Seltenerdmetallreiche Halogenide und Telluride

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Nina Herzmann

aus Hamburg

Köln 2009

Berichterstatter: Prof. Dr. Gerd Meyer
Prof. Dr. Anja-Verena Mudring
Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 2009

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2007 bis September 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer angefertigt, unterbrochen von einem Forschungsaufenthalt von April 2008 bis Oktober 2008 am Department of Chemistry der Iowa State University bei Prof. John D. Corbett.

Für meine Großtante und meinen Großonkel

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue seltenerdmetallreiche Halogenide und Telluride mit neuen Strukturmotiven darzustellen und diese strukturell zu charakterisieren. Über Praseodymchlorid-Cluster, die durch Übergangsmetalle zentriert werden, wurde bisher nicht berichtet, so dass die experimentellen Arbeiten sich auf dieses System konzentrierten. Synthesen zur Darstellung neuer metallreicher Tellurid-Verbindungen hatten ihren Schwerpunkt dagegen bei Reaktionen mit schweren und kleinen Seltenerdmetallen und Übergangsmetallen.

Im System der metallreichen Halogenide gelang es, fünf neue Verbindungen darzustellen. $\{RuCe_3\}Br_3$, und $\{IrNd_3\}I_3$ kristallisieren im Ca_3PI_3-Typ. Es sind homologe Verbindungen bekannt, so dass die neuen Verbindungen mit diesen verglichen werden können. $\{RuPr_3\}Cl_3$ zeigt das für die metallreichen Halogenidverbindungen neuartige Motiv des einfach überkappten trigonalen Prismas. Die drei synthetisierten Verbindungen aus der $\{ZR_3\}X_3$-Familie (Z = endohedrales Heteroelement, R = Seltenerdelement, X = Cl, Br, I) gaben Anlass zur Diskussion über das Auftreten verschiedener Strukturen innerhalb dieser Verbindungsfamilie. Die nur kleine Gruppe der Chloridcluster der leichten und großen Seltenen Erden, die durch ein endohedrales Übergangsmetallatom stabilisiert werden, konnte zudem durch die Verbindungen $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ und $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ bereichert werden. Sie zeigen ebenfalls neuartige Strukturmotive. Verschieden von bisher bekannten Verbindungen mit isolierten oktaedrischen Clustern treten in diesen Verbindungen gemischte M_6X_8/M_6X_{12}-Clustertypen auf, so dass sich die Strukturen nicht von einer dichtesten Packung aus Halogen und endohedralem Atom ableiten lassen.

Ähnlich häufig wie die Clusterphase $\{ZR_6\}X_{12}R$ bei den Halogeniden, fokussierten sich die Ergebnisse im Bereich der seltenerdmetallreichen Telluride auf zehn neue Beispiele des orthorhombischen $\{Z_2R_7\}Te_2$-Typs. Außerdem konnten fünf neue Verbindungen der Familie mit der allgemeinen Formel $\{ZR_6\}Te_2$ synthetisiert werden. Innerhalb dieser Verbindungsgruppe werden zwei verschiedene Strukturen gebildet, deren Auftreten im Bezug auf die vorhandenen Elektronenzahlen diskutiert wurde. Weiterhin gelang es, die sehr seltenerdmetallreiche Verbindung $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ darzustellen. Sie ist erst die zweite Verbindung eines neuen Strukturtyps. Bis heute werden im ternären System Seltenerdmetall – Übergangsmetall – Tellur nur Verbindungen mit R = Sc, Y und Dy−Lu als Seltenerdelement gebildet. Dieser Aspekt wird ebenfalls diskutiert.

Abstract

The objective of this work was to synthesize and characterize new rare-earth metal-rich halides and tellurides with novel structural arrangements. So far, praseodymium chloride clusters centred by a transition metal were unknown. Therefore, the experiments performed focussed on this system. In contrast, the syntheses of metal-rich tellurides were mostly performed with the smaller rare-earths and transition metals.

The synthetic attempts succeeded in the first preparation of five new rare-earth metal-rich halides. $\{RuCe_3\}Br_3$, and $\{IrNd_3\}I_3$ crystalize in the Ca_3PI_3 structure type. There are known homologue compounds to which they are compared. The new compound $\{RuPr_3\}Cl_3$ shows the novel motif of a monocapped trigonal prism. The three new compounds that belong to the $\{ZR_3\}X_3$ family (Z = interstitial heteroelement, R = rare-earth element, X = Cl, Br, I) gave rise to discuss the different structures formed by different compounds of this group. The small class of chloride clusters of the lighter lanthanides which are stabilized by transition metals was extended by $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ and $\{IrPr_6\}Cl_{11}$. They show new structural motifs, too. Different to many other examples of ternary isolated octahedral clusters there are mixed M_6X_8/M_6X_{12}-cluster types. In consequence, the common closest-packing arrangement of the endohedral atoms and the halide atoms is not valid.

Compared with the frequency of the formation of $\{ZR_6\}X_{12}R$ in the halide system, the telluride work focussed on ten new examples of the orthorhombic $\{Z_2R_7\}Te_2$-type. Furthermore, there are five new $\{ZR_6\}Te_2$ compounds. There are two structure types formed in this family. This aspect is discussed as related to the electron counts. In additon preparative attempts succeeded to prepare the very rare-earth metal-rich compound $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$. It is only the second example of a new structure type. To date there are only compounds with R = Sc, Y and Dy – Lu in the ternary system rare-earth – transition metal – telluride. This issue is discussed as well.

Inhalt

1. EINLEITUNG 3

2. MATERIAL UND METHODEN 9

2.1. VERWENDETE APPARATE 9

2.1.1. Argon-Handschuhbox 9

2.1.2. Lichtbogenschweißgerät 9

2.1.3. Lichtbogenschmelzapparatur 10

2.1.4. Zersetzungsapparatur 10

2.1.5. Hochvakuumsublimationsapparatur 10

2.2. BEUGUNGSMETHODEN 11

2.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie 11

2.2.2. Einkristallstrukturanalyse 11

2.3. SYNTHESEN 12

2.3.1. Herstellung der Reaktionscontainer 12

2.3.2. Darstellung metallreicher Seltenerdhalogenide und -telluride 12

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TEIL I: METALLREICHE SELTENERDHALOGENIDE 17

3.1. DIE $\{ZR_3\}X_3$-FAMILIE 17

3.1.1. Die Verbindung $\{RuCe_3\}Br_3$ 18

3.1.1.1. Strukturbeschreibung und Diskussion 18

3.1.1.2. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von $\{RuCe_3\}Br_3$ 23

3.1.2. Die Verbindungen $\{IrPr_3\}I_3$ und $\{IrNd_3\}I_3$ 24

3.1.2.1. Einordnung der Verbindung $\{IrPr_3\}I_3$ 24

3.1.2.2. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von $\{IrPr_3\}I_3$ 25

3.1.2.3. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von $\{IrNd_3\}I_3$ 26

3.1.3. Die Verbindung $\{RuPr_3\}Cl_3$ 28

3.1.3.1. Strukturbeschreibung und Diskussion 28

3.1.3.2. Versuch einer theoretischen Erläuterung von strukturellen Verzerrungen innerhalb der $\{ZR_3\}X_3$-Familie 33

3.1.3.3. Die elektronische Struktur 36

3.1.3.4. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von $\{RuPr_3\}Cl_3$ 37

3.1.4. Vergleichende Diskussion der verschiedenen Strukturen in der $\{ZR_3\}X_3$-Familie 38

3.2. TERNÄRE HALOGENIDE MIT ISOLIERTEN OKTAEDRISCHEN CLUSTER 41

3.2.1. Bekannte Strukturtypen dieser Verbindungsgruppe 41

3.2.2. Die Verbindung $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ 42

3.2.2.1. Strukturbeschreibung und Diskussion 42

3.2.2.2. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ 51

3.2.3. Strukturbeschreibung und Diskussion $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ 53

3.2.3.1. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ 61
3.2.4. Vergleich der Verbindungen $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ und $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ 62

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TEIL II: METALLREICHE SELTENERDTELLURIDE 64

4.1. NEUE VERBINDUNGEN VOM TYP $\{ZR_6\}Te_2$ 65
4.1.1. Strukturbeschreibung und Diskussion von $\{AgEr_6\}Te_2$ 65
4.1.1.1. Darstellung von $\{AgEr_6\}Te_2$ 73
4.1.2. Der hexagonal kristallisierende Typ der Verbindungen$\{ZR_6\}Te_2$ 73
4.1.2.1. Strukturbeschreibung und Diskussion 73
4.1.3. Darstellung, Pulverdiffraktogramme und Vergleich neuer Verbindungen des $\{ZR_6\}Te_2$-Typs 75
4.1.3.1. $\{RuDy_6\}Te_2$ 75
4.1.3.2. $\{OsEr_6\}Te_2$ 76
4.1.3.3. $\{RuTm_6\}Te_2$ 76
4.1.3.4. $\{RuLu_6\}Te_2$ 77
4.2. NEUE VERBINDUNGEN VOM TYP $\{Z_2R_7\}Te_2$ 81
4.2.1. Strukturbeschreibung und Diskussion von $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$ 81
4.2.2. Darstellungen und Pulverdiffraktogramme neuer Verbindungen der $\{Z_2R_7\}Te_2$-Familie 87
4.2.2.1. $\{Au_2Y_7\}Te_2$ 87
4.2.2.2. $\{Z_2Dy_7\}Te_2$ (Z = Pd, Ir, Pt) 88
4.2.2.3. $\{Z_2Er_7\}Te_2$ (Z = Rh, Pd, Ag, Ir, Pt) 90
4.2.2.4. $\{Rh_2Lu_7\}Te_2$ 92
4.3. $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ – EINE HOCHKONDENSIERTE METALLREICHE VERBINDUNG 94
4.3.1. Strukturbeschreibung und Diskussion von $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ 94
4.3.2. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ 98
4.4. UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DEN SELTENERDELEMENTEN IN TERNÄREN, METALLREICHEN TELLURIDEN 100

5. STRUKTURELLE GEMEINSAMKEITEN ZWISCHEN SELTENERDMETALLREICHEN HALOGENIDEN UND TELLURIDEN 102

6. ZUSAMMENFASSUNG 105

7. AUSBLICK 113

8. LITERATUR 114

9. ANHANG 119

9.1. MESS- UND VERFEINERUNGSDATEN FÜR $\{RuCe_3\}Br_3$ 119
9.2. MESS- UND VERFEINERUNGSDATEN FÜR $\{RuPr_3\}Cl_3$ 121
9.3. MESS- UND VERFEINERUNGSDATEN FÜR $\{IrPr_3\}I_3$ 124
9.4. MESS- UND VERFEINERUNGSDATEN FÜR $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ 126
9.5. MESS- UND VERFEINERUNGSDATEN FÜR $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ 130
9.6. MESS- UND VERFEINERUNGSDATEN FÜR $\{AgEr_6\}Te_2$ 133
9.7. MESS- UND VERFEINERERUNGSDATEN FÜR $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$ 138
9.8. MESS- UND VERFEINERUNGSDATEN FÜR $\{Rh_2Er_7\}Te_2$ 141

9.9. MESS- UND VERFEINERUNGSDATEN FÜR $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ 144
9.10. VERFEINERUNGSDATEN AUS PULVERDIFFRAKTOGRAMMEN 151

1. Einleitung

Die Bildung von Clustern durch Metall-Metall-Bindungen ist für viele Übergangsmetall-Systeme nicht ungewöhnlich, falls das Metall/Nichtmetall-Verhältnis so groß ist, dass die bevorzugte Koordinationszahl des Metalls sowie dessen bevorzugte Valenz nicht erreicht wird und Valenzelektronen für Metall-Metall-Bindungen übrig bleiben. Die grundlegende Voraussetzung hierfür sind ausreichend diffuse d-Orbitale des Übergangsmetalls, die nur so zu Bindungen mit Übergangsmetallnachbarn fähig sind. Durch die Clusterbildung wird für das System eine angenähert optimale Metall-Metall-Bindungssituation erreicht. Die Chemie von Niob und Tantal bietet hierfür viele Beispiele.[1] Nach *F. A. Cotton* können Metallcluster als Spezies, „die eine endliche Gruppe von Metallatomen enthalten, welche vollständig, hauptsächlich oder wenigstens zu einem wesentlichen Anteil durch direkte Bindungen zwischen den Metallatomen zusammengehalten werden, wobei einige Nichtmetallatome mit dem Cluster eng assoziiert sein können", definiert werden.[2]

Bei den elektronenärmeren Metallen wird die Stabilität der Cluster in den meisten Fällen zusätzlich durch den Einbau von und die Bindungsbildung zu einem Heteroatom (Z) erreicht. Dieses befindet sich zentral zwischen den Gerüstatomen des Clusters und füllt diesen aus, so dass dieses Atom entweder als interstitielles oder endohedrales Atom bezeichnet wird. Die Zirkoniumhalogenide waren die ersten Verbindungen dieses Typs. Später konnten auch Verbindungen mit Seltenerdelementen (R) erhalten werden. Erste Verbindungen der Lanthanide wurden durch C, N, O, B und Si als endohedralem Atom oder durch eine endohedrale C_2-Einheit stabilisiert, da diese Elemente häufig als Verunreinigungen vorhanden waren.[3-5] Die fundamental stabilisierende Funktion des interstitiellen Atoms scheint von dem elektronenarmen Charakter der M_6ZX_{12}-Verbindungen (M = Zr, Seltenerdelement (im Weiteren auch R abgekürzt); Z = Heteroelement; X = Br, Cl, I) ableitbar. Dies wird deutlich, wenn man mit den Nb- und Ta-Analoga vergleicht.[1] Die Zunahme der bindenden Zustände durch nd-Orbitale des Metalls und durch die s- und p-Orbitale am endohedralen Atom stabilisieren die Verbindungen. Eine maßgebliche Erweiterung für das Konzept der Festkörper-Clusterchemie war die Entdeckung, dass sowohl Seltenerdhalogenid-Cluster als auch einige Cluster mit Zirkonium alternativ durch Übergangsmetalle stabilisiert werden konnten. Bisher handelt es sich dabei um eine Vielzahl von 3d – 5d Elementen der Gruppen 7 – 12.[6-8]

Der hauptsächliche Unterschied zwischen den Orbitalbindungsschemata war die Einführung von d-Orbitalen durch das endohedrale Atom. Neuartig war vor allem das

Auftreten einer Vielzahl von Metall-Metall-Wechselwirkungen zwischen verschiedenen R und Z. Die Stabilisierung durch ein interstitielles Übergangsmetallatom erklären *Brewer et al.*[9] durch eine Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen den „späten“ und den „frühen“ d-Metallen. Dieses Konzept, so wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, ist für die reduzierten Seltenerdhalogenide genau so schlüssig, wie für eine Reihe von reduzierten Chalkogeniden. Auf Letztere wird weiter unten eingegangen.

Den Strukturen der metallreichen Seltenerdhalogenide kann man sich konzeptionell so nähern, dass zunächst von den häufig realisierten oktaedrischen Clustern ausgegangen wird, die mit der Summenformel $\{ZR_6\}X_{12}X_nA_x$ (Z = endohedrales Atom, R = Seltenerdatom, X = Halogenatom, A = Alkali- oder Erdalkaliatom oder Seltenerdatom) beschrieben werden können, wobei x, Z und n Variablen sind. Es gilt für $x \geq 0$ und für $n \leq 6$. Wie in Abbildung 1-1 dargestellt, leiten sich diese Verbindungen vom M_6X_{12}-Typ ab, bei dem die innere Ligandensphäre durch die Kanten überbrückenden X-Atome (X^i) gebildet werden.[10]

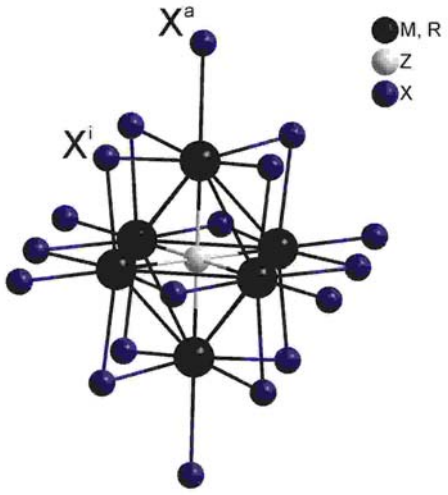


Abbildung 1-1 Darstellung einer typischen oktaedrischen Clustereinheit vom M_6X_{12}-Typ. Äußere und innere X-Atome sind mit X^a und X^i gekennzeichnet.

Wenige oktaedrische Cluster leiten sich dagegen vom M_6X_8-Typ ab, bei dem die Oktaederflächen überkappt werden. Ein Beispiel ist das als erste Clusterverbindung der Seltenerdelemente überhaupt gefundene Gd_2Cl_3,[11, 12] welches im Kontext der heutigen Verbindungsfülle vor allem auch dadurch außergewöhnlich erscheint, dass kein endohedrales Atom zur Stabilisierung benötigt wird. Allerdings liegt hier eine

Kettenstruktur vor. Wenn das Verhältnis X/R sinkt, ist die Kondensation der Cluster zu oligomeren Einheiten, Ketten, Schichten oder dreidimensionalen Strukturen eine nachvollziehbare Konsequenz. Zur Beschreibung der Clusterstrukturen wurden einige hilfreiche Nomenklaturen entwickelt. Dabei lässt sich mit Hilfe der *anti-Werner*-Nomenklatur[13] die Reihenfolge der verschiedenen „Clustersphären" erfassen. Aus der Summenformel $Gd_{12}(C_2)_3Cl_{18} \equiv Gd_4C_2Cl_6$[14] erfährt man beispielsweise kaum etwas über die Struktur, vor allem ist sie wenig intuitiv. Wird die Verbindung dagegen als *anti-Werner* Komplex aufgefasst, und als $\{(C_2)Gd_4\}Cl_6$ beschrieben, dann sollte die Struktur leichter zugänglich sein, da der grobe Aufbau der Leserichtung der Summenformel folgt. Lange in der Festkörperchemie etabliert sind die Nomenklaturen nach *Niggli*[15] und die nach *Schäfer und Schnering*.[1] Erstere gibt die Indexzahlen der koordinierten Atome als Brüche an und ist hilfreich, wenn aus der Summenformel das Kondensationsmuster über gemeinsame Kanten, Ecken oder Flächen nicht ersichtlich ist. Angewendet auf obiges Beispiel würde man die Formel nun $\{(C_2)Gd_{4/2}Gd_{2/1}\}_3Cl_{18}$ schreiben und erfährt somit, dass um die endohedrale C_2-Einheit sechs Gd-Atome angeordnet sind, die über zwei Kanten miteinander verknüpft sind. Die Interclusterverknüpfung über die Halogenfunktion wird mit der *Schäfer-Schnering´schen* Nomenklatur beschreibbar. Der Cluster kann umfassend mit der Anwendung aller drei Nomenklaturen als $\{(C_2)Gd_{4/2}Gd_{2/1}\}_3Cl^{i}_{12}Cl^{i\text{-}a}_{6/2}Cl^{a\text{-}i}_{6/2}$ beschrieben werden. Nun ist auch die Verknüpfung zu benachbarten Einheiten deutlich, die hier über zwei mal sechs Br-Atome erfolgt, die in die innere Clustersphäre einer Einheit gehören und zu der äußeren einer anderen. Je nach Absicht wird im Folgenden auf eine der Nomenklaturen oder deren Kombination zurückgegriffen.

Das dominierende Strukturmotiv der Seltenerdhalogenid-Cluster ist das durch ein Heteroatom zentrierte Oktaeder. Neben der häufigen Koordinationszahl sechs für das endohedrale Atom bzw. die endohedrale C_2-Einheit werden die Koordinationszahlen vier, wie beispielsweise in den zu Ketten kondensierten Tetraedern des $\{NR_2\}Cl_3$-Typs (R = La-Nd[16] R = Gd[17]), und fünf, wie in den trigonalen Bipyramiden der Verbindungen $\{(C_2)R_5\}Cl_{10}A$[18] (A = K und R = La-Pr bzw. A = Rb und R = Pr, Nd) oder in $\{(C_2)R_5\}Br_9$[19, 20] (R = La-Pr), oft realisiert. Manchmal ist acht die Koordinationszahl des interstitiellen Atoms. Jüngere Beispiele sind die Verbindungen $\{Ir_3Sc_{12}\}Br_{16}$[21] sowie $\{Os_3Sc_{12}\}Br_{16}Sc$.[22] Die Strukturen der Verbindungen $\{OsR_4\}Br_4$ (R = Y, Er),[23] und $\{OsSc_4\}Cl_4$[21] sind schon länger bekannt. Ein einfach überkapptes trigonales Prisma, und somit die Koordinationszahl sieben für ein einzelnes endohedrales Atom, war bisher als

Strukturmotiv unbekannt und konnte erstmals während der experimentellen Tätigkeiten für diese Arbeit in der Verbindung $\{RuPr_3\}Cl_3$ gefunden werden.

Der Umfang der Clusterkondensation und die Zahl der verschiedenen Strukturtypen scheinen durch die Größe und die Zahl der Halogenatome bestimmt zu sein, die die Clustereinheiten umhüllen. Neue Strukturen mit neuen Motiven und stärkerem Grad der Kondensation können dann gefunden werden, wenn die elektronegative Komponente ausgetauscht wird. Insbesondere wenn man vom Halogenid zum Chalkogenid wechselt. Ein Grund dafür mag sein, dass man nur die Hälfte der Anionen benötigt, um auf die gleiche Elektronenzahl pro Atom des Metallnetzwerkes zu kommen. In der Folge ist eine starke Aggregation der Metallatome in metallreichen Chalkogeniden charakteristisch für diese Verbindungsklasse. Es kommt häufig zu zwei- oder dreidimensionalen Strukturen.[24]

Der Wechsel des Anions führt nicht zu völlig verschiedenartigen Verbindungen. Beispielsweise sind die formalen Oxidationstufen der Seltenerdmetalle ähnlich wie in den reduzierten Halogenidverbindungen. Sie liegen im Bereich von +1 ± 0,4. Dieser Aspekt und auch der Aspekt der Stabilisierung durch ein endohedrales Atom (Z) haben beide metallreichen Systeme gemeinsam. Abweichend von der zuerst angesprochenen Verbindungsklasse wechselt das dominierende Strukturmotiv. Das Oktaeder wird durch trigonale Prismen abgelöst, wie in Abbildung 1-2 gezeigt. Häufig dient deren dreieckige Basis als Kondensationsfläche. Die Prismen sind meist durch Kappenatome erweitert und durch ein Übergangsmetallatom zentriert, analog zu den reduzierten Halogeniden.

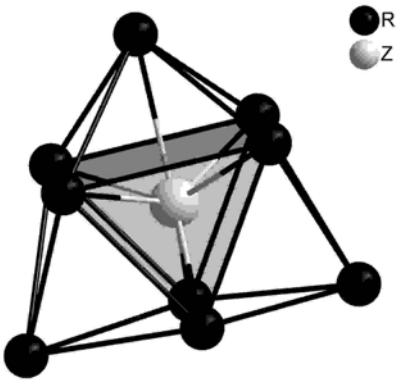


Abbildung 1-2 Darstellung des dreifach überkappten trigonalen Prismas (Tetrakaidekaeder), des dominierenden Strukturmotivs der metallreichen Telluride.

Weniger häufig werden durch Z zentrierte quadratische Antiprismen realisiert, wie in Ta_4ZTe_4 (Z = Cr, Fe-Ni, Al, Si)[25, 26] und in $Sc_{14}Z_3Te_8$ (Z = Os, Ru).[27] Diese grundlegenden Baueinheiten gibt es auch bei den Halogeniden, wie oben bereits erwähnt (in $\{OsR_4\}Br_4$ (R = Y, Er),[23] $\{OsSc_4\}Cl4$[21] und $\{Ir_3Sc_{12}\}Br_{16}$[21] sowie $\{Os_3Sc_{12}\}Br_{16}Sc$).[22] Außerdem tritt noch das Motiv des einfach überkappten Z-zentrierten, trigonalen Prismas auf, wobei die rechteckigen Flächen geteilt werden wie zum Beispiel in Gd_4NiTe_2[28] und $Er_5Ni_2Te_2$.[28] Zu diesen Kettenstrukturen zeigen die monoklinen Mitglieder der $\{ZR_3\}I_3$-Familie, aber vielmehr noch die neue Verbindung $\{RuPr_3\}Cl_3$ große Ähnlichkeit (siehe Kapitel 3.1.3 und 5). Sowohl bei den metallreichen Halogeniden als auch bei den metallreichen Telluriden (Chalkogeniden) entscheiden dabei das R/Z-Verhältnis und der anionische Anteil wie die Polyeder verknüpft sind. Allerdings sind bei den Telluriden aufgrund der doppelt so hohen Ladung, im Vergleich zu den Halogeniden, weniger Anionen zum Ladungsausgleich notwendig. Dadurch sind die Metallatome grundsätzlich wesentlich stärker aggregiert. Ein weiterer Effekt ist, dass eine spezifisch Funktion des Anions, als zum Beispiel die Kante überbrückend und verknüpfend zu einem weiteren Cluster ($X^{i\text{-}a}$), nicht so deutlich wird.

Dem Hauptteil mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist ein Kapitel über Materialien und Methoden vorangestellt. Es werden die verwendeten Apparate, die Untersuchungsmethoden und die allgemeinen Synthesewege mit ihren wichtigsten Problemen beschrieben. Speziell für jede Verbindung werden die Synthesen innerhalb der zugehörigen Kapitel besprochen. Der Ergebnis- und Diskussionsteil dieser Arbeit ist in zwei Hauptkapitel gegliedert. Zunächst werden die Seltenerdhalogenid-Cluster behandelt und im Anschluss die metallreichen Seltenerdtelluride. Es können einige Aspekte und Beobachtungen schon hier zusammengefasst werden, um die im speziellen Teil folgenden Details zu antizipieren.

Ziel dieser Arbeit war es, neue seltenerdmetallreiche Halogenide und Telluride mit möglichst neuen Strukturmotiven darzustellen und diese strukturell zu charakterisieren. Im Bereich der metallreichen Halogenide wurden Experimente in den Systemen Ce – Z – X, Pr – Z – X und Nd – Z –X (Z = Übergangsmetall und X = Cl, Br, I) durchgeführt. Aufgrund der wenigen bekannten Verbindungen im System Pr – Z – Cl wurde sich experimentell auf dieses konzentriert. Im Kapitel 3.1 wird deutlich werden, dass formal isoelektronische Verbindungen deutlich andersartige Strukturen bilden können. Dabei zeigt die erstmalig dargestellte Verbindung $\{RuPr_3\}Cl_3$ das für die metallreichen Halogenide

neuartige Motiv des einfach überkappten trigonalen Prismas. Die Struktur hebt sich von allen bisher bekannten Verbindungen dieser Gruppe besonders durch ihre Cl-Umhüllung und durch die Anordnung ihrer Grundbausteine ab. Beispiellos sind auch die Verbindungen $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ und $\{IrPr_6\}Cl_{11}$. In beiden Verbindungen ist die typisch kubisch-dichteste Packung aus Halogen und endohedralem Atom, in dessen oktaedrischen Lücken die Seltenerdatome sitzen, wie es für die meisten isolierten oktaedrischen Cluster typisch ist, aufgelöst. Obwohl beide Verbindungen stöchiometrisch sehr nahe beieinander liegen, besteht nur eine geringe strukturelle Gemeinsamkeit.

Während der experimentellen Arbeiten für diese Dissertation konnten im Gebiet der Telluride viele neue Verbindungen gefunden werden. In einem explorativen Ansatz, wie auch bei den Halogeniden, wurde untersucht, welche Verbindungen mit den Elementen R = Sc, Y, Pr, Dy, Er – Lu and Z = Rh – Ag and Ir – Au zur Erweiterung der bekannten metallreichen Telluride beitragen können. Ähnlich häufig wie die Clusterphase $\{ZR_6\}X_{12}R$ bei den Halogeniden, fokussierten sich die Ergebnisse auf viele neue Beispiele des orthorhombischen $\{Z_2R_7\}Te_2$-Typs.[29, 30] Die zehn neuen Verbindungen dieses Typs werden im Kapitel 4.2 vorgestellt und diskutiert. Zuvor werden die zwei verschiedenen Strukturen fünf neuer Verbindungen der Familie mit der allgemeinen Formel $\{ZR_6\}Te_2$ diskutiert und ihr Auftreten entweder im orthorhombischen Sc_2Te-Derivat oder hexagonalen Fe_2P-Strukturtyp erörtert. Zum Schluss wird die Verbindung $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ gezeigt, die erst das zweite Beispiel eines bisher einzigartigen Strukturtyps ist. Vorwegzunehmen ist noch, dass es bis heute keine Verbindungen mit den leichten Lanthaniden im System R – Z – Te gibt. Dieser Aspekt wird im Anschluss an die Behandlung der metallreichen Telluride diskutiert.

2. Material und Methoden

2.1. Verwendete Apparate

2.1.1. Argon-Handschuhbox

Annähernd alle Arbeiten wurden aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit sowohl der Ausgangssubstanzen als auch der Produkte, in einer Handschuhbox unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Reinhaltung des Schutzgases erfolgte durch einen permanenten Umwälzbetrieb über Kupferkatalysatoren und Molekularsiebe, so dass Spuren von Sauerstoff oder Wasser ständig entfernt wurden. Die Konzentration beider Gase betrug meistens weniger als 1 bzw. 0,3 ppm. Das Einbringen der Substanzen erfolgte über Schleusen, die Einwaage der Ausgangssubstanzen wurde mittels einer Feinwaage in der Handschuhbox möglich. Die Betrachtung der Produkte und die Auswahl sowie die Präparation geeigneter Einkristalle erfolgten unter dem Mikroskop, welches in die Plexiglasscheibe der Box eingelassen war. Allein für das Aussuchen von geeigneten Einkristallen der metallreichen Telluride war es nicht nötig, in einer Handschuhbox zu arbeiten. Unter einer Siliconölschicht waren diese Verbindungen für mehrere Tage bis einige Wochen an der Luft beständig.

2.1.2. Lichtbogenschweißgerät

Zum Schließen der als Reaktionsgefäß verwendeten Ta-Ampullen wurde ein Lichtbogenschweißgerät benutzt. Die Ta-Kapsel und ein Wolframstift dienten dabei als Elektroden. Die Schweißarbeiten wurden mit 7 – 10 A in einer Heliumatmosphäre von 750 mbar durchgeführt.

2.1.3. Lichtbogenschmelzapparatur

Zur Darstellung der Telluride wurden die Ausgangssubstanzen mit Hilfe einer hydraulischen Presse zu einer Tablette gepresst und in einer Lichtbogenschmelzanlage während 20 – 30 s pro Seite zu einem kleinen Knopf geschmolzen. Die Apparatur wurde unter Heliumschutzgas mit 20 – 40 A betrieben. Die Gewichtsverluste der Ausgangssubstanzen betrugen < 2%.

2.1.4. Zersetzungsapparatur

Eine Zersetzungsapparatur wird für die Darstellung der Seltenerdchloride und –bromide benötigt. Sie besteht aus einem einseitig geschlossenen Rohr, welches etwa 50 cm lang ist und einen Durchmesser von 7 cm hat. An diesen wird eine Duranglaskappe mit Hahn mittels einer Schelle befestigt. Die Ausgangssubstanz wird in einem Kieselglasschiffchen in den Kolben eingebracht. Es ist möglich, während des Zersetzungsprozesses ein Schutzgas über ein verlängertes Innenrohr, welches an der Kappe befestigt ist, einströmen zu lassen. Ergänzt wird die Apparatur durch einen Ofen, der einen passgenauen Durchmesser für den Kolben hat, eine Kühlfalle und eine Drehschieberpumpe. Die Zersetzungsapparatur kann waagerecht in den Röhrenofen unter dynamischem Vakuum einem Temperaturprogramm ausgesetzt werden.

2.1.5. Hochvakuumsublimationsapparatur

Die Reinigung der Seltenerdhalogenide erfolgte in einer Hochvakuum-sublimationsapparatur. Diese besteht aus einem Pumpenstand mit Drehschieberpumpe, an dem eine Vakuumapparatur aus Kieselglas angeschlossen ist. Die Ausgangssubstanzen befanden sich in einem ca. 20 cm langen, unten geschlossenen Kieselglasrohr, das in ein Sublimationsrohr aus dem gleichen Material eingebracht wird und anschließend in einen senkrecht stehenden Röhrenofen. Die Sublimationstemperaturen liegen in der Regel etwa 50-80 K unterhalb des Schmelzpunktes der zu reinigenden Substanz. Das Sublimat schlug sich am oberen Ende des Innenrohres nieder, während Verunreinigungen als Rückstand am Boden blieben.

2.2. Beugungsmethoden

2.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme wurden mit Hilfe eines Huber-Guinier-670 Image-Plate-Diffraktometers für die Halogenide mit Mo-$K_{\alpha1}$-Strahlung durch Transmission erhalten und für die Telluride mit Cu-$K_{\alpha1}$ Strahlung in Reflektion. Die Pulver der Halogenide wurden in einer Kapillare mit 0,3 mm Durchmesser gemessen, während die Telluride dünn zwischen zwei Mylar-Folien gebracht und mit Hilfe von Al-Ringen auf das Diffraktometer gesetzt wurden. Die Diffraktogramme wurden in einem 2Θ-Bereich von 5 – 100° während 30 Minuten aufgenommen. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme und auch die Bestimmung der Zellparameter und deren Verfeinerung wurden mit dem WinXPow-Programmpaket[31] durchgeführt. Die Darstellungen der Diffraktogramme wurden mit OriginPro 8[32] angefertigt.

2.2.2. Einkristallstrukturanalyse

Für die Diffraktionsexperimente wurden jeweils gut geformte Einkristalle in Kapillaren von 0,1 - 0,2 mm Durchmesser eingebracht oder bei den Telluriden nur mit Silikonöl geschützt und auf die Spitze eines Glasfadens gesetzt. Die Qualität der Kristalle wurde überprüft und im Anschluss wurde auf einem STOE Image-Plate-Diffraktiometer (IPDS I oder IPDS II) ein vollständiger Datensatz mit Hilfe von durch Graphit monochromatisierter Mo-K_{α}-Strahlung aufgenommen. Die Datenreduktion und die numerische Absorptionskorrektur für die Optimierung der Daten in Bezug auf die Kristallform wurde mit Hilfe des STOE-Programmpakets[33] durchgeführt. Dabei wurde die WinGX-Oberfläche mit den implementierten Programmen genutzt. SHELXS-97 und SHELXL-97[34] wurden für die Strukturlösung und die Verfeinerung der Strukturen verwendet. In den letzten Verfeierungszyklen wurden dabei alle Atompositionen und die anisotropen Auslenkungsparameter mit einbezogen. Am Schluss erfolgte eine Überprüfung der Strukturen mit PLATON.[35] Die graphischen Darstellungen wurden mit Diamond[36] erstellt und zum Teil mit CorelDraw[37] bearbeitet. Detaillierte Mess- und Verfeinerungsdaten für alle Verbindungen befinden sich im Anhang in Kapitel 9.

2.3. Synthesen

2.3.1. Herstellung der Reaktionscontainer

Als Reaktionscontainer dienten Ta-Ampullen, die aus etwa 1 m langen Metallrohren mit einer Wandstärke von ca. 0,4 mm und einem Durchmesser von 8 mm gefertigt wurden. Es wurden etwa 4,5 cm lange Stücke abgeschnitten und in einer Mischung aus 50% konz. Schwefelsäure, 25% konz. Salpetersäure und 25% Flusssäure (40%ig) während eines ca. 5-10 Sekunden langen Bades gereinigt, wobei besonders oxidische Verunreinigungen entfernt wurden. Die Kapseln wurden dann sorgfältig mit Wasser und zum Schluss mit destilliertem Wasser von Säureresten befreit und getrocknet. Im Anschluss wurden diese an einem Ende mit einem Schraubstock oder einer Zange verschlossen und die entstandene Kante wurde mit dem Lichtbogenschweißgerät möglichst zügig geschlossen. Die Reinigungs- und Trocknungsprozedur wurde wiederholt, und im Anschluss konnten die Ampullen über Nacht in die Handschuhbox geschleust werden.
Dort wurden sie mit den Ausgangssubstanzen befüllt und anschließend auf der Befüllungsseite verschlossen. Das Zuschweißen erfolgt nach Überführung in das Lichtbogenschweißgerät. Damit die Ta-Kapsel und ihr Inhalt vor Oxidation während der Synthese geschützt waren, wurden diese zusätzlich in eine Kieselglasampulle eingebracht. Hierzu wird die Ta-Kapsel in ein einseitig geschlossenes Kieselglasrohr mit ca. 10 – 16 mm Innendurchmesser eingebracht, oberhalb der Kapsel verjüngt, und anschließend unter dynamischem Vakuum geschlossen.

2.3.2. Darstellung metallreicher Seltenerdhalogenide und -telluride

Die Iodide von Pr, Nd, und Ce wurden aus den Elementen dargestellt.[38] PrI_3 wird beispielsweise durch Einwaage von 1,33g Pr-Pulver und 4g Iod (10%iger Überschuss) und etwa einer Spatelspitze NH_4I in eine Kieselglasampulle gefüllt. Die Ampulle wird unter dynamischen Vakuum verschlossen und folgende Temperaturprogramm ausgesetzt: 25 °C/h →100 °C → 5 °C/h → 150 °C →10 °C/h → 185 °C (12 – 14 h) →10 °C/h → 230 – 250 °C (6 – 9 h) → 20 °C → Raumtemperatur. Die Ampulle sollte aufgrund möglicher H_2-Entwicklung aus dem Metallpulver unter dem Abzug geöffnet werden, schnell in ein Sublimationsrohr überführt und überschüssiges Iod zügig absublimiert werden.

Die Darstellung der Chloride und Bromide erfolgte mittels der Ammoniumhalogenidroute nach *Meyer,*[38] um die Bildung des Oxidhalogenids MOX möglichst quantitativ zu vermeiden.

(1) $M_2O_3 + 6\ NH_4X + 6\ HX \rightarrow 2\ (NH_4)_3MX_6 + 3\ H_2O$

(2) $2\ (NH_4)_3MX_6 \rightarrow 2\ MX_3 + 6\ NH_4X$

Der erste Reaktionsschritt erfolgt dabei an der Luft. Für die Darstellung von $PrCl_3$ werden zum Beispiel 4 g Pr_6O_{11} in einem Becherglas mit ca. 8 g NH_4Cl (im Überschuss) in konzentrierter HCl (aq) gelöst. Die Lösung wird eingedampft bis das Ammoniumsalz aus Gleichung (1) ausfällt. Es sollte dabei nicht bis zur Trockne eingedampft werden, da sonst die Gefahr der PrOCl-Bildung besteht. Das feuchte Salz wird in die oben beschriebene (Abschnitt 2.1.4, oben) Zersetzungsapparatur überführt, und die Zersetzung nach Gleichung (2) erfolgt bei ca. 400 °C unter dynamischem Vakuum während einer Zeit von etwa zwei Tagen.

Erst nach einer Hochvakuumsublimation und nach der Prüfung auf Reinheit mittels Röntgenpulverdiffraktometrie werden die Seltenerdtrichloride, -bromide und -iodide für Experimente verwendet. Für die Versuche zur Darstellung neuer Clusterverbindungen werden stöchiometrische Gemenge von Seltenerdmetallpulver, Übergangsmetallpulver und Seltenerdtrihalogenid in eine Ta-Ampulle eingewogen und nach den beschriebenen Verfahren in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen. Die meisten Ansätze wogen 350 ± 100 mg. Es wurde in den Systemen R – Z – X (R = Ce, Pr, Nd; Z = Elemente der Gruppen 7 – 12 außer Tc und Ag, Au, Hg; X = Cl, Br, I) gearbeitet, wobei der Schwerpunkt auf dem System Pr – Z – Cl mit schweren Übergansmetallen, wie Ru und Ir lag. Anstoß dazu gab die Abwesenheit von durch Übergansmetall stabilisierten Verbindungen in diesem System, wohingegen über Nichtmetalle als endohedralem Atom schon berichtet wurde.[39-42] Die Auswahl von schweren Übergansmetallen war zunächst rein intuitiv. Ebenfalls wurden Experimente mit Zugabe von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen durchgeführt, sowie mit ihren Halogenidsalzen. Wenige Versuche wurden außerdem mit den Hauptgruppenelementen C und Ge und den Elementen der 15. Gruppe durchgeführt. Letztere Systeme führten bei den ausgewählten Bedingungen zu keinen Reaktionen oder zu unbekannten Phasen, die jedoch nicht kristallisierten, so dass eine Analyse der entstandenen Produkte nicht möglich war. Alle Experimente wurden auf explorativem

Weg durchgeführt, da man die meisten Phasendiagramme, die durch die ausgewählten Ausgangssubstanzen aufgespannt werden, nicht kennt. Der Bereich der Reaktionstemperaturen erstreckte sich von 750 °C bis 1200 °C, und die Reaktionszeiten lagen zwischen fünf Tagen und vier Wochen. Für Reaktionen unterhalb von 1050 °C wurden Röhrenöfen verwendet, darüber Muffelöfen.

Als problematisch erwies sich besonders am Anfang der experimentellen Arbeiten der manchmal recht hohe Anteil an ROX in den Produktgemischen. Ganz vermeiden lässt es sich meist nicht, da Sauerstoff ubiquitär vorhanden ist. Sauerstoffquellen können die nicht mehr ganz oxidfreien Metallpulver sein, die manchmal längere Zeit in den Handschuhboxen aufbewahrt wurden. Experimente mit „frisch“ gefeiltem Metall bergen dagegen immer das Risiko, Eisen mit in den Ansatz einzubringen. Ebenfalls könnte die Ta-Ampulle nicht mehr oder nicht ganz sauber sein. Als heikel im Bezug auf Verunreinigungen durch Wasser oder Sauerstoff wurde immer der Transfer von der Handschuhbox in die Schweißapparatur empfunden. Die Tantalampulle wird vor dem Zuschweißen abgekantet, damit die Schweißnaht sauber und vor allem dicht gelingt. Dieser Schritt und auch das Einspannen in die Apparatur können bis zu zwei Minuten dauern. Außerdem sollte man nach dem Schweißprozess die Tantalampullen etwas abkühlen lassen bevor man die Apparatur öffnet, da das Metall umso durchlässiger für Sauerstoff ist, je heißer es ist. Weiterhin kann aus gleichem Grund eine Reaktion mit Sauerstoff beim Vorbereiten für das Einschmelzen der Ta-Kapsel in eine Kieselglasampulle stattfinden. Hierzu wird das Glasrohr zunächst an einer Stelle oberhalb der Ta-Kapsel verjüngt. Es könnte sein, dass das Ta-Gefäß dann zu heiß wird, falls eine sehr kurze Glashülle angestrebt wird. Vor dem Schließen der Kieselglasampulle unter dynamischem Vakuum wird alles immer gut ausgeheizt, so dass bei diesem Schritt Sauerstoffverunreinigungen kaum möglich sein sollten.

Die Seltenerdtelluride werden ebenfalls direkt aus den Elementen dargestellt. Stücke oder Pulver des Seltenerdmetalls und Tellur werden im Verhältnis 1:1 in eine Kieselglasampulle eingewogen und diese unter dynamischem Vakuum abgeschmolzen. Anschließend werden die Ausgangssubstanzen in einen Ofen eingebracht und während 16 h auf 475 °C erhitzt, dort für 6 h belassen und dann binnen 4 h auf 850 – 900 °C erhitzt und dort ebenfalls für 6 h belassen. Danach wird der Ofen ausgeschaltet. Die Pulverdiffraktogramme zeigten immer nur Verbindungen des Typs RTe.

Für die ebenfalls explorativen Synthesen metallreicher Telluride wurden verschiedene Stöchiometrien, die zunächst möglichst weit auseinander lagen, ausgewählt, und es wurden

kleine Stücke des Seltenerdmetalls, Seltenerdtellurid und ein Übergangsmetall eingewogen und mittels einer hydraulischen Presse zu einer Tablette geformt. Diese wurde dann wie unter 2.1.3 angegeben mit dem Lichtbogen zu einem Knopf geschmolzen. Dieser Schritt verkürzt die Diffusionswege der Atome stark. Die gewonnenen Produkte wurden in möglichst wenige kleinere Stücke zerschlagen und ein Teil wurde direkt für die Pulverdiffraktion vorbereitet. Der Rest wie soeben für die Halogenide beschrieben in Ta-Ampullen und anschließend in Kieselglasampullen eingeschmolzen und für Reaktionen unter 1100 °C in Röhrenöfen und für Reaktionen, die oberhalb davon durchgeführt wurden, wurde auf den Kieselglasschutz verzichtet und die Reaktion fand in einem Hochtemperaturvakuumofen statt. Im Allgemeinen wurden die Reaktionen zwischen 935 °C und 1250 °C durchgeführt. Kürzeste Reaktionszeiten betrugen vier Tage, die längsten vier Wochen. Bemerkenswert ist, dass alle Verbindungen des Typs $\{Z_2R_7\}Te_2$ direkt nach dem Lichtbogenschmelzen vorhanden waren, was für ihre große thermische Stabilität spricht. Die Telluride erwiesen sich als wesentlich weniger feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich als die Halogenide. Dies mag an ihrem größeren Vernetzungsgrad, besonders der Metallatome, innerhalb der Struktur liegen. Anders als bei den Experimenten mit den Halogeniden gab es oft Probleme bei der Präparation der Produktpulver für Diffraktionsexperimente. Nicht selten haben die Gemische mit der Ta-Ampulle reagiert oder sind geschmolzen und konnten kaum noch oder nicht vollständig aus der Ta-Kapsel entfernt werden. Selbst das vollständige Aufschneiden des Reaktionsgefäßes half manchmal nicht. Außerdem befanden sich zuweilen metallische Rückstände in der Reibschale, die entweder zu duktil oder zu hart waren, um pulverisiert zu werden. Dies führte insgesamt dazu, dass die Pulverdiffraktogramme als Produkte reine Telluridclusterphasen zeigten. Die eingewogene Stöchiometrie wurde folglich nur ungenügend in der anschließenden Analyse reflektiert. Eine Liste über die verwendeten Chemikalien für die in der Arbeit erwähnten Verbindungen befindet sich in Tabelle 2-1.

Tabelle 2-1 Liste der verwendeten Chemikalien für die gezeigten Verbindungen.

Sc, Y, Dy, Er, Tm, Yb, Lu	Stücke ≥ 99,99 %	Ames Lab
Ce, Pr, Nd	Pulver ≥ 99,9%	Chempur
Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt, Au	Stücke und Pulver ≥ 99,9 %	Alfa und Merck
I_2 (p.a.)	Kugeln (p,a,)	Acros
Te	Kugeln ≥ 99,9 %	Aldrich
CeO_2	Pulver ≥ 99,9%	ChemPur
Pr_6O_{11}	Pulver ≥ 99,9%	ChemPur
Nd_2O_3	Pulver ≥ 99,9%	ChemPur
NH_4Cl	(p.a.)	Acros
NH_4Br	(p.a.)	KMF
NH_4I	(p.a.)	Acros
KI	(p.a.)	Riedel-DeHaën
HCl	32%	KMF
HBr	48%	KMF
H_2SO_4	96%	Riedel-DeHaën
HNO_3	65%	Riedel-DeHaën
HF	40%	Fluka
Glaskapillare	0,1-0,5 mm Ø	Müller

3. Ergebnisse und Diskussion – Teil I: Metallreiche Seltenerdhalogenide

3.1. Die $\{ZR_3\}X_3$-Familie

Bei den Seltenerdhalogeniden gibt es innerhalb der Gruppe $\{ZR_3\}X_3$ (Z = Übergangsmetall der Gruppen 7 – 11 oder Hauptgruppenelemente der zweiten und dritten Periode, R = Seltenerdelement, X = Cl, Br, I) deutlich andersartige Strukturen, obwohl sie oft isoelektronisch sind. Einen Überblick über die bekannten Strukturtypen enthält Tabelle 3-1.

Tabelle 3-1 Beispiele zu verschiedenen Strukturen in der $\{ZR_3\}X_3$ Familie.

Verbindung	Raumgruppe (Nummer)	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Volumen [Å^3]	Formel-einheiten
$\{PtPr_3\}I_3$[43]	$I4_132$ (214)	12,4150(4)			1913,55(5)	8
$\{C_2La_3\}Br_3$[44]	$C222_1$ (20)	11,5330(6)	17,0698(6)	17,0540(8)	3357,4(3)	16
$\{GaLa_3\}Br_3$[45]	$Pm\bar{3}m$ (221)	6,0750(6)			224,20(4)	1
$\{RuY_3\}I_3$[46]	$P2_1/m$ (11)	8,7001(4)	4,1845(2) β = 94,769(5)	12,1326(6)	441,7(4)	2
$\{RuPr_3\}Cl_3$[47]	Pnma (62)	14,323(3)	4,0042(6)	12,576(2)	721,3(2)	4

$\{PtPr_3\}I_3$[43] kristallisiert kubisch in einer dreidimensional kondensierten Struktur. In dieser Arbeit wird der Strukturtyp anhand der neuen isotypen Verbindung $\{RuCe_3\}Br_3$ weiter unten behandelt. $\{(C_2)La_3\}Br_3$[44] zeigt eine ähnliche Struktur. Die kubische Symmetrie wird nur durch die C_2-Hantel im Zentrum des La_6-Oktaeders gebrochen.

Ebenfalls eine dreidimensional verknüpfte Struktur nimmt die in Abbildung 3-1 (unten) gezeigte Verbindung $\{GaLa_3\}Br_3$[45] ein. Diese ist isostrukturell zu Ca_3PCl_3.[48, 49] Das besondere Strukturmerkmal ist die Verknüpfung der von Ga zentrierten La_6-Oktaeder über alle Ecken und nicht wie in anderen Strukturen über die Kanten oder Flächen der Clusterpolyeder. Die Formulierung als $(La^{3+})_3(Br^-)_3Ga^{5-}\cdot e^-$ macht deutlich, dass sich diese Verbindung auf der Grenze zu einer rein salzartigen Verbindung befindet.

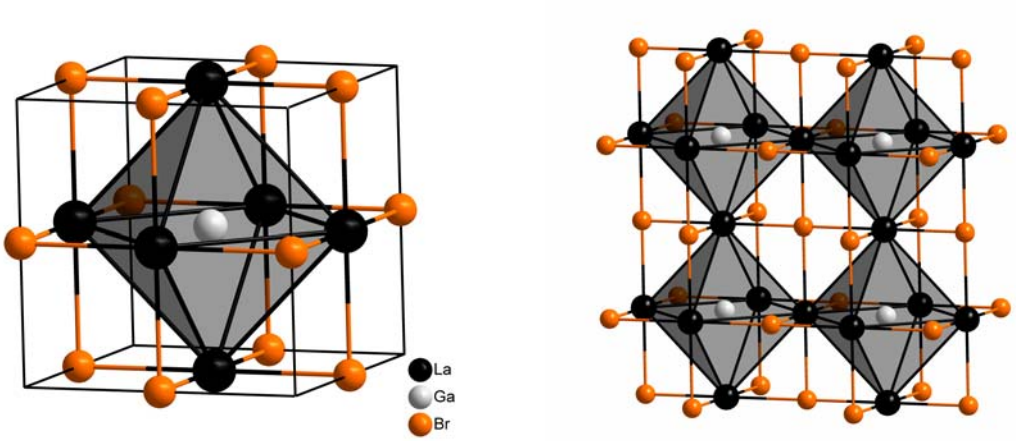


Abbildung 3-1 Die Elementarzelle von {GaLa$_3$}Br$_3$ (links) und die Verknüpfung der Oktaeder über Ecken (rechts).

