

# **Zur Reaktivität einiger Metalle und ihrer Halogenide mit Ammoniumhalogeniden**

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

vorgelegt von

Stephan Bremm  
aus Köln

**Köln 2002**

**für Miriam**

Berichterstatter: Prof. Dr. Gerd Meyer  
Priv.-Doz. Dr. Angela Möller

Termine der mündlichen Prüfungen:

28.6.2002

4.7.2002

9.7.2002

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von  
Januar 2000 bis Januar 2002 am  
Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln  
unter Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich herzlich für seine großzügige Förderung und  
Unterstützung sowie für sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

## Abstract

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen in Systemen Metall / Ammoniumchlorid bzw. Ammoniumbromid, wobei die Metalle der 13. Gruppe Aluminium, Gallium und Indium, sowie aus der 8. Gruppe Eisen eingesetzt wurden. Weiterhin wurden Reaktionen, ausgehend von den Metallhalogeniden  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{FeBr}_3$  mit Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid durchgeführt.

Auf diesen Wegen konnten eine Vielzahl neuer Verbindungen, die in bekannten Strukturtypen kristallisieren, synthetisiert werden:

Hier seien die Verbindungen vom Erythrosiderit-Typ  $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$  mit  $\text{M} = \text{In}, \text{Fe}$  und  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  im  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ - bzw. im  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ,  $\text{NH}_4[\text{MCl}_4]$  mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$  im Baryth- bzw. Scheelit-Typ,  $\text{M}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$  mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{In}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ,  $\text{NH}_4[\text{Al}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ,  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$  mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  im „inversen“ Erythrosiderit-Typ,  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  im  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ - bzw.  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ -Typ und  $\text{NH}_4\text{MCl}_3$  mit  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$  im Perowskit-Typ erwähnt.

An  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  wurden neben den röntgenographischen Untersuchungen auch spektroskopische und magnetische Messungen durchgeführt und ausgewertet. Mit  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  konnte ein  $d^6$ -Komplex untersucht werden, der ein EPR-Signal zeigt und damit, wie auch aus Berechnungen folgt, einen zweifach entarteten Grundzustand aufweist.

Darüberhinaus konnte mit  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$  eine gemischtvalente Verbindung dargestellt und anhand von Einkristalldaten charakterisiert werden. In dieser Verbindung nimmt Eisen die Oxidationsstufe +I sowie +II ein. Mössbauerspektroskopische Untersuchungen bestätigen beide Oxidationsstufen des Eisens.

Desweiteren wurden Reaktivitätsuntersuchungen an den oben genannten Metallhalogeniden unter Ammoniak durchgeführt.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass der Abbau der bei Raumtemperatur aus den Metallhalogeniden und  $\text{NH}_3$  erzeugten Hexaammoniakaten zu den entsprechenden Nitriden  $\text{AlN}$ ,  $\text{InN}$  und  $\text{Fe}_3\text{N}$  verläuft.

Für das System  $\text{Fe} / \text{NH}_4\text{X}$  sowie  $\text{FeX}_n / \text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $n = 2; 3$ ) kann eine Abhängigkeit der Oxidationsstufe des Eisens, die durch Oxidation bzw. Reduktion durch  $\text{NH}_4^+$  erreicht wird, von der Temperatur aufgezeigt werden.

## Abstract

The subject matter of the present thesis is the investigation of systems of metals and ammonium chloride and ammonium bromide, respectively, in the course of which group 13 metals such as aluminium, gallium and indium as well as iron, a group 8 metal, were employed. Furthermore, investigations using the binary halides  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{InCl}_3$  and  $\text{FeCl}_3$  as starting materials and reactions of  $\text{FeCl}_3$  with ammonium chloride and ammonium bromide were undertaken.

Via these routes it was possible to synthesize a large variety of new compounds that crystallize in known types of structure:

In this context the compounds of the erythrosiderite-type of structure,  $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$  with  $\text{M} = \text{In, Fe}$  and  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  of the  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ - or, respectively, the  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -type of structure,  $\text{NH}_4[\text{MCl}_4]$  with  $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$  of the baryte- or scheelite-type of structure,  $\text{M}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$  with  $\text{M} = \text{Al, In}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ,  $\text{NH}_4[\text{Al}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ,  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$  with  $\text{M} = \text{Al, Ga}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$  of the "inverse" erythrosiderite-type of structure,  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$  with  $\text{X} = \text{Cl, Br}$  of the  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ - or, respectively, the  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ -type of structure, as well as  $\text{NH}_4\text{MCl}_3$  with  $\text{M} = \text{Fe, Ni}$  of the perovskite-type of structure have to be mentioned.

$\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  was the subject of X-ray investigations as well as spectroscopic and magnetic measurements. With  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , it was possible to study a  $d^6$ -complex that shows an EPR-signal that refers to a twofold degenerated ground state, which can also be deduced from calculations.

Beyond that it was possible to synthesize the mixed-valent compound  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$  and to characterize its structure via single crystal structure analysis. This compound contains iron in the oxidation states +I and +II. Mössbauer spectroscopy confirms the existence of both oxidation states for iron.

Moreover, the metal halides listed above were reacted under an ammonia atmosphere to investigate their reactivity. From these experiments it follows that the decomposition of the hexaamminates, synthesized from metal halides and ammonia at room temperature, leads to the corresponding nitrides  $\text{AlN}$ ,  $\text{InN}$  and  $\text{Fe}_3\text{N}$ .

For the system  $\text{Fe} / \text{NH}_4\text{X}$  as well as  $\text{FeX}_n / \text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ;  $n = 2,3$ ) a temperature dependence of the oxidation state of iron, that is reached via oxidation or, respectively, by reduction with  $\text{NH}_4^+$ , was established.

