |
| Kristallsystem | trigonal |
| Raumgruppe | $R\bar{3}$ (Nr. 148) |
| Messgerät | Stoe IPDS I |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | $5,74^\circ < 2\Theta < 56,36^\circ$ $-17 < h < 17$ $-16 < k < 17$ $-11 < l < 12$ |

| | |
|--|---|
| F (000) | 1137 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | 5,189 mm ⁻¹ |
| Zahl gemessener Reflexe | 3604 |
| davon symmetrieunabhängig | 739 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 467 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 28,09^\circ$ | 99,1 % |
| Daten / Parameter | 739/ 32 |
| R_{int} | 0,1294 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 [31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F^2) | 0,913 |
| R_1 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0493; 0,0806 |
| wR_2 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,1171; 0,1286 |
| Restelektronendichte | 1,286 und -0,918 e 10 ⁶ pm ⁻³ |

Tab. 6.7.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für Sc₇Cl₁₂Ni.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|-----------|-----------------|
| Ni | 3a | 0 | 0 | 0 | 0,0132(4) |
| Sc | 18f | 0,95645(8) | 0,12315(8) | 0,1512(1) | 0,0118(3) |
| Sc3+ | 3b | 0 | 0 | ½ | 0,0179(6) |
| Cl1 | 18f | 0,0826(1) | 0,3117(1) | 0,9911(1) | 0,0172(4) |
| Cl2 | 18f | 0,1286(1) | 0,1775(1) | 0,3329(1) | 0,0151(4) |

Tab. 6.7.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für Sc₇Cl₁₂Ni.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|
| Ni | 0,0112(6) | 0,0112(6) | 0,0173(8) | 0 | 0 | 0,0056(3) |
| Sc | 0,0099(6) | 0,0101(6) | 0,0161(5) | -0,0006(4) | -0,0001(4) | 0,0056(5) |
| Sc3+ | 0,0148(9) | 0,0148(9) | 0,024(1) | 0 | 0 | 0,0074(4) |
| Cl1 | 0,0187(7) | 0,0098(6) | 0,0228(7) | 0,0020(5) | 0,0061(5) | 0,0068(5) |
| Cl2 | 0,0122(7) | 0,0117(7) | 0,0198(6) | -0,0016(5) | -0,0018(4) | 0,0047(6) |

6.8 Kristallographische Daten von $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Ni}$

Tab. 6.8.1: Kristallographische Daten von $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Ni}$.

| Summenformel | $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Ni}$ |
|--|--|
| Molmasse | 1337,23 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 1380,9(3) pm c = 946,1(2) pm |
| Zellvolumen | 1562,4(6) 10^6 pm^3 |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 3 |
| Kristallsystem | trigonal |
| Raumgruppe | $R\bar{3}$ (Nr. 148) |
| Messgerät | Stoe IPDS II |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | $5,50^\circ < 2\theta < 59,22^\circ$ $-19 < h < 19$ $-18 < k < 19$ $-13 < l < 13$ |
| F (000) | 1785 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | $26,016 \text{ mm}^{-1}$ |
| Zahl gemessener Reflexe | 5197 |
| davon symmetrieunabhängig | 972 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 581 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 29,61^\circ$ | 99,0 % |
| Daten / Parameter | 972 / 32 |
| R_{int} | 0,0449 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F^2) | 0,844 |
| R_1 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0408; 0,0725 |
| wR_2 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0857; 0,0965 |
| Restelektronendichte | 0,644 und $-3,219 \text{ e } 10^6 \text{ pm}^{-3}$ |

Tab. 6.8.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Ni}$.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|-----------|
| Ni | 3a | 0 | 0 | 0 | 0,0241(4) |
| Sc | 18f | 0,04461(8) | 0,88383(9) | 0,8537(1) | 0,0181(2) |
| Sc3+ | 3b | 0 | 0 | ½ | 0,0274(6) |
| Br1 | 18f | 0,91867(5) | 0,68791(6) | 0,00598(6) | 0,0235(2) |
| Br2 | 18f | 0,87065(5) | 0,81879(5) | 0,66633(6) | 0,0216(2) |

Tab. 6.8.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_7\text{Br}_{12}\text{Ni}$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|------------|------------|------------|-----------|
| Ni | 0,0234(6) | 0,0234(6) | 0,0253(8) | 0,000 | 0,000 | 0,0117(3) |
| Sc | 0,0174(5) | 0,0184(5) | 0,0187(4) | -0,0003(4) | -0,0005(4) | 0,0090(5) |
| Sc3+ | 0,0221(9) | 0,0221(9) | 0,0380(15) | 0,000 | 0,000 | 0,0111(4) |
| Br1 | 0,0264(3) | 0,0183(3) | 0,0255(3) | 0,0020(2) | 0,0060(2) | 0,0110(2) |
| Br2 | 0,0204(3) | 0,0206(3) | 0,0235(3) | -0,0029(2) | -0,0020(2) | 0,0099(2) |

6.9 Kristallographische Daten von $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Fe}_4$

Tab. 6.9.1: Kristallographische Daten von $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Fe}_4$.

| Summenformel | $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Fe}_4$ |
|------------------------------------|--|
| Molmasse | 3360,08 g/mol |
| Gitterkonstanten | $a = 1019,9(1)$ pm |
| Zellvolumen | $1301,7(3) 10^6$ pm ³ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 1 |
| Kristallsystem | kubisch |
| Raumgruppe | $P\bar{4}3m$ (No. 215) |
| Messgerät | Stoe IPDS II |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | $3,74^\circ < 2\Theta < 54,52^\circ$ $-13 < h < 13$ $-14 < k < 14$ $-12 < l < 14$ |
| F (000) | 1483 |

| | |
|--|---|
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | 24,86 mm ⁻¹ |
| Zahl gemessener Reflexe | 9092 |
| davon symmetrieunabhängig | 607 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 529 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 27,26^\circ$ | 100 % |
| Daten / Parameter | 607 / 31 |
| R_{int} | 0,0743 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F^2) | 1,197 |
| R_1 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0571; 0,0666 |
| wR_2 [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 0,1165; 0,1233 |
| Restelektronendichte | 1,674 und -3,574 e·10 ⁶ pm ⁻³ |

Tab. 6.9.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Fe}_4$.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| Fe | 4e | 0,9023(2) | 0,0977(2) | 0,0977(2) | 0,0189(7) |
| Sc1 | 12i | 0,8845(2) | 0,3244(2) | 0,1155(2) | 0,0197(6) |
| Sc2 | 4e | 0,8662(2) | 0,1338(2) | 0,8662(2) | 0,019(1) |
| Sc3 | 4e | 0,6150(3) | 0,3850(3) | 0,3850(3) | 0,0260(2) |
| Br1 | 12i | 0,8712(1) | 0,3959(1) | 0,8712(1) | 0,0221(4) |
| Br2 | 12i | 0,6339(1) | 0,3661(1) | 0,1266(1) | 0,0242(4) |
| Br3 | 4e | 0,6309(2) | 0,3691(2) | 0,6309(2) | 0,0305(7) |