{RuPr$_3$}I$_3$ und {RuY$_3$}I$_3$[46] kristallisieren beide in der gleichen Raumgruppe, wobei Letztere als verzerrte Variante der bioktaedrischen Doppelketten der ersten Verbindung betrachtet werden kann. Auf diesen Aspekt wird bei der Besprechung der neuen Verbindung {RuPr$_3$}Cl$_3$ näher eingegangen.

3.1.1. Die Verbindung {RuCe$_3$}Br$_3$

3.1.1.1. Strukturbeschreibung und Diskussion

{RuCe$_3$}Br$_3$ kristallisiert in der Raumgruppe I4$_1$32 mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Tabelle 3-2 sind einige Mess- und Verfeinerungsdaten zusammengefasst. Weitere kristallographische Daten befinden sich im Anhang im Abschnitt 9.1.

Tabelle 3-2 Einige Mess- und Verfeinerungsdaten für {RuCe$_3$}Br$_3$.

Raumgruppe	I4$_1$32 (Nr. 214)
Gitterkonstanten [Å]	a = 12,003(2)
Zellvolumen [Å^3]	V = 1729,1(5)
Z	8
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Daten / Parameter	360/ 14
Goodness-of-Fit (F^2)	0,778
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0375; 0,0895
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0610; 0,0695

Die Mutterverbindung $(Ca^{2+})_3(I^-)_3P^{3-}$[50] ist ein farbloser Isolator, wie die Formulierung als vollständig ionische Struktur deutlich macht. Formal kann $\{RuCe_3\}Br_3$ als $(Ce^{3+})_3(Br^-)_3Ru^{2-} \cdot 4e^-$ beschrieben werden. Werden die Elektronen am Ru und die 4 „freien Elektronen“ addiert, stehen für die Stabilisation jedes zentrierten Oktaeders 14 Elektronen für Metall-Metall-Bindungen zur Verfügung. Die Struktur wurde in der Literatur schon besprochen.[44, 51, 52] Man kann $\{RuCe_3\}Br_3$ als Defektvariante der NaCl-Struktur verstehen, wie in Abbildung 3-2 verdeutlicht. Die schrittweise Reduktion von der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (NaCl) zur Raumgruppe $I4_132$ ($\{RuCe_3\}Br_3$) kann durch die Folge maximaler nicht-isomorpher Untergruppen gezeigt werden: $Fm\bar{3}m \xrightarrow{t2} F432 \xrightarrow{k4} P4_232 \xrightarrow{k4,\ a'=2a} I4_132$.

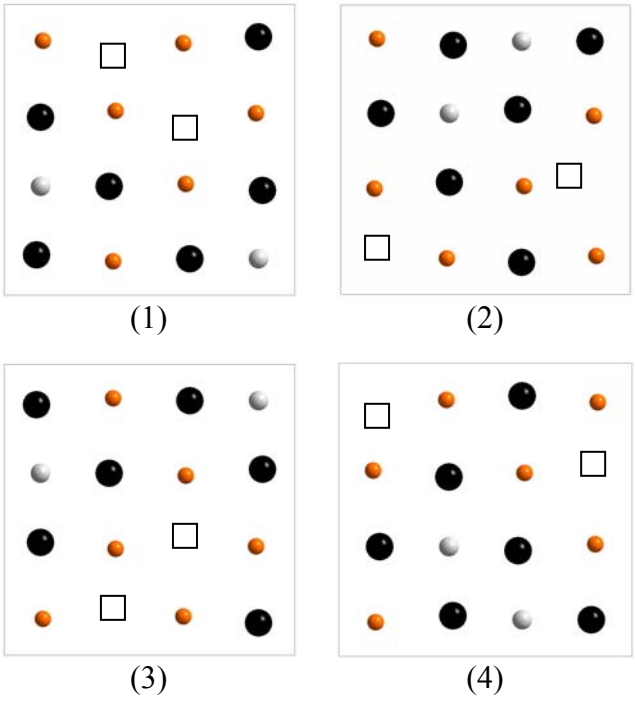


Abbildung 3-2 Vier Ausschnitte aus der $Ce_3\square Br_3Ru$-Struktur zur Beschreibung der Struktur als NaCl-Abkömmling: z = 1/8 (1); z = 3/8 (2); z = 5/8 (3); z =7/8 (4). Es ist jeweils eine Elementarzelle abgebildet. Ce: schwarz; Br: orange; Ru: hell-grau; □: Fehlstelle. In jedem Ausschnitt befinden sich zwei Formeleinheiten von $Ce_3\square Br_3Ru$. Verbunden sind die Sektionen jeweils durch die 4_1-Schraubenachse.

In Abbildung 3-3 ist die Packung der Halogenatome und der endohedralen Atome dargestellt. Die Bromatome sind in einer kubisch-dichtesten Packung angeordnet, wobei ¼ von Ru ersetzt sind. Das Muster des Ersatzes von ¼ der Halogenatome durch die endohedralen Atome, kann man sich gut in einer Ebene von Br-Atomen vorstellen, die

senkrecht zur b-c-Ebene verläuft. In einer Diagonalen innerhalb dieser Ebene ersetzt Ru die Hälfte aller Br-Atome in jeder zweiten Reihe. Innerhalb dieser Diagonalen ist das Atommuster $[\text{-Br-Br-Ru-Ru}]_{\infty}$. In der nächsten dazu parallelen Ebene ist das Muster um 90° rotiert. Diese Ebenen sind durch die 4_1-Schraubenachse miteinander verbunden.

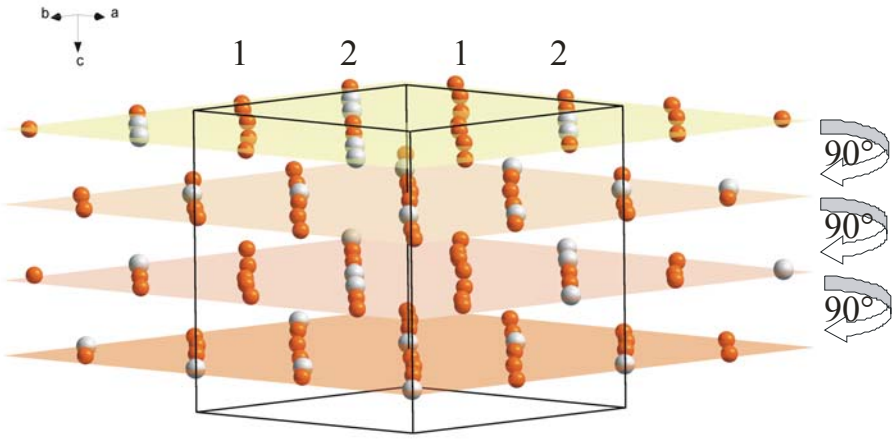


Abbildung 3-3 Darstellung der kubisch-dichtesten Packung der Halogenatome (hier Br: orange) und ihr Ersatz durch ¼ der endohedralen Atome (hier Ru: hell-grau). In der gelbfarbenen Ebene verlaufen die $[\text{-X-X-Z-Z}]_{\infty}$-Reihen senkrecht zur Papierebene. In der unter ihr folgenden orangefarbene Ebene verlaufen die Reihen horizontal zur Papierebene usf..

Die Ce-Atome füllen 75% der Oktaederlücken. Zwei der sechs die Oktaederlücke konstituierenden Atome sind endohedrale Atome. So ist jedes Seltenerdatom von vier Br und zwei Ru-Atomen koordiniert. Die Seltenerdatome ihrerseits bilden verzerrte Oktaeder, die sich jeweils drei Kanten mit benachbarten Clustern teilen. Die kürzesten Ce-Ce-Abstände entsprechen diesen gemeinsamen Kanten. Ihre Länge beträgt 3,775 Å. Die weitesten Kernverbindungsabstände zwischen Ce-Atomen betragen 4,131 Å. Sie könnten aufgrund der Abstoßung der vermutlich negativ geladenen endohedralen Atome Ru in Ru-Ru-Richtung verlängert sein. Die sechs Ru-Ce-Abstände sind alle 2,840(1) Å lang. Die Oktaedergeometrie ist nicht ideal, was schon aus den unterschiedlich langen Ce-Ce-Kontakten deutlich wird. Begleitet wird diese Verzerrung durch Abweichungen der Winkel von der idealen Oktaedergeometrie. Die Ce_{Spitze}-Ru-Ce_{Spitze}-Winkel betragen jeweils 175,28°, bzw. ergänzend zum Vollwinkel 184,72°. Die Ce_{Spitze}-Ru-$Ce_{Äquator}$-Winkel und die äquivalenten $Ce_{Äquator}$-Ru-$Ce_{Äquator}$-Winkel sind entweder 83,32°, 90.20° oder 93.34° groß, wobei der kleinste Winkel über den in Abbildung 3-4 rot hervorgehobenen

„Nahtstellen“ der Cluster liegt. Pro Elementarzelle ordnen sich 8 Oktaeder propellerartig an, wie ebenfalls in Abbildung 3-4 dargestellt.

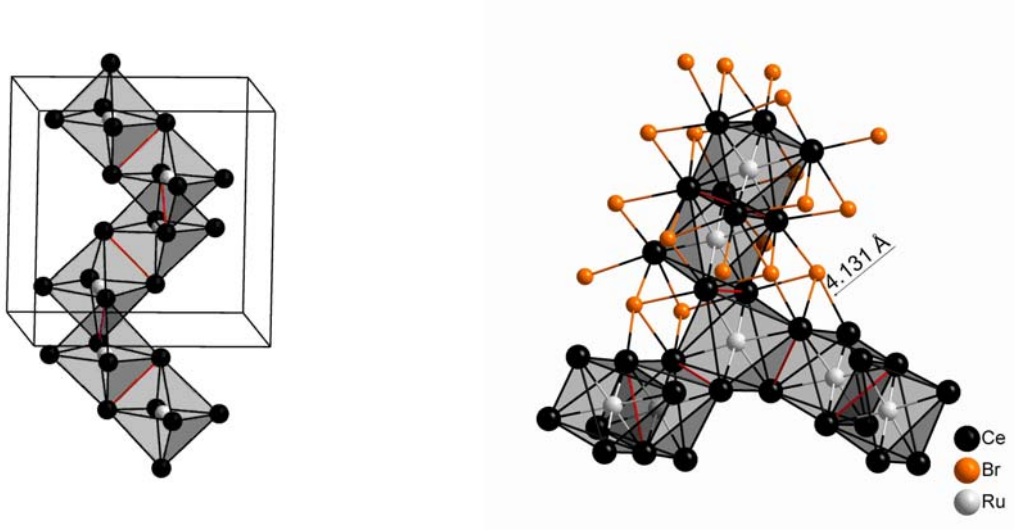


Abbildung 3-4 Ausschnitte aus der Helixstruktur von {RuCe$_6$}-Oktaedern. Die gemeinsamen Kanten der Oktaeder sind rot hervorgehoben. Die Br-Umhüllung ist nur angedeutet. Der längste Ce-Ce-Abstand in Z-Z-Richtung ist durch die Bindungslängenangabe angedeutet (rechts).

Die Helices sind von Br-Atomen umhüllt und außerdem durch sie verknüpft. Die internuklearen Abstände zwischen Pr und Br betragen durchschnittlich 3,148 Å. Jedes Halogenatom überkappt zwei Ecken und drei Kanten von 3 kondensierten Ln$_6$-Oktaedern, so dass man die Cluster-Einheit nach *Schäfer* und *Schnering* als $\{ZLn_{6/2}\}X_{6/2}^{a-a}$ beschreiben kann. Aus Tabelle 3-3 ist zu entnehmen, dass die internuklearen Abstände gut mit ähnlichen Verbindungen vergleichbar sind.

Tabelle 3-3 Wichtige internukleare Abstände [Å] in {RuCe$_3$}Br$_3$ im Vergleich.

	{RuCe$_3$}Br$_3$	[{Os$_2$Ce$_{10}$}I$_{17}$]Cs$_2$[53]	CeBr$_3$[54]
Ø d(Z-Ce)	2,840	2,838	
Ø d(Ce-Ce)	4,036	4,047	
Ø d(Ce-Br)	3,148		3,242

Bei den *kubischen* Mitgliedern der $\{ZR_3\}X_3$-Familie, die in der Raumgruppe $I4_132$ kristallisieren, kann ein allgemeiner Trend in Bezug auf die Abstände R-X und R-Z aus bekannten Verbindungen abgeleitet werden. Die Abstände und das Zellvolumen verändern sich mit der Größe des Halogenids und der Größe des Interstitials. In Tabelle 3-4 sind alle bekannten Verbindungen dieser Familie mit ihren Zellvolumina aufgelistet. Dabei sind einige Verbindungen vom Typ $\{ZPr_3\}Br_3$ und $\{ZPr_3\}I_3$ fett hervorgehoben. Nicht nur an

diesen wird deutlich, dass bei Variation jeweils nur des endohedralen Atoms oder des Halogenids und durch Vergleich mit der jeweils homologen Verbindung das Zellvolumen mit größeren Radien von X oder Z wächst. $\{RuCe_3\}Br_3$ kann mit $\{OsPr_3\}Br_3$ vergleichen werden. Ein solcher Trend ist auch für die Verbindungen mit tetrameren Einheiten vom $\{Z_4R_{16}\}$-Typs[55, 56] beobachtet worden und in etwas modifizierter Weise auch bei den Verbindungen des $\{ZR_6\}X_{12}R$-Typs.[57]

Tabelle 3-4 Zellvolumina der bekannten *kubischen* ($I4_132$) $\{ZR_3\}X_3$-Verbindungen.

$\{ZR_3\}X_3$	Gitterparameter a [Å]	P = Pulverdiffraktion EK = Einkristalldiffraktion
$\{BY_3\}Cl_3$[44]	10,808(1)	P
$\{BY_3\}Br_3$[44]	11,141(1)	P
$\{SiLa_3\}Cl_3$[44]	11,903(1)	P
$\{SiLa_3\}Br_3$[44]	12,163(3)	EK
$\{PLa_3\}Br_3$[44, 58]	11,956(1)	P
	11,970(2)	
$\{GaLa_3\}I_3$[44]	12,662(1)	P
$\{SiLa_3\}I_3$[44]	12,593(1)	P
$\{PbLa_3\}I_3$[59]	12,811(2)	
{P, As, $SbLa_3$}I_3[44]	P = 12,4267(5)	EK
	As = 12,533(1)	
	Sb = 12,780(1)	
{Os, Ir, $PtLa_3$}I_3[52]	Os = 12,7003(5)	P
	Ir = 12,5770(6)	
	Pt = 12,6204(4)	
$\{Au_{0.815}La_3\}I_{3.185}$[60]	13,661(2)	
$\{RuCe_3Br_3\}$ [b]	*12,003(2)*	*EK*
	11,992(3)[a]	
	mit 19Linien indiziert	
$\{SiCe_3\}I_3$[44]	12,457(1)	P
$\{PCe_3\}I_3$[44]	12,297(1)	P
$\{BPr_3\}Br_3$[44]	11,610(1)	P
$\{CPr_3\}Br_3$[44]	11,610(1)	P
{P, As Pr_3}Br_3[58]	P = 11,746(8)	P
	As = 12,02(3)	

Fortführung von Tabelle 3-4 Zellvolumina der bekannten *kubischen* (I4$_1$32) {ZR$_3$}X$_3$-Verbindungen

{ZR$_3$}X$_3$-Verbindung	Gitterparameter a [Å]	P = Pulverdiffraktion EK = Einkristalldiffraktion
{Co,Os, Rh, Ir, PtPr$_3$}Br$_3$[61]	**Co = 11,833(1)**	**P**
	Os = 11,970(2)	
	Rh = 11,909(1)	
	Ir = 11,933(2)	
	Pt = 11,992(3)	
{Os, Ir PtPr$_3$}I$_3$[43]	**Os = 12,503(8)**	**P**
	Ir = 12,3816(4)	**EK (Pt)**
	Pt = 12,4150(4)	***EK (Ir)****
	Ir = 12,380(1)	
	12,404(3)[a]	
	mit 20Linien indiziert	
{IrNd$_3$}I$_3$[b]	*12,347(3)*[a]	*P*
	mit 17Linien indiziert	
{CGd$_3$}Cl$_3$[44]	10,734(1)	EK
{BGd$_3$}Cl$_3$[62]	10,957(1)	P
{SiGd$_3$}Br$_3$[44]	11,470(1)	P
{SiGd $_3$}I$_3$[63]	12,052(2)	EK
{BTb$_3$}Cl$_3$[44]	10,870(1)	P
{BTb$_3$}Br$_3$[44]	11,196(1)	P
{SiTb$_3$}Br$_3$[64]	11,4674(8)	EK

[a]Zellkonstanten aus Pulverdaten verfeinert.

[b]*Neue Verbindungen, diese Arbeit.*

3.1.1.2. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von {RuCe$_3$}Br$_3$

Der für das Einkristall-Diffraktionsexperiment ausgesuchte Kristall wurde in einem Ansatz mit stöchiometrischer Einwaage von 307,66 mg (0,81 mmol) CeBr$_3$, 227,4 mg (1,62 mmol) Ce und 82 mg (0,81 mmol) Ru gefunden. Das Reaktionsprodukt war vollständig schwarz und enthielt viele relativ isotrop geformte Kristalle. Aus dem in Abbildung 3-5 lässt sich entnehmen, dass die Verbindung fast phasenrein erhalten werden konnte. Es scheint jedoch eine Fremdphase zu geben, die nicht identifiziert werden konnte. Zur Darstellung von {RuCe$_3$}Br$_3$ wurde die Probe folgendem Temperaturprogramm ausgesetzt: 10 °C/h → 1000 °C (1 w) → Abschreckung mit Eiswasser.

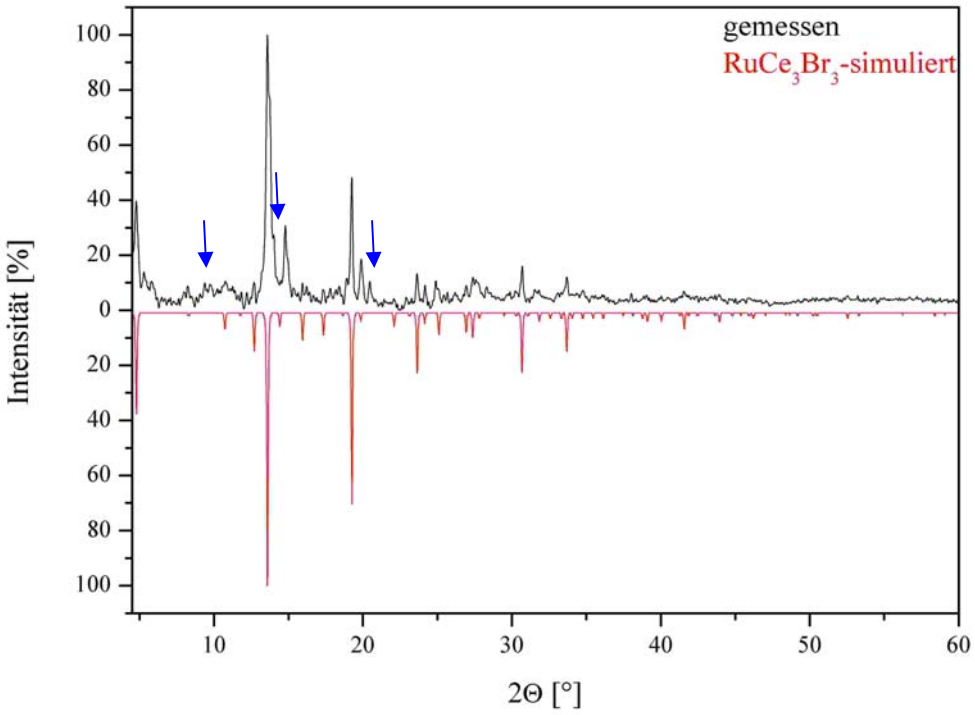


Abbildung 3-5 Pulverdiffraktogramm von $\{RuCe_3\}Br_3$. Die intensivsten Intensitätspeaks der Fremdphase sind mit blauen Pfeilen angedeutet.

3.1.2. Die Verbindungen $\{IrPr_3\}I_3$ und $\{IrNd_3\}I_3$

Da $\{IrPr_3\}I_3$ und $\{IrNd_3\}I_3$ isotyp zu dem schon beschriebenen $\{RuCe_3\}Br_3$ sind, werden sie nur kurz angesprochen und in die Reihe ihrer Homologen eingeordnet. Für die neue Verbindung $\{IrNd_3\}I_3$ liegen dabei nur Pulverdiffraktionsdaten vor. $\{IrPr_3\}I_3$ ist schon bekannt, allerdings lagen bisher keine Einkristalldaten vor.[52]

3.1.2.1. Einordnung der Verbindung $\{IrPr_3\}I_3$

In Tabelle 3-5 sind einige Mess- und Verfeinerungsdaten zusammengefasst. Umfangreichere Daten befinden sich im Anhang unter Abschnitt 9.3. Zusammengefasst kann aus Tabelle 3-4 und Tabelle 3-6 entnommen werden, dass sich $\{IrPr_3\}I_3$ gut mit bekannten Verbindungen vergleichen lässt. Die Kernverbindungsabstände liegen alle im erwartbaren Bereich und die Zellkonstanten stimmen mit den Bekannten überein.

Tabelle 3-5 Einige Mess- und Verfeinerungsdaten für $\{IrPr_3\}I_3$.

Raumgruppe	$I4_132$ (Nr.214)
Gitterkonstanten [Å]	a = 12,380(1)
Zellvolumen [$Å^3$]	V = 1897,2(3)
Z	8
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Daten/Parameter	396/14
Goodness-of-Fit (F^2)	1,202
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0421; 0,0450
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,1177; 0,1191

Tabelle 3-6 Wichtige internukleare Abstände [Å] in $\{IrPr_3\}I_3$ im Vergleich.

Abstände	$\{IrPr_3\}I_3$	$\{PtPr_3\}I_3$	$\{RuPr_4\}I_5$
d(Z-Pr)	2,862	2,885	2,829
Ø d(Pr-Pr)	4,036	4,126	4,041
Ø d(Pr-I)	3,148	3,312	3,256

3.1.2.2. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von $\{IrPr_3\}I_3$

In einem Versuch mit der stöchiometrischen Einwaage zu $K_4\{IrPr_6\}I_{14}$ wurden 400 mg (0,77 mmol) PrI_3, 86 mg (0,613 mmol) Pr, 41 mg (0,23 mmol) Ir und 153 mg (0,919 mmol) KI eingewogen. Dabei wurde der Ansatz folgendem Temperaturprogramm ausgesetzt: 100 °C/h → 1000 °C (3 d) → 2 °C/h → 600 °C → abgeschreckt mit Eiswasser. In Abbildung 3-6 ist das Pulverdiffraktogramm zu diesem Versuchsansatz zu sehen. Neben geringen Spuren von einer unbekannten Verbindung wurde die Verbindung $\{IrPr_3\}I_3$ als Hauptprodukt erhalten. Eine Bestimmung der Zellkonstanten war mit 20 Linien möglich. Die ermittelten Zellparameter betragen a = 12,404(3) Å und V = 1908,4(7) $Å^3$.

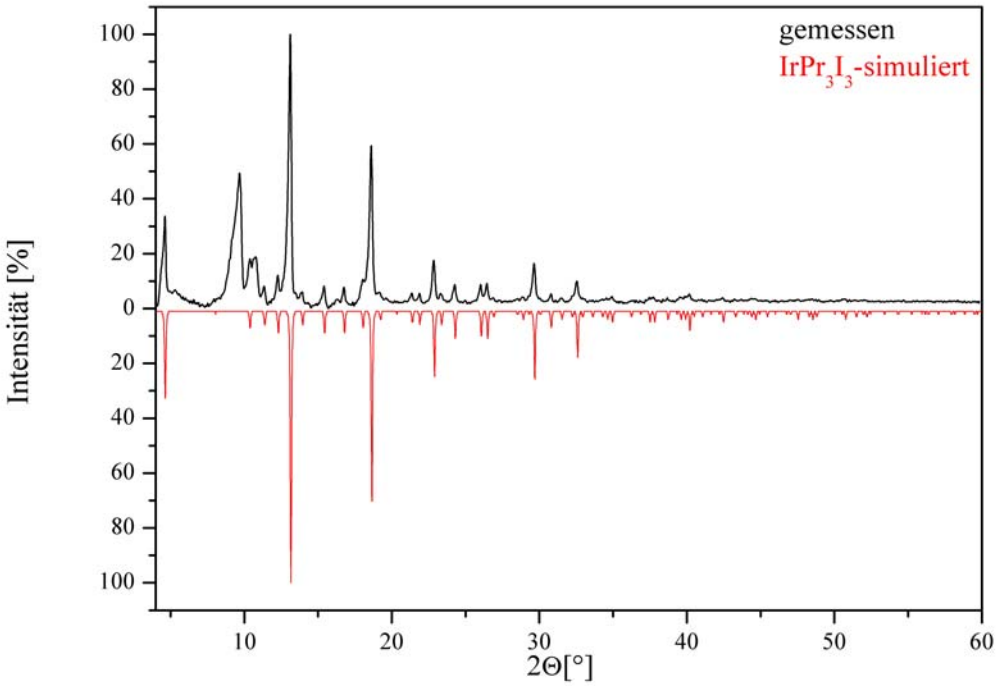


Abbildung 3-6 Pulverdiffraktogramm von $\{IrPr_3\}I_3$.

3.1.2.3. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von $\{IrNd_3\}I_3$

In einem Versuch mit der Einwaage zu der angestrebten Verbindung $\{IrNd_4\}I_5$ wurden 300 mg (0,57 mmol) NdI_3, 115,1 mg (0,798 mmol) Nd und 65,74 mg (0,342 mmol) Ir eingewogen. Anschließend wurde der Ansatz folgendem Temperaturprogramm ausgesetzt: 10 °C/h →1000 °C (5 d) → 2 °C/h → 700 °C (1 w) → 10 °C/h → Raumtemperatur. In Abbildung 3-7 ist das Pulverdiffraktogramm zu diesem Versuchsansatz zu sehen. Neben geringen Spuren von NdOI wurde die Verbindung $\{IrNd_3\}I_3$ als Hauptprodukt gefunden. Eine Bestimmung der Zellkonstanten war mit 17 Linien möglich. Die Zellkanten sind 12,347(3) Å lang und das Volumen beträgt 1882,2(7) $Å^3$. Es gab bisher keine Neodymverbindungen mit der Stöchiometrie $\{ZR_3\}X_3$. Die Verbindung lässt sich jedoch der homologen Pr-Verbindung zur Seite stellen. Die Unterschiede in den effektiven *Shannon*-Radien von Pr^{3+} und Nd^{3+} betragen 1,75% [r($^{VIII}Nd^{3+}$) = 1,12 Å und r($^{VIII}Pr^{3+}$) = 1,14 Å][65] und die Differenz der Zellvolumina von $\{IrPr_3\}I_3$ und $\{IrNd_3\}I_3$ beträgt 1,373%. Die Verbindungen sind in Bezug auf ihre Zellparameter folglich vergleichbar.

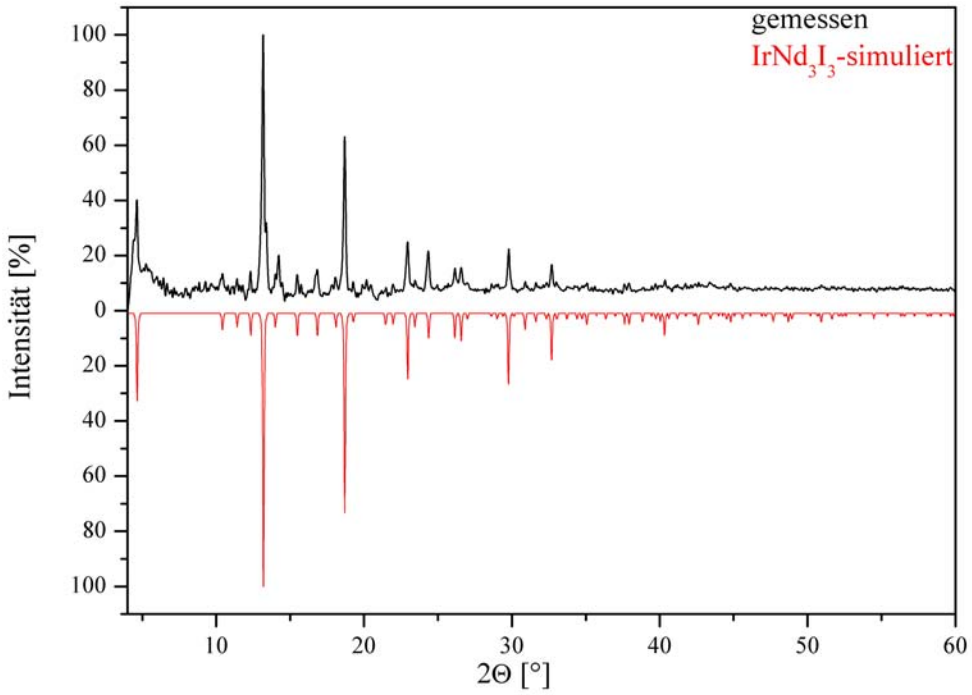


Abbildung 3-7 Pulverdiffraktogramm von {$IrNd_3$}I_3.

3.1.3. Die Verbindung $\{RuPr_3\}Cl_3$

3.1.3.1. Strukturbeschreibung und Diskussion

Mit $\{RuPr_3\}Cl_3$ ist es erstmals gelungen, ein reduziertes Lanthanidchlorid mit einem Übergangsmetall als endohedralem Atom darzustellen. Dabei wird die seltene Koordinationszahl sieben für das endohedrale Atom realisiert. Ru ist in einem *anti-Werner*-Komplex von Praseodymatomen umgeben.[47, 66] Die grundlegende Baueinheit kann als verzerrtes, einfach überkapptes, trigonales Prisma beschrieben werden. Die Abweichungen vom idealen Polyeder werden deutlich, wenn man sich die Atomabstände d(Ru-Pr) in Tabelle 3-7 (zweite Spalte) anschaut.

Tabelle 3-7 Wichtige Atomabstände [Å] in $\{RuPr_3\}Cl_3$ im Vergleich zu drei Referenzverbindungen.

	$\{RuPr_3\}Cl_3$	$\{RuPr_3\}I_3$[46]	$\{RuY_3\}I_3$[46]	$\{C_2Pr_5\}Cl_9$[42]
d(Ru-R)	Ru-Pr3 2x 2,744(1)	Ru-Pr2 1x 2,5711(9)	Ru1-Y1 2x 2,720(2)	
	Ru-Pr1 2x 2,772(1)	Ru-Pr3 2x 2,8506(6)	Ru1-Y3 2x 2,771(2)	
	Ru-Pr1 1x 3,259(2)	Ru-Pr1 1x 2,8639(9)	Ru1-Y2 1x 2,771(3)	
	Ru-Pr2 1x 3,377(2)	Ru-Pr1 2x 2,8841(6)	Ru1-Y1 1x 2,867(3)	
	Ru-Pr3 1x 3,514(2)		Ru1-Y3 1x 3,503(3)	
	Ø (ohne Ru-Pr3) 2,945	Ø 2,817	Ø (ohne Ru-Y3) 2,77	
Ø d(R-R)	3,833	3,917	3,705	3,904
Ø d(Pr-Cl)	3,076			2,946

Das analoge Bromid bzw. Iodid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Einkristalldaten liegen nur für Letztere vor.

Die trigonalen Prismen von $\{RuPr_3\}Cl_3$ sind über die freien Rechtecksflächen des trigonalen Prismas zu Doppelketten kondensiert. Nach *Niggli* kann die Struktur als $\{RuPr_{6/3}Pr_1\}Cl_3$ formuliert werden. Die Doppelketten verlaufen parallel zur b-Achse und sind ähnlich einer hexagonal-dichtesten Packung angeordnet, wobei das Gefüge wie in Richtung [100] zusammengedrückt erscheint. In Tabelle **3-8** befinden sich einige Mess- und Verfeinerungsdaten zu der neuen Verbindung und in Abbildung 3-8 sind die eben erläuterten strukturellen Merkmale dargestellt.

Tabelle 3-8 Einige Mess- und Verfeinerungsdaten für $\{RuPr_3\}Cl_3$.

Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten [Å]	a = 14,323(3)
	b = 4,0042(6)
	c = 12,576(2)
Zellvolumen [$Å^3$]	V = 721,3(2)
Z	4
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Daten / Parameter	814/ 44
Goodness-of-Fit (F^2)	0,975
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0392; 0,0589
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0974; 0,1030

Die Pr-Pr-Kanten, die sich mehrere trigonale Prismen teilen sind zwischen 3,647(2) Å und 4,0042(6) Å lang. Die kürzesten Polyederkanten werden zwischen Pr1 und Pr3 aufgespannt. Jeweils drei benachbarte trigonalen Prismen haben diese Kante gemeinsam. Clusterkanten, die nicht geteilt werden sind zwischen 3,818(1) Å und 4,048(1) Å lang. Die durchschnittliche Länge beträgt 3,833 Å. Die Kernverbindungsabstände an „Kondensationskanten“ sind häufig kürzer, im Vergleich zu solchen Kanten, die nur zu einem Cluster gehören.[14, 16, 46, 67, 68] Dies wurde auch bei der zuvor gezeigten Verbindung $\{RuCe_3\}Br_3$ deutlich. Die beobachteten Atomabstände stimmen gut mit anderen Praseodymcluster-Verbindungen überein, wie aus Tabelle 3-7 (oben) ersichtlich wird.

Die $\{RuPr_{6/3}Pr\}$-Ketten sind von Cl-Atomen umgeben und durch sie miteinander verbunden. Keines der Cl-Atome ist nur einem Cluster zuzuordnen. Die Verknüpfung benachbarter Doppelketten erfolgt nach der Nomenklatur von *Schäfer* und *Schnering*[1] immer durch eine $Cl^{a\text{-}i}$-Verknüpfung. Es kommen μ_3-flächenüberkappende und μ_2-kantenüberbrückende Cl-Atome vor und auch μ_2-Cl-Atome, die zwei benachbarte überkappende Pr-Atome verbinden**.** In Abbildung 3-8 (oben rechts) ist eine Doppelkette in Blickrichtung etwa entlang der a-Achse dargestellt. Aus dieser Richtung lässt sich die Art der Clusterumhüllung durch die Cl-Atome überblicken. Jede zweite trigonale Prismenfläche ist μ_3-überkappt und jede dazugehörige Seite der Clusterkappe ebenfalls. Abwechselnd bleibt jede zweite Prismenbasis und auch jede zweite der zum Betrachter gewendeten Kappenflächen frei von Cl. Jede der drei Kappenkanten dieser Cluster ist dagegen von Cl-Atomen überbrückt**.** Die Pr-Cl-Abstände sind zwischen 2,88 und 3,26 Å, d.h. im Durchschnitt 3,08 Å, lang. Diese Abstände passen gut zu denen von $PrCl_3$,[69] so dass die Wechselwirkung zwischen Pr und Cl als überwiegend ionisch angenommen werden kann.

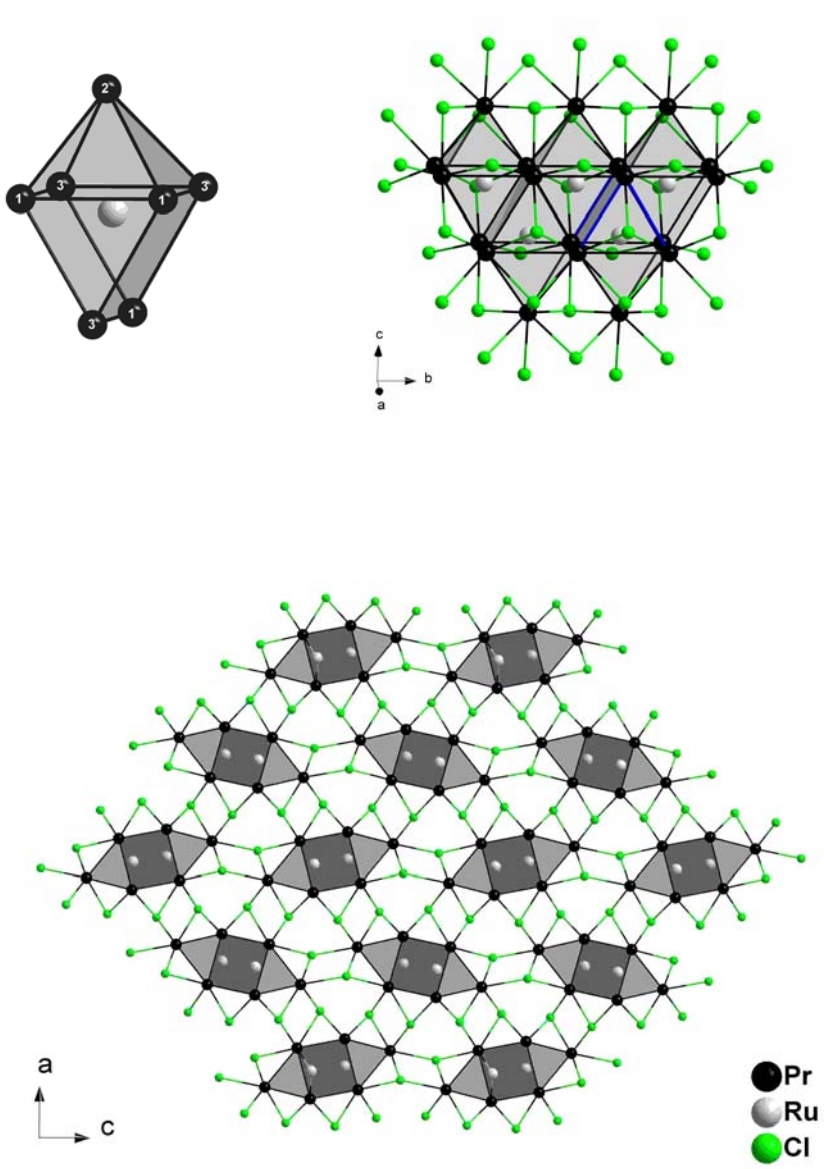


Abbildung 3-8 Das Koordinationspolyeder von{$RuPr_3$}Cl_3 (links oben) und die Kondensation über die Rechteckflächen (blau) zu einer Doppelkette (rechts oben); Hexagonale Anordnung der Doppelketten (unten).

Das analoge Bromid bzw. das Iodid[46] kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Die grundlegenden Baueinheiten sind vom M_6X_{12}-Clustertyp ableitbar. Diese von Ru zentrierten Strukturbausteine sind über trans-Kanten miteinander kondensiert. Die kurze b-Achse ist 4,23 Å lang und repräsentiert dabei die Wiederholungseinheit. In Abbildung 3-9 ist gezeigt, wie zwei solcher Ketten um b/2 gegeneinander verschoben sind und dabei eine Doppelkette bilden. Alle Clusterkanten sind durch Iod überbrückt, alle Iodatome über den Clusterecken verbinden benachbarte Doppelketten miteinander.

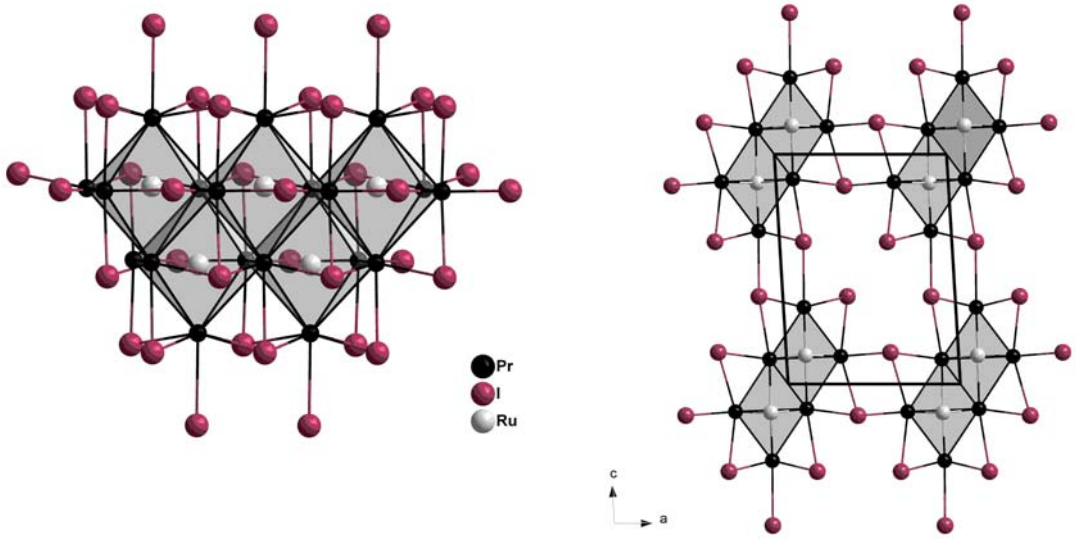


Abbildung 3-9 Oktaeder-Doppelkette in $\{RuPr_3\}I_3$ (links); Projektion der Elementarzelle entlang [010].

Mit diesem Strukturtyp ist $\{RuPr_3\}Cl_3$ nicht unmittelbar vergleichbar. Allerdings zeigen die monoklin kristallisierenden Iodide dieser Familie einen mehr oder weniger kontinuierlichen Verlauf der strukturellen Verzerrung.[46, 70] In Abbildung 3-10 ist das Ergebnis der Verzerrung dargestellt. Die Oktaeder verschwinden als konzeptionelle Baueinheit, wie beispielsweise in $\{RuY_3\}I_3$. Diese Verbindungen werden treffender als aus der Kondensation von zwei Ketten quadratisch pyramidaler $\{ZR_5\}$-Einheiten aufgebaut beschrieben, die an ihren Basisflächen miteinander verbunden sind. Innerhalb einer Kette teilen sich auch diese Baueinheiten trans-ständige Kanten. Dabei bleibt die Versetzung um b/2 zwischen den Ketten erhalten. Dieser Prozess führt dazu, dass sich der Winkel (Spitze-Z-Spitze = R1-Z-R3) z.B. in $\{RuY_3\}I_3$ in jedem Oktaeder von 179,4 auf 153,7° verkleinert. Allerdings ist es auch möglich diese Strukturen so zu beschreiben, dass man zu der oktaedrischen Koordinationssphäre des interstitiellen Atoms noch ein weiteres, siebtes Seltenerdatom hinzunimmt (vgl. auch Tabelle 3-7). So gelangt man zu Clusterketten wie in $\{RuPr_3\}Cl_3$.

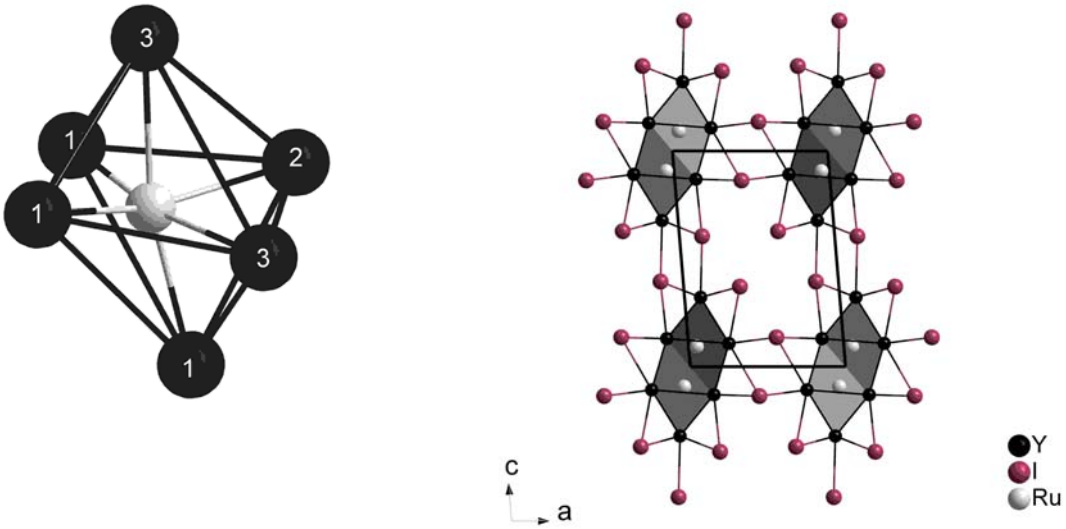


Abbildung 3-10 Stark verzerrter Oktaeder aus der Struktur von $\{RuY_3\}I_3$ (links); Doppelkette aus diesen verzerrten Oktaedern.

Wesentliche Unterschiede zwischen $\{RuPr_3\}Cl_3$ und den verzerrten monoklinen Mitgliedern der $\{ZR_3\}I_3$-Familie sind vor allem in der Halogenumhüllung der Clusterketten und in der Anordnung der Doppelketten im Raum festzustellen. Die Anordnung der Ketten in der Verbindung $\{RuY_3\}I_3$ im Raum ist in Abbildung 3-11 entlang der kristallographischen b-Achse dargestellt. Verschieden von der hier vorgestellten Verbindung, deren Clusterketten sich in beinahe hexagonaler Weise anordnen, arrangieren sich die Ketten der monoklinen Mitglieder der $\{ZR_3\}I_3$-Familie fast wie in einem 4^4-Netz.

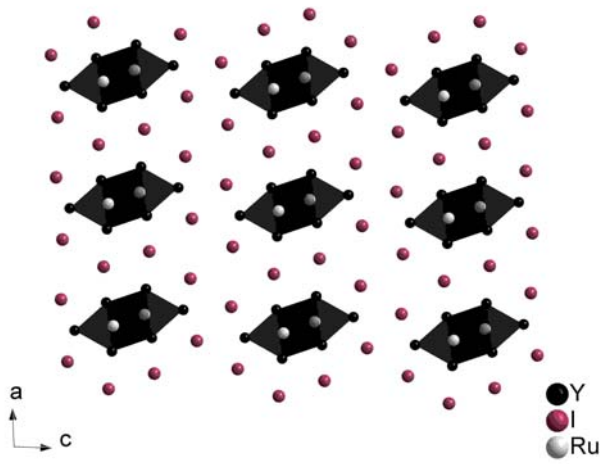


Abbildung 3-11 Die räumliche Anordnung der Cluster-Ketten entlang [010] in $\{RuY_3\}I_3$.

Schon *Corbett et al.* nehmen als treibende Kraft für die Verzerrung die durch kürzere Atomabstände eventuell resultierenden größeren Bindungswechselwirkungen, sowohl für die R-R- und die R-Z-Kontakte als auch für die Z-Z-Kontakte an.[46] Dabei wurde das Konzept auch auf die Verbindungen mit $\{Z_4R_{16}\}$-Einheiten, begleitet von Extended-Hückel-Berechnungen, angewendet.[56] Für einen Vergleich wichtiger Metall-Metall-Abstände siehe Tabelle 3-9.

Tabelle 3-9 Zu wichtigen Unterschieden bei den internuklearen Abständen zwischen den R- und Z-Atomen [Å].

	$\{RuPr_3\}I_3$ [46]	$\{RuY_3\}I_3$ [46]	$\{RuPr_3\}Cl_3$ [47]
Ø d(R-R)	3,917	3,628	3,833
Ø d(R-Z) (ohne den Abstand zum R Atome, welches am weitesten von Z entfernt ist)	2,817	2,774	2,945
größter d(R-Z)	(4,804)	3,503	3,514
Ø d(R-Z) in einer Referenzverbindung	2,829	2,693	2,829
Referenzverbindung	$\{RuPr_4\}I_5$ [71]	$\{RuY_6\}I_{10}$ [72]	$\{RuPr_4\}I_5$ [71]
d(Z-Z) innerhalb einer Kette	4,281	4,239	4,004
d(Z-Z) diagonal durch die Doppelkette	(4,18)	3,163	3,078

Der Vergleich der in Tabelle 3-9 aufgeführten Abstände würde diese Interpretation stützen. Obwohl der Unterschied in den effektiven *Shannon*-Radien von Pr^{3+} und Y^{3+} fast 11% ($r(^{VIII}Y^{3+})$ = 1.015 Å und $r(^{VIII}Pr^{3+})$ = 1,14 Å)[65] beträgt, ist der größte Abstand Pr-Ru nur um 0,31% größer als der größte Atomabstand Y-Ru. In $\{RuPr_3\}Cl_3$ sind im Vergleich alle Werte kleiner, als sie es aufgrund des größeren Pr^{3+}-Radius sein sollten. Eine Ausnahme bildet nur der durchschnittliche R-Z-Abstand. Dieser könnte aufgrund der höheren Koordinationszahl der Pr-Atome durch Cl-Atome resultieren.

3.1.3.2. Versuch einer theoretischen Erläuterung von strukturellen Verzerrungen innerhalb der $\{ZR_3\}X_3$-Familie

Köckerling und *Martin* haben versucht, diese Beobachtung theoretisch zu fassen.[70] Nach ihrer Interpretation tritt die Verzerrung dann auf, wenn ähnlichere Orbitalenergien zu einer effektiveren Wechselwirkung, hauptsächlich zwischen Metall d-Orbitalen von R und Z führen. Hierzu werden die Unterschiede in den ersten Ionisierungsenergien der betreffenden Seltenerd- und Z-Elemente verglichen. Als konkretes Beispiel werden die formal isoelektronischen Strukturen $\{RuPr_3\}I_3$ und $\{RuY_3\}I_3$ verglichen, wobei Letztere

die verzerrte Variante bildet. Folgt man *Köckerlings* und *Martins* Interpretationsgang, so liegen in $\{RuY_3\}I_3$ stärker kovalente Wechselwirkungen zwischen Y und Ru sowie zwischen Y und I vor, weil ihre Orbitalenergien näher beieinander liegen. In Abbildung 3-12 sind die Summen der ersten und zweiten Ionisierungsenergien der Lanthanide und die von typischen Übergangselementen der monoklinen Homologen vom $\{ZR_3\}X_3$-Typ absteigend in Richtung der x-Achse dargestellt. Ergänzend dazu sind in Tabelle 3-10 bekannten Verbindungen dieser Reihe mit ihren Zellparametern aufgeführt. In der letzten Spalte ist das Verhältnis der Achsen a und b eingetragen. Dieses wird, wie schon bei *Corbett et al.* als Maß für die Verzerrung verwendet.[46] Ein kleiner Wert steht für eine große Verzerrung.