Tab. 6.9.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Fe}_4$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| Fe | 0,0189(7) | 0,0189(7) | 0,0189(7) | 0,0005(8) | -0,0005(8) | -0,0005(8) |
| Sc1 | 0,0199(8) | 0,019(1) | 0,0199(8) | 0,0008(6) | 0,001(1) | -0,0008(6) |
| Sc2 | 0,019(1) | 0,019(1) | 0,019(1) | -0,000(1) | 0,000(1) | -0,000(1) |
| Sc3 | 0,026(2) | 0,026(2) | 0,026(2) | -0,000(1) | 0,000(1) | 0,000(1) |
| Br1 | 0,0231(5) | 0,0201(7) | 0,0231(5) | 0,0009(3) | -0,0009(6) | 0,0009(3) |
| Br2 | 0,0228(5) | 0,0228(5) | 0,0270(7) | 0,0009(5) | -0,0009(5) | 0,0001(6) |
| Br3 | 0,0305(7) | 0,0305(7) | 0,0305(7) | 0,0013(6) | -0,0013(6) | 0,0013(6) |

Tab. 6.9.4: Atomabstände in $\text{Sc}_{20}\text{Br}_{28}\text{Fe}_4$ (pm).

| | | | | | |
|---------|-------------|---------|-------------|---------|----------|
| Z-Z | 301,5(3) | Sc1-Sc2 | 343,2(2) 2x | Sc1-Br1 | 306,1(3) |
| Z-Sc1 | 249,1(4) | Sc2-Sc1 | 343,2(2) 6x | Sc1-Br2 | 277,6(3) |
| Z-Sc2 | 258,8(3) | Sc2-Sc2 | 413,2(3) 1x | Sc2-Br1 | 286,3(3) |
| Sc1-Sc1 | 322,7(5) 2x | Sc3-Sc3 | 355,4(9) | Sc3-Br2 | 283,5(4) |
| Sc1-Sc1 | 356,6(6) | Sc1-Br1 | 278,2(3) | Sc3-Br3 | 269,7(3) |

6.10 Kristallographische Daten von $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ru}_4$

Tab. 6.10.1: Kristallographische Daten von $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ru}_4$.

| Summenformel | $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ru}_4$ |
|--|--|
| Molmasse | 2579,71 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 1158,14(8) pm c = 4116,0(4) pm |
| Zellvolumen | 5520,8(7) pm ³ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 4 |
| Kristallsystem | tetragonal |
| Raumgruppe | $I4_1/a$ (Nr. 88) |
| Messgerät | Stoe IPDS I |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | $4,60^\circ < 2\Theta < 56,18^\circ$ $-15 < h < 15$ $-15 < k < 15$ $-53 < l < 54$ |
| F (000) | 4832 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | 5,084 mm ⁻¹ |
| Zahl gemessener Reflexe | 24027 |
| davon symmetrieunabhängig | 3371 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 2098 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 28,09^\circ$ | 99,4 % |
| Daten / Parameter | 3371 / 136 |
| R_{int} | 0,0990 |

| | |
|---|--|
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streu faktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F^2) | 0,823 |
| R_1 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0379 / 0,0765 |
| wR_2 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0731 / 0,0810 |
| Restelektronendichte | 1,096 und -1,118 e 10^6 pm ⁻³ |

Tab. 6.10.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ru}_4$.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|-----------|
| Ru | 16f | 0,03957(4) | 0,12820(4) | 0,09952(1) | 0,0071(1) |
| Sc3+ | 16f | 0,45005(9) | 0,90016(9) | 0,03264(3) | 0,0112(2) |
| Sc1 | 16f | 0,9553(9) | 0,92436(9) | 0,09400(3) | 0,0081(2) |
| Sc2 | 16f | 0,1811(1) | 0,30806(9) | 0,08752(3) | 0,0102(2) |
| Sc3 | 16f | 0,22855(9) | 0,00941(9) | 0,09541(3) | 0,0083(2) |
| Sc4 | 16f | 0,04716(9) | 0,10607(9) | 0,03799(3) | 0,0081(2) |
| Cl1 | 16f | 0,9376(1) | 0,8823(1) | 0,15597(4) | 0,0121(3) |
| Cl2 | 16f | 0,1505(1) | 0,2968(1) | 0,02435(4) | 0,0116(3) |
| Cl3 | 16f | 0,9466(1) | 0,9124(1) | 0,03073(4) | 0,0146(3) |
| Cl4 | 16f | 0,7381(1) | 0,9808(1) | 0,09318(4) | 0,0120(3) |
| Cl5 | 16f | 0,4331(1) | 0,9018(1) | 0,09068(4) | 0,0160(3) |
| Cl6 | 16f | 0,2513(1) | 0,0007(1) | 0,03255(4) | 0,0135(3) |
| Cl7 | 16f | 0,1385(1) | 0,8034(1) | 0,09226(4) | 0,0151(3) |
| Cl8 | 16f | 0,5546(1) | 0,0869(1) | 0,02854(4) | 0,0158(3) |
| Cl9 | 16f | 0,3631(1) | 0,7043(1) | 0,02981(4) | 0,0149(3) |

Tab. 6.10.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ru}_4$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Ru | 0,0075(2) | 0,0066(2) | 0,0071(2) | -0,0011(2) | 0,0006(2) | 0,0004(2) |
| Sc3+ | 0,0114(5) | 0,0095(5) | 0,0127(7) | 0,0004(4) | 0,0029(5) | 0,0021(4) |
| Sc1 | 0,0086(5) | 0,0069(5) | 0,0088(6) | -0,0010(4) | 0,0010(4) | -0,0006(4) |
| Sc2 | 0,0128(5) | 0,0077(5) | 0,0102(6) | -0,0012(4) | -0,0033(4) | 0,0014(4) |
| Sc3 | 0,0073(5) | 0,0083(5) | 0,0093(6) | -0,0009(4) | 0,0005(4) | 0,0003(4) |
| Sc4 | 0,0103(5) | 0,0077(5) | 0,0064(6) | -0,0001(4) | 0,0004(4) | 0,0004(4) |
| Cl1 | 0,0118(6) | 0,0115(6) | 0,0130(8) | 0,0004(6) | 0,0008(5) | 0,0001(5) |

| | | | | | | |
|-----|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Cl2 | 0,0119(6) | 0,0110(7) | 0,0118(8) | 0,0002(6) | 0,0014(5) | 0,0000(6) |
| Cl3 | 0,0220(7) | 0,0126(6) | 0,0092(8) | -0,0025(5) | -0,0002(6) | -0,0052(6) |
| Cl4 | 0,0115(6) | 0,0133(7) | 0,0111(8) | -0,0005(5) | -0,0007(5) | -0,0001(5) |
| Cl5 | 0,0144(7) | 0,0221(8) | 0,0114(8) | -0,0003(6) | 0,0014(6) | 0,0075(6) |
| Cl6 | 0,0116(6) | 0,0184(7) | 0,0106(9) | -0,0002(6) | 0,0011(6) | 0,0056(5) |
| Cl7 | 0,0109(7) | 0,0094(6) | 0,0250(9) | 0,0005(6) | 0,0010(6) | 0,0005(6) |
| Cl8 | 0,0208(7) | 0,0146(7) | 0,0119(8) | 0,0001(6) | 0,0012(6) | -0,0046(6) |
| Cl9 | 0,0100(6) | 0,0107(6) | 0,0240(8) | 0,0002(6) | -0,0017(6) | -0,0002(6) |

6.11 Kristallographische Daten von $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Os}_4$

Tab. 6.11.1: Kristallographische Daten von $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Os}_4$.

| Summenformel | $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Os}_4$ |
|--|---|
| Molmasse | 2936,20 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 1159,51(3) pm c = 4129,1(2) pm |
| Zellvolumen | 5551,4(3) pm ³ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 4 |
| Kristallsystem | tetragonal |
| Raumgruppe | $I4_1/a$ (Nr. 88) |
| Messgerät | Stoe IPDS II |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | 3,64° < 2 Θ < 49,68° -13 < h < 13 -13 < k < 13 -45 < l < 48 |
| F (000) | 5344 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | 13,114 mm ⁻¹ |
| Zahl gemessener Reflexe | 17637 |
| davon symmetrieunabhängig | 2418 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 1938 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 24,84^\circ$ | 99,9 % |

| | |
|---|--|
| Daten / Parameter | 2418 / 136 |
| R _{int} | 0,0504 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 [31, 32] |
| Streuaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F ²) | 0,862 |
| R ₁ [I ₀ > 2σ (I); alle Daten] | 0,0226 / 0,0336 |
| wR ₂ [I ₀ > 2σ (I); alle Daten] | 0,0337 / 0,0347 |
| Restelektronendichte | 0,0646 und -0,626 e 10 ⁶ pm ⁻³ |

Tab. 6.11.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [10⁴ · pm²] für Sc₂₀Cl₃₆Os₄.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U _{eq} |
|------|------|------------|------------|-------------|-----------------|
| Os | 16f | 0,03897(2) | 0,13037(2) | 0,099990(5) | 0,01358(6) |
| Sc3+ | 16f | 0,44993(8) | 0,9001(7) | 0,03264(2) | 0,0171(2) |
| Sc1 | 16f | 0,9553(8) | 0,92462(7) | 0,09399(2) | 0,0141(2) |
| Sc2 | 16f | 0,18333(8) | 0,30903(8) | 0,08697(2) | 0,0162(2) |
| Sc3 | 16f | 0,22794(8) | 0,00974(7) | 0,09541(2) | 0,0141(2) |
| Sc4 | 16f | 0,04727(8) | 0,10570(7) | 0,03806(2) | 0,0140(2) |
| Cl1 | 16f | 0,9336(1) | 0,8815(1) | 0,15583(3) | 0,0175(3) |
| Cl2 | 16f | 0,14946(9) | 0,2967(1) | 0,02401(3) | 0,0175(3) |
| Cl3 | 16f | 0,9464(1) | 0,9128(1) | 0,03081(3) | 0,0202(3) |
| Cl4 | 16f | 0,7377(1) | 0,9795(1) | 0,09331(3) | 0,0178(3) |
| Cl5 | 16f | 0,4332(1) | 0,9014(1) | 0,09046(3) | 0,0227(3) |
| Cl6 | 16f | 0,2515(1) | 0,0013(1) | 0,03263(3) | 0,0205(3) |
| Cl7 | 16f | 0,1387(1) | 0,8041(1) | 0,09220(3) | 0,0212(3) |
| Cl8 | 16f | 0,5552(1) | 0,0866(1) | 0,02855(3) | 0,0221(3) |
| Cl9 | 16f | 0,3634(1) | 0,7044(1) | 0,02963(3) | 0,0217(3) |

Tab. 6.11.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [10⁴ · pm²] für Sc₂₀Cl₃₆Os₄.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₁₂ | U ₁₃ | U ₂₃ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Os | 0,0146(1) | 0,0134(1) | 0,01275(9) | -0,00101(8) | 0,00043(8) | 0,00057(8) |
| Sc3+ | 0,0178(5) | 0,0161(5) | 0,0174(5) | 0,0005(4) | 0,0021(4) | 0,0019(4) |
| Sc1 | 0,0152(4) | 0,0133(4) | 0,0136(5) | -0,0006(4) | 0,0011(4) | -0,0005(4) |
| Sc2 | 0,0179(5) | 0,0148(4) | 0,0159(5) | -0,0014(4) | -0,0028(4) | 0,0013(4) |
| Sc3 | 0,0133(4) | 0,0152(4) | 0,0137(5) | -0,0013(4) | -0,0002(4) | 0,0008(3) |

| | | | | | | |
|-----|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Sc4 | 0,0160(5) | 0,0145(5) | 0,0114(5) | -0,0001(3) | -0,0003(4) | 0,0002(4) |
| Cl1 | 0,0189(6) | 0,0157(6) | 0,0179(7) | 0,0008(5) | 0,0008(5) | 0,0001(5) |
| Cl2 | 0,0188(6) | 0,0186(6) | 0,0150(7) | 0,0005(5) | 0,0016(5) | -0,0007(5) |
| Cl3 | 0,0272(7) | 0,0186(6) | 0,0149(7) | -0,0021(5) | 0,0004(6) | -0,0042(5) |
| Cl4 | 0,0172(6) | 0,0186(6) | 0,0176(8) | -0,0014(5) | -0,0013(5) | -0,0013(5) |
| Cl5 | 0,0224(6) | 0,0286(7) | 0,0170(7) | 0,0001(5) | -0,0002(5) | 0,0067(5) |
| Cl6 | 0,0186(6) | 0,0273(7) | 0,0156(8) | -0,0014(5) | 0,0009(5) | 0,0060(5) |
| Cl7 | 0,0196(6) | 0,0150(6) | 0,0291(8) | 0,0004(5) | 0,0010(5) | 0,0008(5) |
| Cl8 | 0,0276(7) | 0,0205(6) | 0,0181(7) | -0,0011(5) | 0,0007(6) | -0,0043(5) |
| Cl9 | 0,0167(6) | 0,0191(6) | 0,0293(7) | 0,0008(6) | -0,0014(5) | 0,0003(5) |

6.12 Kristallographische Daten von $Sc_{20}Cl_{36}Ir_4$

Tab. 6.12.1: Kristallographische Daten von $Sc_{20}Cl_{36}Ir_4$.