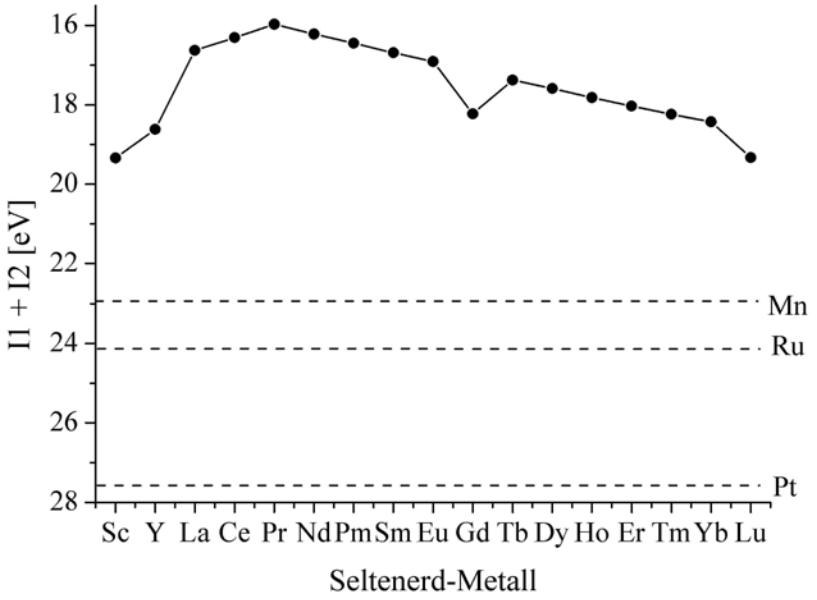


Abbildung 3-12 Summen der ersten und zweiten Ionisierungsenergien der Lanthaniden. Als schwarze gestrichelte Linien sind die Ionisierungsenergien von typischen interstitiellen Atomen innerhalb dieser Reihe eingezeichnet. Diese stehen repräsentativ für 3d-, 4d- bzw. die 5d-Elemente. Für Ir konnten diese Daten nicht ermittelt werden, so dass Pt als Beispiel angeführt wurde.

Die Summen der Ionisierungsenergien lassen Aussagen über die Orbitalenergie-Niveaus zu, aus denen sie entfernt wurden. Aus Abbildung 3-12 lässt sich ablesen, dass diese Energien bei den schwereren und kleineren Seltenerdmetallen näher bei denen der potentiellen interstitiellen Atome liegen. Es ist folglich davon auszugehen, dass hier die Wechselwirkungen eher kovalenterer Natur sind als zwischen den frühen Lanthaniden und den Übergangsmetallen. Aus Tabelle 3-10 ist ergänzend dazu abzulesen, dass erstere Elementkombinationen zu stärker verzerrten Strukturen führen.

Tabelle 3-10 Die bekannten Verbindungen der *monoklinen* Homologen mit der Stöchiometrie $\{ZR_3\}X_3$.

R_3X_3Z	Identifizierung mit P = Pulverdiffraktion EK= Einkristalldiffraktion	Zellparameter [Å, °]				
		a	b	c	β	a/b
Y_3I_3Ru[46]	EK	8,7001(4)	4,1845(2)	12,1326(6)	94,769(5)	2,079
Y_3I_3Ir[46]	EK	8,6929(7)	4,2388(4)	12,092(2)	94,73(1)	2,051
La_3I_3Ru[46, 70]	P, EK	9,358(1)	4,3510(6)	12,487(2)	93,62(2)	2,151
		9,343(1)	4,3469(8)	12,496(3)	93,42(2)	2,149
Pr_3Br_3Ru[61]	P	8,884(2)	4,1872(9)	11,785(4)	94,62(2)	2,122
Pr_3I_3Ru[46, 73]	EK	9,194(1)	4,2814(5)	12,282(2)	93,46(1)	2,147
Pr_3I_3Os[73]	EK	9,146(1)	4,303(1)	12,334(1)	93,42(1)	2,125
Gd_3I_3C[74]	EK	8,658(1)	3,926(2)	11,735(3)	92,26(1)	2,205
Gd_3I_3Mn[75]	EK	8,928(3)	4,127(1)	12,266(4)	95,51(2)	2,163
Ho_3I_3Ir[76]	EK	8,720(4)	4,238(1)	12,112(6)	94,99(4)	2,058
Er_3I_3Ru[46]	P	8,6265(6)	4,1590(4)	12,063(1)	95,071(8)	2,074

Damit bestätigt sich die schon von *Corbett* gemachte Annahme. Die Frage, warum überhaupt der unverzerrte Typ gebildet wird, beantworten die genannten Autoren ebenfalls mit dem stärker ionischen Charakter der Pr-Ru-Wechselwirkung in $\{RuPr_3\}I_3$. Es gäbe eine stärker negative Ladung auf dem endohedralen Atom, so dass größere Z-Z-Abstände zu weniger Coulomb-Abstoßung führten. Der insgesamt stärker ionische Charakter wird durch die Packung der Atome bestätigt. Das interstitielle Atom und die Halogenatome nehmen im unverzerrten Typ fast eine kubisch-dichteste Packung ein, wobei die R-Kationen in ¼ der Oktaederlücken sitzen. Diese Packung ist in den Verbindungen mit verzerrten Clusterketten aufgehoben.

Die strukturelle Ähnlichkeit zwischen den Clusterketten in $\{RuPr_3\}Cl_3$ und solchen in beispielsweise $\{RuY_3\}I_3$ ist hier deutlich geworden. Warum es bei der neuen Verbindung $\{RuPr_3\}Cl_3$ ebenfalls zu einer Verzerrung der Doppeloktaederketten kommt, ist allein aus den Elektronegativitätsunterschieden von Pr und Ru nicht abzuleiten. Diese sprächen nach *Köckerling, Martin* und *Corbett* eher für eine stärker salzartige Packung, die hier im Vergleich zur unverzerrten Struktur aufgehoben ist. Das Modell wurde von den Iodiden her induziert. Praseodymchlorid-Cluster in dieser Gruppe von Verbindungen gibt es bisher nicht und als einziges Bromid kann man $\{RuPr_3\}Br_3$[61] finden. Die direkte Vergleichbarkeit der Iodide mit den Chloriden ist aufgrund der großen Elektronenaffinitätsunterschiede, der Unterschiede in den Radien und der viel größeren Polarisierbarkeit des Iodids sicher nicht möglich. Bei Festkörpern sollte die möglichst

effektive Packung von Atomen immer in die Überlegungen mit einbezogen werden. Möglicherweise ist bei dem hier vorliegenden Radienverhältnis von Pr zu Cl und der gegebenen Stöchiometrie, die Anordnung der Atome energetisch so am günstigsten, wie sie in $\{RuPr_3\}Cl_3$ zu finden ist.

3.1.3.3. Die elektronische Struktur

Informationen über die elektronische Struktur wurden mit Hilfe der Extended-Hückel-Methode erarbeitet.[47, 77] Dabei wurde die Kristall-Orbital-Überlappungspopulations-analyse zur Interpretation herangezogen, deren Ergebnisse in Abbildung 3-13 dargestellt sind.[47, 78]

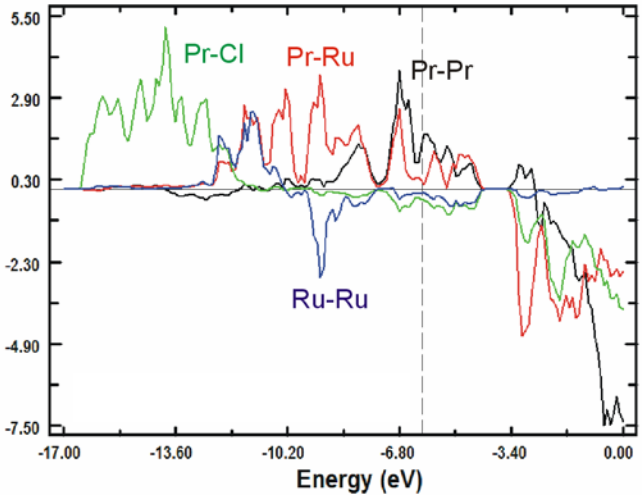


Abbildung 3-13 COOPs für $\{RuPr_3\}Cl_3$. Positive Werte stehen für bindende Wechselwirkungen und negative für antibindende Wechselwirkungen. Grüne Kurven repräsentieren Pr-Cl (14×), blaue Ru-Ru (2×), rote Pr-Ru (7×) und schwarze Pr-Pr (10×) Wechselwirkungen.

Die Annahme über die ionischen Wechselwirkungen zwischen Pr und Cl wird durch die Berechnungen gestützt, da diese energetisch sehr tief liegen, auch wenn es geringe antibindende Beiträge um das Fermi-Niveau herum gibt. Bindungen zwischen Ru-Atomen spielen sicher eine Rolle, allerdings balancieren sich die positiven und negativen Beiträge gerade aus. Die Pr-Ru-Wechselwirkungen sind immer bindend und sie sind außerdem wesentlich stärker als jene zwischen den Pr-Atomen. Das Fermi-Niveau liegt in einem lokalen Minimum der Zustandsdichten. Auch darüber hinaus gibt es bindende Wechselwirkungen zwischen Pr und Ru sowie zwischen Pr und Pr. Weit über dem Fermi-Niveau kann man eine Pseudo-Bandlücke erkennen.

3.1.3.4. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von {RuPr$_3$}Cl$_3$

Bei der Darstellung von {RuPr$_3$}Cl$_3$ wurden neben PrOCl viele schwarze, nadelförmige Kristalle der Verbindung {RuPr$_3$}Cl$_3$ erhalten. Die Diffraktogramme von Produkt und Nebenprodukt sind in Abbildung 3-14 zu sehen. Hierzu wurden 350 mg (1,415 mmol) PrCl$_3$, 398,9 mg (2,831 mmol) Pr und 143,06 mg (1,415 mmol) Ru gemäß der Stöchiometrie in eine Tantalampulle eingewogen und diese wurde folgendem Temperaturprogramm ausgesetzt: 100 °C/h → 1200 °C (2 d) → 10 °C/h → Raumtemperatur.

Aus dem Diffraktogramm können die Zellkonstanten, mit a = 14,272(14) Å, b = 12,603(13) Å, c = 4,000(5) Å und V = 719.5(9) Å^3, aus 16 indizierten Intensitäten bestimmt werden.

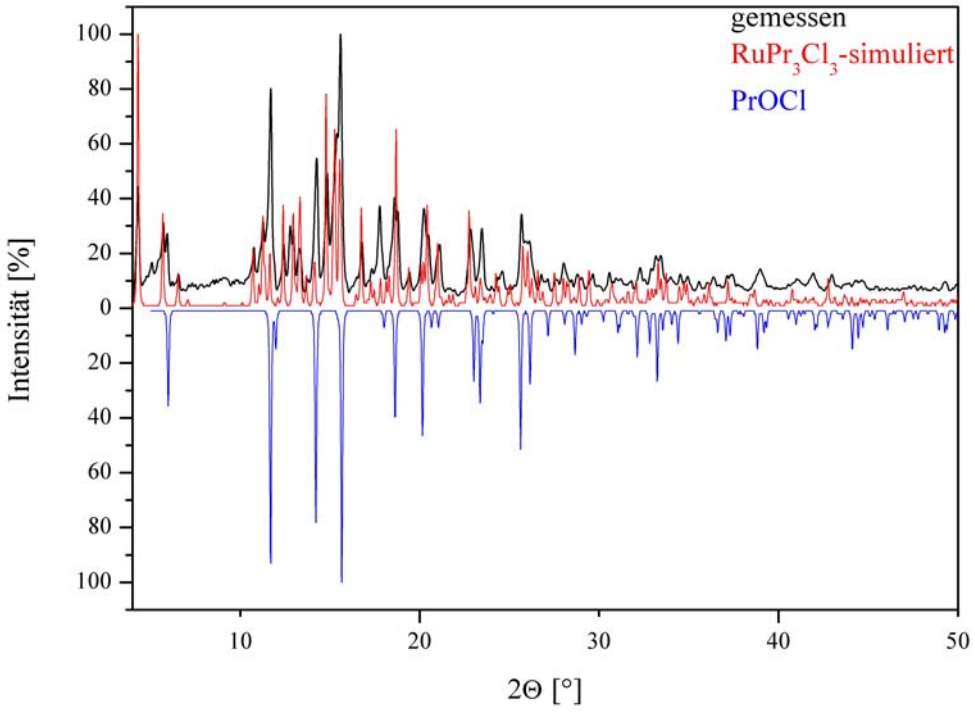


Abbildung 3-14 Pulverdiffraktogramm von {RuPr$_3$}Cl$_3$.

3.1.4. Vergleichende Diskussion der verschiedenen Strukturen in der $\{ZR_3\}X_3$-Familie

In Tabelle 3-11 befindet sich eine Übersicht aller bekannten Verbindungen mit der Stöchiometrie $\{ZR_3\}X_3$. Aus dieser kann man entnehmen, dass der *monoklin-unverzerrte* Strukturtyp nur von Elementkombinationen gebildet wird, deren wechselwirkende Orbitale energetisch weit auseinander liegen. Genau umgekehrt verhält es sich für Elementkombinationen, die den *verzerrten* Typus bilden. Alle Clusterverbindungen aus der monoklinen Gruppe sind Iodide, ausgenommen der Verbindung $\{RuPr_3\}Br_3$. Eine weitere Ausnahme in dieser Familie ist die Verbindung $\{CGd_3\}I_3$, da hier ein Hauptgruppenelement als endohedrales Atome dient und alle anderen Verbindungen durch Übergangsmetalle stabilisiert werden.

Die schon beschriebene salzartige Struktur der in der *kubischen* Raumgruppe $I4_132$ kristallisierenden Homologen wird bei den Iodiden von den frühen Lanthaniden in Kombination mit Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen adaptiert. Die späten Lanthanide bilden diesen Strukturtyp nur mit Hauptgruppenelementen der zweiten und dritten Periode, mit Übergangsmetallen wird der *verzerrt-monokline* Typ gebildet. Mit Brom als Halogenid bilden Ce und Pr mit beiden Arten von endohedralen Atomen Verbindungen dieses natriumchloridähnlichen Typs. Die einzige Ausnahme bisher bildet $\{RuPr_3\}Br_3$. $\{SiLa_3\}Cl_3$ ist das einzige Chlorid dieser Gruppe von Verbindungen mit einem frühen Lanthanid. Die Bromide und Chloride der kleinen und späten Seltenerdelemente bilden nur diesen *kubischen* Strukturtyp. Dabei dienen als interstitielle Atome nur Hauptgruppenelemente der zweiten und dritten Periode.

Trägt man diese Fakten zusammen, so erscheint die Hypothese, die von *Corbett* aufgestellt wurde, von *Köckerling* und *Martin* theoretisch gefasst und in dieser Arbeit durch weitere Betrachtungen ergänzt wurde, nachvollziehbar. Es gibt jedoch einige Ausnahmen. Nicht alle bekannten Verbindungen lassen sich in diesen theoretischen Ansatz eingliedern. Mindestens ein weiterer Faktor sollte zum Verständnis der verschiedenen Strukturen herangezogen werden. Innerhalb der Reihe der Praseodymiodide scheint es mit diesem Ansatz nicht erklärbar, warum $\{RuPr_3\}I_3$ im *monoklinen* Typ kristallisiert, während die homologen Verbindungen mit Z = Ir und Pt die kubische Struktur bilden. Bei den Verbindungen $\{ZPr_3\}Br_3$ ist es ähnlich. Ebenfalls ist zu bemerken, dass nur $\{OsPr_3\}I_3$ in beiden Raumgruppen beobachtet wurde. Bei den homologen Verbindungen $\{RuPr_3\}Br_3$ und $\{RuCe_3\}Br_3$ kristallisiert Erstere im *unverzerrten monoklinen* Typ und Letztere im *kubischen* Typ. Die Aspekte sprechen dafür, dass man es hier auch mit Polymorphie als

einem weiteren Faktor der unterschiedlichen Strukturbildung zu tun haben könnte. Durchaus ist es möglich, dass zumindest bei den frühen Lanthaniden der Experimentator jeweils nur die Bedingungen für die Bildung einer, der einzig beobachteten Modifikation eingestellt hat.

Tabelle 3-11 Bekannte$\{ZR_3\}X_3$-Verbindungen.

$\{ZR_3\}X_3$	Raumgruppentyp c_1: $I4_132$ c_2: Pm-3m o: C 222_1 m: $P2_1/m$	Einkristalldiffraktion P: Pulver EK: Einkristall
$\{BY_3\}Cl_3$[44]	c_1	P
$\{BY_3\}Br_3$[44]	c_1	P
$\{Ir, RuY_3\}I_3$[44]	m	EK
$\{SiLa_3\}Cl_3$[44]	c_1	P
$\{(C_2)La_3\}Br_3$[44]	o	EK
$\{SiLa_3\}Br_3$[44]	c_1	EK
$\{PLa_3\}Br_3$[44, 58]	c_1	P
$\{GaLa_3\}Br_3$[45]	c_2	EK
$\{GaLa_3\}I_3$[44]	c_1	P
$\{(C_2)La_3\}I_3$[79]	o	EK
$\{SiLa_3\}I_3$[44]	c_1	P
$\{PbLa_3\}I_3$[59]	c_1	EK
$\{P, As, SbLa_3\}I_3$[44]	c_1	EK
$\{RuLa_3\}I_3$[70]	m	EK
$\{Os, IrPtLa_3\}I_3$[52]	c_1	P
$\{Au_{0.815}La_3\}I_{3.185}$[60]	c_1	EK
$\{GaCe_3\}Br_3$[80]	c_2	EK
$\{(C_2)Ce_3\}Br_3$[44]	o	P
$\{RuCe_3\}Br_3$*	c_1	EK
$\{SiCe_3\}I_3$[44]	c_1	P
$\{PCe_3\}I_3$[44]	c_1	P
$\{RuPr_3\}Cl_3$*	*Pnma*	EK
$\{BPr_3\}Br_3$[44]	c_1	P
$\{CPr_3\}Br_3$[44]	c_1	P
$\{P, As\ Pr_3\}Br_3$[58]	c_1	P
$\{Co,Os, Rh, Ir, PtPr_3\}Br_3$[61]	c_1	P
$\{RuPr_3\}Br_3$[46]	m	P
$\{Ru,OsPr_3\}I_3$[46, 73]	m	EK für beide

Fortführung von Tabelle 3-11 Bekannte$\{ZR_3\}X_3$-Verbindungen.

$\{ZR_3\}X_3$	Raumgruppentyp c_1: $I4_132$ c_2: Pm-3m o: C 222_1 m: $P2_1/m$	Einkristalldiffraktion P: Pulver EK: Einkristall
$\{Os, Ir\ PtPr_3\}I_3$[43]	c_1	P (Os, Ir); EK (Pt)
$\{IrPr_3\}I_3$		*EK (Ir)*
*$\{IrNd_3\}I_3$**	c_1	*P*
$\{CGd_3\}Cl_3$[44]	c_1	EK
$\{BGd_3\}Cl_3$[62]	c_1	P
$\{SiGd_3\}Br_3$[44]	c_1	P
$\{CGd_3\}I_3$[74]	m	EK
$\{SiGd_3\}I_3$[63]	c_1	EK
$\{MnGd_3\}I_3$[75]	m	EK
$\{BTb_3\}Cl_3$[44]	c_1	P
$\{BTb_3\}Br_3$[44]	c_1	P
$\{SiTb_3\}Br_3$[64]	c_1	EK
$\{IrHo_3\}I_3$[76]	m	EK
$\{RuEr_3\}I_3$[46]	m	P

** Neue Verbindungen, diese Arbeit.*

3.2. Ternäre Halogenide mit isolierten oktaedrischen Cluster

3.2.1. Bekannte Strukturtypen dieser Verbindungsgruppe

Zu den isolierten oktaedrischen Halogenidclustern gehören nur wenige Strukturtypen, allerdings sind viele isotype Verbindungen bekannt. Fast ubiquitär tritt bei den Iodiden der metallreichen Seltenerdverbindungen der Strukturtyp $\{ZR_6\}X_{12}A$ (R = Seltenerdelement, Z = B, C, N und viele Übergangselemente der Gruppen 7-12, A = Seltenerdelement, Alkali- oder Erdalkalielement) auf.[3, 7, 8, 22, 57, 81-86] Nur bei den Elementen Nd-Eu, Tm-Lu sind keine Iodide bekannt. Chloride und Bromide waren lange Zeit nur mit Scandium bekannt, allerdings konnte, durch neuere Untersuchungen in den Systemen Tb-Br-Fe sowie Tb-Br-Co und im System Gd-Br-Fe bzw. Gd-Br-Ir, die Verbindungsbreite auf $\{ZTb_6\}Br_{12}Tb$[87] mit Z = Fe, Co und $\{ZGd_6\}Br_{12}Gd$[88] mit Z = Fe, Ir erweitert werden. Die Verbindungen dieses Strukturtyps kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) oder R3 (Nr. 146). Die hervorstechende Baueinheit sind oktaedrische Cluster des $\{ZR_6\}X_{12}$-Typs, d.h. alle Kanten sind von Atomen überbrückt und auch über jeder Ecke gibt es terminale Atome. Nach der *Schäfer-Schnering*schen Nomenklatur kann dieser Strukturtyp gemäß $\{ZR_6\}X(2)^{i}{}_6X(1)^{i-a}{}_{6/2}X(1)^{a-i}{}_{6/2}A$ beschrieben werden.

Durch stärkere Verknüpfung über Halogenatome kommt man zu Verbindungen mit der Stöchiometrie $\{ZR_6\}X_{10}$. Bisher kristallisieren diese fast ausschließlich in einem triklinen Strukturtyp, der in der Literatur ebenfalls ausführlich diskutiert wurde.[57, 61, 72] Die Struktur kann gemäß $\{ZR_6\}X_2{}^{i}X^{i-i}{}_{4/2}X^{i-a}{}_{6/2}X^{a-i}{}_{6/2}$ beschrieben werden. Es wurde darüber berichtet, dass in Systemen, in denen sowohl $\{ZR_6\}X_{12}A$ und $\{ZR_6\}X_{10}$-Typ stabil sind, sich Letzterer bevorzugt bei höheren Temperaturen und längerer Temperzeit bildet.[57, 72] $\{FeLa_6\}Br_{10}$[89] bildet dabei eine strukturelle Ausnahme, wie weiter unten erläutert wird.

In $\{(C_2)Sc_6\}I^{i}{}_4I^{i-i}{}_{2/2}I^{i-a}{}_{6/2}I^{a-i}{}_{6/2} \equiv \{(C_2)Sc_6\}I_{11}$[90] ist die grundlegende Baueinheit ebenfalls ein Cluster des $\{ZR_6\}X_{12}$-Typs. Vor kurzem wurde über $\{CoLa_6\}Cl_{11}$[91] berichtet, die zwar ähnliche oktaedrische Baueinheiten wie die neue Verbindung $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ hat, allerdings räumlich anders aufgebaut ist.

3.2.2. Die Verbindung $\{IrPr_6\}Cl_{10}$

3.2.2.1. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Verbindung $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma (Nr.62) mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Einige Mess- und Verfeinerungsdaten befinden sich in Tabelle 3-12. Vervollständigt werden diese durch weitere Angaben im Anhang im Abschnitt 9.4.

Tabelle 3-12 Einige Mess- und Verfeinerungsdaten von $\{IrPr_6\}Cl_{10}$.

Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten [Å]	a = 16,589(1)
	b = 27,532(2)
	c = 7,9488(9)
Zellvolumen [$Å^3$]	V = 3630,5(6)
Z	8
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Daten / Parameter	4349 /174
Goodness-of-Fit (F^2)	1,039
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0784; 0,1412
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,1736; 0,1936

Zur besseren Übersicht ist die Elementarzelle in Abbildung 3-15 ohne die Cl-Atome dargestellt. In $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ werden zwei kristallographisch unabhängige Ir-Atome jeweils oktaedrisch von Pr-Atomen umgeben. Im Folgenden wird der Cluster, welcher durch Ir1 zentriert wird, als „Cluster1“ bezeichnet und entsprechend der Cluster, welcher durch Ir2 zentriert wird, als „Cluster2“.

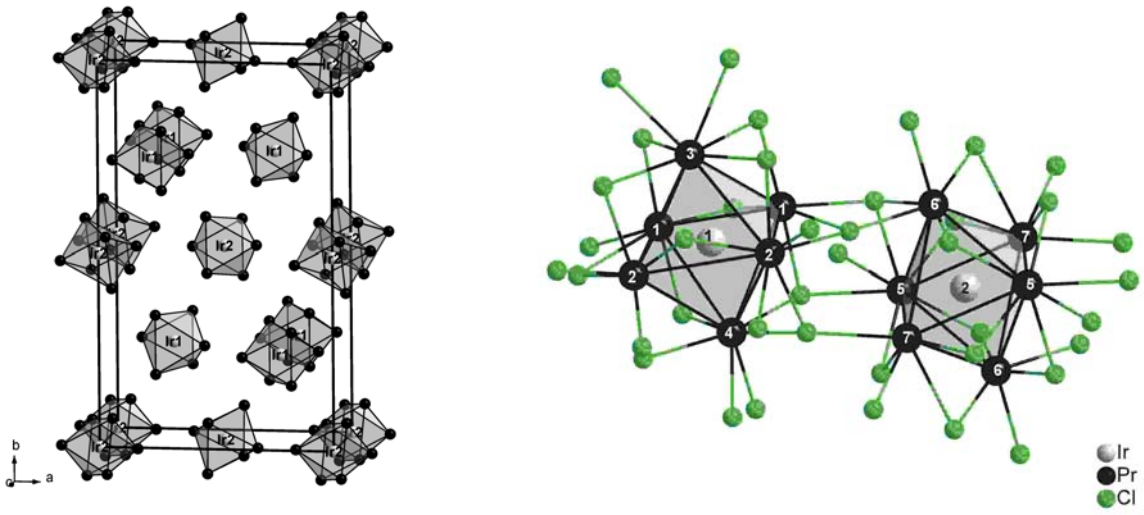


Abbildung 3-15 Die Elementarzelle von $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ etwa entlang [001] (links); Cluster1 und Cluster2 (rechts).

Es liegen verzerrte Koordinationspolyeder vor. Je zwei Oktaederspitzen rücken in verschiedener Weise näher auf das endohedrale Atom zu. Alle Ir-Pr-Abstände sind Tabelle 3-13 zu entnehmen.

Tabelle 3-13 Internukleare Abstände Ir-Pr [Å] in $\{IrPr_6\}Cl_{10}$.

Ir1	Pr1	2x	2,790(2)
	Pr2	2x	2,865(2)
	Pr3	1x	2,881(3)
	Pr4	1x	2,896(3)
Ir2	Pr5	2x	2,792(2)
	Pr6	2x	2,835(2)
	Pr7	2x	2,893(2)

Im Cluster1 erfolgt die leichte Verzerrung des Oktaeders hauptsächlich durch die kürzeren Pr1-Ir1-Kontakte, wie links in Abbildung 3-16 dargestellt. Der zweite Cluster ist in nur einer Richtung gestaucht, wie es häufiger in oktaedrischen Clustern vorkommt.

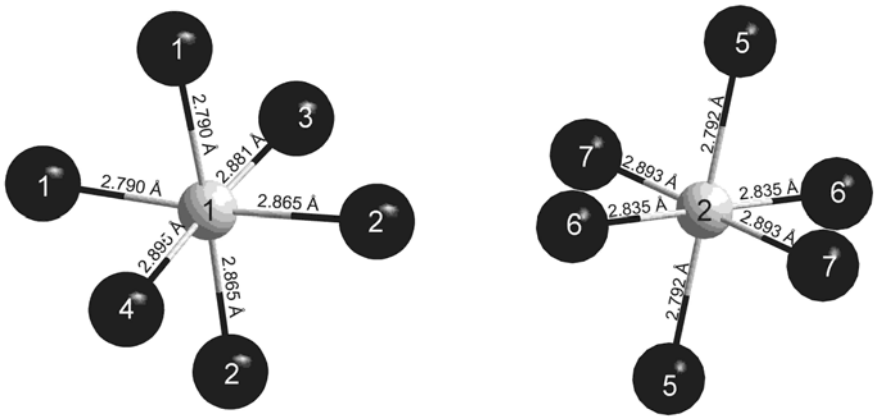


Abbildung 3-16 Ir-Pr-Abstände in $\{IrPr_6\}Cl_{10}$: Pr(schwarz); Ir (grau).

Der mittlere Abstand d(Ir-Pr) im Cluster2 beträgt 2,840 Å. Lässt man die kurzen Abstände (Ir2-Pr5) aus der Berechnung des Durchschnittwertes heraus, so beträgt die maximale Abweichung vom Mittelwert nur 0,028 Å. Unter Berücksichtigung der kurzen Abstände liegt diese bei 0,052 Å. In $\{RuY_6\}I_{10}$[72] und$\{RuPr_6\}Br_{10}$[61] sind die Abweichungen mit 0,206 bzw. 0,276 Å von der durchschnittlichen Bindungslänge wesentlich größer. Insgesamt sind die Abweichungen der Ir-Pr-Abstände von der idealen Oktaedersymmetrie somit nicht so stark wie in anderen reduzierten Seltenerdhalogeniden. Im Vergleich mit $\{PtPr_3\}I_3$,[52] in dem der Pr-Pt-Abstand 2,885 Å beträgt, sind die hier beobachteten Pr-Ir-Abstände nachvollziehbar.

Die Pr-Pr-Abstände im Cluster1 variieren von 3,787 Å bis 4,216 Å. Die Durchschnittslänge beträgt 4,032 Å. Im zweiten Cluster gibt es eine Varianz von 3,867 bis 4,141 Å und der Durchschnitt der internuklearen Abstände beträgt 4,013 Å. Vergleiche mit anderen durch d-Metalle zentrierten oktaedrischen Praseodymclustern wie in Tabelle 3-14 zeigen, dass diese Werte im erwartbaren Bereich liegen, wobei man die kleineren Radien der früheren d-Metalle bei dieser Gegenüberstellung berücksichtigen sollte.

Tabelle 3-14 Vergleich der Pr-Pr-Abstände [Å] in oktaedrischen Praseodymclustern.

Pr-Pr-Abstand	$\{FePr_6\}I_{12}Pr$[7, 83]	$\{RuPr_6\}Br_{10}$ [61]	$\{IrPr_3\}I_3$[92]
minimal	3,912	3,850	3,690
maximal	3,915	4,108	4,216
durchschnittlich	3,914	3,944	4,097

Das interessanteste Strukturmerkmal von $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ ist die ungewöhnliche Halogensphäre. Fast alle bis heute bekannten Halogenide, deren grundlegende Baueinheit $\{ZR_6\}$-Oktaeder sind, werden vom $\{ZR_6\}X_{12}$-Typ abgeleitet, d.h. dass alle Kanten überbrückt sind und es sechs äußere Halogenatome über den Spitzen des Oktaeders gibt. Diese Strukturen können als Defektvarianten des NaCl-Typs beschrieben werden. Die ersten beiden Verbindungen in Tabelle 3-14 sind Beispiele für solche Strukturen. Abgesehen von einer Verbindung bilden alle anderen mit der Stöchiometrie $\{ZR_6\}X_{10}$ eine Struktur, die erstmals 1989 von *Corbett et al.* beschrieben wurde.[72] Diese lässt sich als verzerrter $\{ZR_6\}X_{12}$-Typ beschreiben, wobei alle äußeren Halogenpositionen durch Halogenatome, die die Kanten eines benachbarten Clusters überbrücken, besetzt werden. In Abbildung 3-17 ist dargestellt wie der Halogengehalt auf den $\{ZR_6\}X_{10}$-Typ reduziert wird. Benachbarte Cluster teilen sich je zwei innere Halogenatome, so dass die Struktur im Detail gemäß $\{ZR_6\}X_8X_{4/2}$ bzw. noch genauer als $\{ZR_6\}X_2{}^{i}X^{i\text{-}i}{}_{4/2}X^{i\text{-}a}{}_{6/2}X^{a\text{-}i}{}_{6/2}$ beschrieben werden kann.

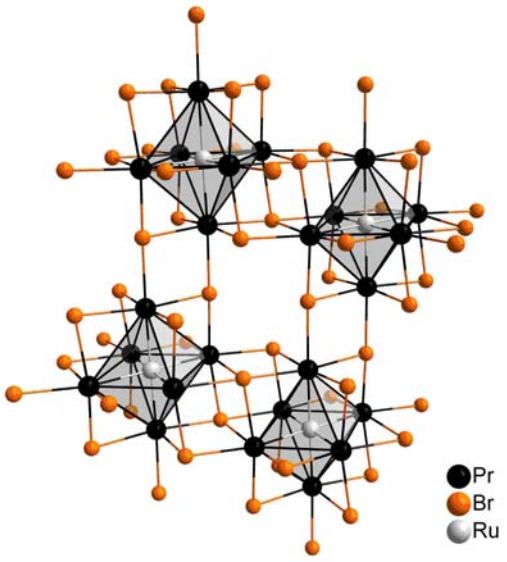


Abbildung 3-17 $\{RuPr_6\}Br_{10}$ als Beispiel für die typische Struktur von Verbindungen der Stöchiometrie $\{ZR_6\}X_{10}$.

Neben der hier vorgestellten Verbindung zeigte bisher nur $\{FeLa_6\}Br_{10}$,[89] dessen Struktur in Abbildung 3-18 gezeigt ist, Abweichungen von diesem Typ. Hier befinden sich neun Br-Atome über Kanten und drei über Flächen. Nach der *Schäfer-Schnering*-Nomenklatur kann dieser Cluster gemäß $\{FeLa_6\}(Br^{a\text{-}i,\ i\text{-}a}{}_{6/2})^{Fläche}(Br^{i\text{-}i}{}_{4/2}\ Br^{i\text{-}a,\ a\text{-}i}{}_{2/2}\ Br^{i\text{-}a,\ a\text{-}i,\ a\text{-}i}{}_{12/3})^{Kante}$ beschrieben werden.

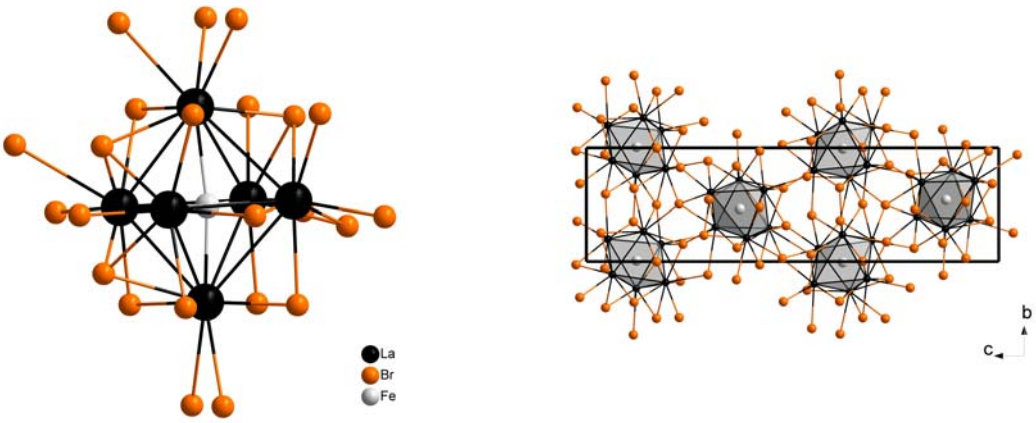


Abbildung 3-18 Die grundlegende oktaedrische Baueinheit in $\{FeLa_6\}Br_{10}$ (links) und die Elementarzelle entlang [100].

Verschieden von diesen beiden Strukturen werden in $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ beide Praseodymoktaeder von insgesamt 22 Cl-Atomen umgeben, von denen alle mindestens mit einem benachbarten Cluster geteilt werden. Die Pr-Atome im Cluster1 werden entweder von fünf oder von sechs Cl-Atomen koordiniert. Zwei Pr1-Atome sind von fünf Cl umgeben; zwei Pr2, sowie Pr3 und Pr4 sind von sechs Cl-Atomen umgeben. Im zweiten Cluster ist diese Zuordnung nicht so eindeutig, da sich die Cl-Atome praktisch nie genau über den Oktaederkanten befinden und sich im Fall von Cl7 und Cl9 weit über die Fläche neigen. Die Statistik der Pr-Cl-Kontakte in Abbildung 3-19 zeigt vor und nach 3,31 Å eine kleine Lücke im Diagramm.

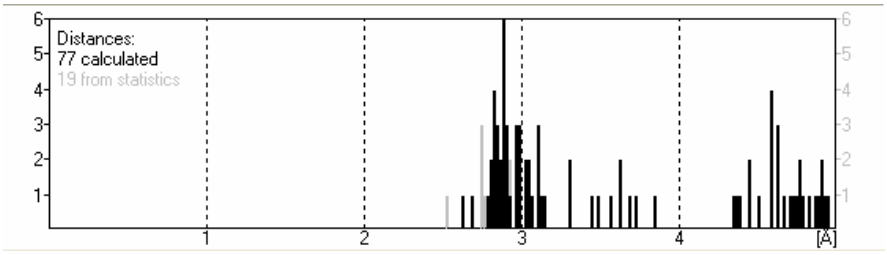


Abbildung 3-19 Statistik zu den Pr-Cl-Kontakten [Å] in $\{IrPr_6\}Cl_{10}$.

Allerdings werden bis zu einem Abstand von 3,85 Å noch relativ kontinuierlich Kontakte angezeigt. Allein aus dieser Statistik lässt sich nicht ableiten, welche Pr-Cl-Kontakte als noch koordinierend betrachtet werden sollten. Nach der ersten kleineren Lücke werden noch zwei Kontakte in einem Abstand von 3,305 Å angezeigt. Dies sind internukleare Abstände zu Cl1, deren Länge sich dadurch erklären lässt, dass Cl1 drei Pr-Cluster

miteinander verknüpft und die Elektronendichte sich zwischen diesen aufteilt, was zu einem langen Abstand führt.

Für die folgenden Betrachtungen wird eine Obergrenze von 3,64 Å für die Pr-Cl-Wechselwirkung angenommen. Dabei handelt es sich um die Summe des Radius von Cl im Festkörper[65] und des Atomradius von Pr im Praseodymmetall.[93] Cluster2 kann so als ein gemischt kantenüberbrückter und flächenüberkappter Typ angesprochen werden, wie in Abbildung 3-20 gezeigt.

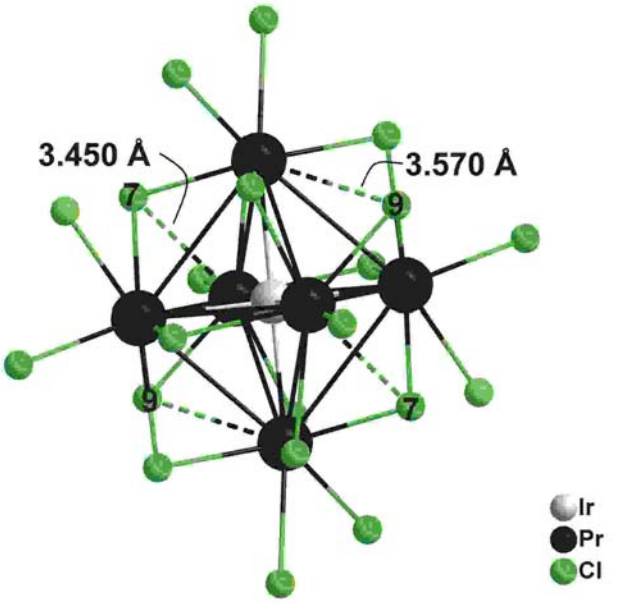


Abbildung 3-20 Cluster2 in $\{IrPr_6\}Cl_{10}$. Die langen Pr-Cl-Kontakte sind mit unterbrochenen Linien eingezeichnet.

Die Pr-Atome sind so sechsfach oder siebenfach von Cl umgeben. Cl7 und Cl9 werden als flächenüberkappend betrachtet, wobei ein dritter Pr-Cl-Abstand der Kappen jeweils relativ lang ist. Alle anderen Pr-Cl-Kontakte sind vergleichbar mit solchen in anderen reduzierten Praseodymchloriden und mit den Abständen in $PrCl_3$ selbst.[94] In $\{RuPr_3\}Cl_3$ beträgt der durchschnittliche internukleare Abstand beispielsweise 3,076 Å[47] und in $\{C_2Pr_5\}Cl_9$[42] sind Pr und Cl durchschnittlich 2,946 Å voneinander entfernt.

Die unregelmäßigen Koordinationszahlen könnten Ursache für die leichte Verzerrung der $\{IrPr_6\}$-Einheiten sein. Sowohl der internukleare Abstand zwischen Pr1 und Ir1 als auch der zwischen den benachbarten Pr1-Atomen sind die kürzesten ihrer Art in Cluster1. Dies könnte auf die Koordination durch nur fünf Cl-Atome zurückgeführt werden. Cl ist elektronegativer als Pr, und es fließt Elektronendichte zu diesem hin ab. Sind weniger

elektronegative Partner gebunden, so kann die Elektronendichte in anderen bindenden Orbitalen höher sein. Dies könnte zu den kürzeren Abständen zwischen Pr1 und Ir1 führen. Ein ähnlicher Gedankengang kann die kurzen Bindungsabstände im Cluster2 zwischen Pr5 und Ir2 erklären. Pr5 wird zwar im Gegensatz zu Pr1 im Cluster1 von sechs Cl-Atomen koordiniert, allerdings gehört Cl7 dabei zu den hier als flächenüberkappend zu betrachtenden Atomen, d.h. dass die Fähigkeit, bindende Elektronenpaare an sich zu ziehen, von drei Pr-Atomen nivelliert wird. Ein weiteres Ligatoratom ist Cl1, welches ebenfalls Kontakte zu drei Pr-Atomen hat. Die Koordinationszahl könnte also auch als 4+2 angegeben werden. Auch die anderen internuklearen Abstände lassen sich in diese Überlegungen einbeziehen. Zwischen Pr7 und Ir2 befinden sich die längsten Bindungen. Pr7 wird von sieben Cl-Atomen koordiniert, wobei der Abstand zu Cl9 3,57 Å beträgt. Die Koordinationszahl wäre folglich auch als 6+1 zu beschreiben. Die Distanz zwischen Pr6 und Ir2 liegt zwischen diesen beiden Extremen. Es ist wie Pr5 von sechs Cl koordiniert, dabei gibt es aber nur einen längeren Abstand von 3,45 Å zu Cl7. Für diesen mittleren Abstand ist eine 5+1-Koordination ursächlich. Die Reihenfolge der Bindungslängen zwischen Pr und Cl wäre folglich 4+2-Koordination < 5+1-Koordination < 6+1-Koordination.

Die komplizierte Verknüpfung der Cluster untereinander lässt sich mit Hilfe der Nomenklatur von *Schäfer* und *Schnering* als $\{Ir1Pr_6\}Cl^{i\text{-}a\text{-}a}{}_{2/3}Cl^{a\text{-}i\text{-}a}{}_{2/3}Cl^{i\text{-}a}{}_{12/2}Cl^{a\text{-}i}{}_{6/2}$ und $\{Ir2Pr_6\}Cl^{i\text{-}a\text{-}a}{}_{2/3}Cl^{i\text{-}i}{}_{4/2}Cl^{a\text{-}i}{}_{10/2}Cl^{i\text{-}a}{}_{6/2}$ beschreiben. Zusammengefasst ergibt sich die Summenformel $\{IrPr_6\}Cl_{10}$, wobei beachtet werden sollte, dass Cl8 und Cl2 nur halbbesetzt sind. Eine Übersicht über internukleare Abstände und Verknüpfungstypen in $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ enthält Tabelle 3-15. Hieraus kann man entnehmen, dass es überwiegend a-i- bzw. i-a Funktionen sind, welche die Cluster verknüpfen. Nur von Cluster2 zu Cluster2 gibt es i-i-Verknüpfungen, und in der Struktur fungiert nur Cl1 als Verknüpfung zwischen drei benachbarten Clustern. Die verschiedenen Verknüpfungsmodi sind auch in Abbildung 3-21 (S. 50) gezeigt.

Tabelle 3-15 Ausgewählte internukleare Abstände und Verknüpfungstypen in $\{IrPr_6\}Cl_{10}$. Mit Zx (Z = 2 oder 4) wird die Zahl der Cl Atome pro Cluster angegeben: schwarz für Cluster1; blau für Cluster2.

Atomkontakte					Abstände [Å]				Typ
Cl1	-Pr1	-Pr4	-Pr5	-Pr3	2,885(7)	2,889(8)	3,107(8)	3,306(8)	i-a-a
4x; 2x									a-i-a
									a-i-a
									a-i-a
Cl2	-Pr4	-Pr2	-Pr2		2,91(1)	2,968(7)	2,968(7)		i-a; a-i
2x									
(halbbesetzt)									
Cl3	-Pr7	-Pr6	-Pr5	-Pr7	2,870(8)	3,060(8)	3,114(8)	3,145(8)	i-i; i-i
4x									i-i; i-i
Cl4	-Pr1	-Pr3	-Pr2		2,800(8)	2,916(8)	2,969(8)		i-a, i-a
4x									
Cl5	-Pr4	-Pr2	-Pr7		2,856(9)	2,93(1)	3,023(9)		i-a, i-a
2x; 2x									a-i, a-i
Cl6	-Pr3	-Pr2	-Pr5		2,827(9)	2,82(1)	3,037(9)		i-a, i-a
2x; 2x									a-i, a-i
Cl7	-Pr7	-Pr5	-Pr2		2,82(1)	2,88(1)	2,99(1)		a-i, a-i
2x; 2x									i-a, i-a
Cl8	-Pr1	-Pr1	-Pr4		2,85(1)	2,85(1)	3,12(1)		i-a, a-i
2x									
(halbbesetzt)									
Cl9	-Pr6	-Pr6	-Pr5		2,70(1)	2,80(3)	3,05(4)		i-a, i-a,
4x									a-i, a-i
Cl10	-Pr5	-Pr6	-Pr1	-Pr7					a-i, a-i
2x; 4x									
									i-a, i-a,
									a-i, a-i
Cl11	-Pr6	-Pr2	-Pr1		2,64(3)	2,99(3)	3,04(2)		i-a, i-a,
2x; 2x									a-i, a-i

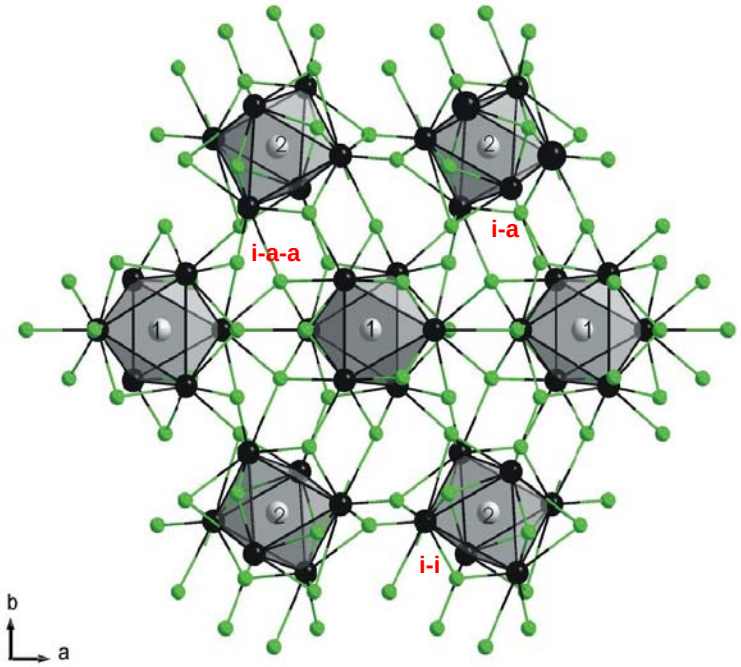


Abbildung 3-21 Ausschnitt aus der Struktur von $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ entlang [001] mit Hervorhebung der vorkommenden Halogenfunktionen (rot). Die i-i-Verknüfpung erfolgt in Blickrichtung und kann so nicht vollständig abgebildet werden.

Die wenig geordnet wirkende Chlorsphäre und die höheren Koordinationszahlen um Pr hängen sicher mit den im Vergleich zu den schwereren Homologen Brom und Iod ungünstigeren Radienverhältnis R/X zusammen. Die Cl-Atome scheinen sich in jeder Elementarzelle dort anzuordnen, wo gerade Raum ist. Einen Hinweis auf diesen letzten Aspekt geben auch die Tatsachen, dass das Atom Cl11 nur mit Hilfe einer Splitlage verfeinert werden konnte und die anisotropen Auslenkungsfaktoren der anderen Cl-Atome im Vergleich zu anderen reduzierten Seltenerdhalogeniden groß sind.

Als wichtigste Auswirkung wird die natriumchloridartige Anordnung der Atome, wie sie für isolierte oktaedrische Cluster üblich ist, aufgehoben. Die Ableitung von einer dichtesten Packung aus Halogenatomen und interstitiellem Atomen mit Besetzung der Oktaederlücken durch Seltenerdatome ist nicht mehr möglich.

Die Anordnung der Cluster ist in Abbildung 3-22 gezeigt. Sie kann als hexagonale Packung von Ketten entlang [001] beschrieben werden. Die Ketten werden dabei jeweils nur aus Cluster1 oder aus Cluster2 gebildet, wobei benachbarte Cluster nur über die Cl-Atome verknüpft werden. Entlang [010] bilden diese Ketten Schichten, die jeweils nur aus Cluster1- oder Cluster2-Ketten bestehen.

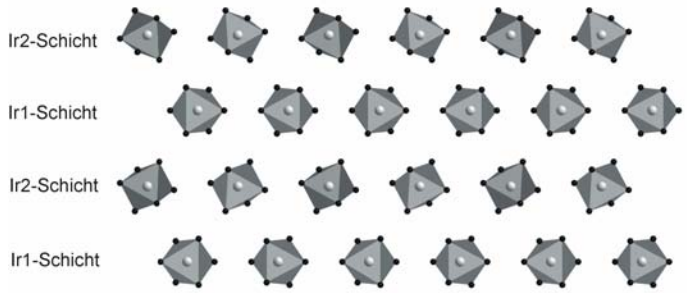


Abbildung 3-22 Anordnung der Cluster in $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ Blickrichtung entlang [001].

Grundlegendes Strukturmotiv von $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ sind von Ir zentrierte, isolierte, verzerrte Oktaeder. Verschieden von den bisher bekannten R_6X_{10}-Typen, werden zwei unterschiedliche Cluster von je 22 Cl-Atomen umgeben. Erst die starke Verknüpfung der Cluster über die verschiedenen Halogenatome, vor allem auch durch i-a-a-Verknüpfungen, lässt die Verbindung auf diese Stöchiometrie „schrumpfen“. Für die leichten Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie der $\{IrPr_6\}$-Einheiten könnten die unterschiedlichen Koordinationszahlen und -modi der Pr-Atome verantwortlich sein. Die Ableitung der Struktur von einer dichtesten Packung aus Halogen und endohedralem Atom ist nicht mehr möglich. Besonders deutlich wird dies an Cluster2 in dieser Struktur, der als gemischter R_6X_8/R_6X_{12}-Typ beschrieben wurde.

3.2.2.2. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von $\{IrPr_6\}Cl_{10}$

In einem Versuch mit der Einwaage zu einer hypothetischen Verbindung $\{IrPr_3\}Cl_3$ wurden neben PrOCl viele schwarze, relativ isotrop geformte Kristalle von $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ erhalten. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 3-23 gezeigt.
Zur Darstellung wurden 350 mg (1,415 mmol) $PrCl_3$, 389,9 mg (2,831 mmol) Pr und 272,08 mg (1,415 mmol) Ir in eine Tantalampulle eingewogen und diese wurden

folgendem Temperaturprogramm ausgesetzt: 100 °C/h → 1200 °C (2 d) → 10 °C/h → Raumtemperatur.