| Summenformel | $Sc_{20}Cl_{36}Ir_4$ |
|------------------------------------|--|
| Molmasse | 2944,31 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 1158,48(8) pm c = 4121,8(4) pm |
| Zellvolumen | 5531,8(8) pm ³ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 4 |
| Kristallsystem | tetragonal |
| Raumgruppe | $I4_1/a$ (Nr. 88) |
| Messgerät | Stoe IPDS II |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | $3,66^\circ < 2\Theta < 50,44^\circ$ $-13 < h < 13$ $-13 < k < 13$ $-48 < l < 48$ |
| F (000) | 5360 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | 13,595 mm ⁻¹ |
| Zahl gemessener Reflexe | 15961 |

| | |
|--|---|
| davon symmetrieunabhängig | 2450 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 1799 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 28,09^\circ$ | 98,3 |
| Daten / Parameter | 2450 / 136 |
| R_{int} | 0,0505 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F^2) | 0,964 |
| R_1 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0247 / 0,0426 |
| wR_2 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0505 / 0,0621 |
| Restelektronendichte | 1,502 und -2,291 e 10^6 pm^{-3} |

Tab. 6.12.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ir}_4$.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|-------------|-----------------|
| Ir | 16f | 0,03920(3) | 0,12755(3) | 0,099461(8) | 0,01166(9) |
| Sc3+ | 16f | 0,4498(1) | 0,9002(1) | 0,03261(4) | 0,0182(4) |
| Sc1 | 16f | 0,9526(1) | 0,9237(1) | 0,09434(4) | 0,0146(3) |
| Sc2 | 16f | 0,1804(1) | 0,3079(1) | 0,08759(4) | 0,0141(3) |
| Sc3 | 16f | 0,2293(1) | 0,0109(1) | 0,09585(4) | 0,0144(3) |
| Sc4 | 16f | 0,0463(1) | 0,1078(1) | 0,03767(4) | 0,0144(3) |
| Cl1 | 16f | 0,9364(2) | 0,8797(2) | 0,15618(5) | 0,0177(4) |
| Cl2 | 16f | 0,1506(2) | 0,2968(2) | 0,02338(5) | 0,0171(5) |
| Cl3 | 16f | 0,9463(2) | 0,9137(2) | 0,03078(6) | 0,0215(5) |
| Cl4 | 16f | 0,7355(2) | 0,9780(2) | 0,09310(5) | 0,0180(5) |
| Cl5 | 16f | 0,4317(2) | 0,9009(2) | 0,09055(5) | 0,0224(5) |
| Cl6 | 16f | 0,2510(2) | 0,0020(2) | 0,03296(5) | 0,0214(5) |
| Cl7 | 16f | 0,1376(2) | 0,8049(2) | 0,09213(6) | 0,0215(5) |
| Cl8 | 16f | 0,5552(2) | 0,0862(2) | 0,02846(6) | 0,0229(5) |
| Cl9 | 16f | 0,3637(2) | 0,7043(2) | 0,02964(6) | 0,0223(5) |

Tab. 6.12.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_{20}\text{Cl}_{36}\text{Ir}_4$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Ir | 0,0115(2) | 0,0111(1) | 0,0123(2) | -0,0005(1) | 0,0000(1) | 0,0002(1) |
| Sc3+ | 0,0186(8) | 0,0164(9) | 0,0195(9) | 0,0007(7) | 0,0034(7) | 0,0024(7) |

| | | | | | | |
|-----|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Sc1 | 0,0142(8) | 0,0141(7) | 0,0154(9) | -0,0003(6) | 0,0003(6) | -0,0011(6) |
| Sc2 | 0,0133(8) | 0,0144(8) | 0,0146(8) | -0,0003(6) | 0,0008(6) | -0,0002(6) |
| Sc3 | 0,0128(7) | 0,0150(8) | 0,0153(9) | 0,0000(6) | 0,0001(7) | 0,0004(6) |
| Sc4 | 0,0158(8) | 0,0145(8) | 0,0129(8) | 0,0010(6) | -0,0009(6) | -0,0004(7) |
| Cl1 | 0,018(1) | 0,015(1) | 0,020(1) | 0,0014(9) | 0,0021(8) | -0,0001(8) |
| Cl2 | 0,018(1) | 0,017(1) | 0,017(1) | 0,0003(9) | 0,0019(8) | 0,0004(8) |
| Cl3 | 0,027(1) | 0,019(1) | 0,019(1) | -0,0021(9) | -0,001(1) | -0,0054(9) |
| Cl4 | 0,017(1) | 0,018(1) | 0,019(1) | -0,0005(9) | -0,0008(8) | -0,0023(8) |
| Cl5 | 0,021(1) | 0,028(1) | 0,018(1) | 0,0008(9) | -0,0017(9) | 0,0054(8) |
| Cl6 | 0,018(1) | 0,028(1) | 0,019(1) | -0,0012(9) | 0,0013(8) | 0,0071(9) |
| Cl7 | 0,018(1) | 0,015(1) | 0,032(1) | 0,0017(9) | 0,0007(9) | 0,0015(9) |
| Cl8 | 0,026(1) | 0,023(1) | 0,020(1) | -0,0012(9) | 0,001(1) | -0,0045(9) |
| Cl9 | 0,017(1) | 0,020(1) | 0,031(1) | 0,001(1) | -0,0003(9) | 0,0000(9) |

6.13 Bindungslängen und –winkel in $Sc_{20}Cl_{36}Z_4$ ($Z= Ru, Os, Ir$)

Tab. 6.13.1 : Ausgewählte Bindungslängen im System $Sc_{20}Cl_{36}Z_4$ ($Z= Ru, Os, Ir$) [pm] u. Bindungswinkel [°].

| | | $Sc_{20}Cl_{36}Ru_4$ | $Sc_{20}Cl_{36}Os_4$ | $Sc_{20}Cl_{36}Ir_4$ |
|------------|----|----------------------|----------------------|----------------------|
| Z-Z | 2x | 296,64(8) | 291,9(3) | 297,82(6) |
| Z-Z | | 296,63(9) | 291,7(3) | 297,90(7) |
| Z-Sc4 | | 254,7(1) | 257,49(9) | 255,9(2) |
| Z-Sc1 | | 256,5(1) | 258,73(9) | 257,4(2) |
| Z-Sc3 | | 259,1(1) | 260,64(9) | 258,9(2) |
| Z-Sc2 | | 268,9(1) | 271,57(9) | 268,9(2) |
| | | 269,6(1) | 271,70(9) | 269,6(2) |
| | | 270,6(1) | 272,52(9) | 269,8(2) |
| d_{Z-Sc} | | 271,6 | 272,0 | 272,0 |
| Sc1-Sc4 | | 329,8(2) | 329,8(1) | 334,3(2) |
| Sc1-Sc3 | | 331,5(2) | 331,2(1) | 336,1(2) |
| Sc1-Sc2 | | 348,8(2) | 349,4(1) | 348,1(2) |
| | | 348,9(2) | 350,5(1) | 349,5(2) |
| Sc1-Sc3 | | 355,4(2) | 356,1(1) | 350,4(2) |
| Sc1-Sc1 | | 416,9(2) | 418,0(1) | 417,2(2) |

| | | | |
|--------------------|-----------|----------|----------|
| Sc2-Sc3 | 346,3(2) | 347,4(1) | 345,5(2) |
| Sc2-Sc4 | 346,9(2) | 348,2(1) | 346,8(2) |
| | 348,3(2) | 349,4(1) | 347,5(9) |
| Sc2-Sc3 | 351,7(2) | 352,6(1) | 350,4(2) |
| Sc3-Sc4 | 335,4(2) | 335,2(1) | 339,2(2) |
| Sc4-Sc4 | 350,8(2) | 352,1(1) | 346,6(2) |
| | 412,4(2) | 413,4(1) | 412,6(2) |
| $d_{\text{Sc-Sc}}$ | 355,6 | 356,4 | 355,7 |
| Sc1-Cl7 | 254,3(2) | 254,6(2) | 254,8(3) |
| Sc1-Cl4 | 259,9(2) | 260,2(2) | 259,4(3) |
| Sc1-Cl1 | 260,5(2) | 261,1(2) | 260,6(3) |
| Sc1-Cl3 | 261,0(2) | 261,4(2) | 262,3(3) |
| Sc1-Cl7 | 280,3(2) | 286,8(1) | 284,9(3) |
| Sc2-Cl1 | 258,6(2) | 259,1(2) | 262,4(3) |
| Sc2-Cl2 | 262,7(2) | 263,3(2) | 267,2(3) |
| Sc2-Cl4 | 262,8(2) | 263,0(2) | 267,4(3) |
| Sc3-Cl4 | 258,3(2) | 259,1(2) | 258,1(3) |
| Sc3-Cl6 | 260,3(2) | 260,8(2) | 260,6(3) |
| Sc3-Cl1 | 260,7(2) | 262,0(1) | 261,0(3) |
| Sc3-Cl7 | 261,9(2) | 260,3(1) | 261,7(3) |
| Sc3-Cl5 | 268,4 (2) | 269,8(2) | 267,7(3) |
| Sc4-Cl3 | 254,5(2) | 254,1(2) | 254,4(3) |
| Sc4-Cl2 | 257,4(2) | 257,7(1) | 257,0(3) |
| | 261,2(2) | 261,2(1) | 260,2(3) |
| Sc4-Cl6 | 267,1(2) | 266,9(2) | 267,7(3) |
| Sc4-Cl3 | 283,8(2) | 285,3(2) | 283,4(3) |
| $d_{\text{Sc-Cl}}$ | 263,0 | 263,7 | 263,9 |
| Sc3+-Sc3+ | 366,6(2) | 366,9(1) | 366,8(3) |
| | 372,9(2) | 373,9(1) | 373,2(2) |
| Sc3+-Sc3 | 385,4(2) | 386,8(1) | 386,8(2) |
| Sc3+-Cl5 | 239,7(2) | 239,5(2) | 239,7(3) |
| Sc3+-Cl9 | 248,2(2) | 248,3(2) | 248,0(3) |
| | 248,4(2) | 248,4(2) | 248,1(3) |
| Sc3+-Cl8 | 248,5(2) | 248,9(2) | 248,2(3) |

| | | | | |
|----------|----|----------|-----------|----------|
| Sc3+-Cl8 | | 252,3(2) | 253,2(2) | 252,3(3) |
| Sc3+-Cl6 | | 257,9(2) | 258,3(2) | 258,8(3) |
| Z-Z-Z | 2x | 60,00(2) | 60,018(7) | 59,99(1) |
| | | 60,00(2) | 59,963(7) | 60,02(1) |

6.14 Kristallographische Daten von $Sc_{12}Br_{16}Ir_3$

Tab. 6.14.1: Kristallographische Daten von $Sc_{12}Br_{16}Ir_3$.

| Summenformel | $Sc_{12}Br_{16}Ir_3$ |
|------------------------------------|---|
| Molmasse | 2394,68 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 888,7(2) b = 1063,7(2) c = 1123,4(2) $\alpha = 116,96(1)^\circ$ $\beta = 102,02(1)^\circ$ $\gamma = 101,75(1)^\circ$ |
| Zellvolumen | 870,0(3) $10^6 \cdot \text{pm}^3$ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 1 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Messgerät | Stoe IPDS II |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | $4,98^\circ < 2\Theta < 56,06^\circ$ $-10 < h < 10$ $-13 < k < 13$ $-14 < l < 14$ |
| F (000) | 2086 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | 63,909 mm^{-1} |
| Zahl gemessener Reflexe | 7518 |

| | |
|--|---|
| davon symmetrieunabhängig | 3839 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 3064 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 28,03^\circ$ | 91,3 % |
| Daten / Parameter | 3839 / 142 |
| R_{int} | 0,0581 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F^2) | 1,052 |
| R_1 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0710; 0,0826 |
| wR_2 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,1896; 0,2035 |
| Restelektronendichte | 6,702 und -6,662 e 10^6 pm^{-3} |

Tab. 6.14.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|---------------|---------------|-----------------|
| Ir1 | 1g | 0 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,0284(2) |
| Ir2 | 2i | 0,65946(6) | 0,49978(5) | 0,50070(5) | 0,0286(2) |
| Sc1 | 2i | 0,9229(4) | 0,7533(3) | 0,6555(3) | 0,0401(6) |
| Sc2 | 2i | 0,2224(4) | 0,4623(4) | 0,6872(3) | 0,0409(7) |
| Sc3 | 2i | 0,7155(4) | 0,2458(3) | 0,3446(3) | 0,0411(7) |
| Sc4 | 2i | 0,8606 (4) | 0,4617(4) | 0,6871(3) | 0,0411(7) |
| Sc5 | 2i | 0,6035(4) | 0,6560(4) | 0,7485(3) | 0,0406(7) |
| Sc6 | 2i | 0,5466(4) | 0,7107(3) | 0,4781(3) | 0,0400(6) |
| Br1 | 2i | 0,5973(3) | 0,2459(3) | 0,0960(2) | 0,0648(6) |
| Br2 | 2i | 0,8017(3) | 0,0087(2) | 0,2034(3) | 0,0681(7) |
| Br3 | 2i | 0,6711(4) | 0,9276(2) | 0,7629(3) | 0,0769(7) |
| Br4 | 2i | 0,4410(4) | 0,5642(4) | 0,1853(3) | 0,0784(8) |
| Br5 | 2i | 0,6862(3) | 0,1566(2) | 0,5394(3) | 0,0634(6) |
| Br6 | 2i | 0,8367(3) | 0,8435(2) | 0,4653(3) | 0,0628(6) |
| Br7 | 2i | 0,0753(3) | 0,4150(4) | 0,8523(3) | 0,0828(9) |
| Br8 | 2i | 0,0673(2) | 0,2469(3) | 0,0954(2) | 0,0603(6) |