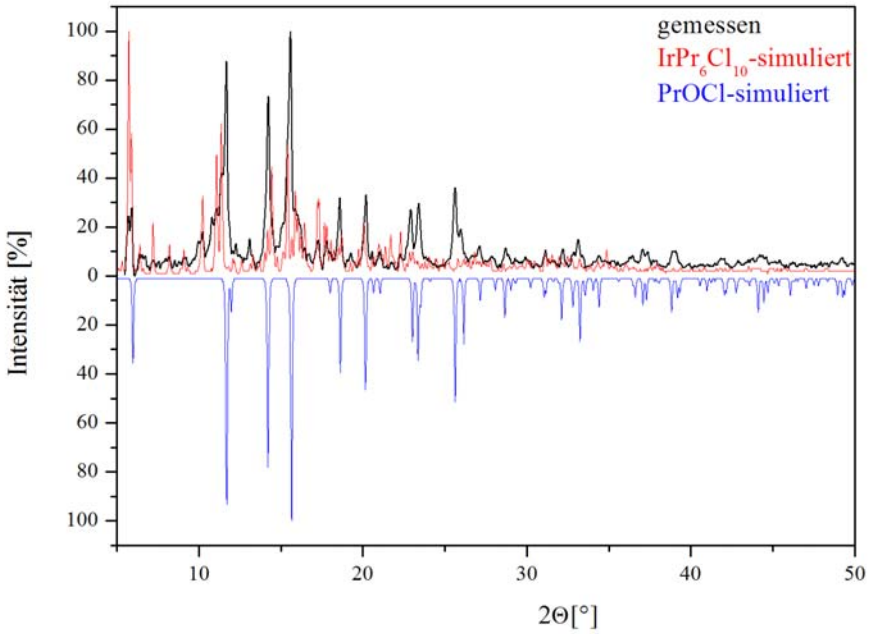


Abbildung 3-23 Pulverdiffraktogramm von $\{IrPr_6\}Cl_{10}$.

3.2.3. Strukturbeschreibung und Diskussion $\{IrPr_6\}Cl_{11}$

$\{IrPr_6\}Cl_{11}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/m (Nr. 12) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Tabelle 3-16 befinden sich ausgewählte Mess- und Verfeinerungsdaten. Detaillierte Angaben befinden sich im Anhang unter Abschnitt 9.5.

Tabelle 3-16 Einige Mess- und Verfeinerungsdaten $\{IrPr_6\}Cl_{11}$.

Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)
Gitterkonstanten [Å], °	a = 10,326(2)
	b = 12,735(3)
	c = 7,3185(16)
	β = 94,705(17)
Zellvolumen [$Å^3$]	V = 959,2(4)
Z	2
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Daten / Parameter	3716 /49
Goodness-of-Fit (F^2)	0,904
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0260; 0,0396
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0469; 0,0490

Die grundlegende Baueinheit ist ein mit Ir zentrierter *anti-Werner*-Komplex. Wie in Abbildung 3-24 gezeigt, ist Ir dabei von sechs Pr-Atomen in Form eines ziemlich stark verzerrten Oktaeders umgeben.

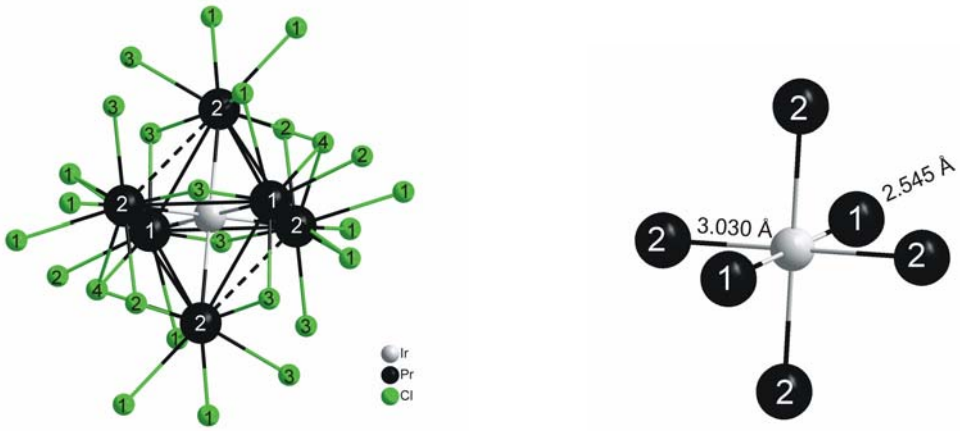


Abbildung 3-24 Die grundlegende Baueinheit in $\{IrPr_6\}Cl_{11}$: Die unterbrochen gezeichneten Linien stehen für relativ lange Pr2-Pr2-Kontakte (links); Internukleare Abstände von Pr zu Ir (rechts).

Die Verzerrung im Cluster zeigt sich in den verschiedenen Ir-Pr-Abständen. Es gibt zwei Kontakte zwischen Ir und Pr1, die 2,545 Å lang sind und vier zwischen Ir und Pr2 mit einer Länge von 3,03 Å. Grob kann dieser Cluster beschrieben werden als wenn er eine tetragonale Stauchung entlang einer der „quasi-vierzähligen Achsen“ um ca. 0,49 Å erfahren hätte. Aus Tabelle 3-17 ist zu ersehen, dass dieser Wert im Vergleich zu anderen Clustern, in welchen eine solche Kompression beobachtet wurde, relativ groß ist. Der mittlere Ir-Pr-Abstand beträgt 2,868 Å und ist damit vergleichbar mit den mittleren Abständen in $\{PtPr_3\}I_3$[52] (2,885 Å), $\{RuPr_4\}I_5$[71] (2,828 Å) oder $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ (2,844 Å).[92] Die sehr kurzen Abstände zwischen Ir und Pr1 sind ungewöhnlich. Vergleichbar kurze Abstände mit 2,55 and 2,41 Å wurden nur in $\{FeLa_6\}Br_{10}$[89] gefunden, wobei es hier um Kontakte zu dem um etwa 0,1 Å kleineren Fe geht. Damit sind die Abstände vergleichbar kurz.

Tabelle 3-17 Beispiele für oktaedrische Cluster mit „tetragonaler Kompression“ entlang einer „quasi-vierzähligen Achse“.

Verbindung	Δd [Å]
$\{RuPr_6\}Br_{10}$[61]	0,28
$\{CoPr_6\}Br_{10}$[61]	0,12
$\{RuPr_4\}I_5$[71]	0,33
$\{RuY_6\}I_{10}$[72]	0,21
$\{OsY_6\}I_{10}$[57]	0,09
$\{IrY_6\}I_{10}$[57]	0,04

Ergänzend zu der Verzerrung durch „Zusammendrücken“ eines idealen Oktaeders weichen die Winkel zwischen den Atomen zum Teil stark von der Oktaedergeometrie ab. In Abbildung 3-25 sind die Abweichungen dargestellt.

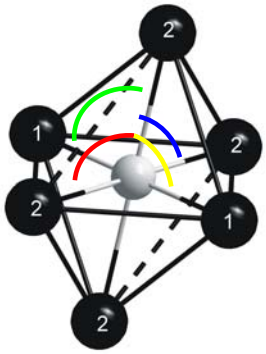


Abbildung 3-25 Ausgewählte Oktaederwinkel in $\{IrPr_6\}Cl_{11}$: α_1 (rot), β_1(blau), α_2(grün), β_2 (gelb).

Der Winkel α_1 ($Pr2_{apikal}$-Ir-$Pr2_{äquatorial}$) beträgt nicht 90°, sondern ist 98,34° groß. Entsprechend ist der Winkel β_1 ($Pr2_{apikal}$-Ir-$Pr2_{äquatorial}$) ergänzend dazu nur 81,66° groß. Die Winkel zwischen den Pr-Ir-Kontakten, welche orthogonal zu diesen stehen, weichen nur wenig von der idealen Geometrie ab. Der Winkel α_2 ($Pr2_{apikal}$-Ir-$Pr1_{äquatorial}$) ist nur 0,14° kleiner als der rechte Winkel und β_2 ($Pr2_{apikal}$-Ir-$Pr1_{äquatorial}$) ist entsprechen um den gleichen Betrag größer. Alle anderen Winkel, d.h. die innerhalb des Oktaederäquators und jene, welche zwischen den apikalen Atomen und Ir aufgespannt werden, sind ideale Oktaederwinkel.

Eine Übersicht über die Pr-Pr-Abstände, die in Anbetracht dieser starken Verzerrung sehr verschieden sind, enthält Tabelle3-18. Abgesehen von den sehr langen Kontakten zwischen Pr2 und Pr2, die 4,586 Å betragen, sind die Pr-Pr-Abstände vergleichbar mit anderen zentrierten Pr-Clustern.[16, 42, 61, 71, 95] Die sehr langen Kontakte Pr2-Pr2 stehen orthogonal zu den sehr kurzen Kontakten zwischen Pr1 und Ir.

Tabelle3-18 Pr-Pr-Abstände im Cluster der Verbindung $\{IrPr_6\}Cl_{11}$.

Atom1	Atom2	Anzahl	Abstand [Å]
$Pr1_{apikal}$	$Pr2_{äquatorial}$	4x	3,9525(9)
	$Pr2_{äquatorial}$	4x	3,962(1)
$Pr2_{äquatorial}$	$Pr2_{äquatorial}$	2x	3,962(1)
	$Pr2_{äquatorial}$	2x	4,586(1)

Zusammen mit den beobachteten Abständen zwischen dem endohedralen Atom und Pr ergeben sich Hinweise auf elektronische Gründe für diese Verzerrung. Wie in Tabelle 3-17 angegeben ist eine tetragonale Stauchung entlang einer Achse in oktaedrischen Clustern nicht ungewöhnlich. Bereits 1989 wurden anhand von $\{RuY_6\}I_{10}$[72] und später auch an $\{RuPr_6\}Br_{10}$[61] Molekülorbitalberechungen durchgeführt, um die Ursache dieser strukturellen Unregelmäßigkeit nachzugehen. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung 3-26 dargestellt. In der gleichen Abbildung befindet sich ein MO-Schema, wie es für einen $\{ZR_6\}X_{12}$-Cluster typisch ist.[7, 57, 84, 89]

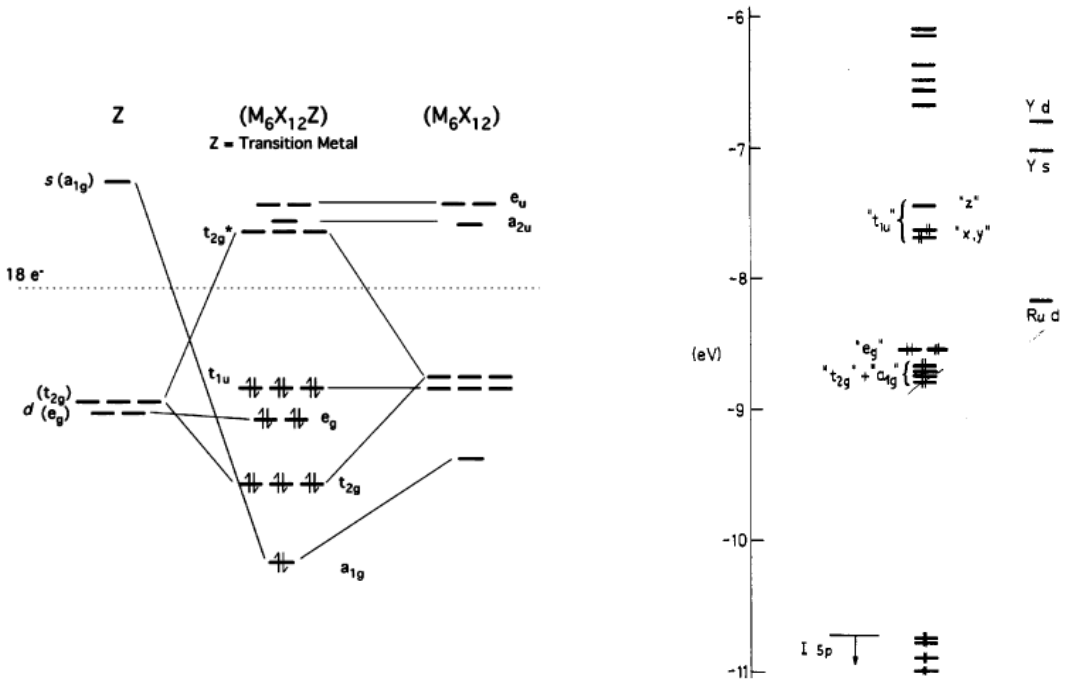


Abbildung 3-26 Berechnete Molekülorbitalenergien für einen $\{ZR_6\}X_{12}$-Cluster[84] (links) und für $[\{RuY_6\}I_{12}I_6]^{8-}$[72] (rechts).

Eine formale Verteilung von Elektronen in $(Pr^{3+})_6(Cl^-)_{11}Ir^- \cdot 6e^-$ zeigt, dass es mit einschließlich dem formal als Ir^- zu bezeichnenden endohedralen Atom insgesamt 16 Cluster-Elektronen gibt, die Metall-Metall-Bindungen im Pr_6-Oktaeder bilden können. Daraus folgt, dass die 18-Elektronen-Grenze bei Vollbesetzung der bindenden und nicht-bindenden Orbitale nicht erreicht wird. Die entarteten t_{1u}-Orbitale sind dadurch ungleich besetzt. Eine Jahn-Teller-Verzerrung, die hier vermutlich durch ein stabilisierendes Aufspalten der asymmetrisch besetzten t_{1u}-Orbitale hervorgerufen wird, scheint wahrscheinlich. Das t_{1u}-Orbital spaltet dabei nach einem „zwei-unter-eins-Muster“ auf. Dadurch werden die bindenden Orbitalbeiträge mit z-Komponente destabilisiert, solche mit x- und y-Komponenten werden dagegen stabilisiert. Aufgrund der unterschiedlichen Halogensphäre um den Cluster ist die MO-Abfolge in der hier vorliegenden Verbindung sicher nicht vollständig kongruent zu der in Abbildung 3-26 (rechts) gezeigten, allerdings sollte die Ähnlichkeit ausreichen, um qualitative Aussagen bezüglich der strukturellen Verzerrung machen zu können. Diese Annahme wird durch Berechnungen von *Simon et al.* zu $\{FeLa_6\}Br_{10}$[89] gestützt. Die Halogensphäre weicht auch hier erheblich von der eines $\{ZR_6\}X_{12}$-Clusters ab. Für das t_{1u}-Orbital ergibt sich jedoch eine ganz ähnliche Aufspaltung.

Ergänzend zu der Kompression entlang einer lokalen Achse durch den Cluster, wäre zu erwarten, dass die äquatorialen Atome vom Clusterzentrum abrücken, wie in Abbildung 3-27 gezeigt.

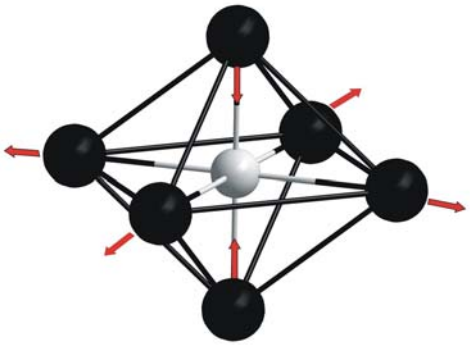


Abbildung 3-27 Schema der Auswirkung einer tetragonalen Stauchung auf die Position der Clusteratome zueinander.

Tatsächlich ist es so, dass die durchschnittlichen Pr-Pr-Abstände orthogonal zur „Kompressions-Achse“ im Mittel um 0,317 Å länger sind als die übrigen Abstände. Die Tatsache, dass nicht alle Pr-Atome relativ gleichmäßig vom endohedralen Atom Abstand nehmen, ist auch schon bei $\{RuPr_4\}I_5$ beobachtet worden. Die Differenz der vier äquatorialen Oktaederkanten beträgt in $\{RuPr_4\}I_5$ 0,224 Å. Mit einem Unterschied von 0,634 Å und einer Länge von 4,586 Å sticht der sehr lange internukleare Pr2-Pr2 jedoch heraus. Wahrscheinlich ist keine Wechselwirkung mehr zwischen diesen Pr-Atomen anzunehmen. Es gibt Intercluster-Abstände mit der gleichen Länge bzw. sogar in kürzeren Abständen von 4,439 Å. Auf diese wird noch eingegangen werden. Obwohl es formal 16 Elektronen gibt, um den Clusterkäfig zu stabilisieren, kann davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkungen zwischen dem endohedralen Atom Ir und den Pr-Atomen für die Stabilität des Clusters verantwortlich sind. Folglich gibt es wenige Wechselwirkungen zwischen den das Oktaeder konstituierenden Atomen (vgl. Abbildung 3-24). Betrachtet man die Intercluster-Kontakte, dann wird deutlich, dass sich Atome benachbarter Cluster sehr nahe kommen. Dies ist in Abbildung 3-28 dargestellt.

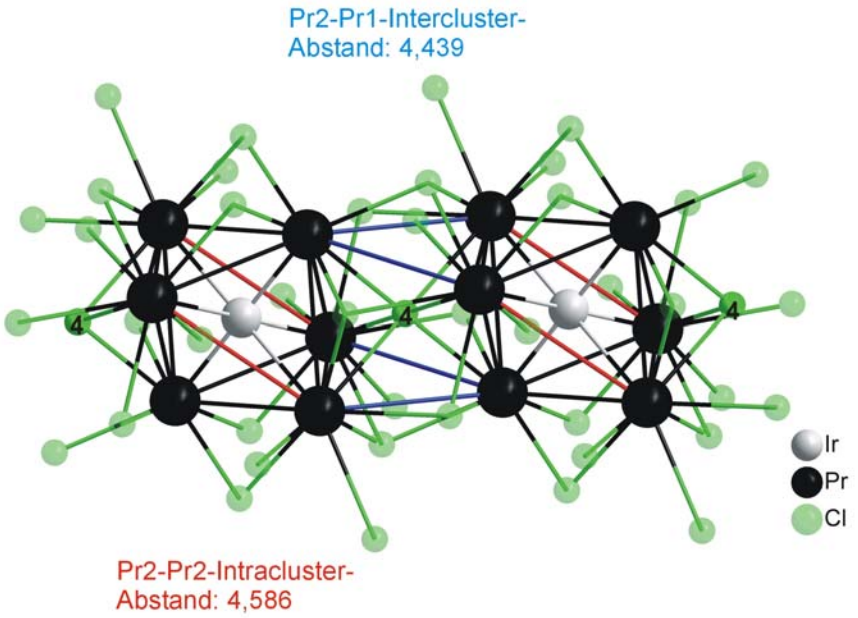


Abbildung 3-28 Ausgewählte Pr-Pr-Abstände [Å] und Darstellung der Halogenhülle in einem Ausschnitt aus der Struktur von $\{IrPr_6\}Cl_{11}$.

An dieser Stelle erfolgt zwischen den Clustern eine $Cl^{i\text{-}i}$-Verknüpfung durch das flächenüberkappende Atom Cl4. Eine Verlängerung der Clusterkanten könnte zusätzlich durch die Repulsion benachbarter, als kationisch anzunehmender Pr-Atome hervorgerufen werden. Einen weiteren Beitrag zur unregelmäßigen Aufweitung der Äquatorebene könnten die verschiedenen Koordinationszahlen von Pr1 und Pr2 durch die Cl-Atome leisten. Pr1 ist von sechs Cl-Atomen umgeben, während Pr2 die Koordinationszahl sieben hat. Außerdem sind Packungseffekte in die Überlegungen einzubeziehen. Das Radienverhältnis von R/X könnte bei den hohen Koordinationszahlen des Praseodym-Oktaeders durch Cl eine Rolle spielen.

Jedes Oktaeder ist von 26 Cl-Atomen umgeben, die sowohl flächenüberkappend, kantenüberbrückend und als terminales Halogenatom fungieren, wie in Abbildung 3-24 und in Abbildung 3-28 gezeigt. Über die Vereinigung von sowohl kantenüberbrückenden als auch flächenüberkappenden Halogenatomen in einem Cluster ist bei den isolierten Clustern der reduzierten Seltenerdverbindungen bisher nur zweimal berichtet worden.[89, 91] Da es im Vergleich zu einem klassischen $\{ZR_6\}X_{12}$-Typ nicht 18 sondern 26 Halogenatome um eine $\{IrPr_6\}$-Einheit gibt, muss es im Hinblick auf die Summenformel $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ viele Verknüpfungen und damit gemeinsame Bindungen von benachbarten

Clustern zu gleichen Cl-Atomen geben. In Tabelle 3-19 sind die Längen und die Typen der internuklearen Abstände zwischen Pr und Cl aufgelistet.

Tabelle 3-19 Ausgewählte internukleare Abstände und Verknüpfungstypen in $\{IrPr_6\}Cl_{11}$.

Atomkontakte					Abstände [Å]				Typ
Cl1	-Pr2	-Pr1	-Pr2	-Pr2	2,918(2)	3,031(2)	3,071(2)	3,162(2)	4x i-a-a
									8x a-i-a
Cl2	-Pr2	-Pr1			2,892(2)	3,011(3)			2x i-a
									2x a-i
Cl3	-Pr1	-Pr2	-Pr2		2,839(2)	2,847(2)	2,903(2)		4x i-a
									4x a-i
Cl4	-Pr1	-Pr2			2,8668(8)	3,0733(6)			2x i-i

Nach *Schäfer* und *Schnering* kann $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ als $\{IrPr_6\}Cl^{i\text{-}a\text{-}a}{}_{4/3}Cl^{a\text{-}i\text{-}a}{}_{8/3}\ Cl^{i\text{-}a}{}_{6/2}\ Cl^{a\text{-}i}{}_{6/2}Cl_f^{i\text{-}i}{}_{2/2}$ beschrieben werden, wobei der Index f für das flächenüberkappende Atome steht. Der Unterschied zu $\{(C_2)Sc_6\}I^i{}_4I^{i\text{-}i}{}_{2/2}I^{i\text{-}a}{}_{6/2}I^{a\text{-}i}{}_{6/2}$[90] wird mit Hilfe dieser detaillierten Schreibweise deutlich. Letztere Verbindung hat zwar eine sehr ähnliche Summenformel, wenn man die C_2-Einheit äquivalent zu einem endohedralen Atom betrachtet sogar die gleiche, leitet sich jedoch vom bekannten $\{ZR_6\}X_{12}$-Typ ab. Die Abstände zwischen Pr und Cl sind vergleichbar mit jenen in anderen Praseodymchlorid-Clustern.[16, 42, 47] Dabei folgen sie dem Trend i-a < i-i < a-i < i-a-a < a-i-a, welcher auch in anderen Verbindungen typisch ist.[61] Die Tatsache, dass die Cl1-Abstände zu den längsten gehören, resultiert sicher vor allem aus der dreifachen Funktion. Zusätzlich nimmt diese „Bindung“ fast eine trans-Stellung zu der kurzen Pr1-Ir-Bindung ein und konkurriert damit um einige derselben Bindungsorbitale.[95]

Die Umhüllung der Metallcluster mit Cl-Atomen ist in $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ verschieden von den meisten Clusterverbindungen der Seltenenerdelemente. Gemeinsamkeiten treten zu dem schon vorgestellten $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ insofern auf, als dass es Halogenatome mit dreifacher Funktion (i-a-a oder a-i-a) gibt, wie erstmals bei $\{FePr_6\}_2I_{17}$[95] gezeigt. Außerdem haben beide mit $\{FeLa_6\}Br_{10}$[89] und dem kürzlich veröffentlichten $\{CoLa_6\}Cl_{11}$[91] das Auftreten einer gemischten R_6X_{12}/ R_6X_8-Typ-Umgebung gemeinsam. Verschieden von diesen Strukturen tritt über das flächenüberkappende Cl4 eine i-i-Verknüpfung von benachbarten Clustern auf. Hierdurch kommen sich zwei benachbarte Cluster sehr nahe. Cl4 wird daher oktaedrisch von Pr-Atomen umgeben. Im Oktaeder um Cl4 gibt es vier Pr-Pr-Kontakte mit 3,952 Å, zwei Kontakte mit 3,962 Å, vier mit 4,439 Å und zwei mit 4,699 Å Länge.

Abgesehen von den internuklearen Abständen <4 Å, welche zu benachbarten Clustern gehören, sind vermutlich keiner der hier aufgeführten Abstände auf kovalente Wechselwirkungen zurückzuführen. Es handelt sich tatsächlich um isolierte Cluster und nicht etwa um das Auftreten von Kondensation der Cluster über Flächen wie auch aus Abbildung 3-28 deutlich wird.

In Abbildung 3-29 ist die Elementarzelle etwas gegen [001] verkippt dargestellt. Die beschriebenen isolierten Cluster werden entlang [001] durch Cl1, Cl2 und Cl4 zu Ketten verknüpft, die sich ähnlich einer scheinbar zusammengepressten hexagonalen Packung anordnen. Entlang der Raumdiagonalen erfolgt die Verknüpfung durch Cl3 und Cl1. In den Richtungen [100] und [010] gibt es keine direkte Verknüpfung.

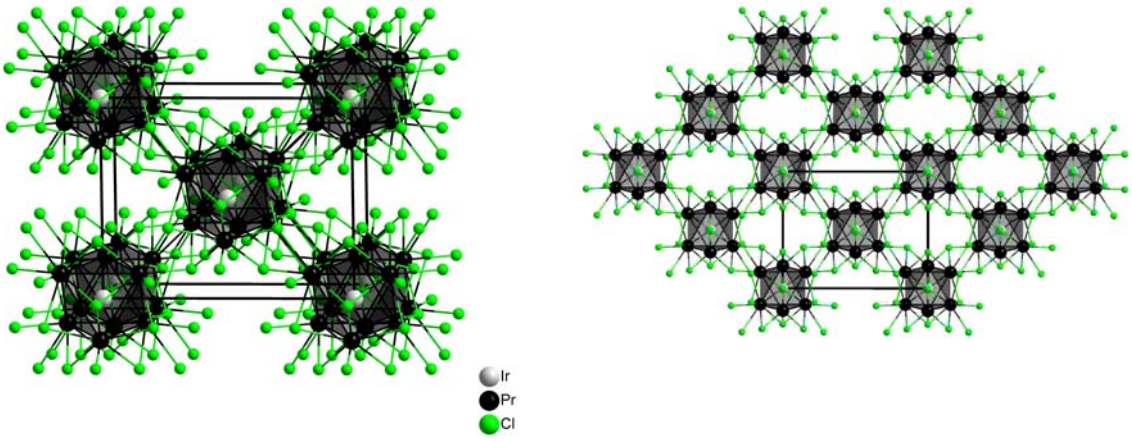


Abbildung 3-29 Die Elementarzelle von $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ mit der Blickrichtung ungefähr entlang [001] (links) und die Anordnung der Ketten im Raum mit der Blickrichtung entlang [001] (rechts).

$\{IrPr_6\}Cl_{11}$ zeigt als grundlegende Baueinheit einen durch Ir zentrierten, oktaedrischen Cluster, der eine tetragonale Stauchung erfahren hat. Letzteres mag als *Jahn-Teller*-Verzerrung gedeutet werden. Die Halogensphäre um den Metallcluster ist eine Mischung aus den klassischen R_6X_8- und R_6X_{12}-Clustertypen. Besonders bemerkenswert ist das $Cl^{i\text{-}i}$-Verknüpfungsmotiv, bei dem zwei benachbarte Cluster über ein gemeinsames jeweils flächenüberkappendes Atom verbunden sind.

3.2.3.1. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von {IrPr$_6$}Cl$_{11}$

In einem Versuch mit der Einwaage zu einer Verbindung {IrPr$_6$}Cl$_{10}$ wurden neben geringen Mengen von PrOCl viele schwarze, relativ isotrop geformte Kristalle von {IrPr$_6$}Cl$_{11}$ erhalten, wie man aus dem Pulverdiffraktogramm in Abbildung 3-30 ablesen kann.

Zur Synthese wurden 350 mg (1,42 mmol) $PrCl_3$, 159,51 mg (1,13 mmol) und 81.6 mg (0,42 mmol) Ir in eine Tantalampulle eingewogen und diese wurde folgendem Temperaturprogramm ausgesetzt: 100 °C/h → 1200 °C (24 h) → 2 °C/h → 700 °C (10 d) → Raumtemperatur, durch Ausschaltung des Ofens.

Aus dem Diffraktogramm konnten die Zellkonstanten mit 24 Linien zu a = 10,327(6) Å; b = 12,722(7) Å; c = 7,308(4) Å; β = 94,78(6) und V = 956,9 (5) Å^3 verfeinert werden.

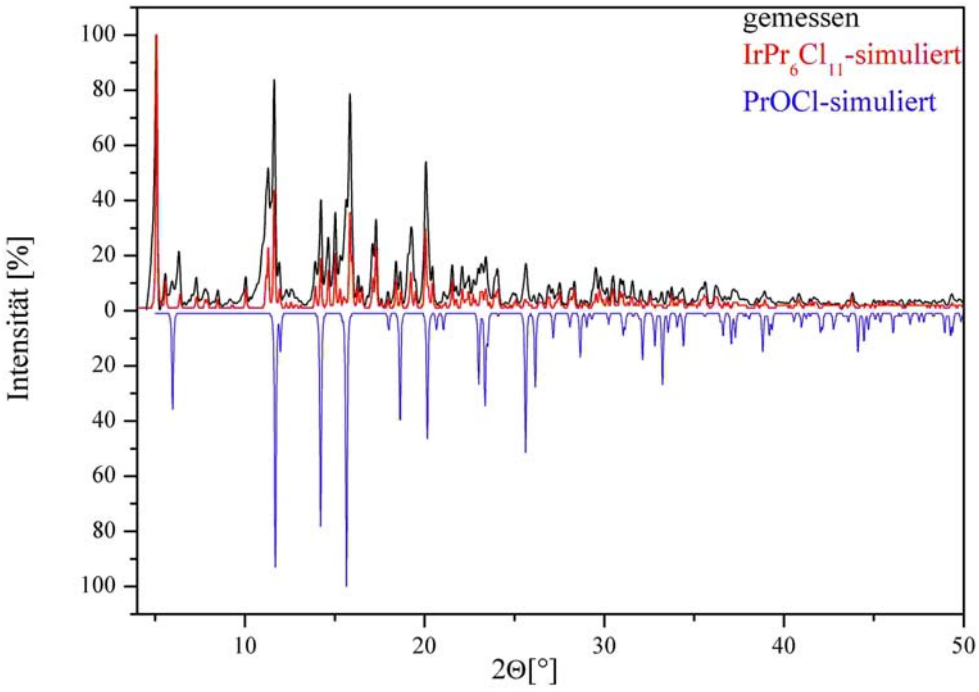


Abbildung 3-30 Pulverdiffraktogramm aus dem Versuch zur Verbindung {IrPr$_6$}Cl$_{11}$.

3.2.4. Vergleich der Verbindungen $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ und $\{IrPr_6\}Cl_{11}$

Im Durchschnitt sind die mittleren Kernverbindungsabstände zwischen Pr, Ir und Cl beider Verbindungen vergleichbar, wobei es zu unterschiedlichen Oktaederverzerrungen kommt, wie oben gezeigt. Gemeinsam sind den Verbindungen die Umhüllung der Oktaeder durch eine große Zahl von Cl-Atomen. In $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ sind die Oktaeder von jeweils 22 Cl-Atomen umgeben und in $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ sind es sogar 26. In beiden Strukturen sind daher viele Verknüpfungen zwischen den einzelnen Clustern zu beobachten. Es dominieren in beiden Verbindungen a-i (i-a)-Verknüpfungen, zusätzlich kommen aber trifunktionale Cl-Atome vor, die i-a-a (a-i-a)-verknüpfend sind. $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ und $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ sind erst das zweite und dritte Beispiel einer kleinen Gruppe von metallreichen Seltenerdhalogeniden, die einen gemischten R_6X_{12}/ R_6X_8-Typ als grundlegende Baueinheit zeigen.

$\{IrPr_6\}Cl_{11}$ unterscheidet sich von anderen isolierten, oktaedrischen Clusterverbindungen der Seltenen Erden durch eine i-i-Verknüpfung mittels eines flächenüberkappenden Halogenatoms. Dieses Strukturmerkmal ist auch in $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ nicht zu finden. Auffallend an $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ ist, dass es hier zwei unterschiedlich von Cl-Atomen koordinierte Clustereinheiten gibt. Insgesamt wirkt diese Struktur weniger geordnet als jene von $\{IrPr_6\}Cl_{11}$, was sich auch in relativ großen anisotropen Auslenkungsfaktoren der Cl-Atomen zeigt. Eventuell ist das R/X-Verhältnis hier noch zu groß, um eine ideale Anordnung der Atome im Raum zu erhalten. Die verschiedenen Cluster könnten auch von unterschiedlichen elektronischen Gegebenheiten herrühren. Nur im Durchschnitt gibt es 17 Elektronen pro Clustereinheit. Formal betrachtet gibt es für Cluster1 17,67 Elektronen und für Cluster2 16,33 Elektronen. Vielleicht ist dies jedoch ein Hinweis darauf, warum es überhaupt zwei verschiedene Clustereinheiten in der Struktur gibt. Der Unterschied könnte elektronisch begründet sein. Genauere Aussagen sind ohne entsprechende Berechnungen der elektronischen Struktur nicht möglich.

Erstaunlich ist, wie stöchiometrisch und auch elektronisch sehr ähnliche Verbindungen stark verschiedene Strukturen bilden können. $\{CoPr_6\}Br_{10}$[61] und $\{IrY\}I_{10}$[57] haben die gleiche Struktur und sind isoelektronisch und isomer zu $\{IrPr_6\}Cl_{10}$. Von Letzterer sind sie jedoch strukturell sehr verschieden. Betrachtet man die C_2-Einheit als ein Interstitielles, dann hat die Verbindung $\{(C_2\}Sc_6\}I_{11}$[90] die gleiche Summenformel wie $\{IrPr_6\}Cl_{11}$. Beide Verbindungen sind trotzdem wenig vergleichbar, da erstere Verbindung allein aus R_6X_{12}-Typ-Clustern aufgebaut wird. Damit ist die Sc-Verbindung vergleichbar mit

$\{CoPr_6\}Br_{10}$[61] und $\{IrY\}I_{10}$[57], wohingegen $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ und $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ in Bezug auf ihre Struktur sehr verschieden erscheinen, wie oben ausführlich gezeigt.

Es wird deutlich, dass durch Übergangsmetalle zentrierte und durch Chlor umhüllte Cluster von Praseodym deutlich andersartige Strukturen ausbilden als ihre homologen Verbindungen. Gründe dafür sind einerseits wahrscheinlich bei den elektronischen Gegebenheiten, wie Cluster-Elektronenzahl und der Differenz der Elektronenaffinitäten, die im Vergleich zu Bromiden und Iodiden groß ist, zu suchen. Andererseits spielen die geometrischen Gegebenheiten, die Radienverhältnisse der beteiligten Elemente, sicher eine Rolle.

4. Ergebnisse und Diskussion – Teil II: Metallreiche Seltenerdtelluride

Das einleitend schon erwähnte Konzept, dass die Stabilität von metallreichen Verbindungen durch starke Bindungen zum interstitiellen Atom (Z) verursacht wird, ist für die reduzierten Chalkogenide anscheinend genau so schlüssig wie für die vielen Verbindungen der im Vorangegangenen vorgestellten Halogenide. Bestätigung findet es beispielsweise in den Verbindungen $\{Z_2Ta_9\}S_6$[96, 97], $\{Z_2Ta_{11}\}Se_8$[98], $\{Z_2Ta_8\}Se_8$[99], $\{ZNb_6\}S_2$[100], $\{ZHf_5\}Te_3$ (Z = Fe, Co, Ni)[101], $\{ZZr_6\}Te_2$ (Z = Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Pt)[102], $\{ZHf_8\}Te_6$ (Z = Mn-Fe)[103] $\{Ni_{2-x}Nb_9\}S_{3+x}$ [100] und $\{ZTa_4\}Te_4$ (Z = Cr, Fe-Ni, Al, Si).[25, 104] An diesen Beispielen wird auch deutlich, dass sich die Synthese von neuen metallreichen Chalkogeniden zunächst auf die frühen Übergangsmetalle konzentrierte, namentlich auf Zr, Hf, Nb und Ta. Eine Ausweitung des Konzepts auf binäre und ternäre Verbindungen der elektronenarmen Seltenerdmetalle (R) führte zu vielen neuen Verbindungen mit zum Teil ganz eigenen Strukturen und Eigenschaften. Dieser Schritt erlaubt, in Kontrast oder in Beziehung zu den elektronenreicheren Analoga, Faktoren wie die Atomgröße, die Valenzelektronenkonzentration und das Metall/Nichtmetall-Verhältnis im Hinblick auf Struktur und Eigenschaften zu beurteilen.[105]

Erste Verbindungen waren Sc_2Te[106] und Sc_8Te_3,[107] $\{Ni_2Sc_5\}Te_2$[105] und $\{M_2Y_5\}Te_2$ (M = Fe-Ni)[108]. An Verbindungen reiche Strukturfamilien sind der orthorhombische und auch der hexagonale $\{ZR_6\}Te_2$-Typ.[109-112] Dagegen wurde über Verbindungen des $\{Ni_2Er_7\}Te_2$-Typs[29, 30] bisher nur wenig berichtet. Zu den sehr (seltenerd-)metallreichen Verbindungen gehört $\{Ru_6Er_{17}\}Te_3$.[113] Der Seltenerdmetallanteil wird nur von den binären Verbindungen Lu_8Te und Lu_7Te[114] übertroffen.

An dieser Stelle können wichtige Gemeinsamkeiten zwischen den Seltenerdhalogenid-Clustern und ihren Chalkogenid- bzw. Tellurid-Analoga in Erinnerung gerufen werden. Für beide Verbindungsklassen sind die Stabilisation und der Versuch der Erreichung einer optimalen Metall-Metall-Bindungssituation durch Clusterbildung und den Einbau eines endohedralen Atoms wesentlich. In beiden Gruppen sind die Oxidationstufen der Seltenerdmetalle ähnlich. Trennende Aspekte sind der Wechsel des dominierenden Strukturmotivs vom (verzerrten) Oktaeder zum (verzerrten) dreifach überkappten trigonalen Prisma und die stärkere Aggregation der Metallatome, aufgrund der geringeren Zahl der Te^{2-}-Anionen.

4.1. Neue Verbindungen vom Typ $\{ZR_6\}Te_2$

Für Verbindungen der allgemeinen Summenformel R_6ZTe_2 (≡ $\{ZR_6\}Te_2$) gibt es, obwohl zum Teil isoelektronisch, zwei deutlich unterschiedliche Strukturen. Diese werden aus verschiedenen strukturellen Grundmotiven aufgebaut. Tendenziell kristallisieren die vergleichsweise etwas elektronenreicheren Verbindungen im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62). Bisher wird dieser Strukturtyp nur mit wenigen Seltenerdmetallen gebildet. Bekannt sind Verbindungen der Zusammensetzung $\{ZSc_6\}Te_2$ (Z = Pd, Cu, Ag, Cd),[115, 116] $\{ZY_6\}Te_2$ (Z = Rh, Pd, Ag),[117] und $\{ZLu_6\}Te_2$ (Z = Cu, Ag).[117] Diese nicht sehr vollständige Reihe konnte nun durch die Verbindung $\{AgEr_6\}Te_2$ ergänzt werden. Das dominierende Strukturmotiv in der Chemie der metallreichen Chalkogenide, das Tetrakaidekaeder, ist auch in dieser Struktur ein Bauelement. Ergänzt wird dieses durch eine Oktaederdoppelkette. Alternativ kann die Struktur auch als Abkömmling des Sc_2Te-Typs[106] beschrieben werden. Die faktische Mutterverbindung Er_2Te ist unbekannt. Dies mag thermodynamische Gründe haben. Bekannt sind nur Gd_2Te und Dy_2Te.[118]

Im Fe_2P-Typ, in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ (Nr. 189), kristallisieren die Verbindungen $\{ZSc_6\}Te_2$ (Z = Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Ir),[109, 110] $\{CoY_6\}Te_2$,[112] $\{CoLa_6\}Te_2$,[112] $\{ZDy_6\}Te_2$ (Z = Fe, Co, Ni)[112] und $\{RuEr_6\}Te_2$.[111] Durch Verdreifachung der Zelle des Aristotypen kommt man zur analogen Summenformel $\{P^{I}Fe_6\}P^{II}_2$. In der Familie $\{ZR_6\}Te_2$ der Lanthanide kommt es durch Größenunterschiede zwischen dem Nebengruppenelement Z und Tellur zu einer geordneten Besetzung der verschiedenen Phosphor-Lagen. Zu dieser Verbindungsgruppe konnten die Verbindungen Dy_6RuTe_2, Er_6OsTe_2, Tm_6RuTe_2 und Lu_6RuTe_2 hinzugefügt werden. Sie wurden mit Hilfe der Pulverdiffraktion identifiziert.

4.1.1. Strukturbeschreibung und Diskussion von $\{AgEr_6\}Te_2$

Ansatz I: Beschreibung der Struktur mit Hilfe bekannter struktureller Grundmotive

Tabelle 4-1 enthält zunächst einen Überblick zu einigen Mess- und Verfeinerungsdaten des untersuchten Kristalls. Ausführliche Informationen befinden sich in tabellarischer Form im Anhang im Abschnitt 9.6.

Tabelle 4-1 Einige Mess- und Verfeinerungsdaten für $\{AgEr_6\}Te_2$.

Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten [Å]	a = 21,465(2)
	b = 4,0511(5)
	c = 11,3982(5)
Zellvolumen [$Å^3$]	V = 991,2(2)
Z	4
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Daten / Parameter	1520/ 56
Goodness-of-Fit (F^2)	1,048
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0736; 0,1279
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,1370; 0,1541

Vergleichbar mit anderen metallreichen Seltenerdtelluriden in $\{AgEr_6\}Te_2$ Silber trigonal-prismatisch von Erbium umgeben. Das Prisma ist dabei zusätzlich durch drei Kappen erweitert. Die Telluratome befinden sich ebenfalls in einer aufgeweiteten trigonal-prismatischen Umgebung. Das Besondere an $\{AgEr_6\}Te_2$ und den anderen in dieser Struktur kristallisierenden Verbindungen ist, dass es zwei unterschiedliche Baueinheiten gibt, aus denen die Struktur gebildet wird.

Die internuklearen Abstände zwischen Ag und Er variieren von 2,976 bis 3,033 Å im trigonalen Prisma. Durchschnittlich beträgt der Abstand in erster Sphäre damit 3,012 Å. Die Abstände zu den Kappen betragen 3,145, 3,357 und 3,607 Å. In Tabelle 4-2 sind R-Ag-Kontakte in anderen metallreichen Verbindungen der Seltenen Erden aufgeführt, so dass zumindest der Abstand zu Er3 sehr lang erscheint. Die Kernverbindungsabstände zwischen den Er-Atomen sind vergleichbar mit homologen Verbindungen und anderen metallreichen Telluriden. Im Vergleich zu ErAg[119] allerdings und auch im Vergleich zu α-Er (3,47 und 3,559 Å)[93] sind diese Kontakte relativ lang. Die kürzesten Kontakte betragen 3,272 Å und befinden sich zwischen Er6 und Er6 (siehe Abbildung 4-1, unten). Dieses Atom wird nur von einem Tellur-Atom koordiniert. Dagegen finden sich die längsten Kontakte zwischen Er1 und Er3 bzw. zwischen Er3 und Er5 mit 3,995 Å bzw. 3,92 Å. Es handelt sich dabei um Atome die jeweils durch drei oder vier Te koordiniert werden.

Tabelle 4-2 Auswahl einiger Kernverbindungsabstände [Å] in $\{AgEr_6\}Te_2$ im Vergleich mit homologen Verbindungen und zwei binären Verbindungen: R = Seltenerdelement, M = Übergangselement, TP = trigonales Prisma.

Inter-nukleare Abstände	$\{AgEr_6\}Te_2$	$\{AgY_6\}Te_2$ [117]	$\{AgLu_6\}Te_2$ [117]	$\{RuEr_6\}Te_2$ [111] (Fe_2P-Typ)	$\{Ni_2Er_5\}Te_2$ [28]	ErAg[119] (CsCl-Typ)	ErTe[120] (NaCl-Typ)
R-R	3,272-3,856	3,36-3,9	3,226-3,825	3,396-3,996	3,466-3,934	3,584	
Ø R-R	3,597	3,646	3,521	3,739	3,669		
R-Z im TP	2,976-3,033	3,017-3,086	2,923-2,981	2,799	2,79-2,88	R-Z	
längster R-Z	3,607 (Er3-Ag)	3,722	3,355	3,215	Es gibt nur eine Er-Kappe.	3,095	
R-Te	3,037-3,307	3,061-3,346	3,011-3,254	3,161-3,203	3,079-3,293		3,032
Ø R-Te	3,132	3,154	3,106	3,188	3,181		

Die aufgeführten internuklearen Abstände sind für Clusterverbindungen der Chalkogenide und Halogenide nicht ungewöhnlich. Allein der internukleare Abstand kann ohnehin nur zur Abschätzung dienen, ob es sich um solche Kontakte handelt, die Chemiker als chemische Bindung bezeichnen. Explizit an dieser Verbindung wurden keine Rechnungen wie die der *Mulliken*-Überlappungspopulation (MOP) oder der Kristallorbital-Überlappungspopulation (COOP) durchgeführt. Allerdings gibt es zum Beispiel Berechnungen zu der isotypen Verbindung Sc_6AgTe_2[116] und zu den homöotypen Verbindungen $Y_7Te_2 = \{YY_6\}Te_2$[117] und R_2Te (R = Sc, Gd, Dy).[106, 118] Aus diesen ist zu extrahieren, dass das Zeichnen von Bindungen allein auf der Basis von Abständen irreführend sein kann. Arbeitet man mit relativ elektronenarmen, jedoch metallreichen Systemen, dann sind es manchmal vielmehr die effiziente Packung und die Stöchiometrie, die zwei Atome zwingen, sich nahe zu kommen. Die Er-Atome in $\{AgEr_6\}Te_2$ werden somit zum Teil nicht durch bindende Wechselwirkungen zwischen diesen, sondern durch elektrostatische und kovalente Kontakte zu ihren Tellur-Nachbarn zusammengehalten. Te kann als vollständig reduziert betrachtet werden. Die Tatsache, dass man kurze Kontakte zwischen gering durch Te koordinierten Atomen findet und umgekehrt, wird so diskutiert, dass die kovalenten R-Te-Wechselwirkungen dazu führen, dass die Energie der gefüllten Te-5p-Orbitale abgesenkt wird. Gleichzeitig werden die d-Orbitale der äußeren, in höherer Zahl durch Te koordinierten R-Atome in diesem Strukturtyp angehoben.[107, 109, 115, 118] Signifikant bindende Wechselwirkungen zwischen den R-Atomen sind somit im inneren des Metallaggregats zu erwarten.

Der metallische Teil der Struktur von $\{AgEr_6\}Te_2$ ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Dieser wird durch Er und Ag gebildet. Ag zentriert ein dreifach überkapptes trigonales Prisma, als ein Bauelement der Struktur. In den Abbildungen dieser Arbeit wird das trigonale Prisma offen gezeichnet, da der Kernverbindungsabstand zwischen Er1 und Er2 mit 4,155 Å deutlich länger ist, als in analogen Verbindungen. Die Polyeder sind entlang b an ihrer trigonalen Basis zu Säulen kondensiert. Zwei dieser Säulen sind zu einem Paar verknüpft, indem die Kappe der einen Säule als Basis für die andere fungiert, so dass die einzelnen Säulen um b/2 gegeneinander verschoben sind.

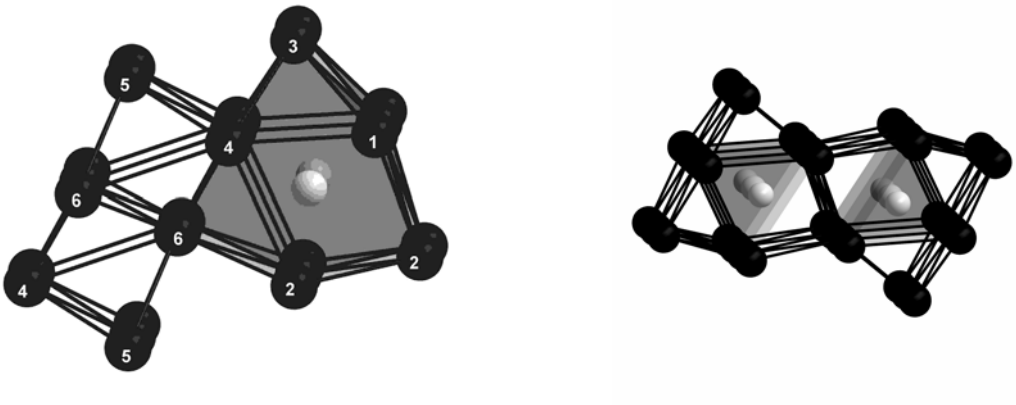


Abbildung 4-1 Die zwei Baueinheiten in $\{AgEr_6\}Te_2$ (links) und die Verknüpfung der trigonalen Prismen entlang [010] (rechts). Er und Ag sind schwarz und grau dargestellt.

Ergänzt wird diese Einheit durch eine Oktaederdoppelkette. Die Kette wird von den Er-Atomen 4, 5 und 6 gebildet. „Einzelketten“ werden durch Verknüpfung über Er6-Er4-trans-Äquatorkanten gebildet. Über einen zweiten Kondensationsschritt zwischen verschiedenen Ketten über die Er6-Er6-Kanten entsteht dann die Doppelkette. In Abbildung 4-2 ist gezeigt, dass sich die so gebildeten Metallaggregate in Richtung [001] ausdehnen und in der Folge entstehen gewellte Schichten. Zwischen diesen Schichten befinden sich die Te-Anionen. Wie in allen metallreichen Telluriden übernehmen die Anionen keine spezifische Funktion im Sinne einer Kantenüberbrückung oder einer eindeutig verknüpfenden Stellung. Vielmehr treten diese hier raumfüllend in Erscheinung.
Die Er-Er-Abstände zwischen den Schichten betragen 3,92 Å. Nach dem zuvor Gesagten sollte es durch die anionische Schicht hindurch kaum Er-Er-Wechselwirkungen geben. Die generelle Separation struktureller Domänen, wie hier in anionische Bereiche und metallischen Bereiche, wird in einer Reihe von metallreichen Chalkogeniden beobachtet, wie beispielsweise auch in $Ta_9M_2S_6$ (M = Fe, Co, Ni)[96] oder $Ta_{11}M_2Se_8$ (M = Fe, Co, Ni)[98] und Ta_8NiSe_8.[99]

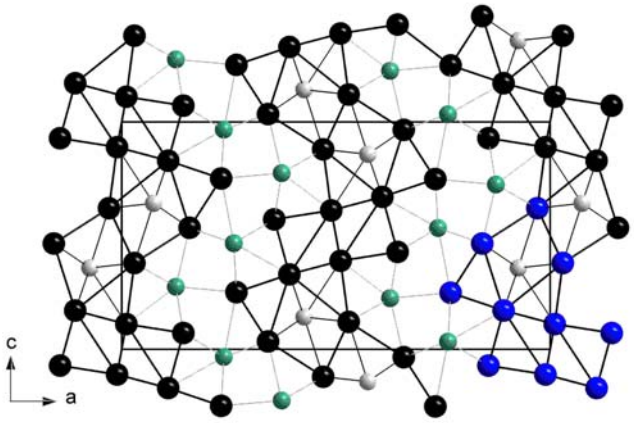


Abbildung 4-2 Elementarzelle von {AgEr$_6$}Te$_2$ entlang [010]: Er, Ag und Te sind schwarz, grau und grün dargestellt. Das Strukturmotiv aus Abbildung 4-1 ist blau hervorgehoben.