Tab. 6.14.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_{12}\text{Br}_{16}\text{Ir}_3$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Ir1 | 0,0294(4) | 0,0251(4) | 0,0268(4) | 0,0106(3) | 0,0089(3) | 0,0095(3) |
| Ir2 | 0,0302(3) | 0,0246(3) | 0,0266(3) | 0,0106(2) | 0,0085(2) | 0,0090(2) |
| Sc1 | 0,033(2) | 0,028(1) | 0,044(2) | 0,009(1) | 0,011(1) | 0,009(1) |
| Sc2 | 0,041(2) | 0,056(2) | 0,035(1) | 0,028(1) | 0,015(1) | 0,019(1) |
| Sc3 | 0,035(2) | 0,026(1) | 0,046(2) | 0,007(1) | 0,013(1) | 0,009(1) |
| Sc4 | 0,039(2) | 0,058(2) | 0,037(1) | 0,029(1) | 0,014(1) | 0,022(1) |
| Sc5 | 0,034(2) | 0,049(2) | 0,025(1) | 0,010(1) | 0,007(1) | 0,014(1) |
| Sc6 | 0,040(2) | 0,031(1) | 0,053(2) | 0,024(1) | 0,018(1) | 0,013(1) |
| Br1 | 0,043(1) | 0,087(2) | 0,0291(7) | 0,0041(8) | 0,0092(6) | 0,0226(9) |
| Br2 | 0,041(1) | 0,0276(7) | 0,091(1) | -0,0011(8) | 0,0198(9) | 0,0070(6) |
| Br3 | 0,079(2) | 0,0300(8) | 0,079(2) | 0,0030(8) | 0,018(1) | 0,0097(9) |
| Br4 | 0,083(2) | 0,118(2) | 0,063(1) | 0,067(2) | 0,024(1) | 0,040(2) |
| Br5 | 0,051(1) | 0,053(1) | 0,120(2) | 0,062(1) | 0,040(1) | 0,0289(9) |
| Br6 | 0,049(1) | 0,053(1) | 0,118(2) | 0,061(1) | 0,040(1) | 0,0239(8) |
| Br7 | 0,060(1) | 0,176(3) | 0,082(2) | 0,103(2) | 0,044(1) | 0,066(2) |
| Br8 | 0,039(1) | 0,082(1) | 0,0273(7) | 0,0064(7) | 0,0066(6) | 0,0185(8) |

6.15 Kristallographische Daten von $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$

Tab. 6.15.1: Kristallographische Daten von $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$.

| Summenformel | $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$ |
|------------------------------------|---|
| Molmasse | 2433,49 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 1058,1(2) pm b = 1880,4(3) pm c = 895,5(1) pm |
| Zellvolumen | 1781,7(4) $10^6 \cdot \text{pm}^3$ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 2 |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pnnm</i> (Nr. 58) |
| Messgerät | Stoe IPDS II |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |

| | |
|--|--|
| Messbereich | $5,04^\circ < 2\Theta < 56,24^\circ$ $-13 < h < 13$ $-24 < k < 24$ $-10 < l < 10$ |
| F (000) | 2121 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | $30,878 \text{ mm}^{-1}$ |
| Zahl gemessener Reflexe | 12371 |
| davon symmetrieunabhängig | 2021 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 1094 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 28,09^\circ$ | 87,3 |
| Daten / Parameter | 2021 / 86 |
| R_{int} | 0,1173 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F^2) | 0,866 |
| R_1 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0644; 0,1081 |
| wR_2 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,1541; 0,1687 |
| Restelektronendichte | 4,089 und $-6,438 \text{ e } 10^6 \text{ pm}^{-3}$ |

Tab. 6.15.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|---------------|-----------|---------------|-----------------|
| Os1 | 4e | 0 | 0 | 0,1620(1) | 0,0214(3) |
| Os2 | 2b | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0,0218(4) |
| Sc3+ | 2c | $\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0,051(2) |
| Sc1 | 8h | 0,1073(3) | 0,1050(2) | 0,3209(5) | 0,0252(8) |
| Sc2 | 8h | 0,8185(4) | 0,0619(2) | 0,3191(5) | 0,0273(9) |
| Sc3 | 4g | 0,7924(4) | 0,9696(3) | 0 | 0,024(1) |
| Sc4 | 4g | 0,9452(5) | 0,1191(3) | 0 | 0,023(1) |
| Br1 | 4g | 0,6330(3) | 0,1217(2) | $\frac{1}{2}$ | 0,0309(7) |
| Br2 | 8h | 0,9092(2) | 0,1976(1) | 0,2626(3) | 0,0353(5) |
| Br3 | 8h | 0,6421(2) | 0,9468(1) | 0,2656(3) | 0,0372(6) |
| Br4 | 4g | 0,2136(3) | 0,2003(2) | $\frac{1}{2}$ | 0,0384(8) |
| Br5 | 4g | 0,6824(3) | 0,1010(2) | 0 | 0,058(1) |

| | | | | | |
|-----|----|-----------|-----------|---|----------|
| Br6 | 4g | 0,8117(3) | 0,8249(2) | 0 | 0,054(1) |
|-----|----|-----------|-----------|---|----------|

Tab. 6.15.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Os1 | 0,0144(4) | 0,0246(5) | 0,0251(6) | 0 | 0 | -0,0003(5) |
| Os2 | 0,0162(6) | 0,0256(7) | 0,0235(9) | 0 | 0 | 0,0000(7) |
| Sc3+ | 0,045(5) | 0,050(5) | 0,057(8) | 0 | 0 | -0,007(5) |
| Sc1 | 0,014(2) | 0,028(2) | 0,033(2) | -0,002(2) | -0,001(2) | -0,001(1) |
| Sc2 | 0,022(2) | 0,034(2) | 0,026(3) | 0,001(2) | 0,000(2) | 0,004(2) |
| Sc3 | 0,012(2) | 0,032(3) | 0,026(3) | 0 | 0 | 0,001(2) |
| Sc4 | 0,014(2) | 0,023(3) | 0,032(3) | 0 | 0 | 0,001(2) |
| Br1 | 0,017(1) | 0,039(2) | 0,037(2) | 0 | 0 | 0,004(1) |
| Br2 | 0,034(1) | 0,030(1) | 0,042(2) | -0,0005(9) | -0,0003(9) | 0,0065(9) |
| Br3 | 0,0175(9) | 0,052(1) | 0,043(2) | -0,000(1) | 0,0024(9) | -0,0007(9) |
| Br4 | 0,039(2) | 0,036(2) | 0,040(2) | 0 | 0 | -0,017(1) |
| Br5 | 0,023(2) | 0,038(2) | 0,115(4) | 0 | 0 | 0,004(1) |
| Br6 | 0,027(2) | 0,033(2) | 0,102(4) | 0 | 0 | -0,007(1) |

Tab. 6.15.4: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) in $\text{Sc}_{13}\text{Br}_{16}\text{Os}_3$.