Die Telluratome selbst befinden sich ebenfalls in einer erweiterten trigonal-prismatischen Umgebung. Das trigonale Prisma um Te1 ist zweifach überkappt, jenes um Te2 ist nur einfach überkappt. Das Koordinationspolyeder um Te1 ist, wie bei den Er-Prismen mit seinen Nachbarn über die trigonale Basis verknüpft, während jenes um Te2 sich Kanten der Rechtecksflächen teilt. Die Prismensäulen um Te1 verlaufen entlang der kristallographischen b-Achse. Die Verknüpfung zu den Te2-Polyedern erfolgt durch zwei Atome in der Basis, die eine Rechteckskante des trigonalen Prismas um Te2 bilden.
Die trigonalen Grundflächen der beiden Koordinationspolyeder stehen damit orthogonal zueinander, wie in Abbildung 4-3 gezeigt. Die Kernverbindungsabstände zu Er sind mit homologen Verbindungen vergleichbar, wie Tabelle 4-2 (oben) entnommen werden kann. Bindende Wechselwirkungen zwischen Te-Anionen gibt es sehr wahrscheinlich nicht, da diese vollständig reduziert vorliegen. Außerdem beginnen Kontakte erst bei 4,05 Å, also nur wenig kürzer als der van-der-Waals-Abstand von 4,2 Å.[121]

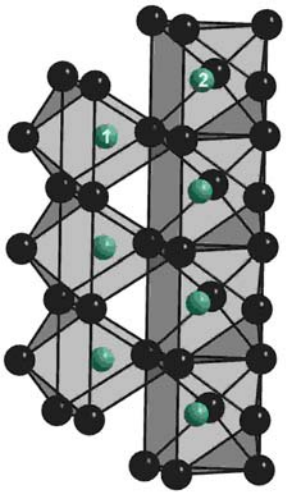


Abbildung 4-3 Koordination der Te-Anionen durch Er: grün Te, schwarz Er.

Ansatz II: Beschreibung der Struktur als Abkömmling des Sc_2Te-Typs

Die vorangehende Strukturbeschreibung wurde von den gewohnten strukturellen Baueinheiten in metallreichen Chalkogeniden und Halogeniden abgeleitet. Die Struktur wurde durch die „Trigonale-Prismen-“ und die „Oktaeder-Brille“ betrachtet. Ebenfalls kann die Struktur als Derivat des Sc_2Te-Typs angesehen werden. Zu diesem ist $\{AgEr_6\}Te_2$ homöotyp. Da die Metallradien von Dy und Er sich nur um 1% unterscheiden, wird bei dem folgenden Vergleich Dy_2Te als Mutterverbindung verwendet. Die Verwandtschaft der Strukturen ist in Abbildung 4-4 (unten) dargestellt. Zur Verdeutlichung können auch die Abbildungen 4-1, 4-2 und 4-4 verglichen werden.

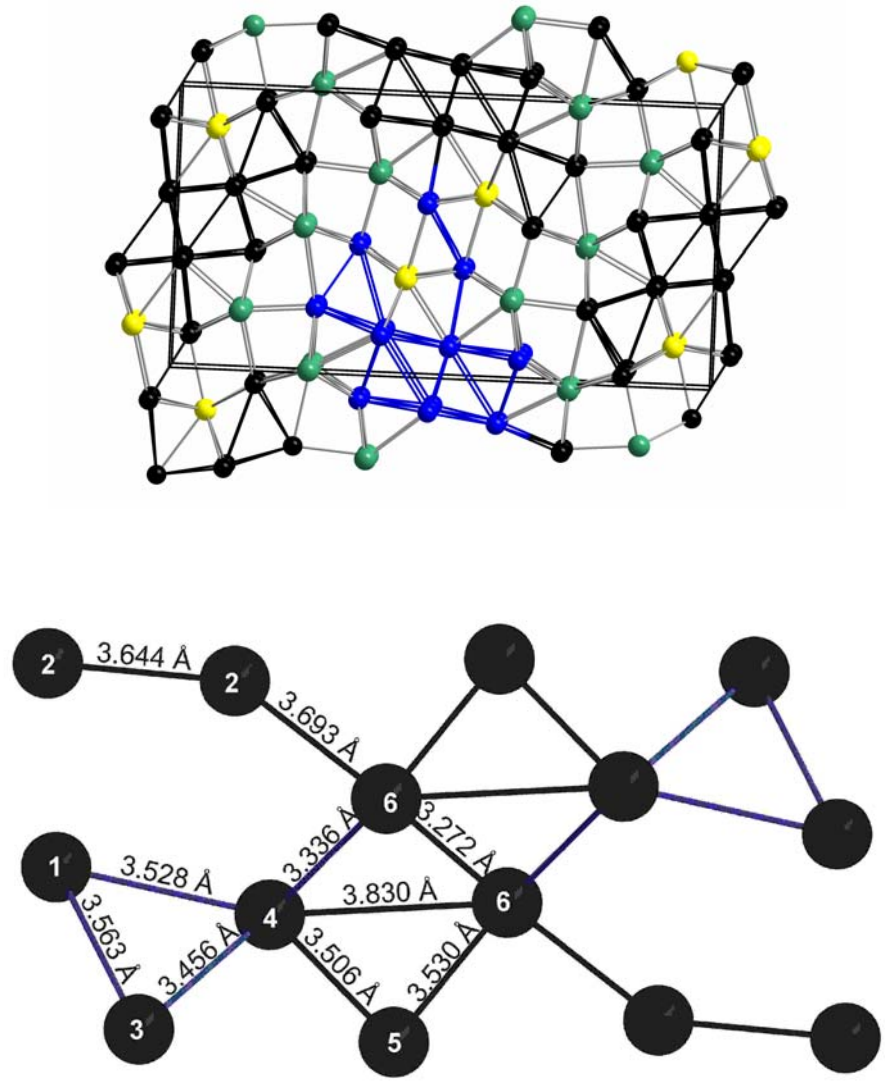


Abbildung 4-4 Projektion der Elementarzelle von Dy_2Te ungefähr entlang [010] (oben): Dy (schwarz), Te (grün und gelb). Im Abkömmling $\{AgEr_6\}Te_2$ ist die gelb gezeigte Te-Lage durch Ag besetzt. Er-Strukturausschnitt aus $\{AgEr_6\}Te_2$ (unten). Die blau eingezeichneten Kontakte sind signifikant kürzer als in der Mutterstruktur Dy_2Te.

Eine der drei Tellur-Lagen in Dy_2Te (gelbe Telluratome in Abbildung 4-4) wird durch Ag, ersetzt und man kommt zu der Struktur von $\{AgEr_6\}Te_2$. Die scheinbare chemische Äquivalenz von Übergangsmetall und Tellur-Anion in dem orthorhombischen $\{ZR_6\}Te_2$-Typ und den Verbindungen R_2Te[106, 118] (R = Sc, Dy, Gd) hat Analoga in anderen Systemen. Beispielsweise sind in $\{Co_{1+x}Hf_5\}P_{3-x}$[122] und in $\{Fe_{1-x}Zr_6\}Q_{2+x}$ (Q = S, Se)[102] gleiche Lagen abwechselnd, wenn auch nicht 1:1 von Metall und Nichtmetall besetzt. Alle diese Verbindungen sind metallisch, so dass die Veränderung der Summe der Elektronen nicht so entscheidend für die Struktur zu sein scheint.

Die Derivatisierung des R_2Te-Typs ist in der Literatur schon beschrieben worden,[116, 117] deshalb soll hier nur kurz darauf eingegangen werden. Bezogen auf die hier besprochene Er-Verbindung sind in Tabelle 4-3 die Veränderungen der internuklearen Abstände bei formalem Ersatz eines Te-Atoms in Dy_2Te durch Ag aufgelistet.

Tabelle 4-3 Veränderungen der internuklearen Abstände [Å] bei formalem Ersatz eines Te-Atoms in Dy_2Te durch Ag.

	R2-R2	R2-R6	R4-R6	R1-R4	R1-R3	R3-R4
Er_6AgTe_2	6,644	3,693	3,336	3,528	3,563	3,456
Dy_2Te	3,662	3,725	3,430	3,635	3,615	3,522
Δ [Å]	0,018	0,032	*0,094*	*0,107*	*0,052*	*0,066*

Insgesamt sieht man keine großen Bindungsverkürzungen. Trotzdem können die in Tabelle 4-3 kursiv hervorgehobenen Abstände als signifikant kürzer bezeichnet werden, da die Verkürzung der Kernverbindungsabstände zu kleineren Abständen führt, als es aufgrund des kleineren Radius von Er im Vergleich zu Dy zu erwarten wäre. Man könnte diesen Sachverhalt so interpretieren, dass durch den Teilaustausch von Te durch Ag stärkere intermetallische Wechselwirkungen entstehen.[116]

Die Struktur von $\{AgEr_6\}Te_2$ kann man sich in Anlehnung an bisher bekannte metallreiche Strukturen im System R-Z-Te aus einem dreifach überkappten trigonalen Prisma und einer daran kondensierten Doppeloktaederkette aufgebaut denken. Diese Einheiten sind weiterhin zweidimensional verknüpft und bilden Schichten, die durch die Tellur-Anionen getrennt werden. Weiter kann diese Verbindung als Derivat des Sc_2Te-Typs[106] gedacht werden, bei dem es durch Ersatz eines Anions zu den oben erwähnten Schichten kommt. Im orthorhombischen Strukturtyp breitet sich die Metall-Metall-Wechselwirkung durch die Schichten aus R und Z aus. Das dadurch entstehende breite Band von bindenden Zuständen im Metallnetzwerk dieser Struktur kann als „Schwamm“ dienen, welches Elektronen aufnimmt oder auch mit weniger Elektronen auskommt. Die Zahl der Elektronen als Faktor für die Struktur der individuellen Verbindungen scheint folglich nicht von großer Bedeutung.[116]

4.1.1.1. Darstellung von {AgEr$_6$}Te$_2$

Metallisch glänzende, Platten von {AgEr$_6$}Te$_2$ wurden in einem Versuchsansatz mit der Zusammensetzung Er$_{20}$Ag$_6$Te$_3$ gefunden. Hierzu wurden Er-Metall, ErTe und Ag im stöchiometrischen Verhältnis zunächst zu einer Tablette gepresst und anschließend mittels eines Lichtbogens während 20-30 Sekunden pro Seite zu einem kleinen Knopf geschmolzen. Der Gewichtsverlust betrug dabei weniger als 2%. Das Produkt wurde anschließend folgendem Temperaturprogramm ausgesetzt: 100 °C/h → 1100 °C (13 d) → Raumtemperatur (durch Ausschalten des Ofens). Das Produktgemisch war so hart, dass es weder direkt nach dem Lichtbogenschmelzprozess, noch nach dem Tempern, möglich war ein Pulver darzustellen, welches für ein Diffraktionsexperiment ausreichend fein und homogen war.

4.1.2. Der hexagonal kristallisierende Typ der Verbindungen{ZR$_6$}Te$_2$

4.1.2.1. Strukturbeschreibung und Diskussion

Neben dem orthorhombischen Strukturtyp der Isomeren mit der Zusammensetzung {ZR$_6$}Te$_2$ kristallisieren einige Verbindungen in der Raumgruppe P$\bar{6}$2m im Fe$_2$P-Typ. In Abbildung 4-5 ist die Elementarzelle entlang [001] dargestellt.

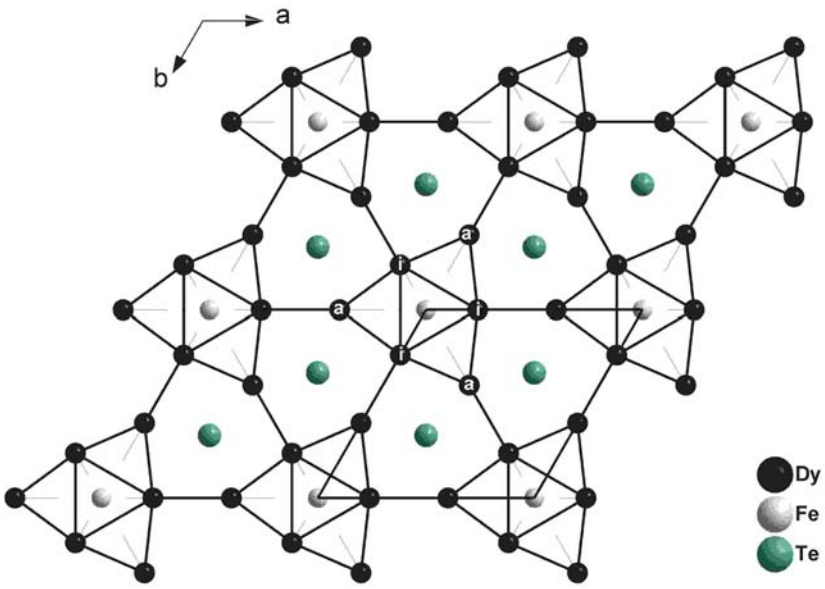


Abbildung 4-5 Darstellung eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur von Dy$_6$RuTe$_2$ als Beispiel für Verbindungen des hexagonalen {ZR$_6$}Te$_2$-Typs.

In der Mutterstruktur Fe_2P sind die Wyckoff-Lagen 3f und 3g durch Fe besetzt und die Lagen 2c und 1b durch P. Wie in Tabelle 4-4 beispielhaft an $\{RuDy_6\}Te_2$ gezeigt, werden in den vorgestellten ternären Mitgliedern dieser an Verbindungen reichen Strukturfamilie die Positionen 3g und 3f (schwarz) durch das gleiche Seltenerdelement besetzt, die Position 1b hingegen durch ein Übergangsmetall des d-Blocks (grau) und die Position 2c wird bisher meist von einem Hauptgruppenelement besetzt.

Tabelle 4-4 Atomlagen für die Verbindung $\{RuDy_6\}Te_2$.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Dy1	3f	0.2385(2)	0	0
Dy2	3g	0.6011(3)	0	1/2
Fe1	1b	0	0	1/2
Te1	2c	1/3	2/3	0

Beispiele sind $\{MoLu_6\}Sb_2$,[110] $\{ZZr_6\}Te_2$ (Z = Mn−Ni, Ru und Pt)[102] $\{CoZr_6\}Al_2$, $\{FeZr_6\}Sn_2$[123] und $\{ZHf_6\}Sb_2$ (Z = Fe, Co und Ni).[122] Außerdem gibt es Antitypen wie $\{Te_xSc_6\}Bi_{2x}$ ($x \sim 0.8$)[110] und Lu_8Te.[114] Bekannte Verbindungen im System $\{ZR_6\}Te_2$ gibt es mit der Zusammensetzung $\{ZR_6\}Te_2$ (Z = Co; R = Y, La,[112] und Z = Fe, Co, Ni für R = Sc[109] und Dy[112] und für Z = Ru, Os, Rh, Ir; R = Sc[110]). Zu diesen konnten nun die Verbindungen $\{RuDy_6\}Te_2$, $\{OsEr_6\}Te_2$, $\{RuTm_6\}Te_2$ und $\{RuLu_6\}Te_2$ hinzugefügt werden.

Das grundlegende Strukturelement sind zentrierte dreifach überkappte trigonale Prismen, die miteinander dreidimensional verknüpft sind. Es gibt zwei Arten von Prismen. Beide werden durch das Seltenerdelement gebildet. Um die Te-Anionen bildet sich ein größeres trigonales Prisma als um die späten Übergangsmetalle. Beide sind entlang [001] über ihre trigonalen Flächen kondensiert, so dass Polyederketten gebildet werden. Wie in Abbildung 4-5 dargestellt, wird eine dreidimensionale Struktur durch die Verknüpfung von benachbarten Ketten in der a-b-Ebene gebildet. Zwei benachbarte Ketten sind über ein „äußeres“ Dy^a des einen Clusters und ein „inneres“ Dy^i des anderen verknüpft.

4.1.3. Darstellung, Pulverdiffraktogramme und Vergleich neuer Verbindungen des $\{ZR_6\}Te_2$-Typs

4.1.3.1. $\{RuDy_6\}Te_2$

Nach der im Experimentellen Teil vorgestellten Prozedur wurde ein Versuch mit der Zusammensetzung $Dy_{20}Ru_6Te_3$ eingewogen. Der Gewichtsverlust beim Lichtbogenschmelzen betrug erneut weniger als 2%. Das Produkt wurde folgendem Temperaturprogramm ausgesetzt: 100 °C/h → 935 °C (4 w) → Raumtemperatur (durch Ausschalten des Ofens). Aus dem Pulverdiffraktogramm in Abbildung 4-6 konnte neben geringen Verunreinigungen durch vermutlich nicht abreagiertes DyTe (durch blaue Pfeile angedeutet) nur $\{RuDy_6\}Te_2$ identifiziert werden. Eine Indizierung des Pulvers war mit 12 Linien möglich. Dabei konnten die Zellkonstanten a = b = 8,1213(23) Å, c = 4,0066(12) Å und V = 228,85(9) $Å^3$ erhalten werden. Es befand sich allerdings ein homogener metallischer Rückstand in der Reibschale, mit der das Pulver angefertigt wurde. Dabei könnte es sich um eine Legierung aus Dy und Ru gehandelt haben. Leider war es aufgrund der Härte nicht möglich, den Rückstand röntgenographisch zu untersuchen.

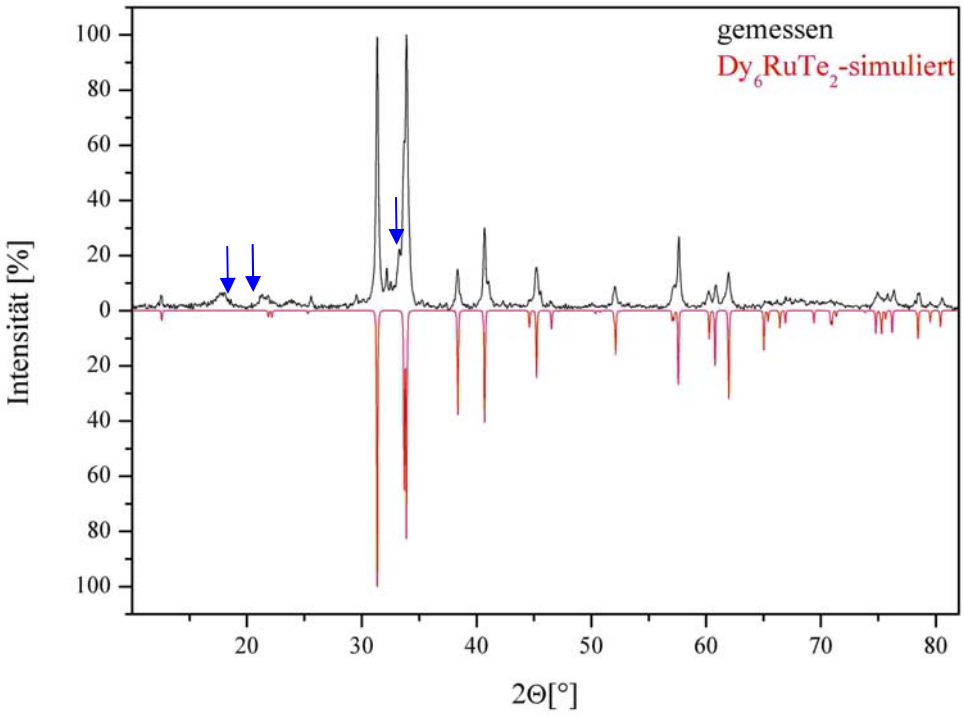


Abbildung 4-6 Pulverdiffraktogramm von $\{RuDy_6\}Te_2$.

4.1.3.2. {OsEr$_6$}Te$_2$

{OsEr$_6$}Te$_2$ wurde als Hauptphase in einem Versuch mit der Zusammensetzung Er$_{12}$Os$_3$Te$_2$ dargestellt. Im Experiment wurde das Ausgangsgemisch nach dem Lichtbogenschmelzprozess folgenden Temperaturen ausgesetzt: 50 °C/h → 1250 °C (4 Tage) → Raumtemperatur (durch Ausschalten des Ofens). Aus dem Diffraktogramm, welches in Abbildung 4-7 zu sehen ist, konnten die Zellkonstanten a = b = 7,9655(19) Å, c = 4,1119(8) Å und V = 225,94(7) Å^3 mit Hilfe von 15 Linien bestimmt werden. Geringe Mengen eines Nebenproduktes (mit blauen Pfeilen angedeutet) konnten nicht identifiziert werden.

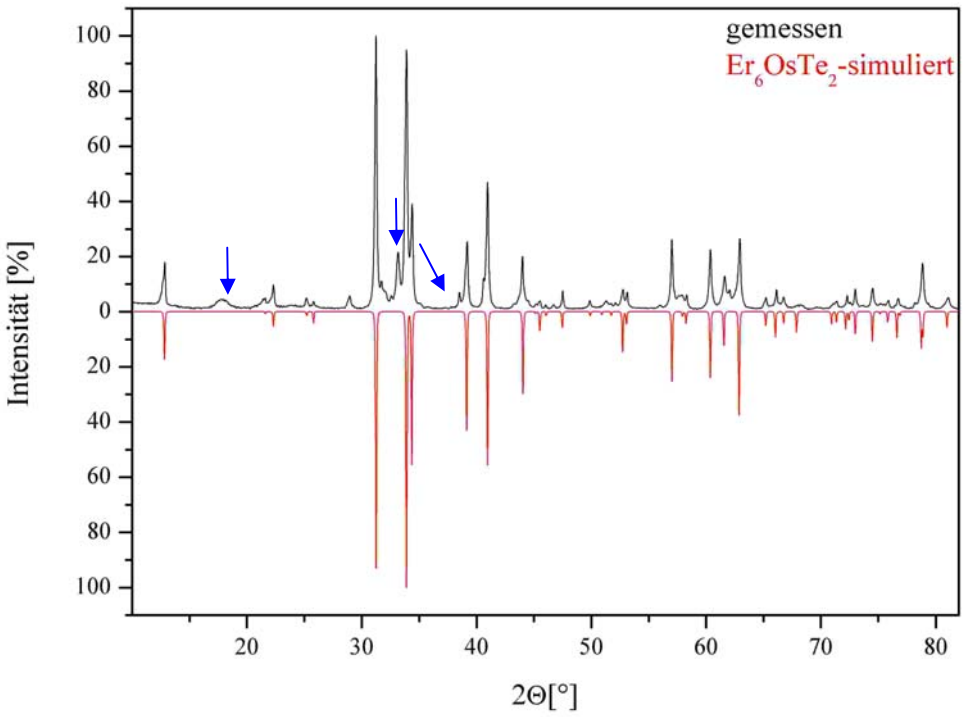


Abbildung 4-7 Pulverdiffraktogramm von Er$_6$OsTe$_2$. Ein unbekanntes Nebenprodukt ist mit blauen Pfeilen angezeigt.

4.1.3.3. {RuTm$_6$}Te$_2$

Das Produkt {RuTm$_6$}Te$_2$ wurde, vor dem Tempern, welches nach angegebenen Programm ablief: 100 °C/h → 1000 °C (15 d), 10° C/h → 600 °C → Raumtemperatur, nicht mit dem Lichtbogen zu einem Knopf geschmolzen, da Tm und TmTe unter diesen Bedingungen recht flüchtig sind. Da das Ziel der explorativen Synthese immer neue

Verbindungen sind, wurde als Zielzusammensetzung nicht Tm/Ru/Te = 6/1/2 eingewogen, sondern der Versuch ging von einem Ausgangsgemisch der Zusammensetzung Tm_5Ru_3Te aus. Das Pulverdiffraktogramm zeigte neben ca. 1/5 nicht abreagiertem TmTe erneut den hexagonalen Typ der 6/1/2-Verbindungen. Die Zellparameter konnten mit a = b = 7,793(4) Å, c = 3,9839(10) Å und V = 219,52(11) $Å^3$ aus 5 Linien bestimmt werden.

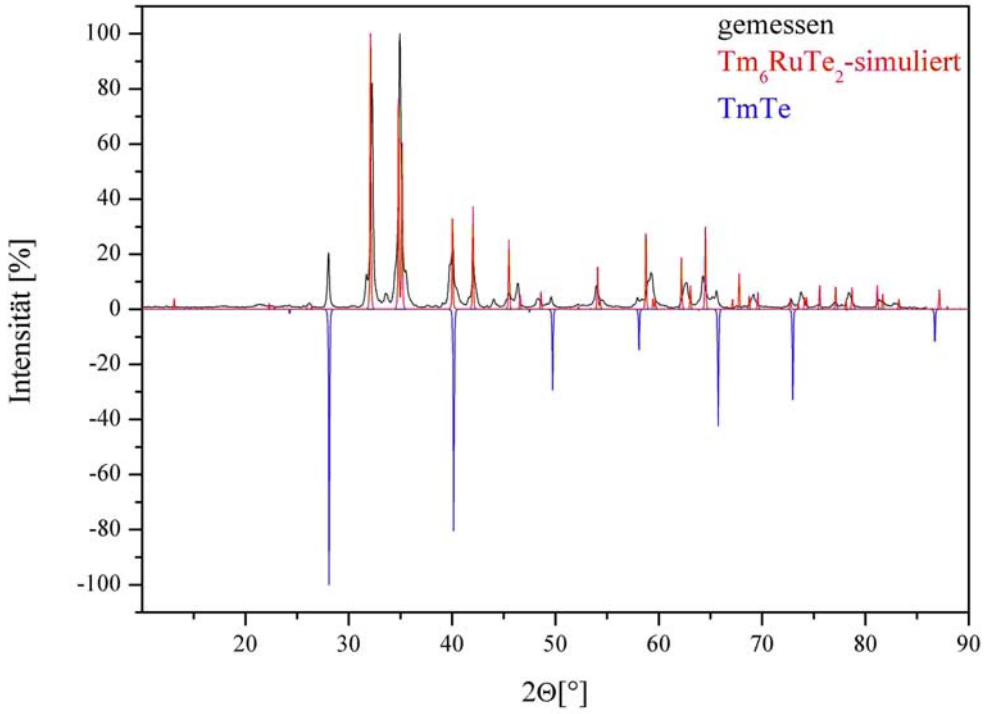


Abbildung 4-8 Pulverdiffraktogramm von Tm_6RuTe_2.

4.1.3.4. {RuLu$_6$}Te$_2$

Aus einem Ansatz mit der Zusammensetzung $Lu_{20}Ru_6Te_3$, der nach gewohnter Prozedur zunächst zu einem Knopf geschmolzen wurde und dann nach folgendem Programm thermisch behandelt wurde: 1000 °C (7 d) → Abschrecken mit Eiswasser, konnte die Verbindung $\{RuLu_6\}Te_2$ identifiziert und mit 14 Linien indiziert werden. Die aus dem in Abbildung 4-9 dargestellten Pulverdiffraktogramm gewonnen Zellkonstanten sind a = b = 7,9300(14) Å, c = 3,9945(7) Å und V = 217,54(5) $Å^3$. Mindestens eine Nebenphase konnte nicht identifiziert werden.

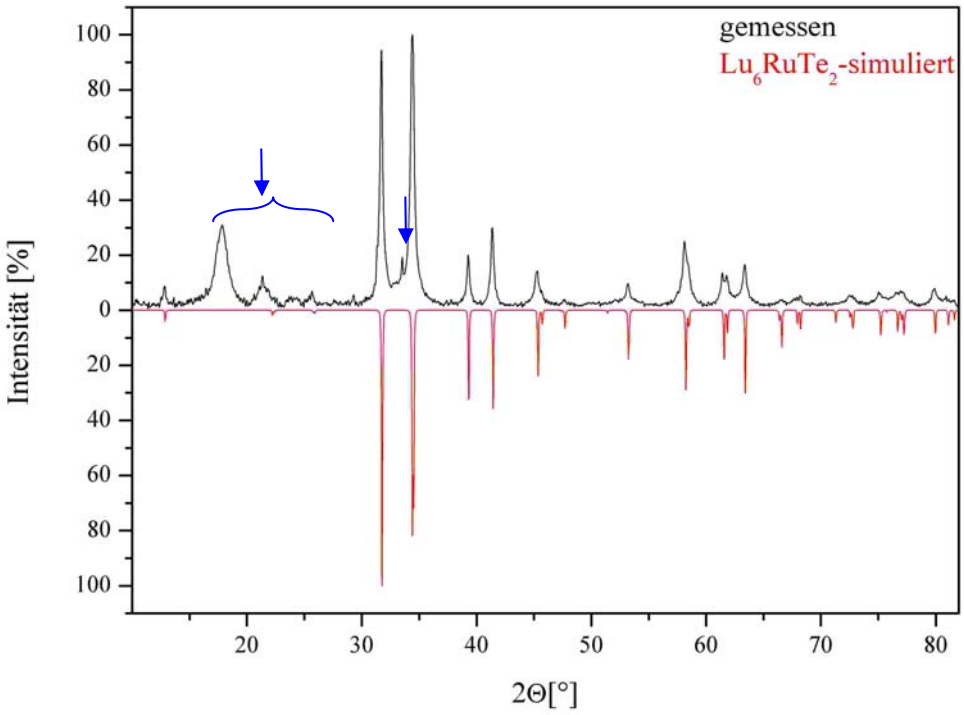


Abbildung 4-9 Pulverdiffraktogramm von Lu_6RuTe_2. Ein unbekanntes Nebenprodukt ist mit blauen Pfeilen angezeigt.

Die große Zahl der Verbindungen, die den Fe_2P-Strukturtyp einnehmen, demonstriert die strukturelle und elektronische Stabilität. Die Verbindungen sind alle metallisch. Die stärksten Bindungswechselwirkungen wurden bei analogen Verbindungen in dem Tetrakaidekaeder um Z herum gefunden. Solche um Te zeigen fast keine Metall-Metall-Wechselwirkungen.[110, 112] Der Metall-Metall-Wechselwirkungscharakter ist eher als eindimensional zu beschreiben, da sich die elektronische Leitung verstärkt in den Ketten der trigonalen Prismen entlang [001] ausbreitet. Bemerkenswert ist auch, dass die elektronenreicheren $\{ZZr_6\}Te_2$-Verbindungen[102] über einen ähnlichen Bereich der Übergangsmetalle existieren. Anders als bei den Halogeniden scheinen die elektronenärmeren Seltenerdmetalle kein elektronenreicheres Übergangsmetall für die Stabilität zu benötigen.

Es wurde gezeigt, dass sich die neuen Verbindungen der $\{ZR_6\}Te_2$-Familie in Bezug auf ihre Zellparameter und ihre Elementkombinationen ohne Widersprüche in die schon bekannten Verbindungen und Strukturtypen einordnen, auch wenn mit $\{RuTm_6\}Te_2$ und $\{RuLu_6\}Te_2$ die ersten Beispiele mit Tm bzw. Lu des hexagonalen Strukturtyps gefunden wurden und mit $\{AgEr_6\}Te_2$ die erste orthorhombisch kristallisierende Er-Verbindung.

Hinsichtlich der Übergangselemente in der Struktur erscheint der Raumgruppentyp konsequent, da bisher alle Ru-Verbindungen hexagonal und alle Ag-Verbindungen orthorhombisch kristallisieren.

Tabelle 4-5 (unten) enthält eine Übersicht der bekannten Verbindungen im System $\{ZR_6\}Te_2$ Man sieht, dass beide Strukturtypen von etwa den gleichen Seltenen Erden gebildet werden. Bei der Frage nach dem Übergangsmetall gibt es einen Trend zu elektronenreicheren Vertretern im orthorhombischen Strukturtyp. Die Elektronenzahl von 25 und 26 pro Formeleinheit wird bisher nur vom orthorhombischen Strukturtyp stabilisiert, dagegen kommen Elektronenzahlen von 21 und 22 nur beim Fe_2P-Typ vor. Es gibt allerdings keine scharfe Trennung der Elektronenzahlen, die zu dem einen oder dem anderen Strukturtyp führen und der metallische Charakter der Verbindungen wurde bereits erwähnt. Deshalb scheinen Elektronenzählregeln nicht adäquat, um für oder gegen den einen oder den anderen Strukturtyp gemäß gegebenem Übergangsmetall zu argumentieren.

Tabelle 4-5 Bekannte Verbindungen im System $\{ZR_6\}Te_2$. Neue Verbindungen sind grau unterlegt.

Verbindung	Zellkonstanten [Å, Å^3]				Elektronenzahl bei vollständig reduziertem Te
	a	b	c	V	
$\{MnSc_6\}Te_2$[109]	7,662(1)		3,9041(9)	198.51(8)	21
$\{FeSc_6\}Te_2$[109]				195.96(2)	22
	7,6795(2)		3,8368(2)		
$\{CoSc_6\}Te_2$[109]	7,6977(4)		3,7855(3)	194.26(3)	23
$\{NiSc_6\}Te_2$[109]	7,7235(4)		3,7656(3)	194.53(2)	24
$\{RuSc_6\}Te_2$[110]	7,681(1)		3,844(2)	196,4(1)	22
$\{OsSc_6\}Te_2$[110]	7,627(2)		3,864(1)	194,67(9)	22
$\{RhSc_6\}Te_2$[110]	7,718(1)		3,8379(7)	197,98(5)	23
$\{IrSc_6\}Te_2$[110]	7,681(8)		3,853(4)	196,8(4)	23
$\{CoY_6\}Te_2$[112]	8,116(5)		4,003(1)	231,21(6)	23
$\{CoGd_6\}Te_2$[111]	8,3799(5)		3,9801(4)	242,05(3)	23
$\{NiGd_6\}Te_2$[111]	8,412(2)		3,9577(9)		24
$\{FeDy_6\}Te_2$[112]	8,236(1)		4,0107(2)	235,6(2)	22
$\{CoDy_6\}Te_2$[112]	8,176(3)		3,962(2)	229,4(3)	23
$\{NiDy_6\}Te_2$[112]	8,114(5)		3,991(1)	227,6(4)	24
$\{RuDy_6\}Te_2$[a]	8,121(2)		4,007(1)	228,85(9)	22
$\{RuEr_6\}Te_2$[111]	8,1473(5)		3,9962(4)	229,72(3)	22
$\{OsEr_6\}Te_2$[a]	7,966(2)		4,1119(8)	225,94(7)	22
$\{RuTm_6\}Te_2$[a]	7,793(4)		3,984(1)	219,5(1)	22
$\{RuLu_6\}Te_2$[a]	7,930(1)		3,9945(7)	217,54(5)	22
$\{PdSc_6\}Te_2$[115]	20,207(3)	3,8366(6)	10,735(2)	832,2(2)	24
$\{Cu_{0,8}Sc_6\}Te_{2,2}$[116]	19,853(5)	3,914(1)	10,644(2)	827,1(3)	25
$\{AgSc_6\}Te_2$[116]	20,094(9)	3,913 (1)	10,688(2)	840,4(5)	25
$\{CdSc_6\}Te_2$[116]	20,08(1)	3,915(2)	10,679(5)	839,5(?)	26
$\{RhY_6\}Te_2$[117]	21,643(3)	4,0890(6)	11,462(2)	1014,3 (3)	23
$\{PdY_6\}Te_2$[117]	21,634(3)	4,1065(6)	11,486(2)	1020,4(3)	24
$\{AgY_6\}Te_2$[117]	21,865(3)	4,0733(6)	11,506(2)	1024,7(3)	25
$\{AgEr_6\}Te_2$[b]	21,465(3)	4,0511(5)	11,398(2)	991,2(2)	25
$\{CuLu_6\}Te_2$[117]	20,97(1)	3,967(2)	11,240(5)	934,9(7)	25
$\{AgLu_6\}Te_2$[117]	21,147(7)	4,002(1)	11,275(4)	954,1(6)	25

[a] Zellparameter aus dem Pulverdiffraktogramm bestimmt.
[b] Zellparameter mit Hilfe von Einkristallen bestimmt.

4.2. Neue Verbindungen vom Typ $\{Z_2R_7\}Te_2$

Die veröffentlichten Ergebnisse über Arbeiten im metallreichen Gebiet des Systems Seltenerdmetall – Übergangsmetall – Tellur erscheinen etwas verstreut. Durch die nun etwas systematischeren Arbeiten konnte aufgedeckt werden, dass die Verbindungen des Typs $R_7Z_2Te_2 \equiv \{Z_2R_7\}Te_2$ ähnlich häufig wie die Clusterphase $R_7ZX_{12} \equiv \{ZR_6\}X_{12}$ bei den Halogeniden auftritt, da sich die Ergebnisse der für diese Arbeit durchgeführten Experimente auf viele neue Beispiele des orthorhombischen $\{Z_2R_7\}Te_2$-Typs[29, 30] fokussierten. Im Vergleich zum orthorhombischen und auch hexagonalen $\{ZR_6\}Te_2$-Typ[109-112] wurde über diese Verbindungsfamilie bisher nur wenig berichtet. Eine erste Veröffentlichung gab es 2001 über die Verbindung $\{Ni_2Er_7\}Te_2$,[29] und erst im Jahr 2004 wurden dann über eine Reihe von Lu-Verbindungen, $\{Z_2Lu_7\}Te_2$, Z = Ni, Pd, Ru[30] berichtet. Die durchgeführten Versuche haben nun zehn neue Verbindungen der $\{Z_2R_7\}Te_2$-Familie mit Y und Au, mit Dy und Pd, Ir und Pt, weitere fünf mit Er und Z = Rh, Pd, Ag, Ir, und Pt und mit Lu und Rh hervorgebracht. Unweigerlich waren diese Verbindungen schon nach dem Lichtbogenschmelzprozess im Pulverdiffraktogramm zu sehen, was auf ihre thermische Stabilität hinweist. Die Zellparameter sind in Tabelle 4-8 zusammengefasst.

4.2.1. Strukturbeschreibung und Diskussion von $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$

$\{Ir_2Dy_7\}Te_2$ kristallisiert in der Raumgruppe Imm2 (Nr. 44) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Tabelle 4-6 sind einige Mess- und Verfeinerungsdaten zu der im Folgenden beschriebenen Struktur von $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$ und zu einem ebenfalls verfeinerten Datensatz von $\{Rh_2Er_7\}Te_2$ zusammengefasst. Detaillierte Informationen befinden sich im Anhang in den Abschnitten 9.7 und 9.8.

Tabelle 4-6 Einige Mess- und Verfeinerungsdaten für$\{Ir_2Dy_7\}Te_2$ und $\{Rh_2Er_7\}Te_2$.

Verbindung	$\{Ir_2Dy_7\}Te_2$	$\{Rh_2Er_7\}Te_2$
Raumgruppe	Imm2 (Nr. 44)	
Gitterkonstanten [Å]	a = 3,9552(8)	a = 3.8897(7)
	b = 15,645(3)	b = 15.516(3)
	c = 9.3924(19)	c = 9.362(2)
Zellvolumen [$Å^3$]	V = 581,2(2)	V = 565.0(2)
Z	2	
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)	
Daten / Parameter	905/39	882/ 38
Goodness-of-Fit (F^2)	1,139	1,137
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0416; 0,0476	0,0469; 0,0424
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0905; 0,0920	0,0983; 0,1111

In Abbildung 4-10 ist ein Ausschnitt aus der Struktur von $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$ zu sehen. Die Grundbausteine der Struktur sind gleiche Einheiten von Ir zentrierten dreifach überkappten trigonalen Prismen aus Dy. Benachbarte Prismen teilen sich ihre trigonalen Basisflächen und bilden Säulen entlang der kurzen a-Achse (3,955Å). Nächste Nachbarsäulen entlang [001] sind gegeneinander um a/2 verschoben.

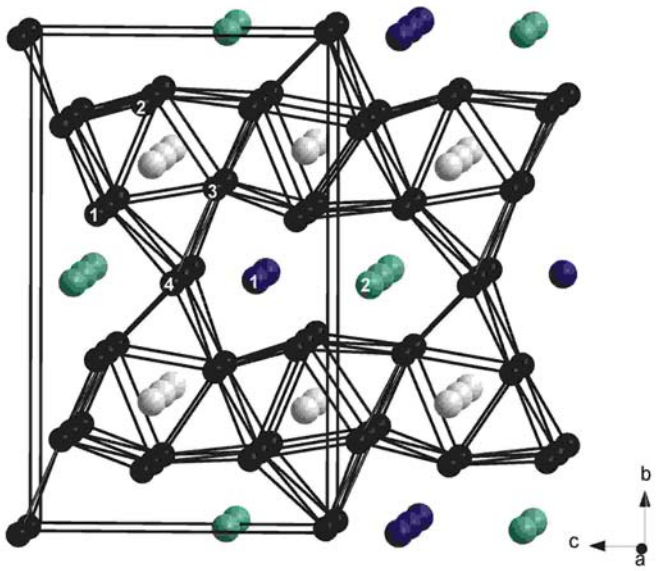


Abbildung 4-10 Ausschnitt aus der $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$-Struktur. Die Blickrichtung verläuft fast parallel zu [100]. Ir ist grau, Te ist blau und grün und Dy ist schwarz dargestellt.

Wie in Abbildung 4-11 dargestellt, sind diese Säulen durch Dy1 und Dy3, die innerhalb der Säulen als Basisatome fungieren, mit benachbarten Säulen in der Weise verknüpft, dass sie in der einen Säule als Basisatom und in der anderen als überkappendes Atom fungieren. Es entstehen gewellte Schichten, die orthogonal zu [010] verlaufen.

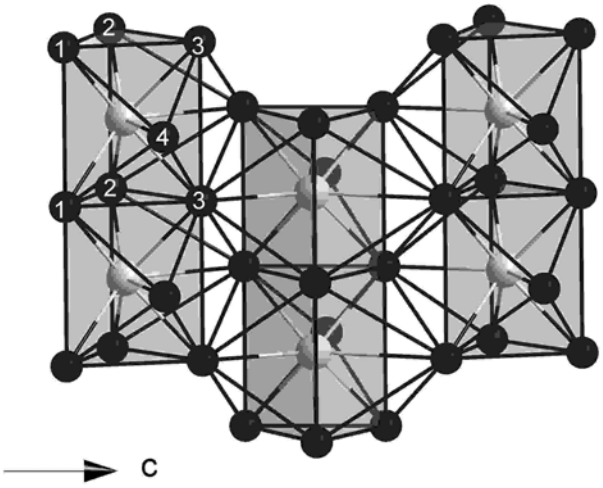


Abbildung 4-11 Darstellung der trigonal-prismatischen Säulen und ihre Verknüpfung untereinander etwa in Blickrichtung [010]. Die Atome Dy1 und Dy3 dienen in einer Einheit als Prismenbasis und in der benachbarten als die Fläche überkappend.

Das gestaffelte Motiv, welches durch dieses einfache Muster von einer „Basis-Kappen-Verknüpfung“ entsteht, kommt manchmal bei den metallreichen Verbindungen vor. Anders als bei den meisten Verbindungen, die dieses Verknüpfungsmuster zeigen, erfolgt die Verknüpfung in $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$ nur in zwei Dimensionen. Die dreidimensionale Struktur wird dadurch erreicht, dass zwei parallel laufende Schichten durch das flächenüberkappende Dy4 zu einem Netzwerk verbunden werden. Der erste Schritt der Verknüpfung führt somit zu Schichten aus trigonalen Prismen, die normal zu b verlaufen. Der zweite Prozess verbindet diese entlang b, so dass eine dreidimensionale Struktur entsteht.

Innerhalb der Polyeder gibt es merkliche Verzerrungen. Deutlich werden diese leicht bei der Betrachtung der Dy-Ir-Kernverbindungsabstände. Innerhalb des trigonalen Prismas gibt es eine Varianz von 2,84-2,91 Å. Die Kontakte zu äußeren Dy-Atomen sind zwischen 3,10 und 3,80 Å lang. Innerhalb des trigonalen Prismas sind die Kontakte ähnlich lang wie in der Laves-Phase $DyIr_2$[124] (d(Dy-Ir) = 3,116 Å) und in der intermetallischen Verbindung $DyIr_3$[125] (d(Dy-Ir) = 2,717 Å). Die langen Atomabstände sind nicht ungewöhnlich, sondern vergleichbar mit Verbindungen dieses Systems, die gleiche Strukturmotive zeigen, wie zum Beispiel in $\{FeDy_6\}Te_2$.[112] Die vielen verschiedenen Dy-Dy-Abstände

reflektieren die unterschiedlichen Funktionen und die verschiedenartige Zahl und Art von Nachbarn für jedes der vier individuellen Dy-Atome. In $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$ haben Dy1 und Dy3 sowohl eine flächenüberkappende als auch eine prismenbildende Funktion. Die internuklearen Abstände d(Dy-Dy) variieren zwischen 3,47 Å und 3,81 Å um Dy1 und im Kontrast dazu bewegen sie sich um Dy3 zwischen 3,47 Å und 3,69 Å. Man findet gleiche Abstände wie bei Dy1 um Dy2, obwohl dieses nur prismenbildend ist. In der Mitte liegen die d(Dy-Dy)-Werte um Dy4, welches allein flächenüberkappend fungiert. Sie beginnen bei 3,64 und enden bei 3,77 Å. Wie aus Tabelle 4-7 zu entnehmen, sind die Kernverbindungsabstände zwischen den Seltenerdatomen damit länger als im Seltenerdmetall selbst und kürzer als in der stärker oxidierten Metallteilstruktur von $\{FeDy_6\}Sb_2$.

Tabelle 4-7 Auswahl einiger Kernverbindungsabstände [Å] von $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$ und $\{Rh_2Er_7\}Te_2$ im Vergleich mit homologen Verbindungen und zwei binären Verbindungen: R = Seltenerdelement, M = Übergangselement, T = Hauptgruppenelement.

Internukleare Abstände	$\{Ir_2Dy_7\}Te_2$	$\{Rh_2Er_7\}Te_2$	$\{FeDy_6\}Te_2$[112]	$\{FeDy_6\}Sb_2$[126]	Dy_2Te[118]	α-Dy[93] (α-Er[93])
R-R	3,466-3,955	3,444-3,89	3,226-3,825	3,383-4,151	3,349-4,214	3,506-3,592 (3,470-3,559)
Ø R-R	3,695	3,667	3,521	3,632	3,820	3,549 (3,515)
R-M im TP	2,838-2,907	2,8-2,882	2,923-2,981	2,850		
längster R-M	3,794	3,763	3,355	3,263		
R-T	3,098-3,184	3,073-3,152	3,011-3,254	3,162-3,237	3,028-3,822	
Ø R-T	3,151	3,127	3,106	3,2	3,207	

Die internuklearen Abstände und auch die Bindungspopulationen werden zusätzlich durch die Zahl der koordinierenden Te-Atome mitbestimmt.[105, 107, 109, 115, 118, 127] Dieser Aspekt wurde schon bei der Strukturbeschreibung von $\{AgEr_6\}Te_2$ angesprochen. Polar kovalenten R-Te-Wechselwirkungen führen dazu, dass im Wesentlichen die Energie der 5d-Orbitale angehoben wird und die der gefüllten Te-5p-Orbitale abgesenkt wird. Resultierend daraus gibt es je nach Zahl der Te-Nachbarn schwächere Dy-Dy-Wechselwirkungen. Tatsächlich ist es so, dass Dy3 nur einen Te-Nachbarn hat, während Dy1 von zwei und Dy2 und Dy4 von drei Te-Atomen koordiniert werden. Es könnte folglich so sein, dass Dy3 deshalb um 0,13 Å kürzere Abstände zu seinen nächsten Dy-

Nachbarn zeigt als diese selbst, obwohl Dy3 eine doppelte Funktion übernimmt. Letztendlich ist es auch das große Telluranion, welches sowohl die Länge der a-Achse als auch die Prismenhöhe bestimmt. Die dadurch fixierten Abstände wurden in den vorangegangenen Überlegungen nicht berücksichtigt.

Die Anionen Te1 und Te2 erweitern und diversifizieren die Struktur. Beide Atome zentrieren erneut trigonale Prismen, wobei jenes von Te2 nur einfach überkappt ist und jenes von Te1 zweifach. Dabei gibt es beim Verknüpfungsmuster der Polyeder Parallelen zu der schon vorgestellten Verbindung $\{AgEr_6\}Te_2$, wie in Abbildung 4-12 dargestellt.

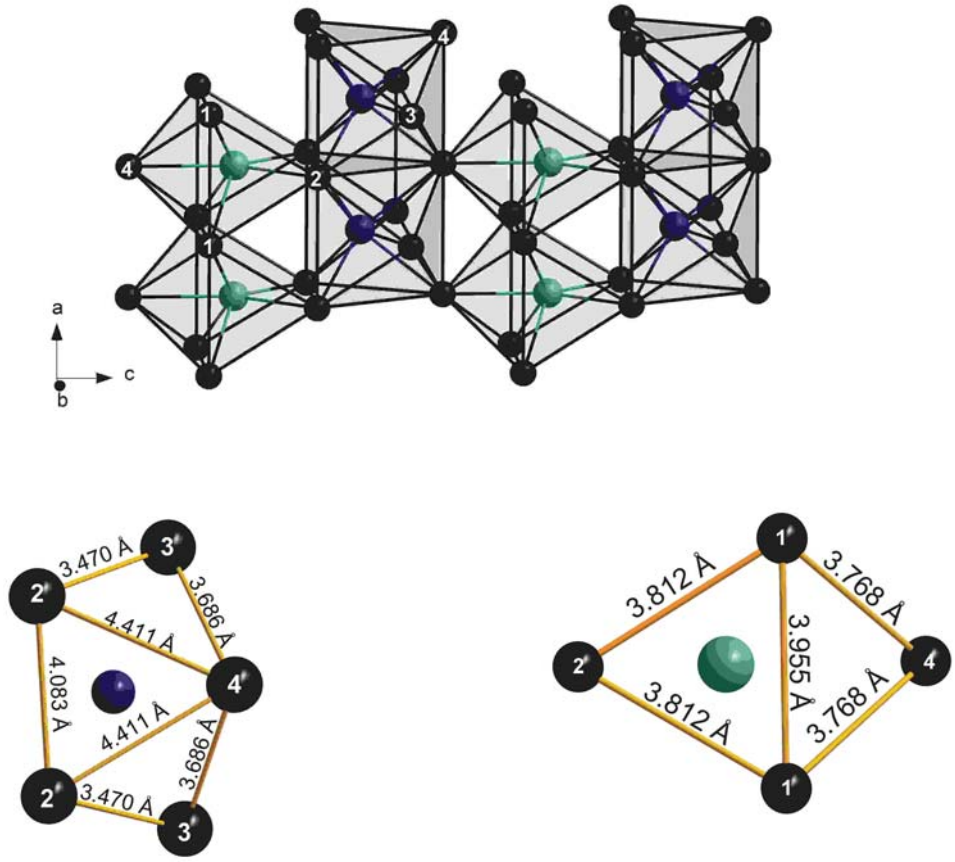


Abbildung 4-12 Darstellung der Te-Umgebung in $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$ (oben). Die Blickrichtung verläuft etwa parallel zu [010]. Ähnlich wie in der Verbindung $\{AgEr_6\}Te_2$ sind die trigonalen Prismen um Te1 (blau) und Te2 (grün) orthogonal zueinander ausgerichtet. Dy-Dy-Kontakte um die Te-Anionen (unten).

Das Koordinationspolyeder um Te2 verläuft parallel zu [010], so dass die trigonale Fläche in Abbildung 4-12 (oben) auf den Betrachter gerichtet ist. Wie in der orthorhombischen $\{ZR_6\}Te_2$-Struktur teilen sich die Prismen diesmal nicht die trigonalen Flächen, sondern sind nur über Dy1-Dy1 entlang [100] verknüpft. Dy4 überkappt eine rechteckige Fläche

des Prismas. Dagegen bilden die zweifach überkappten Prismen von Te1 reguläre Ketten entlang [100]. Hier ist Dy3 das überkappende Atom. Beide Polyeder sind über Dy2 so verknüpft, dass die Höhe des Te2-Prismas der Basis des Te1-Prismas entspricht. Die Dy-Dy-Abstände um die Anionen sind mit 3,955-4,602 Å groß, vor allem verglichen mit den überkappenden Dy3 und Dy4, die mit 3,470-3,768 Å signifikant kürzer sind. Dies ist in Abbildung 4-12 (unten) dargestellt. Die durchschnittlichen Kernverbindungsabstände zwischen Dy und Te2 betragen 3,15 Å und der zum Te1 3,25 Å. Sie sind folglich untereinander sehr ähnlich und gleichen auch solchen Abständen in homologen Verbindungen. Offensichtlich sind die Dy-Te-Wechselwirkungen stark und tragen zur Stabilisierung der Verbindung bei.

Te-Te- und Ir-Ir-Wechselwirkungen sind aufgrund ihrer Separation durch Dy-Atome nicht zu erwarten. Beide Kontakte beginnen bei 3,955 Å. Im Fall von Te liegt dies zwar unter dem doppelten van-der-Waals-Radius von 4,2 Å,[121] allerdings liegt Te hier vollständig reduziert vor. Der Ir-Ir-Abstand im Ir-Metall beträgt 2,758 Å.[128] Dieser wird hier stark überschritten.

Die neue isostrukturelle Verbindung $\{Rh_2Er_7\}Te_2$, von der einige kristallographische und Verfeinerungsdaten im Anhang unter Abschnitt 9.8 und in Tabelle 4-6 weiter oben zu finden sind, unterscheidet sich nicht wesentlich von der hier vorgestellten Verbindung und auch nicht von der näher verwandten Verbindung $Er_7Ni_2Te_2$.[29] Die Veränderungen der internuklearen Abstände lassen sich grob auf die veränderten Radien der beteiligten Elemente zurückführen.

Für $\{Ni_2Lu_7\}Te_2$ führten *Corbett et al*. Berechnungen zur elektronischen Struktur durch.[30] Dabei konnten sie zeigen, dass die Metall-Metall-Wechselwirkungen einen dreidimensionalen Charakter haben. Daraus folgte die Annahme, dass in dieser Struktur prinzipiell verschiedene späte Übergangsmetalle, d.h. auch solche mit verschiedenen Elektronenzahlen, stabilisiert werden sollten. In der Literatur spiegelt sich diese potentielle Vielfalt bis heute jedoch nicht wider. Dies steht auch im Kontrast zu der $\{ZR_6\}Te_2$-Familie, die ebenfalls metallische Eigenschaften zeigt. Während der explorativen Syntheseversuche dieser Arbeit erwiesen sich die Verbindungen des $\{Z_2R_7\}Te_2$-Strukturtyps allerdings als thermodynamisch sehr stabil, zumindest in Bezug auf die an dieser Stelle ausgewählten Elemente. Es wurden acht neue Mitglieder dieser Familie pulverdiffraktometrisch identifiziert. Dabei konnte die Reihe der Seltenen Erden um Y und Dy erweitert werden. Bemerkenswert in Bezug auf das späte Übergangsmetall ist vielleicht, dass auch Au in die Struktur eingebaut werden konnte. $\{Au_2Y_7\}Te_2$ ist das erste

metallreiche Tellurid, welches Gold enthält. Die Diffraktogramme sowohl der als Einkristalle vorgestellten Verbindungen, als auch der nur pulverdiffraktometrisch identifizierten Verbindungen sind im Folgenden abgebildet.
Eine Übersicht über alle bekannten und neuen Verbindungen dieser Familie befindet sich in Tabelle 4-8. Ergänzend sind die Zellparameter angegeben.

Tabelle 4-8 Neue Verbindungen im System $\{Z_2R_7\}Te_2$. Bekannte Verbindungen sind grau unterlegt.

Verbindung	Zellkonstanten [Å, Å^3]			Volumen
	a	b	*c*	
$\{Au_2Y_7\}Te_2$[a]	4,041(2)	15,53(3)	9,687(9)	607,9(1)
$\{Pd_2Dy_7\}Te_2$[a]	3,935(2)	15,541(1)	9,541(6)	588,8(7)
$\{Ir_2Dy_7\}Te_2$[b]	3,9552(8)	15,645(3)	9,392(2)	581,2(2)
$\{Pt_2Dy_7\}Te_2$[a]	3,9569(5)	15,607(3)	9,539(2)	589,1(1)
$\{Ni_2Er_7\}Te_2$[29]	3,8377(8)	15,345(3)	9,438(2)	555,77(2)
$\{Rh_2Er_7\}Te_2$[a]	3,8877(7)	15,50(1)	9,363(3)	564,1(3)
$\{Pd_2Er_7\}Te_2$[a]	3,9166(6)	15,452(7)	9,513(2)	575,7(2)
$\{Ag_2Er_7\}Te_2$[b]	3,949(6)	15,676(2)	9,409(2)	582,4 (4)
$\{Ir_2Er_7\}Te_2$[a]	3,9399(7)	15,435(3)	9,328(3)	567,3(1)
$\{Pt_2Er_7\}Te_2$[a]	3,9301(9)	15,458(9)	9,476(3)	575,6(3)
$\{Ni_2Lu_7\}Te_2$[a][30]	3,8169(6)	15,0863(3)	9,377(2)	539,9(2)
$\{Ru_2Lu_7\}Te_2$[a][30]	3,817(1)	15,102(6)	9,375(3)	540,4(6)
$\{Rh_2Lu_7\}Te_2$[a]	3,854(1)	15,290(5)	9,289(4)	547,4(2)
$\{Pd_2Lu_7\}Te_2$[a][30]	3,8841(8)	15,190(3)	9,448(2)	557,5(2)

[a] Zellparameter aus Pulverdiffraktogrammen bestimmt.
[b] Zellparameter mit Hilfe von Einkristallen bestimmt.

4.2.2. Darstellungen und Pulverdiffraktogramme neuer Verbindungen der $\{Z_2R_7\}Te_2$-Familie

4.2.2.1. $\{Au_2Y_7\}Te_2$

$\{Au_2Y_7\}Te_2$ wurde als Hauptprodukt in einem Versuch mit der Zusammensetzung $Y_{17}Au_6Te_3$ dargestellt. Die Probe wurde folgenden Temperaturen ausgesetzt, 100 °C/h → 1100 °C (1 w) 10° C/h → 850 °C → Raumtemperatur (durch Ausschalten des Ofens). Das Produkt konnte mit Hilfe des Pulverdiffraktogramms aus Abbildung 4-7 identifiziert werden. Die Zellparameter konnten mit 13 Linien zu den in Tabelle 4-8 angegeben Parametern bestimmt werden. Angedeutet mit blauen Pfeilen ist ein Nebenprodukt, welches nicht identifiziert werden konnte.

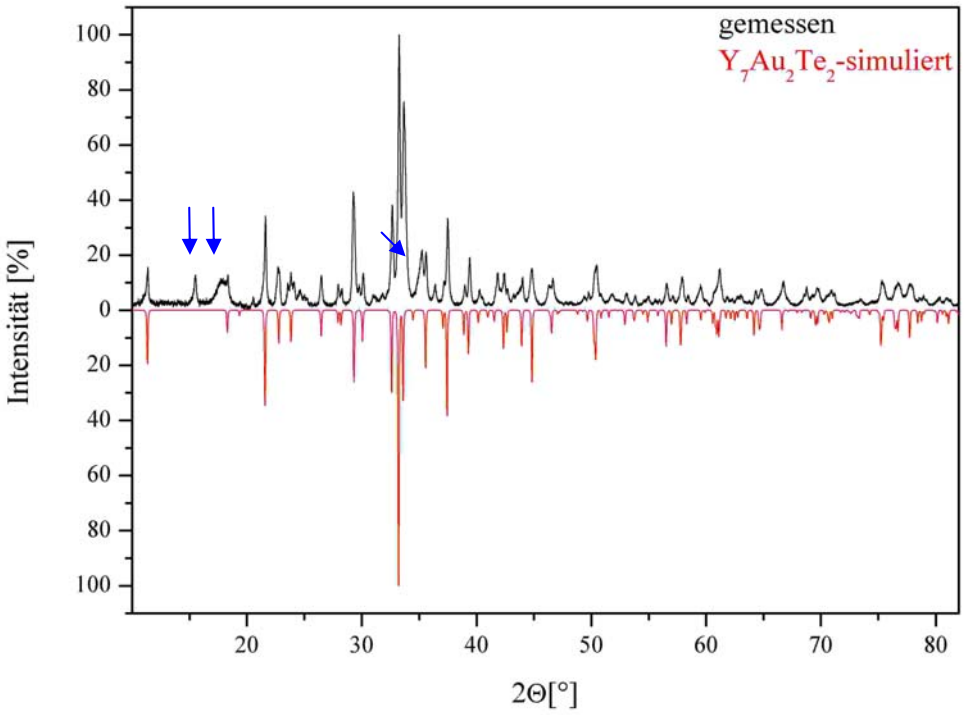


Abbildung 4-13 Pulverdiffraktogramm von $Y_7Au_2Te_2$. Mit blauen Pfeilen wird ein unbekanntes Nebenprodukt angedeutet.

4.2.2.2. {Z_2Dy_7}Te_2 (Z = Pd, Ir, Pt)

Nach den bekannten Prozeduren wurde $\{Pd_2Dy_7\}Te_2$ aus einem Versuch mit der stöchiometrischen Einwaage von $Dy_{20}Au_6Te_3$ und nach vierwöchigem Tempern bei 935 °C neben etwas nicht abreagiertem Dy erhalten. Die homologe Verbindung $\{Pt_2Dy_7\}Te_2$ wurde aus einem Ansatz mit der Zusammensetzung Dy_5PtTe fast phasenrein dargestellt, nachdem die Temperatur für neun Tage bei 1000 °C gehalten wurde und im Anschluss abgeschreckt wurde. Die Zellparameter sind in Tabelle 4-8 aufgeführt; sie wurden mit vier bzw. zehn Linien bestimmt. Die Diffraktogramme sind in den Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15 gezeigt. $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$ konnte zwar aus einem zugehörigen Pulverdiffraktogramm identifiziert werden, allerdings nur als Nebenprodukt. Es ist deshalb, und auch weil die Zellabmessungen nicht zu bestimmen waren, nicht gezeigt. Die Zellparameter waren aus diesem nicht zu entnehmen. Die Ausganssubstanzen wurden so eingesetzt, dass eine Einwaage zu einer hypothetischen Verbindung Dy_5IrTe bei 1200 °C für eine Woche getempert wurde und dann durch Ausschalten des Ofens abgekühlt wurde.

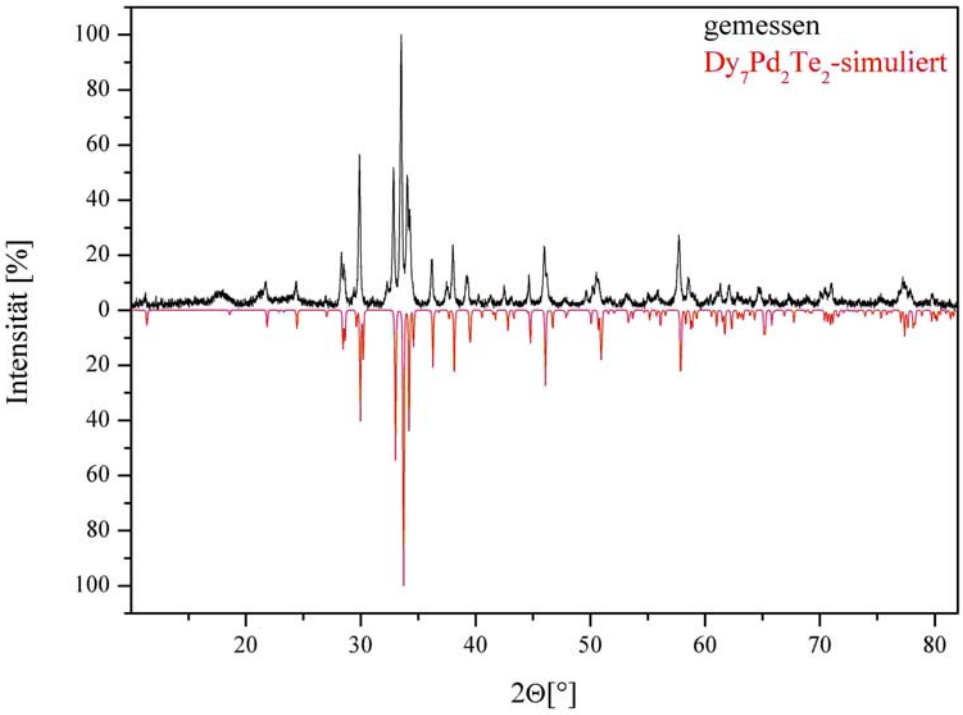


Abbildung 4-14 Pulverdiffraktogramm von $\{Pd_2Dy_7\}Te_2$.

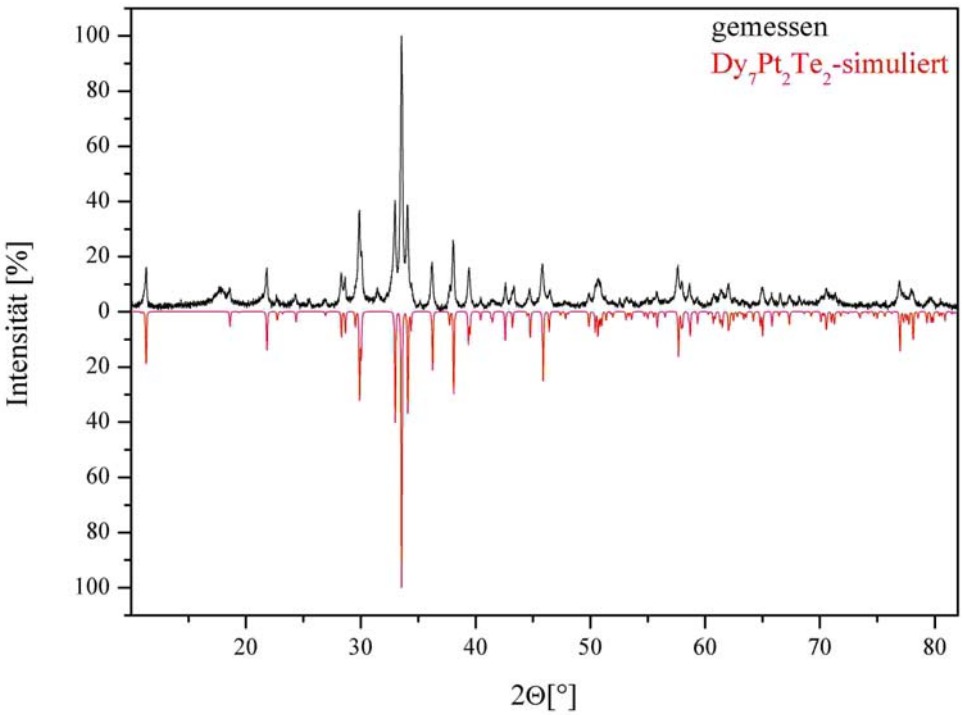


Abbildung 4-15 Pulverdiffraktogramm von $\{Pt_2Dy_7\}Te_2$.

4.2.2.3. {Z_2Er_7}Te_2 (Z = Rh, Pd, Ag, Ir, Pt)

Nach folgendem Temperaturverlauf: 100 °C/h → 1250 °C (4 d) wurden die Verbindungen {Z_2Er_7}Te_2 (Z = Rh, Pd, Pt) erhalten. Die Einwaage erfolgte nach einer angestrebten Verbindung der Zusammensetzung $Er_{12}Z_3Te_2$, so dass in den Pulverdiffraktogrammen zusätzlich noch Er-Metall zu identifizieren ist und neben der Pd-Verbindung gibt es noch eine nicht identifizierte Verbindung (angedeutet durch blaue Pfeile), die im Diffraktogramm sichtbar ist. Im Experiment für die Rh-Verbindung ist mindestens noch ein Nebenprodukt entstanden, welches nicht identifiziert werden konnte. Es ist wiederum mit blauen Pfeilen angedeutet. Die Zellkonstanten wurden mit acht Linien für die Rh- und Pd-Verbindung sowie mit elf Linien für die Pt-Verbindung bestimmt. Die Ir-Verbindung wurde ebenfalls aus einem Gemisch mit der Zusammensetzung $Er_{12}Ir_3Te_2$ durch Tempern für eine Woche bei 1200 °C erhalten. Die Zellparameter konnten mit Hilfe von 13 Linien bestimmt werden. Das Produktgemisch der Ag-Verbindung war so hart, dass es weder direkt nach dem Lichtbogenschmelzprozess noch nach dem Tempern möglich war, ein Pulver herzustellen, welches für ein Diffraktionsexperiment ausreichend fein und homogen war. Die Zellparameter dieser Gruppe befinden sich ebenfalls in Tabelle 4-8 und ihre Pulverdiffraktogramme sind aus den Abbildungen 4 – 16 bis 4 – 19 zu entnehmen.

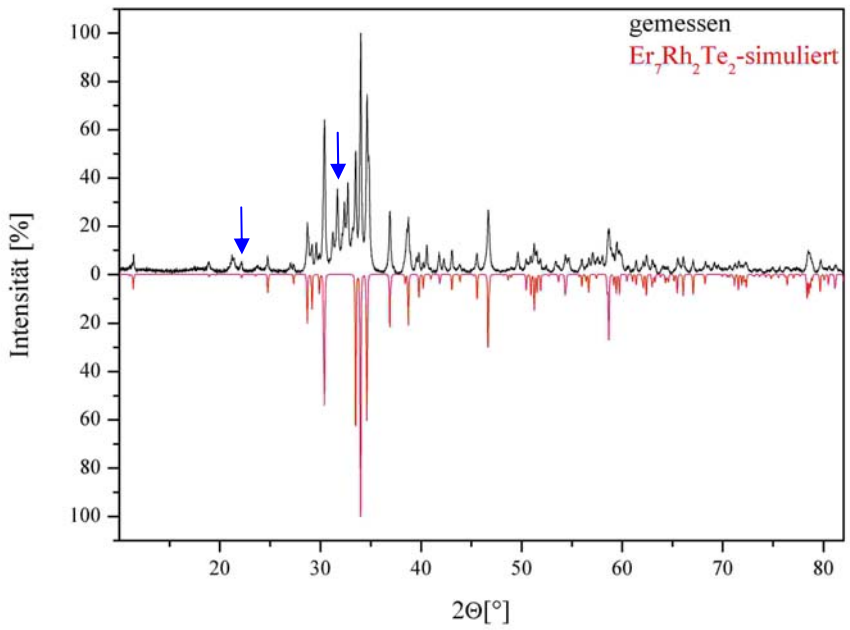


Abbildung 4-16 Pulverdiffraktogramm von {Rh_2Er_7}Te_2. Mit blauen Pfeilen wird ein unbekanntes Nebenprodukt angedeutet.

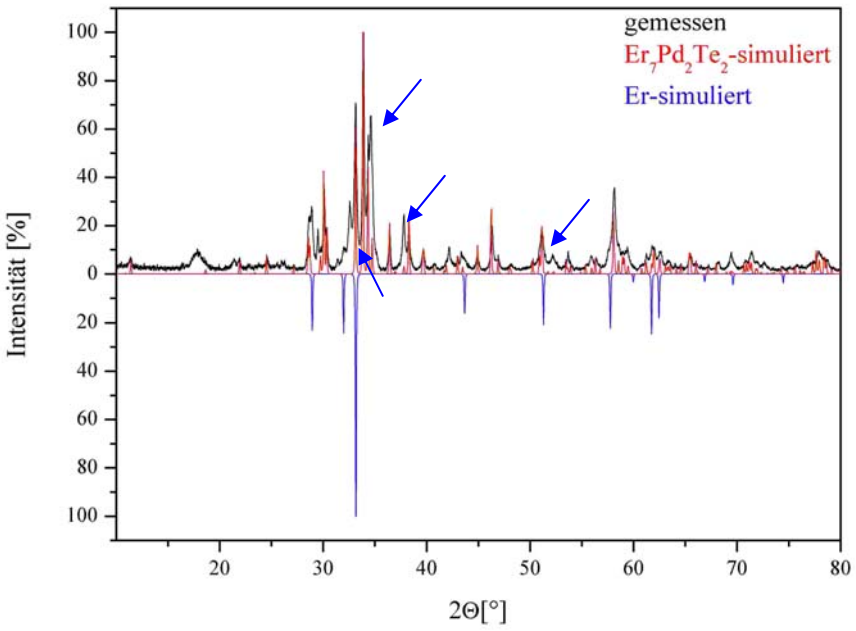


Abbildung 4-17 Pulverdiffraktogramm von $\{Pd_2Er_7\}Te_2$. Mit blauen Pfeilen wird ein unbekanntes Nebenprodukt angedeutet.

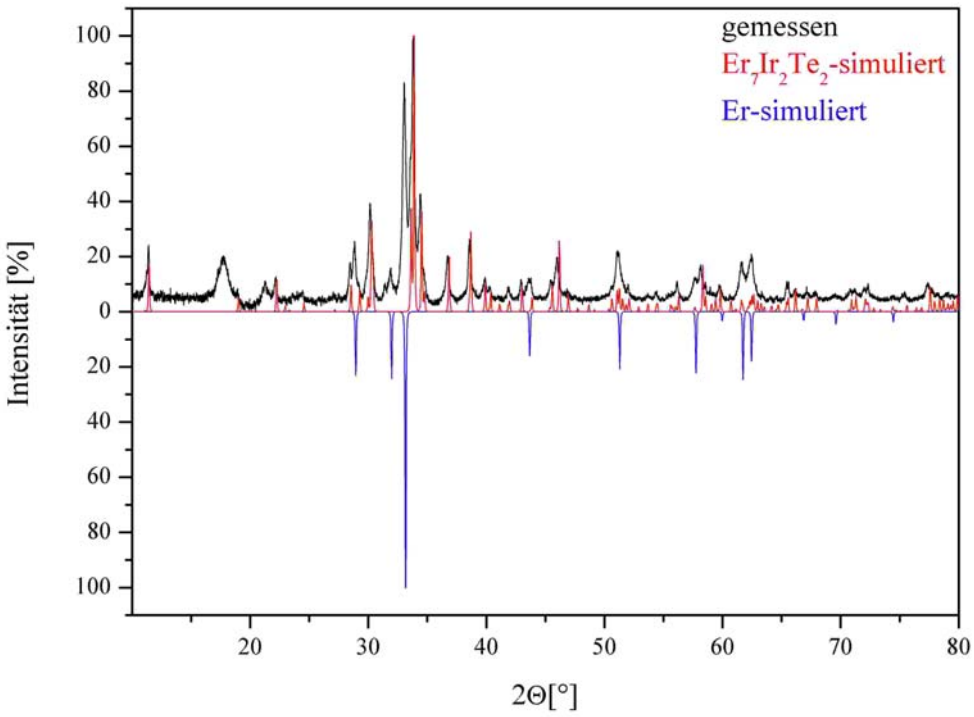


Abbildung 4-18 Pulverdiffraktogramm von $\{Ir_2Er_7\}Te_2$.

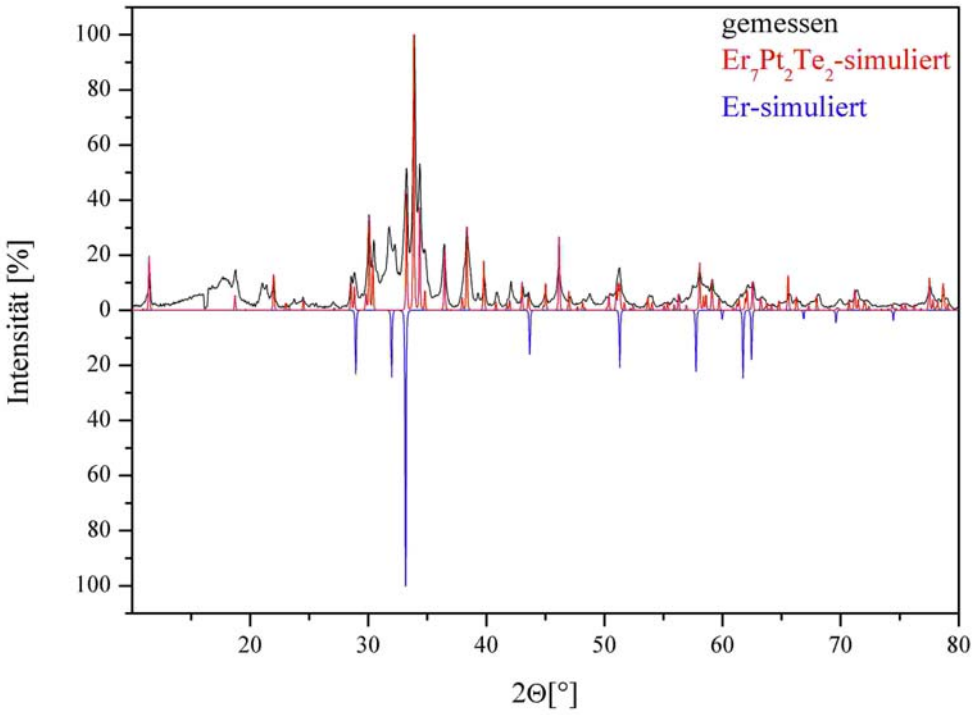


Abbildung 4-19 Pulverdiffraktogramm von $\{Pt_2Er_7\}Te_2$.

4.2.2.4. $\{Rh_2Lu_7\}Te_2$

Aus einem Experiment mit der stöchiometrischen Einwaage zu einer hypothetischen Verbindung $Lu_{20}Rh_6Te_3$ wurde nach folgendem Erhitzungsprozess, 100 °C/h →1000 °C (1 w) → Abschrecken mit Eiswasser, $\{Rh_2Lu_7\}Te_2$ mit einer Ausbeute von etwa 70% dargestellt. Das Nebenprodukt zeigt ähnliche Intensitäten und 2θ-Werte wie die Verbindung Er_7Rh_3, so dass hier eventuell die analoge Lu-Verbindung als Nebenprodukt entstanden ist. Die mit 16 Linien bestimmten Zellparameter von $\{Rh_2Lu_7\}Te_2$ sind a = 3,854(1) Å, b= 15,290(5) Å, c = 9,289(4) Å und das Zellvolumen V = 547,4(2) $Å^3$. Abbildung 4-20 zeigt das Pulverdiffraktogramm, wobei das oben erwähnte Nebenprodukt nicht gekennzeichnet ist.

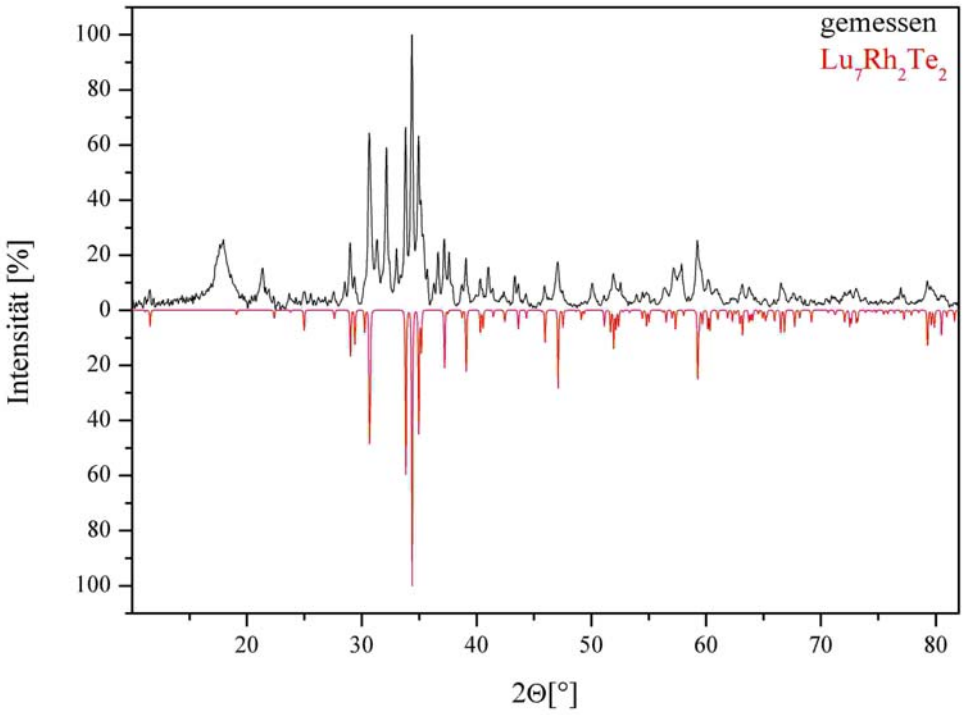


Abbildung 4-20 Pulverdiffraktogramm von $\{Rh_2Lu_7\}Te_2$.

Die in der Strukturbeschreibung vorgestellte Verbindung $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$ und die homologen Verbindungen zeigen als grundlegende Baueinheit das häufig auftretende Motiv des durch ein Übergangsmetall zentrierten trigonalen Prismas, welches durch drei Kappen erweitert wird. Aus diesen werden Metallschichten gebildet, die normal zur b-Achse verlaufen. Die dreidimensionale Verknüpfung erfolgt dann parallel zu [010] durch ein überkappendes Dy-Atom. Die Te-Anionen separieren die Metallschichten teilweise voneinander und stabilisieren die Struktur durch polare Wechselwirkungen zwischen ihnen und dem Metallnetzwerk.

Die zehn neuen Verbindungen zeigen in Bezug auf ihre Zellkonstanten einen aufgrund der Elementkombinationen erwarteten Trend, d.h. es ergeben sich größere Zellvolumina bei größerem R oder Z. Im Detail konnte dies an den verfeinerten Einkristalldaten gezeigt werden. Das Auftreten der $\{Z_2R_7\}Te_2$ -Verbindungen kann nun als gewöhnlich betrachtet werden, auch wenn nicht alle probierten Elementkombinationen unter den ausgewählten Bedingungen diese Phase zeigten. Allerdings ist die Beurteilung der Stabilitätsverhältnisse innerhalb einer homologen Reihe nicht leicht, da es von System zu System verschieden stabile und verschieden viele Konkurrenzphasen gibt. Es ist noch anzumerken, dass vier Experimente mit Pr und Z = Ni, Ru, Rh und Pt durchgeführt wurden, um die These, dass

metallreiche Telluridverbindungen mit den leichten Lanthaniden weniger stabil sind und sich eher nicht bilden, zu bestätigen. Dabei wurde die exakte 7:2:2-Stöchiometrie eingewogen. Es wurde weder nach dem Lichtbogenschmelzprozess, wie es sonst immer der Fall war, noch nach dem Tempern bei 1100 °C für zwölf Tage, die Zielverbindung beobachtet. Die negativen Ergebnisse scheinen die Hypothese zu bestärken.

4.3. $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ – Eine hochkondensierte metallreiche Verbindung

Lu_8Te und Lu_7Te[114] sind die metallreichsten Seltenerdtelluride über die bisher berichtet wurde. Sie können als verdünnte, geordnete Lösungen des Nichtmetalls Te in einer verzerrten Lu-Metallpackung betrachtet werden. Die Verbindung $\{Ru_6Er_{17}\}Te_3$[113] zeigt danach das größte Seltenerd/Tellur-Verhältnis. So wie die Er-Verbindung zeigt das neue Tellurid $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ eine im Gegensatz zu den binären Verbindungen deutlicher in Baueinheiten aufgegliederte Struktur, als es für die binären Verbindungen der Fall ist.

4.3.1. Strukturbeschreibung und Diskussion von $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$

Elementare Strukturelemente sind erneut trigonale Prismen wie in Abbildung 4-21 zu sehen ist. Dabei befinden sich alle drei kristallographisch unabhängigen Te-Atome in Tetrakaidekaedern aus Dy, die sich parallel zur b-Achse durch die Struktur ziehen und so durch Te besetzte Kanäle bilden. Von den sechs kristallographisch unabhängigen Ru-Atomen in der Struktur befinden sich 4 ebenfalls in dreifach überkappten trigonalen Prismen, zwei jedoch befinden sich in Paaren von nur durch zwei Kappen erweiterten trigonalen Prismen, die sich je eine Rechtecksfläche teilen.

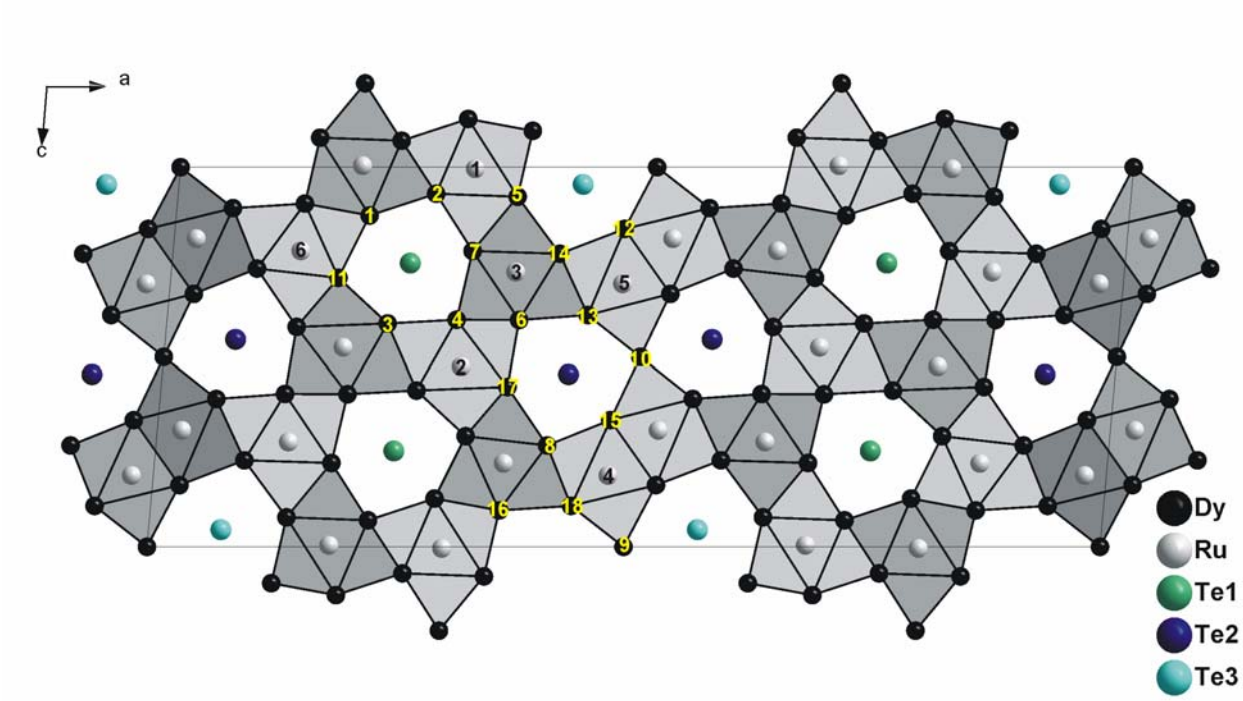


Abbildung 4-21 Projektion der Elementarzelle von $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ entlang [010]. Polyeder, die sich in ihrem Grauton unterscheiden, liegen nicht in einer Ebene.

$\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/m (Nr. 12) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Für einen Überblick sind einige wenige Mess- und Verfeinerungsdaten in Tabelle 4-9 zusammengefasst. Diese Daten werden im Anhang im Abschnitt 9.9 ergänzt.

Tabelle 4-9 Einige Mess- und Verfeinerungsdaten für$\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$.

Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)
Gitterkonstanten [Å], °	a = 40,566(5)
	b = 4,0137(4)
	c = 16,198(2)
	β = 95,082(9)
Zellvolumen [$Å^3$]	V = 2627,0(5)
Z	4
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Daten / Parameter	3898/ 160
Goodness-of-Fit (F^2)	1,022
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,1030; 0,1998
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,1946; 0,2316

Sowohl die zweifach als auch die dreifach überkappten Prismen sind über die basalen Flächen entlang der kurzen kristallographischen b-Achse kondensiert. Die

dreidimensionale Struktur wird erneut durch das Teilen von Polyederkanten erreicht. Dabei tritt das häufige Motiv einer gestaffelten „Basis-Kappen-Verknüpfung“ auf. Die Dy-Atome haben meist eine zweifache Funktion, d.h. in dem einen Cluster sind sie prismatisch, im anderen überkappend, vergleichbar zur Struktur des orthorhombischen $\{Z_2R_7\}Te_2$-Typs. Dadurch kommt es zu „Cluster-Wellen“ in der a-b-Ebene.

Die Kernverbindungsabstände Dy-Dy, Dy-Ru und Dy-Te sind mit denen in der bisher einzigen homologen Er-Verbindung und mit anderen binären oder ternären Dysprosiumtelluriden vergleichbar, wie Tabelle 4-10 zu entnehmen ist.

Tabelle 4-10 Auswahl einiger Kernverbindungsabstände [Å] von $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ im Vergleich. R = Seltenerdelement, M = Übergangselement, T = Haupgruppenelement.

Internukleare Abstände	$\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$	$\{Ru_6Er_{17}\}Te_3$[113]	$\{Ir_2Dy_7\}Te_2$[92]	Dy_2Te[118]	α-Dy[93]
R-R	3,310-4,014	3,290-3,997	3,466-3,955	3,349-4,214	3,506-3,592
Ø R-R	3,644	3,613	3,695	3,820	3,549
R-M	2,816-3,62	2,796-3,508	3,794		
R-T	3,114-3,476	3,036-3,454	3,098-3,184	3,028-3,822	
Ø R-T	3,249	3,221	3,151	3,207	

Die Tetrakaidekaeder um Ru zeigen gewöhnlich sechs kürzere und drei längere Ru-Dy-Kontakte. Auffällig ist, dass es zu einigen Dy-Atomen noch einmal um ca. 0,2 Å längere Kontakte gibt. Diese Verzerrungen könnten als Anpassungen an die vorliegende Struktur gedeutet werden. In den Paaren aus zweifach überkappten Prismen tritt dieses Phänomen nicht auf. Dies ist vermutlich auch auf die nur achtfache Koordination von Ru durch Er zurückzuführen, bei welcher insgesamt kürzere Kernverbindungsabstände zu erwarten sind.

Ausgenommen von Dy9 und Dy10, die prismenverbrückende Funktionen übernehmen, haben alle Dy-Atome nur ein Te-Atom als Nachbarn. Die meisten Dy-Dy-Kontakte variieren so innerhalb des gleichen Bereichs von ungefähr 3,4-3,6 Å, ausgenommen die langen Abstände von Prismenbasis zu Prismenbasis, die durch den Radius des Te-Atoms fixiert werden. Die kürzesten und die längsten internuklearen Abstände befinden sich immer an Übergängen von der Region eines Te-Atoms zu der eines anderen. Dort würde man sicher auch die größten strukturellen Spannungen erwarten.[113]

Die dreifach überkappten Prismen um die Te-Atome sind in Bezug auf ihre Prismen- und Kappenatomabstände invers zu denen um Ru aufgebaut. Die internuklearen Abstände zu prismenbildenden Dy-Atomen sind kürzer als solche zu den Kappenatomen. Dieser Sachverhalt lässt sich aus der Struktur ableiten. Die Te-Atome sind relativ groß und die Höhe der Prismen entspricht in etwa ihrem van-der-Waals-Radius. Sie sind alle 4,014 Å hoch. So kommt es zu ca. 0,3 Å längeren Kernverbindungsabständen Te-Dy_{Prisma}. Die Te1-Atome befinden sich in hexagonalen Kanälen entlang der b-Achse, die aus kantenverknüpften Tetrakaidekaedern um Ru gebildet werden. So liegen die kanalbildenden Kanten in Abbildung 4-22 nicht in einer Ebene. Die Te-Atome 2 und 3 befinden sich in Paaren von ebenfalls hexagonalen Kanälen in Richtung der b-Achse. Entlang [001] werden die Te-Atome durch die zweifach überkappten Baueinheiten separiert. In dieser Richtung sind gleiche Einheiten von den paarweise angeordneten Clustern durch die flächenüberkappenden Atome Dy9 und Dy10 verbunden. Durch die verschiedenen Baueinheiten des Tetrakaidekaeders und des Paares von zweifach überkappten trigonalen Prismen, die sich eine Rechtecksfläche teilen, kommt es zu drei verschiedenen kanalförmigen Umgebungen für die Anionen.

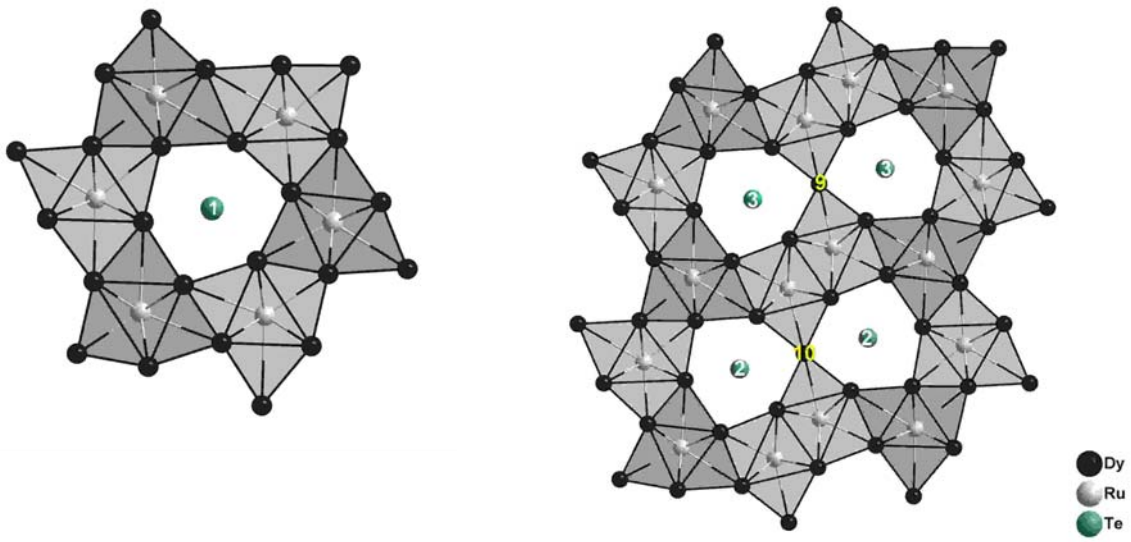


Abbildung 4-22 Darstellung der Te-Umgebung in $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ in Blickrichtung [010]. Eingezeichnet sind auch die Dy-Atome 9 und 10, die eine zwischen den zweifach überkappten Prismen verknüpfende Rolle haben.

$\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ ist erst das zweite Beispiel für diesen hochkondensierten Typ. Die Struktur kann als aus kondensierten dreifach- und zweifachüberkappten trigonalen Prismen aufgebaut beschrieben werden. Kurze Kontakte zu den Ru-Atomen innerhalb der trigonalen Prismen lassen starke Wechselwirkungen zwischen Dy und Ru vermuten.

Zudem lassen die meisten Kernverbindungsabstände zwischen den Dy-Atomen ebenfalls bindende Wechselwirkungen erwarten.
Die anionische Teilstruktur ist auf ein Minimum reduziert. Allerdings haben die wenigen Te-Ionen im Bezug auf die Struktur eine das Metallnetzwerk gliedernde und stabilisierende Bedeutung. Zusätzlich kommt es zu Strukturverzerrungen, wahrscheinlich aufgrund der Anpassung des Metallnetzwerkes an diese großen Anionen.
Das Auftreten von Paaren mit zweifach überkappten trigonalen Prismen erscheint neuartig, während das Tetrakaidekaeder ein häufiges Strukturmotiv ist. Es ist vorstellbar, dass im sehr metallreichen Gebiet der Seltenerdtelluride noch neuartige Strukturmotive zu entdecken sind und eventuell die Dominanz des Tetrakaidekaeders als grundlegende Baueinheit etwas aufgelockert wird. Im Vergleich mit den binären Verbindungen, die einleitend vorgestellt wurden, kann mit dem Einbau von Übergangsmetallen eine größere Strukturvielfalt erreicht werden.

4.3.2. Darstellung und Pulverdiffraktogramm von $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$

Metallisch glänzende Platten von $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ wurden in einem Versuchsansatz mit der Zusammensetzung $Dy_{20}Ag_6Te_3$ gefunden. Wie gewohnt wurden hierzu Dy-Metall, DyTe und Ru im stöchiometrischen Verhältnis zunächst zu einer Tablette gepresst und anschließend mittels eines Lichtbogens während 20 Sekunden pro Seite zu einem kleinen Knopf geschmolzen. Der Gewichtsverlust betrug dabei weniger als 2%. Das Produkt wurde innerhalb von zehn Stunden auf 1000 °C erhitzt und die Temperatur wurde für neun Tage gehalten. Danach wurde abgeschreckt.
Der gleiche Versuchsansatz führte bei 935 °C, langsamem Abkühlen und Temperzeiten von vier Wochen zu $\{RuDy_6\}Te_2$ neben DyTe. $\{RuDy_6\}Te_2$ ist eventuell die thermodynamisch stabilere Verbindung oder $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ bildet sich erst bei 1000 °C, oder die Verbindung zersetzt sich zwischen 935 und 1000 °C. Experimente mit anderen Seltenen Erden und anderen Übergangsmetallen, die in Tabelle 4-11 zusammengefasst sind, führten bisher nicht zu Homologen. Bei allen anderen Versuchen mit dieser Stöchiometrie wurde allerdings auch nicht abgeschreckt. In Abbildung 3-6 befindet sich eine kurze Zusammenfassung der durchgeführten Experimente.

Tabelle 4-11 Ergebnisse anderer Experimente mit der Stöchiometrie $\{Z_6R_{17}\}Te_3$.

17-6-3	Bedingungen (RT = Raumtemperatur)	Auswertung der Pulverdiffraktogramme mit abgeschätzten Anteilen der identifizierten Verbindungen.
Er-Rh-Te	1000 °C (10d)	90% 7-2-2-Typ + 10% Er_7Rh_3
Lu-Ru-Te	1000 °C (10d)	6-1-2-Typ
Lu-Rh-Te	1000 °C (10d)	90% 7-2-2-Typ + 10% Er_7Rh_3
Dy-Ru-Te	1000 °C (10d)	unbekannt
Dy-Rh-Te	1000 °C (10d)	80% 7-2-2-Typ + unbekannt
Y-Au-Te	[1] 1000 °C (2 w.), 5° C/h → 850 °C → RT [2] 1100 °C (1 w), 10° C/h → 850 °C → RT [3] 1200 °C (4 d)	[1 und 2] 75% 7-2-2-Typ + 25% unbekannt [3] 50% YTe + 40% unbekannt + 10% 7-2-2-Typ
Sc-Au-Te	[1] 1100 °C (12 d), 10° C/h → 850 °C → RT [2] 1200 °C (4 d)	unbekannt

Naturgemäß führt der Wechsel zu anderen Reaktionspartnern zu jeweils ganz verschiedenen Phasendiagrammen, die wir nicht kennen. Es ist daher möglich, dass dieser Verbindungstyp in anderen Systemen gar nicht oder nur schwer zu erhalten ist, da Konkurrenzphasen sehr viel stabiler sind.

Aus dem in Abbildung 4-23 gezeigtem Pulverdiffraktogramm konnten die Zellkonstanten a = 40,554(18) Å, b = 4,0119(15) Å, c = 16,198(7) Å, β = 95,10(3)° und das Volumen von 2624,9(12)Å^3 mit 15 Linien bestimmt werden. Die nicht zum Tellurid gehörenden Intensitäten sind geringen Mengen von Dy_2O_3 zuzuordnen.

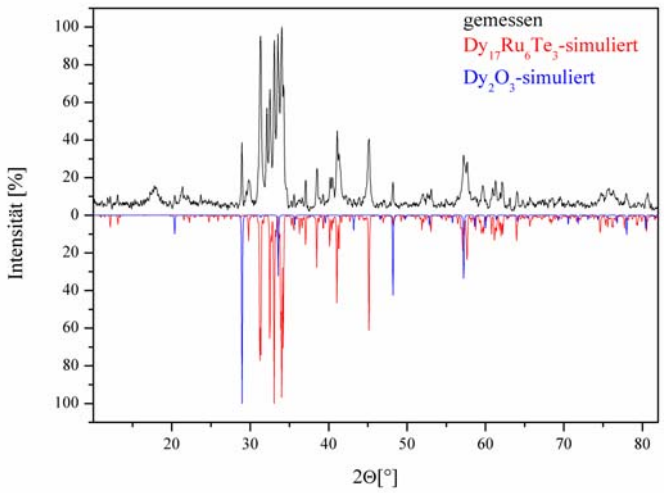


Abbildung 4-23 Pulverdiffraktogramm von $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$.

4.4. Unterschiede zwischen den Seltenerdelementen in ternären, metallreichen Telluriden

Bei Telluriden gibt es innerhalb ihrer metallreichsten Verbindungen nur solche mit Scandium, Yttrium und mit den schweren Lanthaniden Dysprosium bis Lutetium. Im Kapitel über die $\{ZR_3\}X_3$-Familie wurden die Kerngedanken von *Corbett et al.*[46, 56] und von *Köckerling* und *Martin*[70] bereits zusammengefasst. Sie entwarfen einen theoretischen Ansatz zur Erläuterung struktureller Verzerrungen innerhalb der monoklin kristallisierenden Familie $\{ZR_3\}I_3$. Eine strukturelle Verzerrung tritt laut den Autoren dann auf, wenn ähnlichere Orbitalenergien zu einer effektiveren Wechselwirkung, hauptsächlich zwischen Metall d-Orbitalen, von R und Z führen. Wie schon in Abschnitt 3.1.3.2 ausgeführt kommt es durch die Verzerrungen in der Struktur scheinbar zu mehr und zu kürzeren R−R, R−Z und Z−Z Kontakten.[46, 56]

Offenbar zeigen die Telluride eine extremere Version dieser Unterschiede. Dies liegt vermutlich am stärkeren Aggregationsgrad und der daraus resultierenden höheren Zahl der Wechselwirkungen zwischen R und Z. Mehr noch, einige Lanthanide scheinen die bekannten Strukturtypen nicht zu bilden und die stabilen Clusterphasen der reduzierten Seltenerdtelluride beschränken sich bisher auf Sc, Y und Dy bis Lu. Die Elemente Gd und Yb wurden dabei noch nicht ausreichend untersucht. Wie bereits erwähnt war das Resultat der Experimente mit Praseodym negativ in Bezug auf die angestrebten $\{Z_2R_7\}Te_2$-Verbindungen.