| | | | | | | | |
|-----|-----|----|-----------|-----|-----|----|----------|
| Os1 | Os1 | 1x | 290,2(2) | Sc2 | Br5 | 1x | 328,3(5) |
| | Os2 | 1x | 302,7(1) | Sc3 | Br6 | 1x | 272,8(7) |
| Os2 | Os1 | 2x | 302,7 (1) | | Br5 | 1x | 273,1(7) |
| Os1 | Sc2 | 2x | 265,0(4) | | Br3 | 2x | 289,3(4) |
| | Sc1 | 2x | 268,5(4) | Sc4 | Br6 | 1x | 277,9(6) |
| | Sc3 | 2x | 269,4(4) | | Br5 | 1x | 280,1(6) |
| | Sc4 | 2x | 273,1(5) | | Br2 | 2x | 280,3(4) |
| Os2 | Sc2 | 4x | 276,9(4) | Br1 | Sc2 | 2x | 278,3(5) |
| | Sc1 | 4x | 278,6(4) | Br2 | Sc2 | 1x | 277,3(4) |
| Sc1 | Sc2 | 1x | 316,2(5) | | Sc1 | 1x | 277,5(4) |
| | Sc1 | 1x | 320,8(6) | | Sc4 | 1x | 280,3(4) |
| | Sc2 | 1x | 323,5(5) | Br3 | Sc1 | 1x | 286,8(4) |
| | Sc4 | 1x | 335,7(5) | | Sc3 | 1x | 289,3(4) |
| | Sc3 | 1x | 336,9(5) | | Sc2 | 1x | 289,8(5) |
| Sc2 | Sc1 | 1x | 316,2(5) | Br4 | Sc1 | 2x | 265,5(5) |

| | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|----------|--|------|------|-----|-----------|
| | Sc1 | 1x | 323,5(5) | | Br5 | Sc3 | 1x | 273,1 (7) |
| | Sc2 | 1x | 324,0(6) | | | Sc4 | 1x | 280,1(6) |
| | Sc4 | 1x | 333,5(5) | | | Sc2 | 2x | 328,3(5) |
| | Sc3 | 1x | 335,5(5) | | Br6 | Sc3 | 1x | 272,8(7) |
| Sc3 | Sc4 | 1x | 323,9(7) | | | Sc4 | 1x | 277,9(6) |
| | Sc4 | 1x | 324,3(8) | | | Sc1 | 2x | 327,5(5) |
| | Sc2 | 2x | 335,5(5) | | Sc3+ | Br1 | 2x | 268,7(3) |
| | Sc1 | 2x | 336,9(5) | | | Br3 | 4x | 276,9(3) |
| Sc4 | Sc3 | 1x | 323,9(7) | | Sc1 | Sc3+ | 1x | 487,2(4) |
| | Sc3 | 1x | 324,3(8) | | Sc2 | Sc3+ | 1x | 391,6(4) |
| | Sc2 | 2x | 333,5(5) | | Sc2 | Br5 | 1x | 328,3(5) |
| | Sc1 | 2x | 335,7(5) | | Sc3 | Br6 | 1x | 272,8(7) |
| Sc1 | Br4 | 1x | 265,5(5) | | | Br5 | 1x | 273,1(7) |
| | Br2 | 1x | 277,5(4) | | | Br3 | 2x | 289,3(4) |
| | Br3 | 1x | 286,8(4) | | | | | |
| | Br6 | 1x | 327,5(5) | | | | | |
| Sc2 | Br2 | 1x | 277,3(4) | | | | | |
| | Br1 | 1x | 278,3(5) | | | | | |
| | Br3 | 1x | 289,8(5) | | | | | |
| Sc1 | Sc2 | Sc1 | 90,3(1) | | Sc2 | Sc1 | Sc1 | 90,4(1) |
| | Sc2 | Sc2 | 89,2(1) | | | Sc1 | Sc2 | 89,7(1) |
| | Sc2 | Sc2 | 89,6(1) | | | Sc1 | Sc1 | 90,4(1) |
| | Sc1 | Sc2 | 90,3(1) | | | Sc2 | Sc2 | 90,0(1) |
| | Sc1 | Sc1 | 90,0(1) | | Sc3 | Sc4 | Sc4 | 91,1(2) |
| | Sc2 | Sc2 | 89,6(1) | | Sc4 | Sc3 | Sc3 | 88,9(2) |
| Sc2 | Sc1 | Sc1 | 90,8(1) | | | | | |
| | Sc1 | Sc2 | 89,7(2) | | | | | |

6.16 Kristallographische Daten von $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$

Tab. 6.16.1: Kristallographische Daten von $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$.

| Summenformel | $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$ |
|--|--|
| Molmasse | 1141,84 g/mol |
| Gitterkonstanten | a = 1971,2(3) pm b = 360,94(4) pm c = 1237,1(1) pm $\beta = 100,32(2)^\circ$ |
| Zellvolumen | 866,0(2) pm ³ |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 2 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12) |
| Messgerät | Stoe IPDS I |
| Verwendete Strahlung | Mo-K α (Graphit-Monochromator) |
| Messtemperatur | 293(2) K |
| Messbereich | $4,88^\circ < 2\theta < 56,22^\circ$ $-26 < h < 26$ $-4 < k < 4$ $-16 < l < 16$ |
| F (000) | 1022 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| Absorptionskoeffizient μ | 25,626 mm ⁻¹ |
| Zahl gemessener Reflexe | 3784 |
| davon symmetrieunabhängig | 1143 |
| beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$] | 807 |
| Vollständigkeit bis $\theta = 28,11^\circ$ | 93,1% |
| Daten / Parameter | 1143 / 59 |
| R_{int} | 0,0426 |
| Strukturbestimmung | SHELXS-97 ; SHELXL-97 ^[31, 32] |
| Streufaktoren | International Tables Vol. C |
| Goodness-of-Fit (F^2) | 0,907 |
| R_1 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0396; 0,0573 |
| wR_2 [$I_0 > 2\sigma(I)$; alle Daten] | 0,0928; 0,1019 |
| Restelektronendichte | 1,389 und -2,242 e 10 ⁶ pm ⁻³ |

Tab. 6.16.2: Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|-----|-------------|-----------------|
| N | 4i | 0,2392(4) | ½ | 0,6214(8) | 0,023(2) |
| Sc1 | 4i | 0,18524(8) | 0 | 0,50674(14) | 0,0121(4) |
| Sc2 | 4i | 0,15881(9) | ½ | 0,72271(14) | 0,0139(4) |
| Sc3 | 4i | 0,20342(8) | ½ | 0,28375(14) | 0,0126(4) |
| Sc3+ | 2a | 0 | 0 | 0,0000 | 0,0174(6) |
| Br1 | 4i | 0,07177(4) | 0 | 0,62061(7) | 0,0148(2) |
| Br2 | 4i | 0,09602(4) | ½ | 0,38290(7) | 0,0142(2) |
| Br3 | 4i | 0,12610(5) | 0 | 0,13304(8) | 0,0176(2) |
| Br4 | 4i | 0,21350(4) | 0 | 0,87347(7) | 0,0150(2) |
| Br5 | 4i | 0,04644(5) | ½ | -0,12771(8) | 0,0197(3) |