Eine Ausweitung auf die Telluride der oben kurz zusammengefassten Ideen über eine Begründung der Verzerrungen in einigen Clusterhalogeniden scheint qualitativ möglich. Die metallreichen Telluride lassen sich in diesen hypothetischen Ansatz einordnen. Man könnte die vorliegenden Ergebnisse so deuten, dass nur aus solchen Elementkombinationen Telluridcluster gebildet werden, deren wechselwirkende Orbitale energetisch nicht zu weit auseinander liegen. In Abbildung 4-24 sind nochmals die Summen der ersten und zweiten Ionisierungsenergien der Lanthaniden und diese von typischen Übergangselementen der hier vorgestellten Verbindungen absteigend in Richtung der x-Achse dargestellt.[129]

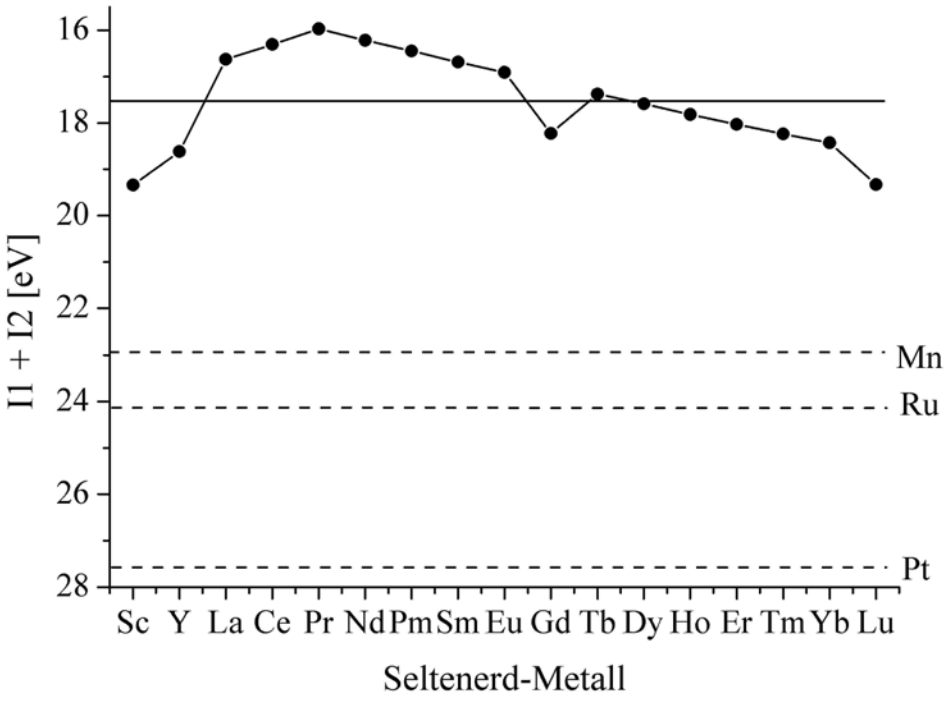


Abbildung 4-24 Die Veränderungen der Summe der ersten und zweiten Ionisierungsenergien entlang der Reihe der Lanthaniden und dreier typischer Übergangsmetalle. Die Elemente unterhalb der schwarzen Linie bilden gewöhnlicher Weise metallreiche Seltenerdtelluride.

Zur Erinnerung ist zu bemerken, dass diese ein leicht zugängliches Maß für die relativen Orbitalenergien von R sein sollen. Die parallelen Linien zwischen den Ionisierungsenergien von R und Z in Abbildung 4-24 reflektieren zumindest grob, dass die R-Z-Wechselwirkungen und so die Bindungsenergien, damit also die relativen Stabilitäten, parallel zu den Unterschieden zwischen den Orbitalenergien verlaufen.

Es gibt sicher viele anderen Faktoren, die in die Bindungsstärke und Strukturstabilität eingehen, aber dieses einfache Maß zeigt eine eindrucksvolle Parallele zu den Stabilitäten. Es sollte jedoch in Erinnerung gerufen werden, dass mit den Elementen Gd und Tb und auch mit den leichten Lanthaniden zu wenige Versuche durchgeführt wurden, um dies zu verallgemeinern.

5. Strukturelle Gemeinsamkeiten zwischen seltenerdmetallreichen Halogeniden und Telluriden

Das Auftreten von strukturellen Gemeinsamkeiten zwischen den Clusterverbindungen der Halogenide und ihrer Chalkogenid-/ Tellurid-Analoga wurde einleitend schon erwähnt. An zwei Beispielen soll dies etwas detaillierter gezeigt werden. $\{Z_3Sc_{12}\}Br_{16}$ (Z = Ir, Os) und $\{Z_3Sc_{12}\}Te_8Sc_{2-x}$ (Z = Ru, Os) sind in Abbildung 5-1 dargestellt.

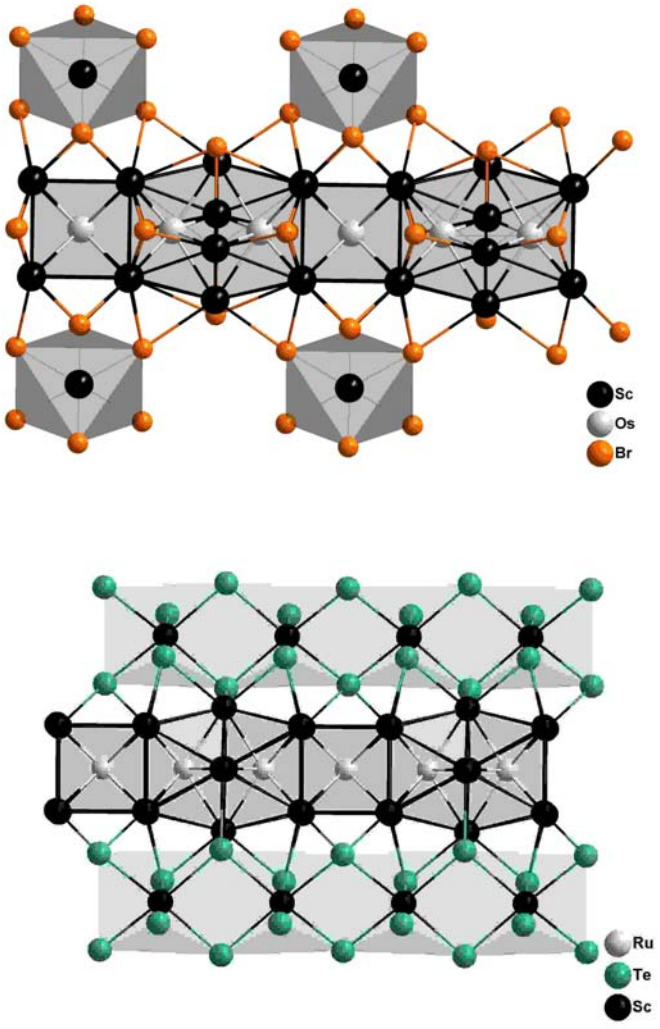


Abbildung 5-1 Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\{Os_3Sc_{12}\}Br_{16}$ (oben) und $\{Ru_3Sc_{12}\}Te_8Sc_{2-x}$ (unten).

Beide Verbindungen zeigen das Grundmotiv von Ketten aus über Flächen verknüpften Antiprismenpaaren und Würfeln, die von einer linearen Ir- bzw. Os- Kette zentriert werden. Im Bromid sind die internuklearen Abstände zwischen den Ir-Atomen nicht gleich, vielmehr bilden die die Antiprismen zentrierenden Ir-Atome Dimere mit Ir-Ir-Abständen von 2,832 Å. Der Abstand zu den einzelnen, würfelförmig koordinierten Ir-

Atomen beträgt 3,027 Å. Die Koordinationszahl für Ir ist somit in beiden Umgebungen acht, die Elektronenzahl beträgt 47. Aufgrund des kürzeren Ir-Ir-Abstandes könnte eine Ir-Ir-Einfachbindung innerhalb der Antiprismen angenommen werden. ICOHP-Berechnungen haben dies bestätigt.[22] Die Elektronenzahl pro endohedralem Atom Ir reduziert sich damit auf (47-2 = 45/3 =) 15 Elektronen. Bei $\{Ru_3Sc_{12}\}Te_8Sc_{1,21}$ und auch bei $\{Os_3Sc_{12}\}Te_8Sc_{1,82}$ ist jeweils die Sc-Lage, welche oktaedrisch durch Te umgeben ist, unterbesetzt. Über die Ru-Ru-Wechselwirkungen wird berichtet, dass diese insgesamt schwach bindend sind, parallel zu den Aussagen über $\{Ir_3Sc_{12}\}Br_{16}$. So kommt man zu Elektronenzahlen von 45,63 für die Ru- und von 47,46 für die Os- Verbindung. Pro Formeleinheit entspricht dies 15,21 und 15,82 Elektronen für die Tellurverbindung. Noch eklatanter tritt die strukturelle Verwandtschaft zwischen $Gd_4NiTe_2 \equiv \{NiGd_3\}Te_2Gd$ und $\{RuPr_3\}Cl_3$ hervor, wie der Vergleich der Zellparameter Tabelle 5-1 verdeutlicht.

Tabelle 5-1 Einige Mess- und Verfeinerungsdaten für $\{RuPr_3\}Cl_3$ und $\{NiGd_3\}Te_2Gd$.

Verbindung	$\{RuPr3\}Cl_3$	$\{NiGd_3\}Te_2Gd$
Raumgruppe, Z	Pnma (Nr. 62), 4	
Gitterkonstanten [Å, Å^3]	a = 14,323(3)	a = 15,584(9)
	b = 4,0042(6)	b = 4,113(2)
	c = 12,576(2)	c = 11,752(7)
Zellvolumen	V = 721,3(2)	V = 751,6(7)

Die Struktur von $\{RuPr_3\}Cl_3$ wurde schon vorgestellt. $\{NiGd_3\}Te_2Gd$ unterscheidet sich im Wesentlichen nur durch die geringere Anionenzahl und durch zusätzliche „isolierte“ Gd-Atome. Beide Strukturen sind in Abbildung 5-2 gezeigt.

Diese Beispiele zeigen, dass es neben den bereits erwähnten wesentlichen, aber relativ generellen Gemeinsamkeiten, wie der Aspekt der Stabilisation durch ein endohedrales Atom, auch deutlich sichtbare Entsprechungen in einigen Strukturen gibt. Dabei scheinen Ähnlichkeiten der elektronischen Situation und solche der Stöchiometrie eine Rolle zu spielen. Der erste Aspekt wurde anhand der Elektronenzahlen verdeutlicht. Letzterer wird vor allem bei den prinzipiellen Strukturmotiven deutlich. So haben zumindest die Clustereinheiten $\{Z_xR_y\}$ in beiden gezeigten Strukturen die gleiche Stöchiometrie.

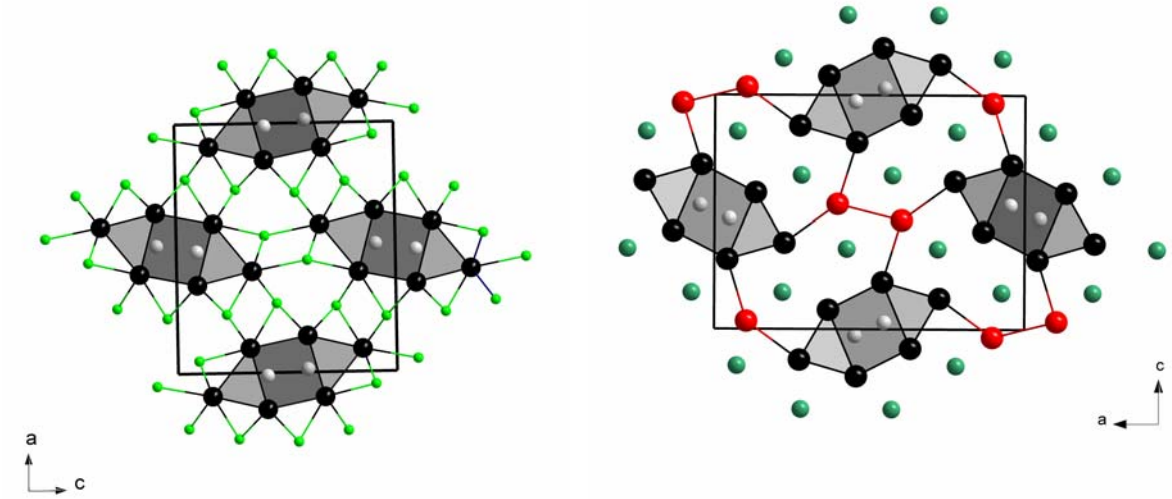
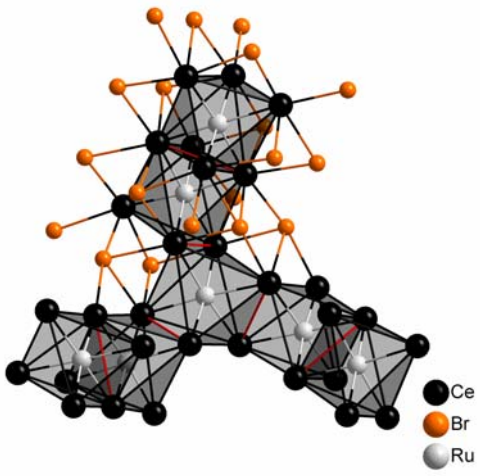


Abbildung 5-2 Die Elementarzellen der Verbindungen {$RuPr_3$}Cl_3(links): Pr, Ru und Cl sind schwarz grau und hellgrün dargestellt und {$NiGd_3$}Te_2Gd (rechts): Gd und Ni und Te sind in den Doppelketten schwarz; isoliert rot und grau und dunkelgrün gezeigt.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue metallreiche Halogenide und Telluride mit möglichst neuen Strukturmotiven darzustellen und diese strukturell aufzuklären. Bei den Halogenid-Clustern bildeten Experimente im System Praseodym – Übergangsmetall – Chlor den Schwerpunkt, da aus diesem Gebiet bisher keine metallreichen Verbindungen bekannt waren. Experimente zur Darstellung neuer metallreicher Tellurid-Verbindungen konzentrierten sich dagegen auf die Reaktionen der schweren und kleinen Seltenerdmetalle mit Übergangsmetallen.

Synthesen, die mit oder nahe der Stöchiometrie R_3ZX_3 (R = Ce, Pr, Nd, Z = Übergangsmetall, X = Cl, Br, I) durchgeführt wurden, haben zu den neuen Verbindungen $\{RuCe_3\}Br_3$, $\{IrPr_3\}I_3$, $\{IrNd_3\}I_3$ und $\{RuPr_3\}Cl_3$ geführt. Sie kristallisieren alle in der Raumgruppe $I4_132$ und sind isotyp.

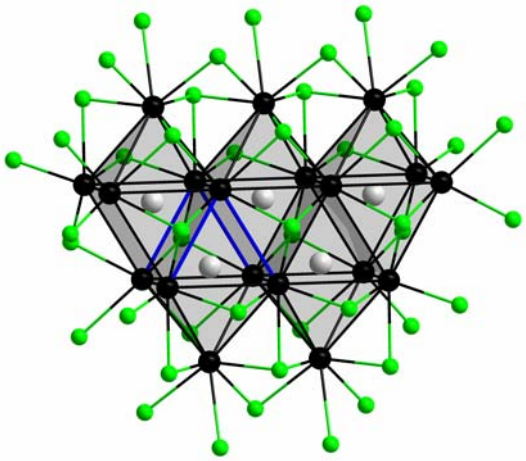


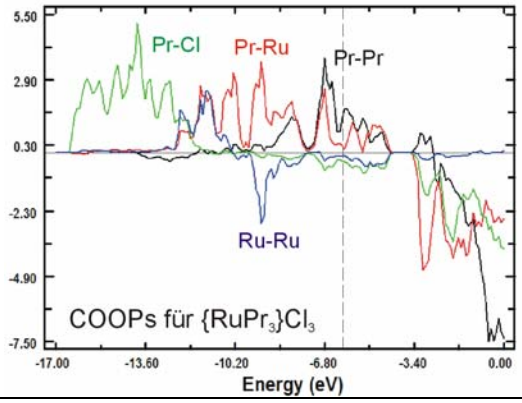
Die neuen Verbindungen **$\{RuCe_3\}Br_3$ und $\{IrNd_3\}I_3$** kristallisieren in der Raumgruppe $I4_132$ (Nr. 214) mit acht Formeleinheiten in der Zelle. Wie ihre Homologen können sie als Defektvarianten der NaCl-Struktur beschrieben werden. Die Struktur wird aus mit Z (hier = Ru, Ir) zentrierten Oktaedern gebildet, die in drei Dimensionen Helices bilden. Die Gitterkonstanten für die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen betragen für $\{IrPr_3\}I_3$ a = 12,380(1) Å, welches erstmals einkristallin erhalten wurde, für $\{RuCe_3\}Br_3$ a = 12,003(2) Å und für $\{IrNd_3\}I_3$ a = 12,347(3) Å.

Es konnte gezeigt werden, dass ihre strukturellen Parameter konsistent mit schon bekannten, homologen Verbindungen sind. Vergleiche aller Zellvolumina bekannter Verbindungen machten deutlich, dass diese mit größeren Radien von X oder Z wachsen. Ein solcher Trend ist auch für die Verbindungen mit tetrameren Einheiten vom $\{Z_4R_{16}\}$-Typ[55, 56] beobachtet worden und in etwas modifizierter Weise auch bei den Verbindungen des $\{ZR_6\}X_{12}R$-Typ.[57] Mit Hilfe von COOP-Berechnungen konnte für die Verbindung $\{RuPr_3\}Cl_3$ gezeigt werden, dass auch hier die Wechselwirkungen zwischen endohedralem Atom und Gerüstatom die dominierenden sind. Sie sind wesentlich stärker als zwischen

den Pr-Atomen und Wechselwirkungen zwischen den Ru-Atomen zeigen die Berechnungen nicht. Die Wechselwirkungen zwischen Pr und Cl haben ionischen Charakter. Entsprechend der „Bindungssituation“ ist $\{RuPr_3\}Cl_3$ somit ein klassischer Seltenerdhalogenid-Cluster, vergleichbar einer Vielzahl bekannter Verbindungen dieser Klasse,[6, 10, 13, 56, 71, 130] wie beispielsweise auch für $\{Ir_3Sc_{12}\}Br_{16}$,[22] deren elektronische Struktur mit Hilfe von COHP-Berechnungen ermittelt wurde.

“As these “interstitials” have usually higher electron affinities than the atoms constituting the cluster, Z – M bonding becomes important and is normally paramount to M – M bonding. Whether this violates the definition that a cluster is “a group of two or more metal atoms where direct or substantial metal-metal bonding is present” is more a matter of taste than should be taken as a dogma (Gerd Meyer, 2008).[13]



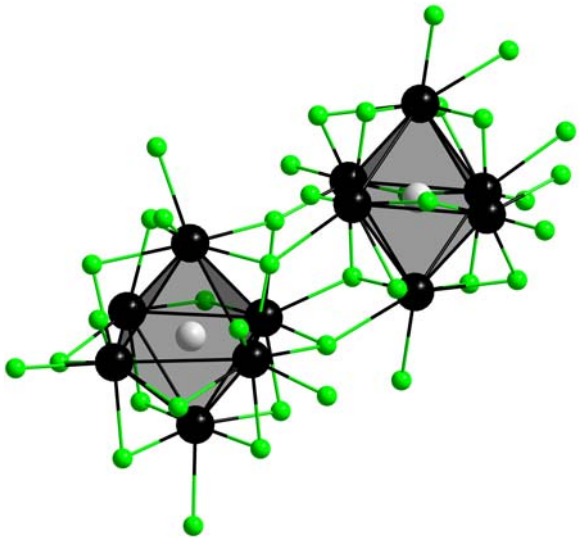


$\{RuPr_3\}Cl_3$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62). Das Koordinationspolyeder ist ein verzerrtes einfach überkapptes trigonales Prisma. Das endohedrale Atom Ru ist somit siebenfach koordiniert. Die trigonalen Prismen teilen sich die nicht überkappten Flächen, so dass Doppelketten entlang der kurzen kristallographischen b-Achse (4,004 Å) gebildet werden. Stabilisert wird die Verbindung durch starke Bindungs-wechselwirkungen zwischen dem endohedralen Atom Ru und den Gerüstatomen Pr, wesentlich schwächer sind die Pr-Pr-Wechselwirkungen. Bindungen zwischen den Ru-Atomen zeigen die COOP-Berechnungen nicht.

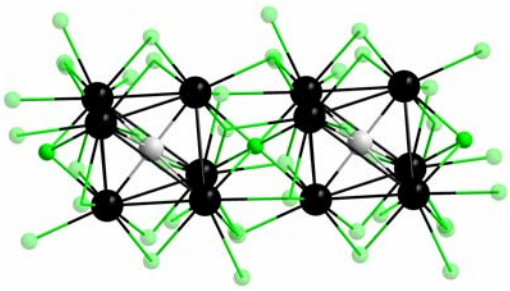
Die Diskussion über strukturelle Verzerrungen und Stabilitäten verschiedener Elementkombinationen in verschiedenen Strukturen der $\{ZR_3\}X_3$-Familie hat gezeigt, dass diese als abhängig von den Orbitalenergie-Differenzen zwischen R und Z betrachtet werden können. Dabei wurden in dieser Arbeit die Summen der ersten und zweiten Ionisierungsenergien als leicht zugängliches Maß für die Orbitalenergien verwendet. Diese

liegen bei den schwereren und kleineren Seltenerdmetallen näher bei jenen der potentiellen endohedralen Atome. Es ist nach dem dort vorgestellten Konzept davon auszugehen, dass die Wechselwirkungen eher kovalenter Natur sind als zwischen den frühen Lanthaniden und den Übergangsmetallen. Die insgesamt geringere Zahl der Seltenerdhalogenidcluster der frühen Lanthanide mit Übergangsmetallen im Vergleich zu solchen der kleinen und späten Seltenerdelemente scheint diese These zu stützen.[131] Allerdings wird das Konzept von einigen Ausnahmen verletzt, so dass diese Überlegungen sicherlich genauso wie Elektronenzählregeln nur als Trend gedeutet werden sollten.

Die nur kleine Gruppe der Chloridcluster der leichten und großen Seltenen Erden, die durch ein endohedrales Übergangsmetallatom stabilisiert werden, konnte durch die Verbindungen $\{IrPr_6\}Cl_{10}$ und $\{IrPr_6\}Cl_{11}$ erweitert werden. Dabei wurde deutlich, dass im Vergleich zu den homologen Bromiden und Iodiden, auffallend abweichende Strukturen gebildet werden. Vermutlich aufgrund des wesentlich kleineren Chlorid-Ionen sind die isolierten Clustereinheiten durch eine größere Zahl von Chlorid-Ionen umhüllt und durch diese wesentlich stärker verknüpft.



Grundlegendes Strukturmotiv in **$\{IrPr_6\}Cl_{10}$** sind zwei etwas unterschiedliche, von Ir zentrierte, isolierte, verzerrte Oktaeder. Ein Oktaeder kann als gemischter M_6X_{12}/M_6X_8-Cluster angesehen werden. Verschieden von den bisher bekannten R_6X_{10}-Typen werden beide Cluster von je 22 Cl-Atomen umgeben. Erst die starke Verknüpfung der Cluster über die umhüllenden Halogenatome lässt die Verbindung auf diese Stöchiometrie „schrumpfen“. Die Ableitung der Struktur von einer dichtesten Packung aus Halogen und endohedralem Atom, wie es bei den meisten isolierten oktaedrischen Clustern der Fall ist, ist nicht möglich.



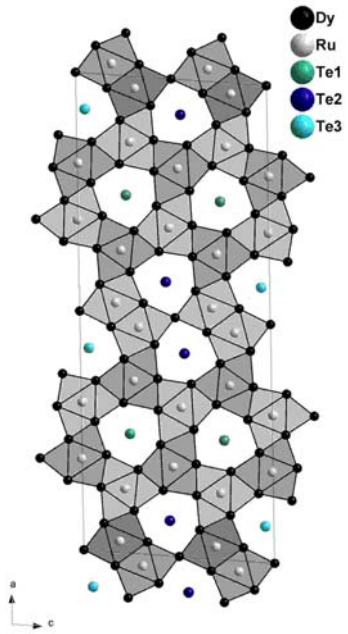
{IrPr$_6$}Cl$_{11}$ zeigt als grundlegende Baueinheit einen durch Ir zentrierten, oktaedrischen Cluster, der eine tetragonale Stauchung erfährt, was als *Jahn-Teller*-Verzerrung gedeutet werden mag. Die Halogensphäre um den Metallcluster ist eine Mischung aus den klassischen R_6X_8- und R_6X_{12}-Clustertypen. Besonders bemerkens-wert ist das Cl^i-Cl^i-Verknüpfungsmotiv, bei dem zwei benachbarte Cluster über ein gemeinsames jeweils flächenüberkappendes Atom verbunden sind.

Beide Cluster zeigen als Besonderheit das Auftreten von sowohl die Kanten überbrückenden als auch die Flächen überkappenden Cl-Atomen. Strukturell ist das bemerkenswerteste Motiv sicher die Cl^{i-i}-Verknüpfung durch ein die Fläche überkappendes Atom in {IrPr$_6$}Cl$_{11}$. Dieses Motiv war bislang unbekannt. In allen dargestellten metallreichen Halogeniden konnten Abweichungen von der idealen Polyedergeometrie beobachtet werden. Bei der Beschreibung und Diskussion der isolierten, oktaedrischen Cluster wurde gezeigt, dass dies an den verschiedenen Koordinationszahlen der Pr-Atome begründet sein könnte. Im Falle von {IrPr$_6$}Cl$_{11}$ wurden außerdem elektronische Gründe in Betracht gezogen und das mögliche Auftreten einer *Jahn-Teller*-Verzerrung diskutiert. Im Allgemeinen gab es in dieser Arbeit jedoch keine intensive Diskussion über Elektronenzahlen innerhalb der verschiedenen Kapitel zu den Halogeniden. Die „18-Elektronen-Regel“ für durch d-Metall zentrierte Cluster, die so eine geschlossene und damit stabile Clusterschale erreichen, gilt für die Seltenerdhalogenid-Cluster ohnehin nicht streng, wie schon oft gezeigt. Allein bei den häufig auftretenden Verbindungen vom {ZR$_6$}X$_{12}$R-Typ werden 16 – 21 Elektronen stabilisiert.[5, 6, 8, 57] Es sollte aber erwähnt werden, dass der Trend mit geringeren Elektronenzahlen für kondensierte Clusterverbindungen, in dieser Arbeit also für die Mitglieder der {ZR$_3$}X$_3$-Familie (14 und 15 Elektronen) und etwas höheren Zahlen für isolierte Einheiten, auf die eben Bezug genommen wurde (16 und 17 Elektronen), in dieser Arbeit bestätigt wird. Der Aspekt, dass bei großem endohedralem Atom das HOMO, welches bei kleinem Z R-R-bindenden Charakter besitzt, durch strukturelle Verzerrungen eher nicht-bindenden Charakter bekommt, scheint ebenfalls bestätigt zu werden. Die Folge sollte sein, dass diese Orbitale nicht mehr notwendigerweise vollständig besetzt werden müssen.

Bisher wurde über Clusterverbindungen im System Praseodym – Übergangsmetall – Chlor nicht berichtet, so dass die Anzahl der untersuchten Verbindungen nicht ausreicht um verallgemeinern zu können. Die hier beobachteten strukturellen und elektronischen Sachverhalte sollten immer auch als Anpassungen an die Packung von relativ großen endohedralen und Seltenerdatomen mit relativ kleinen Cl-Atomen betrachtet werden.

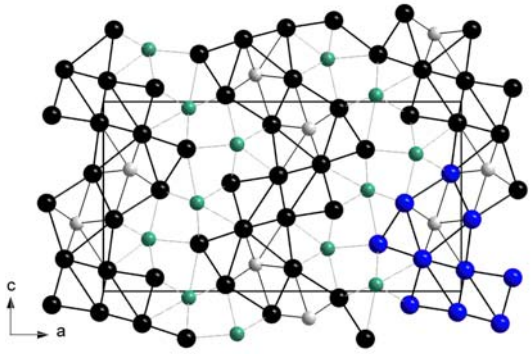
"The diverse structures observed depend to an apparently sizeable degree on the best ways to organize a 3D bonded array and, when active metal cations are present, to accommodate these in optimal anionic (halide) environments as well"
(John D. Corbett, 2006).[132]

Die eben aufgeführten Faktoren zur Stabilität können auch auf die metallreichen Telluride angewendet werden. Die Verbindungen werden ebenfalls wesentlich durch die Wechselwirkungen zwischen R und Z stabilisiert und Te kann dabei, vergleichbar mit I^-, als vollständig reduziert, als ionisch betrachtet werden. Verschieden jedoch von den Halogenidclustern der Seltenen Erden wurde in dieser Arbeit deutlich, dass einfach übertragbare Bindungsregeln nicht angewendet werden können, da Clusterverbindungen der Telluride häufig metallische Eigenschaften haben. Es liegen keine abgeschlossenen Schalen vor. Deshalb müssen zum Verständnis der synthetisierten Verbindungen aufgrund der fehlenden einfachen Regeln, mehrere Faktoren herangezogen werden.[6] Dazu gehören die delokalisierten Metall-Metall-Bindungen im Hauptgitter des Seltenerdmetalls, die Seltenerd-Übergangsmetall-Wechselwirkungen, die Seltenerd-Tellurid-Wechselwirkungen und die Madelungenergien der polaren Komponenten.[6, 133] Die Verbindungen können zusammenfassend als polares, intermetallisches „Salz" bezeichnet werden.[117] Dieser Aspekt mag vor allem bei $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$ schon aus den Abbildungen deutlicher geworden sein. Der „intermetallische" Teil der Struktur dominiert. Dabei sind mit Dy und Ru Elemente kombiniert, deren Elektronenaffinitäten so weit auseinander liegen, dass die Wechselwirkungen als polar bezeichnet werden können. In Analogie zu ähnlichen Verbindungen kann hier angenommen werden, dass Te als Te^{2-} vorliegt, womit auch salzartige Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

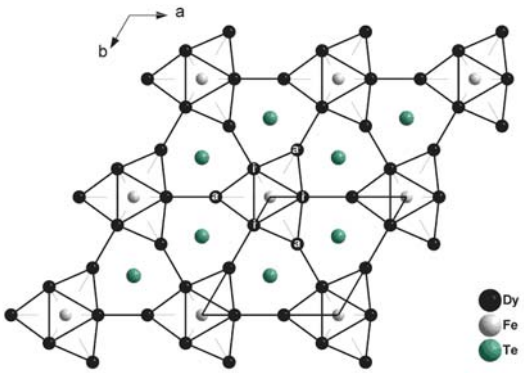


{Ru$_6$Dy$_{17}$}Te$_3$ ist erst das zweite Beispiel dieses hochkondensierten Typs. Die Struktur wird aus kondensierten dreifach- und zweifach überkappten und durch Ru zentrierten trigonalen Prismen aufgebaut.
Die anionische Teilstruktur ist auf ein Minimum reduziert. Allerdings haben die wenigen Te-Ionen im Bezug auf die Struktur doch eine das Metallnetzwerk gliedernde Bedeutung.
Das Auftreten von Paaren mit zweifach überkappten trigonalen Prismen erscheint neuartig, während das Tetrakaidekaeder ein häufiges Strukturmotiv ist.

Wie schon angedeutet scheinen die Elektronenzahlen keinen großen Einfluss auf den Strukturtyp bzw. auf dessen Stabilität zu nehmen. Dies wurde besonders bei der Diskussion über die Stabilisierung von Verbindungen mit der allgemeinen Stöchiometrie {ZR$_6$}Te$_2$ deutlich, bei der abschließend keine eindeutige Abhängigkeit der Stabilisation der einen oder der anderen Struktur von der realisierten Elektronenzahl festgestellt werden konnte. Für diese Eigenschaft ist erneut der metallische Charakter der Verbindungen heranzuziehen. Die Valenzbänder dieser Verbindungen sind offen und elektronische Zustände sind kontinuierlich über E_F hinaus vorhanden, so dass sie als Elektronenreservoir oder –quelle dienen können.

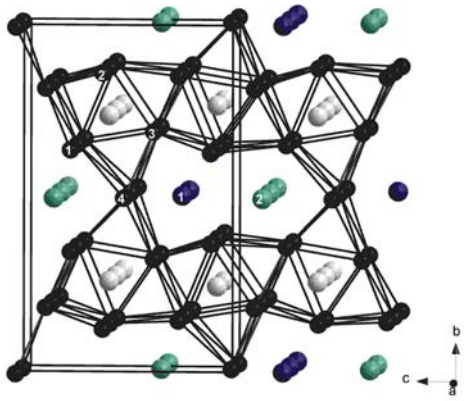


Betrachtet man die Struktur von **{AgEr$_6$}Te$_2$** durch die „Clusterbrille“, dann kann man als strukturelle Grundmotive ein dreifach überkapptes trigonales Prisma und eine daran kondensierte Doppeloktaederkette erkennen. Diese Einheiten sind weiter zweidimensional verknüpft und bilden Schichten parallel zu [001], die durch Tellur-Anionen getrennt werden. Überdies kann diese Verbindung als Derivat des Sc$_2$Te-Typs[106] gedacht werden.



Neben dem orthorhombischen Strukturtyp der Isomere mit der Zusammensetzung **{ZR_6}Te_2** kristallisieren einige Verbindungen in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ im Fe_2P-Typ (≡ Fe_6PP_2). Das grundlegende Strukturelement sind zentrierte dreifach überkappte trigonale Prismen, die miteinander dreidimensional verknüpft sind. Durch Kondensation über die trigonalen Grundflächen werden Ketten gebildet. Zwei benachbarte Ketten sind über ein „äußeres“ Dy^a des einen Clusters und ein „inneres“ Dy^i des anderen verknüpft.

Die explorativen Synthesen im System der ternären Seltenerdtelluride führten zu einer großen Gruppe von verschiedenen Verbindungen. Insgesamt konnten die vorliegenden Untersuchungen einen Beitrag zum besseren Verständnis dieses Systems liefern. Als neuer Aspekt kann nach den hier durchgeführten Arbeiten das gewöhnliche, wenn auch nicht uniforme Auftreten des {Z_2R_7}Te_2-Typs festgestellt werden. Diesen Sachverhalt reflektieren die bekannten Verbindungen der Telluridcluster bisher nicht. Es hatte vielmehr den Anschein, dass die {ZR_6}Te_2 -Verbindungen in verschiedenen Systemen die stabilsten wären. Die {Z_2R_7}Te_2-Verbindungen konnten alle bereits nach dem Lichtbogenschmelzprozess gefunden werden, was auf ihre thermische Stabilität hinweist.



Die in der Strukturbeschreibung vorgestellte Verbindung **{Ir_2Dy_7}Te_2** und die homologen Verbindungen zeigen als grundlegende Baueinheit das häufig auftretende Motiv des durch ein Übergangsmetall zentrierten trigonalen Prismas, welches durch drei Kappen erweitert wird. Aus diesen werden Metallschichten gebildet, die normal zur b-Achse verlaufen. Die dreidimensionale Verknüpfung erfolgt dann parallel dazu durch ein überkappendes Dy-Atom. Die Te-Anionen separieren die Metallschichten teilweise voneinander und stabilisieren die Struktur durch polare Wechselwirkungen zwischen ihnen und dem Metallnetzwerk.

Nach Betrachtung aller synthetisierten Verbindungen fiel auf, dass bis heute im ternären System R–Z–Te (Z = Übergangsmetall) nur Verbindungen mit R = Sc, Y und Dy−Lu als Seltenerdelement auftreten. Der Trend verläuft zwar ähnlich bei den metallreichen Halogeniden, allerdings macht sich dieser bei den Telluriden nachhaltig bemerkbar. Der Trend zur Stabilität verläuft parallel zu Differenzen der Summen der ersten und zweiten Ionisierungsenergien von R und Z. Stabil scheinen bisher nur solche Telluridcluster, die geringe Differenz zeigen.

Im Bezug auf Überlegungen zur Stabilität und zur Verbindungsbildung sowohl für die Halogenid- als auch für die Telluridcluster ist zusammenfassend zu sagen, dass einfache Regeln, wie Elektronenzählregeln oder auch die Betrachtung von Energiedifferenzen der wechselwirkenden Orbitale dort, wo sie chemische oder strukturelle Sachverhalte einfach fassbar und erklärbar machen, sicherlich zulässig sind. Sie haben in Bezug auf spezielle Systeme oder Untergruppen sogar relativ streng Gültigkeit.[13] Man denke beispielsweise an die Cluster mit tetrameren $\{Z_4R_{16}\}$-Einheiten, in denen die Elektronenzahlen meistens bei 15 liegen, aber 16 bisher nicht überschreiten.[22, 56] Ein theoretisches Konzept muss letztendlich durch die Vorhersagefähigkeit, durch seine deduktive Kraft, belegt werden. Allerdings leiten sich beide Konzepte von Molekülorbitalvorstellungen ab. Diese sind bei diskreten Clustern sicher besser nachvollziehbar als bei kettenförmigen oder dreidimensionalen Clusterandordnungen. Treffendste Aussagen über die elektronische Situation können wahrscheinlich aus Bandstrukturrechnungen gewonnen werden. Sehr häufig wird in der Literatur außerdem betont, dass für Aussagen über die Stabilität von speziellen Verbindungen, die Frage, welche stabilen Alternativverbindungen es in einem System gibt, viel wichtiger ist, als die elektronischen Gegebenheiten.[6]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die neu synthetisierten Verbindungen in Bezug auf ihre strukturellen Parameter und ihre elektronische Situation konsistent in die bearbeiteten Halogenid- und Chalkogenid-Systeme einfügen. Bemerkenswert sind die neuartigen Strukturen der in dieser Arbeit erhaltenen Seltenerdchlorid-Cluster und die große Zahl und Verbindungsbreite der $\{Z_2R_7\}Te_2$-Verbindungen. Für beide Systeme konnte gezeigt werden, dass die Erklärung der Stabilität von Seltenerdcluster-Verbindungen keinen einfachen Regeln folgt.

7. Ausblick

Ziel jeder explorativen Synthese ist es, neue Verbindungen mit möglichst neuartigen Strukturen zu erhalten, da diese neue oder ungewöhnliche physikalische Eigenschaften und Erkenntnisse über den festen Zustand zeigen können. Die Zahl der Verbindungen im System R – Z – Cl (R = La, Ce, Pr, Nd, Z = Übergangsmetall) ist nicht groß. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass in diesem Bereich neuartige Strukturmotive zu erhalten sind, so dass weitere Experimente interessant bleiben.

Zur vollständigeren Beleuchtung der in dieser Arbeit vorgestellten Thesen bezüglich der Orbitalenergien von R und Z könnten mehr Experimente im Bereich der metallreichen Lanthanidtelluride mit leichten Seltenerdatomen durchgeführt werden. Abgeleitet aus dem zuvor Gesagten über die Stabilitäten der Telluride mag es tatsächlich so sein, dass Verbindungen mit den frühen Lanthaniden unwahrscheinlicher sind, vielleicht werden hier jedoch nur die wenigen mit diesen Elementen durchgeführten Versuche reflektiert. Man sucht sicher zunächst dort, wo man zuvor Erfolg hatte. Systematischere Untersuchungen könnten auch hier zu neuen Verbindungen führen.

In Bezug auf die in Kapitel 5 gezeigten Entsprechungen von elektronischer und Kristallstruktur wäre es weiterhin interessant, gemischte Halogenid-Telluride darzustellen. Man könnte sich dabei zunächst etwas von den Elektronenzählregeln und von vermuteten Stabilitäten in Bezug auf die Orbitalwechselwirkungen leiten lassen und vielleicht auch von dem Eindruck, dass Clusterverbindungen mit I oder Br leichter zugänglich sind. Dies beruht vermutlich auf der größeren Polarisierbarkeit der Ionen und der günstigeren Anordnung der Atome in den Clusterverbindungen. Es könnten beispielsweise Experimente mit der Zusammensetzung $\{Z_3Sc_{12}\}X_8Te_4$ (Z = Ru, Os, Ir und X = Br, I) oder $\{RuR_3\}XTe$ (R = Pr, Gd und X = Br, I) durchgeführt werden.

8. Literatur

[1] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833.

[2] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1217.

[3] H. M. Artelt, T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 18.

[4] H. Mattfeld, K. Krämer, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1384.

[5] J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 10.

[6] J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **2006**, *418*, 1.

[7] T. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2022.

[8] M. Lukachuk, L. Kienle, C. Zheng, H. Mattausch, A. Simon, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4656.

[9] L. Brewer, P. R. Wengert, *Met. Trans.* **1973**, *4*, 83.

[10] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5178.

[11] J. E. Mee, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 88.

[12] D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 556.

[13] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2729 und darin zitierte Literatur.

[14] H. Ließ, H. J. Meyer, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 494.

[15] P. Niggli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1916**, *94*, 207.

[16] S. Uhrlandt, G. Meyer, *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*, 171.

[17] U. Schwanitz-Schueller, A. Simon, *Z. Naturforsch., Teil B.* **1985**, *40*, 705.

[18] S. Uhrlandt, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1872.

[19] S. Uhrlandt, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1466.

[20] T. Heuer, F. Steffen, G. Meyer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 265.

[21] S. Zimmermann, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2006**.

[22] S. Zimmermann, *Dissertation* Universität zu Köln, **2008**.

[23] P. K. Dorhoutt, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1697.

[24] J. D. Corbett, *Inorganic Chemistry in Focus II*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2005**.

[25] M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3952.

[26] J. Neuhausen, E. W. Finckh, W. Tremel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 569.

[27] L. Chen, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1170.

[28] C. Magliocchi, F. Meng, T. Hughbanks, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3896.

[29] F. Meng, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2482.

[30] L. Chen, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3371.

[31] WinXPow, 1.07 ed., STOE + Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.

[32] OriginPro, 8 ed., OriginLab Corporation, Northampton, **1991-2007**.

[33] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.

[34] G. M. Sheldrick, *Programme für die Einkristallstrukturanalyse*, Universität Göttingen, **1997**.

[35] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7.

[36] K. Brandenburg, in *Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization 3.0a*, Crystal Impact BgR, Bonn, **1997 - 2004**.

[37] CorelDRAW, 8.0 ed., Corel Corporation und Corel Corporation Limited, **1998**.

[38] L. R. Morss, G. Meyer, *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, **1991**.

[39] H. M. Artelt, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1.

[40] S. Uhrlandt, G. Meyer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1379.

[41] H. M. Artelt, S. Uhrlandt, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1532.

[42] S. Uhrlandt, T. Heuer, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1299.

[43] P. K. Dorhout, M. W. Payne, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4960.

[44] C. Zheng, O. Oeckler, H. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2151.

[45] C. Zheng, A. Simon, H. Mattausch, *J. Alloys Compd.* **2002**, *338*, 165.

[46] M. W. Payne, P. K. Dorhout, S.-J. Kim, T. R. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1992**, 1389.

[47] N. Herzmann, A.-V. Mudring, G. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7954.

[48] C. Hadenfeldt, H. O. Vollert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 113.

[49] C. Hadenfeldt, H. Herdejürgen, *J. Less-Common Met.* **1986**, *124*, 93.

[50] C.Hamon, R. Marchand, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* **1974**, *97*, 6.

[51] C. Hamon, R. Marchand, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* **1974**, *97*, 6.

[52] M. W. Payne, P. K. Dorhout, T. R. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4960.

[53] M. Lulei, J. D. Martin, L. M. Hoistad, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 513.

[54] W. Zachariasen, *Acta Cryst.* **1948**, *1*, 265.

[55] M. W. Payne, M. Ebihara, J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 842.

[56] S. J. Steinwand, J. D. Corbett, J. D. Martin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6413.

[57] M. W. Payne, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2246.

[58] E. A. Jensen, L. M. Hoistad, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1999**, *144*, 175.

[59] H. Mattausch, A. Simon, C. Zheng, *Z. Kristallogr. NCS* **2004**, *219*, 346.

[60] H. Mattausch, C. Zheng, L. Kienle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2367.

[61] R. Llusar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 849.

[62] A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, *Handbook on the Physiks and Chemistry of Rare Earths, Vol. 15*, Elsevier Sience Publishers, Amsterdam-London-NewYork-Tokyo, **1991**.

[63] D. Nagaki, A. Simon, H. Borrmann, *J. Less-Common Met.* **1989**, 193.

[64] Hj. Mattausch, O.Oeckler, A.Simon, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, *217*, 459.

[65] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst., B* **1969**, *25*, 925.

[66] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2729.

[67] S. M. Kauzlarich, M. W. Payne, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3777.

[68] S. J. Hwu, D. S. Dudis, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 469.

[69] G. Meyer, T. Schleid, K. Krämer, *J. Less-Common Met.* **1989**, *149*, 67.

[70] M. Köckerling, J. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 389.

[71] M. W. Payne, P. K. Dorhout, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1467.

[72] T. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, *28* 631.

[73] Y. Park, J. D. Martin, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1997**, *129*, 277.

[74] H. Mattausch, K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 741.

[75] M. Ebihara, J. D. Martin, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2079.

[76] K. Daub, *Dissertation geplant für 2009*.

[77] *Semi-empirische Extended-Hückel-Berechnungen (EH) wurden mit dem Programmpaket CAESAR durchgeführt*

[Ren, J.; Liang, W.; Whangbo, M.-H. CAESAR; PrimeColor Software Inc.: Raleigh, NC, 1998]. Es wurden die folgenden Parameter verwandt: Hij [eV], ξ1, coefficient 1, ξ2, coefficient 2. For Pr: 6s, -5.69, 1.7, 0.5671, 1.0, 0.5503; 6p, -2.88, 1.34, 1.0, 0.0, 0.0; 5d, -6.4, 2.55, 0.52, 1.2, 0.64; 4f, -6.12, 8.9, 0.4172, 4.35, 0.729. For Ru: 5s, -8.43, 1.95, 0.5538, 1.05, 0.5668; 5p, 3.49, 1.42, 1.0, 0.0, 0.0; 4d, -10.1, 3.45, 0.5394, 1.5, 0.6062. For Cl: 3s, -26.67, 2.9, 0.6262, 1.75, 0.5051; 3p, -13.85, 2.45, 0.5554, 1.3, 0.5519.

[78] S. D. Wijeyesekera, R. Hoffmann, *Organometallics* **1984**, *3*, 949.

[79] H. Mattausch, A. Simon, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, *223*, 107.

[80] C. Zheng, H. Mattausch, A. Simon, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, *220*, 314.

[81] S.-J. Hwu, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1986**, *64*, 331.

[82] S. Uma, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **2001**, *161*, 161.

[83] A. Palasyuk, I. Pantenburg, G. Meyer, *Acta Cryst. Section E* **2006**, *E62*, i61.

[84] L. E. Sweet, L. E. Roy, F. Meng, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10193.

[85] E. A. Jensen, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6199.

[86] E. A. Jensen, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **2003**, *172*, 132.

[87] C. Rustige, *Dissertation, in Arbeit*, Universität zu Köln.

[88] M. Brühmann, G. Meyer, *unveröffentlichte Ergebnisse*.

[89] C. Zheng, H. Mattausch, C. Hoch, A. Simon, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2356.

[90] D. S. Dudis, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1933.

[91] C. Zheng, H. Mattausch, C. Hoch, A. Simon, *J. Solid State Chem.*, *In Press, Corrected Proof*.

[92] N. Herzmann, *Diese Arbeit*, Universität zu Köln, **2009**.

[93] F. H. Spedding, J. J. Hanak, A. H. Daane, *J. Less-Common Met.* **1961**, *3*, 110.

[94] G. Meyer, T. Schleid, K. Krämer, *J. Less-Common Met.* **1989**, *149*, 67.

[95] Y. Park, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1705.

[96] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *J. Less-Common Met.* **1985**, *113*, 349.

[97] B. Harbrecht, *Journal of the Less Common Metals* **1986**, *124*, 125.

[98] B. Harbrecht, *J. Less-Common Met.* **1988**, *141*, 59.

[99] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **1993**, *197*, 57.

[100] B. Harbrecht, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 118.

[101] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10035.

[102] C. Wang, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6987.

[103] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 424.

[104] J. Neuhausen, E. W. Finckh, W. Ernst, W. Tremel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 569.

[105] P. A. Maggard, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1945.

[106] P. A. Maggard, J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1974.

[107] P. A. Maggard, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 814.

[108] P. A. Maggard, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2556.

[109] P. A. Maggard, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4143.

[110] L. Chen, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 436.

[111] F. Meng, C. Magliocchi, T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **2003**, *358*, 98.

[112] N. Bestaoui, P. S. Herle, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 9.

[113] A. Mehta, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 871.

[114] L. Chen, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7794.

[115] P. A. Maggard, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10740.

[116] L. Chen, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2146.

[117] L. M. Castro-Castro, L. Chen, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 3172.

[118] P. S. Herle, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1858.

[119] C. C. Chao, H. L. Luo, P. Duwez, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1971.

[120] L. H. Brixner, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *15*, 199.

[121] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter de Gruyter, Berlin, *Seite 2004 und darin zitierte Literatur*, **2007**.

[122] H. Kleinke, *J. Alloys Compd.* **1998**, *270*, 136.

[123] Y. U. Kwon, S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 550.

[124] A. E. Dwight, J. W. Downey, R. A. Conner, *Trans. Metall. Soc. Aime* **1966**, *236*, 1509.

[125] N. Yuantao, Z. Xinming, Z. Yun, C. Nianyi, X. Hua, Z. Jianzhong, *Xiyou Jinshu* **1985**, *4*, 31.

[126] A. V. Morozkin, *J. Alloys Compd.* **2003**, *353*, L16.

[127] P. A. Maggard, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 838.

[128] J. Häglund, A. Fernández Guillermet, G. Grimvall, M. Körling, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 11685.

[129] D. A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*, 2 ed., Cambridge University Press, Cambridge, **1982**.

[130] S. M. Kauzlarich, T. Hughbanks, J. D. Corbett, P. Klavins, R. N. Shelton, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1791.

[131] N. Herzmann, S. Gupta, J. D. Corbett, *Z. Anorg. und Allg. Chem.* **2009**, *635*, 848.

[132] J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **2006**, *418*, 12.

[133] D.-K. Seo, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9621.

9. Anhang

9.1. Mess- und Verfeinerungsdaten für $\{RuCe_3\}Br_3$

Tabelle 9-1 Kristallographische Daten für $\{RuCe_3\}Br_3$.