Tab. 6.16.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] für $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|----------|------------|----------|
| N | 0,012(4) | 0,029(6) | 0,030(5) | 0 | 0,006(3) | 0 |
| Sc1 | 0,0106(7) | 0,013(1) | 0,0131(8) | 0 | 0,0018(6) | 0 |
| Sc2 | 0,0152(8) | 0,013(1) | 0,0127(8) | 0 | 0,0010(6) | 0 |
| Sc3 | 0,0120(8) | 0,014(1) | 0,0118(7) | 0 | 0,0012(6) | 0 |
| Sc3+ | 0,014(1) | 0,024(2) | 0,014(1) | 0 | 0,0021(9) | 0 |
| Br1 | 0,0132(4) | 0,0142(6) | 0,0167(5) | 0 | 0,0021(3) | 0 |
| Br2 | 0,0120(4) | 0,0146(6) | 0,0157(4) | 0 | 0,0018(3) | 0 |
| Br3 | 0,0168(4) | 0,0153(6) | 0,0183(5) | 0 | -0,0029(3) | 0 |
| Br4 | 0,0170(4) | 0,0150(6) | 0,0130(4) | 0 | 0,0024(3) | 0 |
| Br5 | 0,0230(5) | 0,0158(6) | 0,0218(5) | 0 | 0,0081(4) | 0 |

Tab. 6.16.4: Ausgewählte Abstände in $\text{Sc}_7\text{Br}_{10}\text{N}_2$.

| | | | | | | | |
|-----|-----|----|-----------|-----|-----|----|----------|
| N | N | 2x | 359,4(1) | Sc1 | Br2 | 2x | 278,1(1) |
| | N | 2x | 360,94(4) | | Br1 | 1x | 284,9(2) |
| | Sc2 | 1x | 219(1) | Sc2 | Br1 | 2x | 265,0(1) |
| | Sc3 | 2x | 233,2(5) | | Br4 | 2x | 267,9(1) |
| | Sc1 | 1x | 237(1) | | Br5 | 1x | 313,0(2) |
| | Sc1 | 2x | 242,1(6) | Sc3 | Br2 | 1x | 263,0(2) |
| Sc1 | N | 1x | 237(1) | | Br4 | 1x | 275,8(2) |

| | | | | | | | |
|------|------|----|-----------|------|------|----|-----------|
| | N | 2x | 242,1(6) | | Br3 | 2x | 283,6(1) |
| Sc2 | N | 1x | 219(1) | Sc3+ | Br5 | 4x | 266,61(8) |
| Sc3 | N | 2x | 233,2(5) | | Br3 | 2x | 272,5(1) |
| Sc1 | Sc3 | 1x | 308,2(2) | Br1 | Sc2 | 2x | 265,0(1) |
| | Sc1 | 2x | 315,5(2) | | Sc1 | 1x | 284,9(2) |
| | Sc2 | 2x | 334,1(2) | Br2 | Sc3 | 1x | 263,0(2) |
| | Sc3 | 2x | 336,9(2) | | Sc1 | 2x | 278,1(1) |
| | Sc1 | 2x | 360,94(4) | Br3 | Sc3+ | 1x | 272,5(1) |
| Sc2 | Sc3 | 2x | 327,4(2) | | Sc3 | 2x | 283,6(1) |
| | Sc1 | 2x | 334,1(2) | Br4 | Sc2 | 2x | 267,9(1) |
| | Sc2 | 2x | 360,94(4) | | Sc3 | 1x | 275,8(2) |
| Sc3 | Sc1 | 1x | 308,2(2) | Br5 | Sc3+ | 2x | 266,61(8) |
| | Sc2 | 2x | 327,4(2) | | Sc2 | 1x | 313,0(2) |
| | Sc1 | 2x | 336,9(2) | | | | |
| | Sc3 | 2x | 360,94(4) | | | | |
| Sc3+ | Sc3+ | 2x | 360,94(4) | | | | |

Danksagung

Eine Reihe von Menschen hat mich bei dem Absolvieren meines Studiums und dem Erstellen dieser Arbeit sehr unterstützt. Daher bedanke ich mich sehr herzlich bei

Prof. Dr. Gerd Meyer, meinem Doktorvater, für Förderung und Finanzierung, Lob und Kritik, Konsens und Dissens und all die Unterstützung, die er mir in den letzten Jahren gewährt hat.

Prof. Dr. Anja-Verena Mudring für die Übernahme des Zweitgutachtens, für die theoretischen Rechnungen an meinen Verbindungen und für ihre unkomplizierte Unterstützung.

Prof. Dr. Ladislav Bohatý für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dr. Ingo Pantenburg, Peter Kliesen und Horst Schuhmacher und ganz besonders Ingrid Müller, die bei allen röntgenographischen, kristallographischen, spektroskopischen und persönlichen Belangen mit Rat, Tat und einer guten Tasse Kaffee immer für mich da waren.

Dr. Frederick Casper für die magnetischen Messungen, theoretischen Rechnungen, die lustigen Tagungen und den herzlichen Empfang in Mainz.

Dr. Vadim Ksenofontov für die Mößbauer-Experimente, Oliver Heyer für die anspruchsvollen Widerstandsmessungen und Markus Kaiser für die EDX-Messungen.

Ganz besonders Bert Mallick, Oliver Fastje, Dr. Timo Taetz, Christian Rustige, Jennyfer Sirau und Nina Herzmann, weil man mit ihnen – neben allem fachlichen Diskurs - einen Riesenspaß hat!

Den gesamten Arbeitskreisen Meyer, Mudring und Möller für die schöne Zusammenarbeit.

Meinen F-Praktikanten Christian Rustige, Vladislav Kulikov, Nadine Allefeld und Thomas Lehnen, deren Arbeit Früchte getragen hat.

Der besten Familie, die man haben kann: Mama, Axel, Jenny, Christoph und Markus.

Arash Babai, weil Eins plus Eins Zwei ist, für immer und überall.

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 unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist; 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.

Sina Zimmermann
Köln, 24. 11. 2008



Zur Wahrung der Priorität wurden folgende Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

S. Zimmermann, G. Meyer: Lutetium(III) oxide iodide, LuOI, *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, I193.

S. Zimmermann, I. Pantenburg, G. Meyer: Lutetium(III) oxide bromide, LuOBr, *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, I156.

S. Zimmermann, G. Meyer: A Missing Rare-Earth Oxide Halide Structure Now Observed For Scandium Oxide Iodide, ScOI, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2217.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Adresse Sina Zimmermann
Waisenhausgasse 65
D- 50676 Köln

sina.zimmermann@uni-koeln.de

Geburtsdatum 10. 04. 1980 in Aachen

Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildung

seit 10/2006 Promotion, Universität zu Köln

08/2006 Diplom, Universität zu Köln

03/2006-08/2006 Diplomarbeit, Universität zu Köln

2002-2006 Hauptstudium, Universität zu Köln

09/2002 Vordiplom, RWTH Aachen

1999-2002 Grundstudium, RWTH Aachen

05/1999 Allg. Hochschulreife, Rhein-Maas-Gymnasium, Aachen

1990-1999 Rhein-Maas-Gymnasium, Aachen

1986-1990 Gemeindeschule Raeren Driesch, Belgien

Aktivitäten an der Universität

seit 10/2006 Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Universität zu Köln

09/2004-09/2006 Studentische Hilfskraft, Universität zu Köln

2001-09/2002 Studentische Hilfskraft, RWTH Aachen