Summenformel	$\{RuCe_3\}Br_3$
Molmasse [g · mol^{-1}]	761,16
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I4_132$ (Nr. 214)
Gitterkonstanten [Å]	a = 12,003(2)
Zellvolumen [Å^3]	V = 1729,1(5)
Z	8
Messgerät	IPDS I
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich	3,8 < 2Θ < 56,3
	-15< h < 15
	-15< k < 15
	-15< l < 15
$d_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	8,772
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	46,457
F (000)	3876
Zahl gemessener Reflexe	6808
davon symmetrieunabhängig	360
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma$ (I)]	190
Vollständigkeit bis Θ = 28,16° [%]	98,8
Daten / Parameter	360/ 14
R_{int}	0,2178
Goodness-of-Fit (F^2)	0,778
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0375; 0,0895
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0610; 0,0695
Restelektronendichte [e$^-$/ Å^3]	0,985, -1,253

Tabelle 9-2 Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{RuCe_3\}Br_3$.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ce	24h	0.61121(9)	0.63879(9)	1/8	23(1)
Br	24g	0.63339(14)	3/8	0.11661(14)	26(1)
Ru	8b	3/8	5/8	1/8	18(1)

Tabelle 9-3 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{RuCe_3\}Br_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce	24(1)	24(1)	21(1)	1(1)	1(1)	6(1)
Br	27(1)	25(1)	27(1)	2(1)	6(2)	2(1)
Ru	18(1)	18(1)	18(1)	0(1)	0(1)	0(1)

Tabelle 9-4 Ausgewählte internukleare Abstände [Å] für $\{RuCe_3\}Br_3$.

Atom1	Atom2	Anzahl	Abstand
Ce	Ru	2x	2.840(1)
	Ce	1x	3.775(2)
	Ce	2x	4.023(1)
	Ce	4x	4.1312(2)
Br	Ce	2x	3.117(2)
	Ce	2x	3.179(1)
Ru	Ce	6x	2.840(1)

9.2. Mess- und Verfeinerungsdaten für $\{RuPr_3\}Cl_3$

Tabelle 9-5 Kristallographische Daten für $\{RuPr_3\}Cl_3$.

Summenformel	$\{RuPr_3\}Cl_3$
Molmasse [g · mol^{-1}]	2378,80
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten [Å]	a = 14,323(3)
	b = 4,0042(6)
	c = 12,576(2)
Zellvolumen [Å^3]	V = 721,3(2)
Z	4
Messgerät	IPDS II
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich	5,2 < 2θ < 55,9
	-18 < h < 18
	-4 < k < 4
	-16 < l < 16
$d_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	5,477
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	22,569
F (000)	1020
Zahl gemessener Reflexe	6040
davon symmetrieunabhängig	814
beobachtete Reflexe [I0 > 2σ (I)]	581
Vollständigkeit bis Θ = 28,04°	81,2 %
Daten / Parameter	814/ 44
R_{int}	0,0960
Goodness-of-Fit (F^2)	0,975
R_1 [I_0 > 2σ (I); alle Daten]	0,0392; 0,0589
wR_2 [I_0 > 2σ (I); alle Daten]	0,0974; 0,1030
Restelektronendichte [e$^-$/ Å^3]	1,97, - 1,95

Tabelle 9-6 Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{RuPr_3\}Cl_3$.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pr1	4c	0,35350(6)	1/4	0,09338(7)	16(1)
Pr2	4c	0,40747(6)	-1/4	0,34449(7)	16(1)
Pr3	4c	0,09919(7)	1/4	0,33033(8)	17(1)
Ru	4c	0,48735(9)	-1/4	0,09184(11)	16(1)
Cl1	4c	0,2351(3)	-1/4	0,2265(3)	19(1)
Cl2	4c	0,5495(3)	1/4	0,4029(3)	18(1)
Cl3	4c	0,2783(3)	1/4	0,4549(3)	19(1)

Tabelle 9-7 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{RuPr_3\}Cl_3$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	14(1)	22(1)	13(1)	0	-1(1)	0
Pr2	14(1)	13(1)	21(1)	0	-3(1)	0
Pr3	14(1)	21(1)	16(1)	0	-1(1)	0
Ru	12(1)	17(1)	17(1)	0	-1(1)	0
Cl1	16(2)	24(3)	17(2)	0	0(2)	0
Cl2	19(2)	18(3)	17(2)	0	2(2)	0
Cl3	16(2)	27(3)	15(2)	0	-2(2)	0

Tabelle 9-8 Ausgewählte internukleare Abstände [Å] für $\{RuPr_3\}Cl_3$.

Atom1	Atom2	Anzahl	Abstand
Pr1	Ru	2x	2,772(1)
	Cl1	2x	3,112(3)
	Cl3	2x	3,256(3)
	Ru	1x	3,259(2)
	Pr3	1x	3,647(2)
	Pr2	2x	3,818(1)
	Pr3	2x	3,925(1)
	Pr1	2x	4,0042(6)
Pr2	Cl1	1x	2,880(4)
	Cl2	2x	2,947(3)
	Cl3	2x	3,059(3)
	Cl2	1x	3,236(4)
	Ru	1x	3,377(2)
	Pr1	2x	3,818(1)
	Pr2	2x	4,0042(6)
	Pr3	2x	4,047(1)
Pr3	Ru	2x	2,744(1)

	Cl3	1x	3,005(4)
	Cl2	1x	3,018(4)
	Cl1	2x	3,082(3)
	Ru	1x	3,514(2)
	Pr1	1x	3,647(2)
	Pr1	2x	3,925(1)
	Pr3	2x	4,0042(6)
	Pr2	2x	4,047(1)
Ru	Pr3	2x	2,744(1)
	Pr1	2x	2,772(1)
	Ru	2x	3,078(2)
	Pr1	1x	3,259(2)
	Pr2	1x	3,377(2)
	Pr3	1x	3,514(2)
	Cl1	1x	3,990(5)
	Ru	2x	4,0042(6)
Cl1	Pr2	1x	2,880(4)
	Pr3	2x	3,082(3)
	Pr1	2x	3,112(3)
	Cl3	1x	3,421(5)
	Cl3	2x	3,555(5)
	Cl2	2x	3,704(5)
	Ru	1x	3,990(5)
	Cl1	2x	4,0042(6)
Cl2	Pr2	2x	2,947(3)
	Pr3	1x	3,018(4)
	Pr2	1x	3,236(4)
	Cl2	2x	3,461(5
	Cl3	2x	3,645 (5)
	Cl1	2x	3,704(5)
	Cl3	1x	3,939(6)
	Cl2	2x	4,0042(6)
Cl3	Pr3	1x	3,005(4)
	Pr2	2x	3,059(3)
	Pr1	2x	3,256(3)
	Cl1	1x	3,421(5)
	Cl1	2x	3,555(5)
	Cl2	2x	3,645(5)
	Cl2	1x	3,939(6)
	Cl3	2x	4,0042(6)

9.3. Mess- und Verfeinerungsdaten für $\{IrPr_3\}I_3$

Tabelle 9-9 Kristallographische Daten für $\{IrPr_3\}I_3$.

Summenformel	$\{IrPr_3\}I_3$
Molmasse [g · mol^{-1}]	995,65
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I4_132$ (Nr. 214)
Gitterkonstanten [Å]	a = 12,380(1)
Zellvolumen [Å^3]	V = 1897,2(3)
Z	8
Messgerät	IPDS I
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich	3,8-56,3
	-16 h < 16
	-16 k < 16
	-16 l < 15
$d_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	4,258
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	24,990
F (000)	2006
Zahl gemessener Reflexe	9111
davon symmetrieunabhängig	396
beobachtete Reflexe [I0 > 2σ (I)]	368
Vollständigkeit bis Θ = 28,14° [%]	99,2
Daten / Parameter	396 /14
R_{int}	0,1917
Goodness-of-Fit (F^2)	1,202
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0421; 0,0450
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,1177; 0,1191
Restelektronendichte [e$^-$/ Å^3]	2,314 and -2,557

Tabelle 9-10 Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{IrPr_3\}I_3$.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ir	8b	7/8	7/8	7/8	16(1)
Pr	24h	7/8	0.89463(9)	7/8	16(1)
I	24g	7/8	0.61397(12)	7/8	17(1)

Tabelle 9-11 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{IrPr_3\}I_3$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr	6(1)	6(1)	6(1)	1(1)	1(1)	1(1)
Ir	11(1)	12(1)	12(1)	-5(1)	-1(1)	1(1)
I	11(1)	15(1)	15(1)	4(1)	2(1)	2(1)

Tabelle 9-12 Ausgewählte internukleare Abstände [Å] für $\{IrPr_3\}I_3$.

Atom1	Atom2	Anzahl	Abstand
Ir	Pr	6x	2,862(1)
Pr	I	2x	3,2627(4)
	I	2x	3,362(2)
	Pr	1x	3,690(2)
	Pr	2x	4,062(1)
	Pr	4x	4,216(1)

9.4. Mess- und Verfeinerungsdaten für $\{IrPr_6\}Cl_{10}$

Tabelle 9-13 Kristallographische Daten für $\{IrPr_6\}Cl_{10}$.

Summenformel	$\{IrPr_6\}Cl_{10}$
Molmasse [g · mol^{-1}]	1382,18
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten [Å]	a = 16,589(1)
	b = 27,532(2)
	c = 7,9488(9)
Zellvolumen [Å^3]	V = 3630,5(6)
Z	8
Messgerät	IPDS I
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich	5,2 < 2θ < 55,9
	-21 < h < 21
	-36 < k < 36
	-10 < l< 10
$d_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	5,094
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	24,521
F (000)	4807
Zahl gemessener Reflexe	20228
davon symmetrieunabhängig	4349
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma$ (I)]	2477
Vollständigkeit bis Θ = 28,14° [%]	95,8
Daten / Parameter	4349 /174
R_{int}	0,1341
Goodness-of-Fit (F^2)	1,039
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0784; 0,1412
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,1736; 0,1936
Restelektronendichte [e$^-$/ Å^3]	11,063, -8,736

Tabelle 9-14 Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{IrPr_6\}Cl_{10}$.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ir1	4c	-0,27861(8)	-1/4	0,53728(17)	10(1)
Ir2	4a	-1/2	0	1/2	10(1)
Pr1	8d	-0,34126(10)	-0,18122(6)	0,7595(3)	32(1)
Pr2	8d	-0,71524(10)	-0,32656(7)	0,1680(2)	28(1)
Pr3	4c	-0,12806(14)	-1/4	0,7179(3)	23(1)
Pr4	4c	-0,42493(12)	-1/4	0,3387(3)	15(1)
Pr5	8d	-0,56743(11)	-0,08199(7)	0,6514(2)	30(1)
Pr6	8d	-0,35066(11)	-0,01155(7)	0,6688(3)	38(1)
Pr7	8d	-0,44663(14)	-0,05624(7)	0,2135(2)	39(1)
Cl1	8d	-0,4928(4)	-0,1835(3)	0,5816(10)	33(2)
Cl2	4c	-0,5941(6)	-1/4	0,2401(15)	28(2)
Cl3	8d	-0,5945(5)	-0,0266(3)	0,9882(10)	28(2)
Cl4	8d	-0,2031(5)	-0,1850(3)	0,9615(10)	37(2)
Cl5	8d	-0,3788(6)	-0,1581(3)	0,2026(15)	54(3)
Cl6	8d	-0,0944(6)	-0,1579(3)	0,5772(12)	50(3)
Cl7	8d	-0,5873(7)	-0,1078(5)	0,3033(12)	65(4)
Cl8	4c	-0,4334(8)	-1/4	-0,0546(16)	55(4)
Cl9	8d	-0,7165(8)	-0,017(3)	0,640(3)	72(7)
Cl10	8d	-0,4244(4)	-0,0899(2)	0,8577(9)	19(1)
Cl11_a	8d	-0,7027(17)	0,0972(11)	0,485(5)	41(13)
Cl11_b	8d	-0,734(2)	0,1083(7)	0,387(6)	73(12)

Tabelle 9-15 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{IrPr_6\}Cl_{10}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ir1	6(1)	14(1)	10(1)	0	1(1)	0
Ir2	7(1)	14(1)	9(1)	1(1)	0(1)	0(1)
Pr1	21(1)	24(1)	50(1)	-12(1)	-17(1)	7(1)
Pr2	13(1)	38(1)	32(1)	-11(1)	1(1)	4(1)
Pr3	19(1)	23(1)	28(1)	0	6(1)	0
Pr4	7(1)	24(1)	14(1)	0	0(1)	0
Pr5	35(1)	35(1)	20(1)	6(1)	11(1)	17(1)
Pr6	17(1)	49(1)	49(1)	32(1)	-4(1)	-2(1)
Pr7	74(2)	24(1)	20(1)	2(1)	20(1)	-2(1)
Cl1	18(4)	47(5)	34(4)	-17(4)	-4(3)	15(3)
Cl2	12(5)	27(5)	45(7)	0	-6(5)	0
Cl3	30(4)	25(4)	28(4)	1(3)	15(3)	1(3)
Cl4	24(4)	60(5)	28(4)	-13(4)	-18(4)	18(3)

Cl5	39(5)	38(5)	86(8)	36(5)	-4(5)	9(4)
Cl6	74(7)	41(5)	37(5)	18(4)	-32(5)	-33(5)
Cl7	77(8)	96(9)	21(5)	4(5)	-12(5)	-55(7)
Cl8	35(7)	106(13)	23(6)	0	4(6)	0
Cl9	3(7)	1930(180)	230(30)	640(70)	55(11)	160(30)
Cl10	14(3)	20(3)	22(3)	1(3)	6(3)	5(2)
Cl11_a	35(14)	17(12)	70(20)	-4(13)	32(15)	-17(8)
Cl11_b	100(20)	25(9)	90(30)	29(11)	69(19)	26(10)

Tabelle 9-16 Ausgewählte internukleare Abstände [Å] für $\{IrPr_6\}Cl_{10}$.

Atom1	Atom2	Anzahl	Abstand
Pr1	Cl11	1x	2,64(3)
	Cl4	1x	2,800(8)
	Cl8	1x	2,84(1)
	Cl1	1x	2,885(7)
	Cl10	1x	2,972(6)
	Cl11	1x	3,11(3)
Pr2	Cl6	1x	2,82(1)
	Cl11	1x	2,89(3)
	Cl5	1x	2,93(1)
	Cl2	1x	2,968(7)
	Cl4	1x	2,969(8)
	Cl11	1x	2,99(4)
	Cl7	1x	2,988(1)
Pr3	Cl6	2x	2,827(9)
	Cl4	2x	2,916(8)
Pr4	Cl5	2x	2,856(9)
	Cl1	2x	2,889(8)
	Cl2	1x	2,91(1)
	Cl8	1x	3,13(1)
Pr5	Cl7	1x	2,88 (1)
	Cl10	1x	2,893(7)
	Cl6	1x	3,037(9)
	Cl9	1x	3,054(5)
	Cl1	1x	3,107(8)
	Cl3	1x	3,114(8)
Pr6	Cl9	1x	2,69(1)
	Cl11	1x	2,80(3)
	Cl9	1x	2,81(3)

	Cl10	1x	2,899(6)
	Cl11	1x	3,04(2)
	Cl3	1x	3,060(8)
	Cl7	1x	3,45(1)
Pr7	Cl7	1x	2,82(1)
	Cl3	1x	2,870(8)
	Cl10	1x	2,999(7)
	Cl5	1x	3,023(8)
	Cl3	1x	3,145(8)
	Cl9	1x	3,57(5)
Pr1	Pr1	1x	3,787(2)
	Pr2	1x	3,996(3)
	Pr3	1x	4,026(3)
	Pr4	1x	4,087(3)
Pr2	Pr3	1x	3,993(3)
	Pr1	1x	3,996(3)
	Pr4	1x	4,068(2)
	Pr2	1x	4,216(3)
Pr3	Pr2	2x	3,993(3)
	Pr1	2x	4,026(3)
Pr4	Pr2	2x	4,068(2)
	Pr1	2x	4,087(3)
Pr5	Pr6	1x	3,867(3)
	Pr7	1x	3,961(3)
	Pr7	1x	4,079(3)
	Pr6	1x	4,088(3)
Pr6	Pr5	1x	3,867(3)
	Pr7	1x	3,958(3)
	Pr5	1x	4,088(3)
	Pr7	1x	4,141(3)
Pr7	Pr6	1x	3,958(3)
	Pr5	1x	3,961(3)
	Pr5	1x	4,079(3)
	Pr6	1x	4,140(3)
Ir1	Pr1	2x	2,790(2)
	Pr2	2x	2,865(2)
	Pr3	1x	2,881(3)
	Pr4	1x	2,896(3)
Ir2	Pr5	2x	2,792(2)
	Pr6	2x	2,835(2)
	Pr7	2x	2,893(2)

9.5. Mess- und Verfeinerungsdaten für $\{IrPr_6\}Cl_{11}$

Tabelle 9-17 Kristallographische Daten für $\{IrPr_6\}Cl_{11}$.

Summenformel	$\{IrPr_6\}Cl_{11}$
Molmasse [g · mol^{-1}]	1427,61
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)
Gitterkonstanten [Å], °	a = 10,326(2)
	b = 12,735(3)
	c = 7,3185(16)
	β = 94,705(17)
Zellvolumen [Å^3]	V = 959,2(4)
Z	2
Messgerät	IPDS I
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich	5,19 < 2θ < 55,52
	-13< h < 12
	-16< k < 16
	-9< l< 9
$d_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	4,943
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	23,345
F (000)	1236
Zahl gemessener Reflexe	20228
davon symmetrieunabhängig	1188
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma$ (I)]	930
Vollständigkeit bis Θ = 27,89° [%]	99,2
Daten / Parameter	3716 /49
R_{int}	0,0511
Goodness-of-Fit (F^2)	0,904
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0260; 0,0396
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0469; 0,0490
Restelektronendichte [e$^-$/ Å^3]	1,853, -1,593

Tabelle 9-18 Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{IrPr_6\}Cl_{11}$.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ir	2a	1/2	1/2	0	6(1)
Pr1	4i	0.30702(6)	1/2	-0.23983(8)	9(1)
Pr2	8j	0.13878(4)	0.15556(3)	-0.22902(6)	9(1)
Cl1	8j	0.3766(2)	0.28170(14)	-0.3646(3)	13(1)
Cl2	4i	0.1909(3)	1/2	-0.6309(4)	13(1)
Cl3	8j	0.1506(2)	0.35662(14)	-0.0583(3)	13(1)
Cl4	2c	1/2	1/2	-1/2	13(1)

Tabelle 9-19 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{IrPr_6\}Cl_{11}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ir	7(1)	7(1)	5(1)	0	1(1)	0
Pr1	9(1)	10(1)	7(1)	0	0(1)	0
Pr2	10(1)	9(1)	9(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
Cl1	12(1)	14(1)	15(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
Cl2	9(1)	17(1)	14(1)	0	0(1)	0
Cl3	15(1)	11(1)	13(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
Cl4	12(2)	14(2)	13(2)	0	6(2)	0

Tabelle 9-20 Ausgewählte internukleare Abstände [Å] für $\{IrPr_6\}Cl_{11}$.

Atom1	Atom2	Anzahl	Abstand
Ir	Pr1	2x	2,5452(8)
	Pr2	4x	3,0301(6)
	Cl4	2x	3,6593(8)
	Cl1	4x	3,989(2)
	Cl3	4x	4,035(2)
Pr1	Ir	1x	2,5452(8)
	Cl3	2x	2,839(2)
	Cl4	1x	2,8668(8)
	Cl2	1x	3,011(3)
	Cl1	2x	3,031(2)
	Pr2	2x	3,9525(9)
	Pr2	2x	3,962(1)
Pr2	Cl3	1x	2,847(2)
	Cl2	1x	2,892(2)
	Cl3	1x	2,903(2)
	Cl1	1x	2,918(2)
	Ir	1x	3,0301(6)

	Cl1	1x	3,071(2)
	Cl4	1x	3,0733(6)
	Cl1	1x	3,162(2)
	Pr1	1x	3,9525(9)
	Pr1	1x	3,962(1)
	Pr2	1x	3,962(1)
	Pr2	2x	4,586(1)
Cl1	Pr2	1x	2,918(2)
	Pr1	1x	3,031(2)
	Pr2	1x	3,071(2)
	Pr2	1x	3,162(2)
Cl2	Pr2	2x	2,892(2)
	Pr1	1x	3,011(3)
Cl3	Pr1	1x	2,839(2)
	Pr2	1x	2,847(2)
	Pr2	1x	2,903(2)
Cl4	Pr1	2x	2,8668(8)
	Pr2	4x	3,0733(6)

9.6. Mess- und Verfeinerungsdaten für $\{AgEr_6\}Te_2$

Tabelle 9-21 Kristallographische Daten für $\{AgEr_6\}Te_2$.

Summenformel	$\{AgEr_6\}Te_2$
Molmasse [g · mol^{-1}]	1366,63
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten [Å]	a = 21,465(2)
	b = 4,0511(5)
	c = 11,3982(5)
Zellvolumen [Å^3]	V = 991,2(2)
Z	4
Messgerät	IPDS II
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich	1,90 - 29,17°
	-29 < h < 29
	-5 < k < 5
	-15 < k < 13
$d_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	9,158
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	57,823
F (000)	2236
Zahl gemessener Reflexe	8505
davon symmetrieunabhängig	1520
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma$ (I)]	982
Daten / Parameter	1520/ 56
Vollständigkeit bis Θ = 29.17° [%]	99,5%
R_{int}	0,1614
Goodness-of-Fit (F^2)	1,048
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0736; 0,1279
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,1370; 0,1541
Restelektronendichte [e$^-$/ Å^3]	5,470; -4,014

Tabelle 9-22 Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor Ueq [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{AgEr_6\}Te_2$.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Er1	4c	0.15842	1/4	0.53468	24(1)
Er2	4c	0.02969	-1/4	0.37946	25(1)
Er3	4c	0.23217	-1/4	0.75118	22(1)
Er4	4c	0.10853	1/4	0.82959	27(1)
Er5	4c	0.35608	-3/4	0.57160	23(1)
Er6	4c	0.01088	-3/4	0.11087	30(1)
Te1	4c	0.26162	-1/4	0.46635	21(1)
Te2	4c	0.12649	1/4	0.27507	22(1)
Ag	4c	0.07439	-1/4	0.64216	25(1)

Tabelle 9-23 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{AgEr_6\}Te_2$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er1	26(1)	23(1)	23(1)	0	0(1)	0
Er2	27(1)	20(1)	27(1)	0	1(1)	0
Er3	24(1)	20(1)	23(1)	0	0(1)	0
Er4	23(1)	32(1)	27(1)	0	-1(1)	0
Er5	29(1)	16(1)	24(1)	0	-1(1)	0
Er6	28(1)	31(1)	31(1)	0	-3(1)	0
Te1	24(1)	15(2)	24(1)	0	1(1)	0
Te2	26(1)	18(2)	21(1)	0	1(1)	0
Ag	28(2)	20(2)	27(2)	0	1(1)	0

Tabelle 9-24 Ausgewählte internukleare Abstände [Å] in $\{AgEr_6\}Te_2$.

Atom1	Atom2	Anzahl	Abstand
Er1	Ag	2x	2.976(3)
	Te2	1x	3.037(3)
	Te1	2x	3.101(2)
	Er4	1x	3.528(3)
	Er3	2x	3.564(2)
	Er2	2x	3.856(2)
	Er3	1x	3.995(3)
	Er1	2x	4.0511(5)
	Er2	1x	4.155(3)
	Er5	1x	4.264(3)
Er2	Ag	2x	3.026(3)
	Te2	2x	3.136(2)
	Ag	1x	3.145(4)
	Er2	2x	3.644(2)
	Er6	2x	3.693(3)
	Er4	1x	3.805(3)
	Er1	2x	3.856(2)
	Er2	2x	4.0511(5)
	Er1	1x	4.155(3)
	Er5	1x	4.281(3)
Er3	Te2	1x	3.046(3)
	Te1	2x	3.184(2)
	Te1	1x	3.307(3)
	Er4	2x	3.456(2)
	Er1	2x	3.564(2)
	Ag	1x	3.607(4)
	Er5	2x	3.920(2)
	Er1	1x	3.995(3)
	Er3	2x	4.0511(5)
	Er5	1x	4.114(3)
Er4	Ag	2x	3.033(3)
	Te1	1x	3.194(3)
	Er6	2x	3.336(2)
	Er3	2x	3.456(2)
	Er5	2x	3.506(2)
	Er1	1x	3.528(3)
	Er2	1x	3.805(3)

	Er6	1x	3.831(3)
	Er4	2x	4.051(5)
Er5	Te2	2x	3.102(2)
	Te1	2x	3.107(2)
	Er4	2x	3.506(2)
	Er6	2x	3.530(2)
	Er6	1x	3.920(3)
	Er3	2x	3.920(2)
	Er5	2x	4.0511(5)
	Er3	1x	4.114(3)
	Er1	1x	4.264(3)
	Er2	1x	4.281(3)
Er6	Te2	1x	3.109(3)
	Er6	2x	3.272(2)
	Er4	2x	3.336(2)
	Ag	1x	3.357(4)
	Er5	2x	3.530(2)
	Er2	2x	3.693(3)
	Er4	1x	3.831(3)
	Er5	1x	3.920(3)
	Er6	2x	4.0511(5)
Te1	Er1	2x	3.101(2)
	Er5	2x	3.107(2)
	Er3	2x	3.184(2)
	Er4	1x	3.194(3)
	Er3	1x	3.307(3)
	Te1	2x	4.0511(5)
	Te2	2x	4.156(3)
	Te2	1x	4.260(3)
Te2	Er1	1x	3.037(3)
	Er3	1x	3.046(3)
	Er5	2x	3.102(2)
	Er6	1x	3.109(3)
	Er2	2x	3.136(2)
	Te2	2x	4.0511(5)
	Te1	2x	4.156(3)
	Te1	1x	4.260(3)
Ag	Er1	2x	2.976(3)
	Er2	2x	3.026(3)
	Er4	2x	3.033(3)
	Er2	1x	3.145(4)

	Er6	1x	3.357(4)
	Er3	1x	3.607(4)
	Ag	2x	4.0511(5)

9.7. Mess- und Verfeinererungsdaten für $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$

Tabelle 9-25 Kristallographische Daten für $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$.

Summenformel	$\{Ir_2Dy_7\}Te_2$
Molmasse [g · mol^{-1}]	1777,10
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Imm2 (Nr, 44)
Gitterkonstanten [Å]	a = 3,9552(8)
	b = 15,645(3)
	c = 9,3924(19)
Zellvolumen [Å^3]	V = 581,2(2)
Z	2
Messgerät	IPDS II
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich	2,29 < 2Θ < 59,53
	-5 < h < 5
	-17 < k < 21
	-12 < k < 12
$d_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	10,155
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	72,033
F (000)	1440
Zahl gemessener Reflexe	2972
davon symmetrieunabhängig	905
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma$ (I)]	847
Vollständigkeit bis Θ = 29,04° [%]	99,6
Daten / Parameter	905/ 39
R_{int}	0,0692
Goodness-of-Fit (F^2)	1,139
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0416; 0,0476
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0905; 0,0920
Restelektronendichte [e$^-$/ Å^3]	4,73, -3,38

Tabelle 9-26 Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Dy1	4d	0	0,1471(1)	0,2606 (1)	16(1)
Dy2	4d	-1,00000	0,36951(9)	0,1064(1)	14(1)
Dy3	4d	-1,00000	0,1839(1)	-0,1033(1)	16(1)
Dy4	2b	-1,50000	0	0,0227(2)	18(1)
Te1	2a	-1,00000	0	-0,2409(3)	13(1)
Te2	2b	-1/2	0	0,3584(3)	14(1)
Ir	4d	-1/2	0,23882(9)	0,0930(1)	19(1)

Tabelle 9-27 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}
Dy1	13(1)	20(1)	15(1)	2(1)	0
Dy2	15(1)	17(1)	12(1)	1(1)	0
Dy3	18(1)	19(1)	12(1)	-1(1)	0
Dy4	13(1)	26(1)	14(1)	0	0
Te1	12(1)	15(1)	13(1)	0	0
Te2	13(1)	18(1)	11(1)	0	0
Ir	12(1)	23(1)	23(1)	-2(1)	0

Tabelle 9-28 Ausgewählte internukleare Abstände [Å] in $\{Ir_2Dy_7\}Te_2$.

Atom1	Atom2	Anzahl	Abstand
Dy1	Ir	2x	2,9062(2)
	Te2	2x	3,170(2)
	Dy3	1x	3,466(2)
	Dy3	2x	3,542(2)
	Ir	1x	3,597(2)
	Dy4	2x	3,768(2)
	Dy2	1x	3,770(2)
	Dy2	2x	3,812(2)
	Dy1	2x	3,9552(8)
Dy2	Ir	2x	2,848(2)
	Te2	1x	3,097(3)
	Te1	2x	3,183(2)
	Dy3	2x	3,470(2)
	Dy3	1x	3,510(2)
	Dy1	1x	3,770(2)
	Dy1	2x	3,812(2)

	Dy2	2x	3,9552(8)
	Dy2	1x	4,082(2)
	Dy4	1x	4,411(2)
Dy3	Ir	2x	2,838(1)
	Ir	1x	3,098(2)
	Te1	1x	3,153(2)
	Dy1	1x	3,466(2)
	Dy2	2x	3,470(2)
	Dy2	1x	3,511(2)
	Dy1	2x	3,542(2)
	Dy4	2x	3,690(2)
	Dy3	2x	3,9552(8)
Dy4	Te2	1x	3,152(3)
	Te1	2x	3,169 (3)
	Dy3	4x	3,686(2)
	Dy1	4x	3,768(2)
	Ir	2x	3,793(2)
	Dy4	2x	3,9552(8)
	Dy2	2x	4,411(2)
Te1	Dy3	2x	3,153(2)
	Dy4	2x	3,169(3)
	Dy2	4x	3,183(2)
	Te1	2x	3,9552(8)
	Te2	2x	4,252(4)
	Ir	2x	4,374(2)
Te2	Dy2	2x	3,097(3)
	Dy4	1x	3,152(3)
	Dy1	4x	3,170(2)
	Te2	2x	3,9552(8)
	Te1	2x	4,252(4)
	Ir	2x	4,491(2)
Ir	Dy3	2x	2,838(1)
	Dy2	2x	2,848(2)
	Dy1	2x	2,906(2)
	Dy3	1x	3,098(2)
	Dy1	1x	3,597(2)
	Dy4	1x	3,793(2)
	Ir	2x	3,955(8)
	Te1	1x	4,374 (2)
	Te2	1x	4,491(2)

9.8. Mess- und Verfeinerungsdaten für $\{Rh_2Er_7\}Te_2$

Tabelle 9-29 Kristallographische Daten für $\{Rh_2Er_7\}Te_2$.

Summenformel	$\{Rh_2Er_7\}Te_2$
Molmasse [g · mol^{-1}]	1631,84
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Imm2 (Nr, 44)
Gitterkonstanten [Å]	a = 3,8897(7)
	b = 15,516(3)
	c = 9,362(2)
Zellvolumen [Å^3]	V = 565,0(2)
Z	2
Messgerät	IPDS II
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich	2,29 < 2Θ < 59,53
	-4 < h < 5
	-21 < k < 21
	-12 < k < 12
$d_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	9,591
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	59,182
F (000)	1340
Zahl gemessener Reflexe	3058
davon symmetrieunabhängig	882
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma$ (I)]	836
Daten / Parameter	882/ 38
Vollständigkeit bis Θ = 29,44° [%]	98,4
R_{int}	0,0926
Goodness-of-Fit (F^2)	1,137
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0469; 0,0424
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,0983; 0,1111
Restelektronendichte [e$^-$/ Å^3]	5,63, -5,60

Tabelle 9-30 Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor Ueq [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{Rh_2Er_7\}Te_2$.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Er1	4d	0	0,14710(9)	0,26027(17)	12(1)
Er2	4d	-1,00000	0,36915(10)	0,10620(16)	11(1)
Er3	4d	-1,00000	0,18312(10)	-0,10272(16)	12(1)
Er4	2b	-1,50000	0	0,0231(2)	10(1)
Te1	2a	-1,00000	0	-0,2418(4)	9(1)
Te2	2b	-1/2	0	0,3598(3)	10(1)
Rh	4d	-1/2	0,23894(19)	0,0916(3)	15(1)

Tabelle 9-31 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{Rh_2Er_7\}Te_2$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er1	10(1)	11(1)	14(1)	1(1)	0	0
Er2	13(1)	9(1)	11(1)	0(1)	0	0
Er3	10(1)	15(1)	12(1)	0	0	0
Er4	10(1)	9(1)	10(1)	-1(1)	0	0
Te1	9(1)	7(1)	11(1)	0	0	0
Te2	11(1)	9(1)	10(1)	0	0	0
Rh	10(1)	13(1)	22(1)	2(1)	0	0

Tabelle 9-32 Ausgewählte internukleare Abstände [Å] in $\{Rh_2Er_7\}Te_2$.

Atom1	Atom2	Anzahl	Abstand
Er1	Rh	2x	2,882(2)
	Te2	2x	3,140(1)
	Er2	1x	3,444(2)
	Er2	2x	3,517(2)
	Rh	1x	3,571(3)
	Er3	2x	3,732(2)
	Er4	1x	3,735(2)
	Er4	2x	3,786(2)
	Er1	2x	3,8897(7)
Er2	Rh	2x	2,801(2)
	Rh	1x	3,106(3)
	Te1	1x	3,126(2)
	Er1	1x	3,444(2)
	Er4	2x	3,445(2)
	Er4	1x	3,487(2)
	Er1	2x	3,517(2)

	Er3	2x	3,639(2)
	Er2	2x	3,8897(7)
Er3	Te1	2x	3,152(3)
	Te2	1x	3,153(3)
	Er2	4x	3,639(2)
	Er1	4x	3,732(2)
	Rh	2x	3,763(3)
	Er3	2x	3,8897(7)
	Er4	2x	4,400(2)
Er4	Rh	2x	2,808(2)
	Te2	1x	3,073(3)
	Te1	2x	3,151(2)
	Er2	2x	3,445(2)
	Er2	1x	3,487(2)
	Er1	1x	3,735(2)
	Er1	2x	3,786(2)
	Er4	2x	3,8897(7)
	Er4	1x	4,061(2)
	Er3	1x	4,400(2)
Te1	Er2	2x	3,125(2)
	Er4	4x	3,151(2)
	Er3	2x	3,152(3)
	Te1	2x	3,8897(7)
	Te2	2x	4,206(4)
	Rh	2x	4,340 (3)
Te2	Er4	2x	3,073(3)
	Er1	4x	3,140(1)
	Er3	1x	3,153(3)
	Te2	2x	3,8897(7)
	Te1	2x	4,206(4)
Rh	Er2	2x	2,801(2)
	Er4	2x	2,808(2)
	Er1	2x	2,882(2)
	Er2	1x	3,106(3)
	Er1	1x	3,571(3)
	Er3	1x	3,763(3)
	Rh	2x	3,8897(7)
	Te1	1x	4,340(3)

9.9. Mess- und Verfeinerungsdaten für $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$

Tabelle 9-33 Kristallographische Daten für $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$.

Summenformel	$\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$
Molmasse [g · mol^{-1}]	3751,72
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m (Nr, 12)
Gitterkonstanten [Å],°	a = 40,566(5)
	b = 4,0137(4)
	c = 16,198(2)
	β = 95,082(9)
Zellvolumen [Å^3]	V = 2627,0(5)
Z	4
Messgerät	IPDS II
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich	2,29 < 2Θ < 59,53°
	-54 < h < 54
	-4 < k < 5
	-21 < k < 22
$d_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	9,486
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	54,225
F (000)	6168
Zahl gemessener Reflexe	11837
davon symmetrieunabhängig	3898
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma$ (I)]	1808
Vollständigkeit bis Θ = 29,04° [%]	96,0
Daten / Parameter	3898/ 160
R_{int}	0,1629
Goodness-of-Fit (F^2)	1,022
R_1 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,1030; 0,1998
wR_2 [$I_0 > 2\sigma$ (I); alle Daten]	0,1946; 0,2316
Restelektronendichte [e$^-$/ Å^3]	5,106, -4,601

Tabelle 9-34 Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor U_{eq} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Dy1	4i	0,70276(9)	0	0,1274(2)	22(1)
Dy2	4i	0,77057(9)	-1/2	0,0700(2)	24(1)
Dy3	4i	0,26823(9)	0	0,5878(2)	25(1)
Dy4	4i	0,30380(9)	0	0,4024(2)	23(1)
Dy5	4i	0,85635(9)	-1/2	0,0779(2)	23(1)
Dy6	4i	0,13062(9)	0	0,5968(2)	23(1)
Dy7	4i	0,18579(9)	0	0,7788(2)	23(1)
Dy8	4i	0,08959(9)	0	0,2675(2)	22(1)
Dy9	2a	0	0	0	26(1)
Dy10	2c	0	0	1/2	23(1)
Dy11	4i	0,67596(9)	-1/2	0,2919(2)	21(1)
Dy12	4i	0,47163(8)	0	0,1628(2)	23(1)
Dy13	4i	0,44101(10)	0	0,3901(2)	25(1)
Dy14	4i	0,09415(9)	0	0,7717(2)	24(1)
Dy15	4i	0,52565(9)	0	0,3343(2)	24(1)
Dy16	4i	0,13385(9)	0	0,0960(2)	22(1)
Dy17	4i	0,36340(9)	0	0,5786(2)	23(1)
Dy18	4i	0,55881(9)	0	0,1080(2)	22(1)
Ru1	4i	0,80936(16)	0	0,0041(4)	25(1)
Ru2	4i	0,18712(17)	0	0,4749(4)	26(1)
Ru3	4i	0,36142(17)	0	0,2767(4)	28(1)
Ru4	4i	0,02296(16)	0	0,1884(4)	25(1)
Ru5	4i	0,02548(15)	0	0,6925(4)	23(1)
Ru6	4i	0,63392(17)	0	0,2204(4)	26(1)
Te1	4i	0,24992(12)	0	0,2530(3)	22(1)
Te2	4i	0,07370(12)	0	0,4542(3)	21(1)
Te3	4i	0,92395(12)	0	0,0453(3)	22(1)

Tabelle 9-35 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} [$Å^2 \cdot 10^3$] für $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Dy1	30(2)	17(2)	18(2)	0	2(1)	0
Dy2	31(2)	22(2)	20(2)	0	3(1)	0
Dy3	32(2)	18(2)	24(2)	0	3(1)	0
Dy4	31(2)	18(2)	18(2)	0	-2(1)	0
Dy5	31(2)	18(2)	20(2)	0	1(1)	0
Dy6	30(2)	18(2)	20(2)	0	-1(1)	0

Dy7	30(2)	16(2)	24(2)	0	1(1)	0
Dy8	32(2)	14(2)	19(2)	0	2(1)	0
Dy9	32(2)	20(3)	25(2)	0	5(2)	0
Dy10	25(2)	19(3)	27(2)	0	4(2)	0
Dy11	24(2)	18(2)	20(2)	0	2(1)	0
Dy12	26(2)	21(2)	21(2)	0	0(1)	0
Dy13	36(2)	18(2)	22(2)	0	1(1)	0
Dy14	33(2)	23(2)	16(2)	0	3(1)	0
Dy15	31(2)	22(2)	20(2)	0	5(1)	0
Dy16	27(2)	23(2)	16(2)	0	0(1)	0
Dy17	33(2)	18(2)	17(2)	0	1(1)	0
Dy18	27(2)	13(2)	25(2)	0	-1(1)	0
Ru1	30(3)	18(3)	27(3)	0	0(2)	0
Ru2	39(3)	17(3)	20(3)	0	5(2)	0
Ru3	38(3)	13(3)	32(3)	0	6(2)	0
Ru4	34(3)	22(4)	17(3)	0	2(2)	0
Ru5	26(3)	22(4)	21(3)	0	5(2)	0
Ru6	39(3)	20(4)	19(3)	0	6(2)	0
Te1	29(2)	18(3)	20(2)	0	1(2)	0
Te2	33(2)	17(3)	14(2)	0	2(2)	0
Te3	31(2)	19(3)	16(2)	0	-1(2)	0

Tabelle 9-36 Ausgewählte internukleare Abstände [Å] in $\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$.

Atom1	Atom2	Anzahl	Abstand
Dy1	Dy16	2x	3,442(4)
	Dy2	1x	3,465(5)
	Dy11	2x	3,581(4)
	Dy2	2x	3,593(4)
	Dy5	1x	3,924(5)
	Dy1	2x	4,014(4)
Dy2	Dy2	2x	3,359(4)
	Dy1	1x	3,465(5)
	Dy5	1x	3,471(5)
	Dy7	2x	3,520(4)
	Dy1	2x	3,593(4)
	Dy2	2x	4,0137(4)
Dy3	Dy4	1x	3,445(5)
	Dy11	2x	3,488(4)
	Dy4	2x	3,560(4)
	Dy3	2x	3,682(4)

	Dy17	1x	3,877(5)
	Dy3	2x	4,0137(4)
Dy4	Dy6	2x	3,331(4)
	Dy3	1x	3,445(5)
	Dy3	2x	3,560(4)
	Dy17	1x	3,573(5)
	Dy7	2x	3,611(4)
	Dy4	2x	4,0137(4)
Dy5	Dy2	1x	3,471(5)
	Dy16	2x	3,510(4)
	Dy7	2x	3,611(4)
	Dy14	2x	3,623(4)
	Dy1	1x	3,924(5)
	Dy5	2x	4,0137(4)
Dy6	Dy14	1x	3,310(5)
	Dy4	2x	3,332(4)
	Dy17	2x	3,504(4)
	Dy7	1x	3,540(5)
	Dy13	2x	3,553(5)
	Dy6	2x	4,0137(4)
Dy7	Dy2	2x	3,520(4)
	Dy6	1x	3,540(5)
	Dy4	2x	3,611(4)
	Dy5	2x	3,611(4)
	Dy14	1x	3,709(5)
	Dy7	2x	4,0137(4)
Dy8	Dy18	2x	3,419(4)
	Dy16	1x	3,439(5)
	Dy11	1x	3,491(5)
	Dy15	2x	3,525(4)
	Dy17	2x	3,611(4)
	Dy8	2x	4,0137(4)
Dy9	Dy18	4x	3,4699(28)
	Dy12	4x	3,584(3)
	Dy9	2x	4,014(4)
Dy10	Dy13	4x	3,490(3)
	Dy15	4x	3,579()
	Dy10	2x	4,0137(4)
Dy11	Dy17	2x	3,402(4)
	Dy16	1x	3,468(5)
	Dy3	2x	3,488(4)

	Dy8	1x	3,491(5)
	Dy1	2x	3,581(4)
	Dy11	2x	4,014(4)
Dy12	Dy15	1x	3,382(5)
	Dy14	2x	3,574(4)
	Dy9	2x	3,584(3)
	Dy18	1x	3,722(5)
	Dy13	1x	3,989(5)
	Dy12	2x	4,0137(4)
Dy13	Dy10	2x	3,488(3)
	Dy14	2x	3,503(4)
	Dy6	2x	3,553(5)
	Dy15	1x	3,627(6)
	Dy12	1x	3,989(5)
	Dy13	2x	4,013(4)
Dy14	Dy6	1x	3,310(5)
	Dy13	2x	3,503(4)
	Dy12	2x	3,574(4)
	Dy5	2x	3,623(4)
	Dy7	1x	3,709(5)
	Dy14	2x	4,0137(4)
Dy15	Dy12	1x	3,382(5)
	Dy8	2x	3,525(4)
	Dy10	2x	3,579(3)
	Dy13	1x	3,627(6)
	Dy15	2x	4,0137(4)
	Dy18	1x	4,015(5)
Dy16	Dy8	1x	3,439(5)
	Dy1	2x	3,442(4)
	Dy11	1x	3,468(5)
	Dy5	2x	3,510(4)
	Dy18	2x	3,666(4)
	Dy16	2x	4,0137(4)
Dy17	Dy11	2x	3,401(4)
	Dy6	2x	3,504(4)
	Dy4	1x	3,573(5)
	Dy8	2x	3,611(4)
	Dy3	1x	3,877(5)
	Dy17	2x	4,0137(4)
Dy18	Dy8	2x	3,419(4)
	Dy9	2x	3,467(3)

	Dy16	2x	3,666(4)
	Dy12	1x	3,722(5)
	Dy18	2x	4,0137(4)
	Dy15	1x	4,015(5)
Ru1	Dy2	2x	2,818(5)
	Dy16	1x	2,932(8)
	Dy1	2x	2,936(5)
	Dy5	2x	2,947(5)
	Dy2	1x	3,356(7)
	Dy7	1x	3,505(7)
Ru2	Dy4	2x	2,826(5)
	Dy17	2x	2,943(6)
	Dy3	2x	2,944(6)
	Dy11	1x	2,959(7)
	Dy6	1x	3,155(8)
	Dy3	1x	3,620(7)
Ru3	Dy14	2x	2,853(6)
	Dy7	2x	2,863(5)
	Dy6	2x	2,866(5)
	Dy5	1x	3,209(7)
	Dy4	1x	3,233(8)
	Dy13	1x	3,570(8)
Ru4	Dy18	2x	2,859(6)
	Dy8	1x	2,887(7)
	Dy12	2x	2,895(5)
	Dy15	2x	3,095(6)
	Dy9	1x	3,111(6)
Ru5	Dy13	2x	2,826(5)
	Dy15	2x	2,891(5)
	Dy14	1x	2,962(7)
	Dy12	2x	3,080(6)
	Dy10	1x	3,200(6)
Ru6	Dy11	2x	2,816(5)
	Dy8	2x	2,844(6)
	Dy16	2x	2,844(5)
	Dy17	1x	3,248(7)
	Dy1	1x	3,288(8)
	Dy18	1x	3,408(7)
Te1	Dy4	1x	3,114(6)
	Dy11	1x	3,120(6)
	Dy2	1x	3,151(6)

	Dy1	2x	3,337(5)
	Dy7	2x	3,366(5)
	Dy3	2x	3,399(5)
Te2	Dy6	1x	3,118(6)
	Dy10	1x	3,144(5)
	Dy8	1x	3,147(6)
	Dy15	2x	3,306(5)
	Dy13	2x	3,318(5)
	Dy17	2x	3,326(5)
Te3	Dy14	1x	3,116(6)
	Dy16	1x	3,128(6)
	Dy9	1x	3,234(5)
	Dy12	2x	3,277(4)
	Dy18	2x	3,315(5)
	Dy5	2x	3,4760(5)

9.10. Verfeinerungsdaten aus Pulverdiffraktogrammen

Tabelle 9-37 Verfeinerungsdaten aus Pulverdiffraktogrammen.

Verbindung	Raum-gruppe	Zellkonstanten [Å, Å^3]				Zahl der indizierten Linien
		a	b	c	V	
$\{RuCe_3\}Br_3$	$I4_132$	11,992(3)			1724,6(7)	19
$\{RuPr_3\}Cl_3$	Pnma	14,272(14)	4,000(5)	12,603(13)	719,5(9)	16
$\{IrPr_3\}I_3$	$I4_132$	12,404(3)			1908,4(7)	20
$\{IrNd_3\}I_3$	$I4_132$	12,347(3)			1882,2(7)	17
$\{IrPr_6\}Cl_{11}$	C2/m	a = 10,327(6)	12,722(7) β = 94,78(6)	7,308(4)	956,9(5)	24
$\{Au_2Y_7\}Te_2$	Imm2	4,0408(17)	15,53(3)	9,687(9)	607,9(10)	13
$\{Pt_2Dy_7\}Te_2$	Imm2	3,9569(5)	15,607(3)	9,5385(16)	589,05(11)	10
$\{Ru_6Dy_{17}\}Te_3$	C2/m	40,554(18)	4,0119(15) β = 95,10(3)	16,198(7)	2624,9(12)	15
$\{Rh_2Er_7\}Te_2$	Imm2	3,8877(7)	15,497(10)	9,363(3)	564,1(3)	8
$\{Pd_2Er_7\}Te_2$	Imm2	3,9166(6)	15,452(7)	9,5129(15)	575,70(23)	8
$\{Ir_2Er_7\}Te_2$	Imm2	3,9399(7)	15,435(3)	9,328(3)	567,25(13)	13
$\{Pt_2Er_7\}Te_2$	Imm2	3,9301(9)	15,458(9)	9,476(3)	575,6(3)	11
$\{RuDy_6\}Te_2$	$P\bar{6}2m$	8,1213(23)		4,0066(12)	228,85(9)	12
$\{OsEr_6\}Te_2$	$P\bar{6}2m$	7,9655(19)		4,1119(8)	225,94(7)	15
$\{RuTm_6\}Te_2$	$P\bar{6}2m$	7,793(4)		3,9839(10)	209,52 (11)	5
$\{Rh_2Lu_7\}Te_2$	Imm2	3,8542(10)	15,290(5)	9,289(4)	547,43(18)	16
$\{RuLu_6\}Te_2$	$P\bar{6}2m$	7,9300(14)		3,9945(7)	217,54(5)	14

Dank

Zum Gelingen meiner Doktorarbeit haben viele Menschen beigetragen. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle bei ihnen bedanken.

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Gerd Meyer, weil er mir ermöglichte diese Arbeit anzufertigen, das Thema stellte und mir viel Freiheit bei der inhaltlichen Ausgestaltung des Themas ließ.

Prof. John D. Corbett gilt mein Dank, weil er bereit war mich ein halbes Jahr in seine Arbeitsgruppe aufzunehmen und mir die Gelegenheit gab, meine Kenntnisse im chemischen und im englischsprachigen Bereich zu erweitern.

Prof. Dr. Anja-Verena Mudring gilt mein Dank für die COOP-Berechnungen und für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Meinen Kollegen möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Besonderer Dank für alle fachlichen und nicht-fachlichen Diskurse gilt meinen direkten Laborkollegen Sina, Christian, Matthias, Ines und Christoph und meinen Kollegen Olli und Bert.

Außerdem möchte ich mich bei Dr. Ingo Pantenburg und Dr. Volker von der Gönna für ihre Begleitung meiner Arbeit, auch über die Chemie hinaus, bedanken.

Bei Ingrid Müller möchte ich mich für die Durchführung der Einkristall-diffraktionsexperimente und für ihre offene Art bedanken. Bei Horst Schuhmacher und Peter Kliesen bedanke ich mich für die Durchführung der Pulverdiffraktionsmessungen und ihre technische Unterstützung.

Herzlicher Dank gilt meiner Familie und meinem Partner. Es ist ein Glück, solche Menschen um sich haben zu dürfen.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit − einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen −, die anderen Werken im 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 sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Köln am 04.09.2009

Nina Herzmann

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

N. Herzmann, A.-V. Mudring, G. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7954.
N. Herzmann, S. Gupta, J. D. Corbett, *Z. Anorg. und Allg. Chem.* **2009**, *635*, 848.

Lebenslauf

Persönliche Daten	
Name	Nina Herzmann
Geburtstag	15.12.1981
Geburtsort	Hamburg
Anschrift	Am Trutzenberg 3 – D-50676 Köln
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig
Bildungsweg	
Seit 01/2007 bis voraussichtlich Ende 2009	Promotion im Fach Anorganische Chemie, Universität zu Köln und von 04/2008 bis 10/2008 Iowa State University, Ames, IA
11/2006	I. Staatsexamen, Universität zu Köln
10/2002 bis 11/2006	Beginn des Studiums für das Lehramt an Gymnasien (Chemie und Geographie)
10/2001 bis 10/2002	Immatrikulation an der Universität zu Köln für das Studium Diplom Chemie
1996 bis 2001	Hermann-Tast-Gymnasium, mit Abschluss der Allg. Hochschulreife, Husum
1992 bis 1996	Gesamtschule Süderelbe, Hamburg
1988 bis 1992	Grundschule Quellmoor, Hamburg
Aktivitäten an der Universität	
Seit 01/2007	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Universität zu Köln
Seit 06/2004	Studentische Hilfskraft, Universität zu Köln

Köln am 04.09.2009

Nina Herzmann