# 1 Inhaltsverzeichnis

<b>2</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>3</b>
3.1	Allgemeines .....	3
3.2	Reaktionen von Metallen der 13. Gruppe mit Ammoniumhalogeniden bzw. von Chloriden der 13. Gruppe mit Ammoniumhalogeniden und Ammoniak. 5	
3.3	Das System Eisenhalogenid (Cl, Br) / Ammonium bzw. Ammoniak .....	11
<b>4</b>	<b>SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUREN.....</b>	<b>20</b>
4.1	Darstellung von Edukten: $MCl_3$ , $FeX_2$ (M = Al, In, Fe; X = Cl, Br) .....	20
4.2	Die Kristallstruktur von $(NH_4)_3[InCl_6]$ .....	21
4.2.1	Einleitung.....	21
4.2.2	Darstellung .....	21
4.2.3	Strukturbeschreibung .....	21
4.3	Kristallstrukturen für Verbindungen vom Typ $NH_4[MCl_4]$ (M = Al, Ga, In)....	33
4.3.1	Darstellung .....	33
4.3.2	Strukturbeschreibung .....	33
4.4	Kristallstrukturen für Verbindungen vom Typ $NH_4MCl_3$ (M = Fe, Ni).....	45
4.4.1	Darstellung .....	45
4.4.2	Strukturbeschreibung .....	45
4.5	Kristallstrukturen einiger Verbindungen vom Erythrosiderit-Typ .....	50
4.5.1	Darstellung .....	50
4.5.2	Strukturbeschreibung .....	50
4.6	Kristallstrukturen für Verbindungen vom Typ $[M(NH_3)_4X_2][M(NH_3)_2X_4]$ (M = Al, In; X = Cl, Br) und $(NH_4)_2[Al(NH_3)_4Cl_2][Al(NH_3)_2Cl_4]Cl_2$ .....	58
4.6.1	Darstellung .....	58
4.6.2	Strukturbeschreibungen .....	58
4.7	Kristallstrukturen für Verbindungen vom Typ $[MX(NH_3)_5]X_2$ (M = Al, Ga; X = Cl, Br).....	72
4.7.1	Darstellung .....	72
4.7.2	Strukturbeschreibungen .....	72
4.8	Kristallstrukturen für Verbindungen vom Typ $Fe(NH_3)_2X_2$ .....	82

---

4.8.1	Darstellung .....	82
4.8.2	Thermoanalytische Untersuchungen .....	83
4.8.3	<i>In-situ</i> -Pulverdiffraktometrie.....	83
4.8.4	Strukturbeschreibung .....	84
4.8.5	Spektroskopische und magnetische Eigenschaften von $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ..	91
4.9	Die Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$ .....	98
4.9.1	Experimentelles .....	98
4.9.2	Strukturbeschreibung von $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$ .....	98
4.9.3	Mößbauerspektroskopische Untersuchung von $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$ ..	99
<b>5</b>	<b>UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT .....</b>	<b>106</b>
5.1	Allgemeines .....	106
5.2	Thermoanalytische Untersuchungen und <i>in-situ</i> -Pulverdiffraktometrie an Eisenhalogeniden unter $\text{NH}_3$ .....	106
5.2.1	Durchführung.....	106
5.2.2	<i>In-situ</i> -Pulverdiffraktometrie von $\text{FeCl}_2$ unter $\text{NH}_3$ . .....	106
5.2.3	Thermoanalytische Untersuchung von $\text{FeCl}_2$ unter $\text{NH}_3$ .....	107
5.2.4	<i>In-situ</i> -Pulverdiffraktometrie von $\text{FeCl}_3$ unter $\text{NH}_3$ . .....	109
5.2.5	<i>In-situ</i> -Pulverdiffraktometrie von $\text{FeBr}_2$ unter $\text{NH}_3$ .....	110
5.3	Thermoanalytische Untersuchungen und <i>in-situ</i> -Pulverdiffraktometrie von $\text{AlCl}_3$ unter $\text{NH}_3$ .....	112
	Thermoanalytische Untersuchung von $\text{InCl}_3$ unter $\text{NH}_3$ .....	118
5.4	Thermoanalytische Untersuchungen und <i>in-situ</i> -Pulverdiffraktometrie von $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$ unter $\text{NH}_3$ .....	121
<b>6</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL .....</b>	<b>124</b>
	Allgemeine Arbeitstechniken unter inerten Bedingungen .....	124
	Strukturaufklärung kristalliner Verbindungen.....	124
6.1.1	Direkte Methoden .....	125
6.1.2	Differenz-Fouriersynthese und Parameterverfeinerung.....	126
6.1.3	Intensitätsmessungen an Einkristallen .....	127
6.1.4	Überprüfung der Kristallstruktur.....	127
	Pulverdiffraktometrie .....	128
	Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie .....	128
	IR-Spektroskopie.....	131



---

Thermoanalytische Methoden .....	132
6.1.5    Differenzthermoanalyse (DTA) .....	133
6.1.6    Thermogravimetrie (TG) .....	134
<i>In-situ</i> -Röntgenpulverdiffraktometrie .....	134
Materialien und Geräte .....	135
<b>7        ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>137</b>
<b>8        LITERATUR.....</b>	<b>140</b>



## 2 Einleitung

Seit langer Zeit beschäftigt sich die Anorganische Chemie auch mit Festkörperreaktionen unter Ammoniakatmosphäre. Schon Faraday [1] berichtet 1818, dass beim Überleiten von Ammoniak über wasserfreies  $\text{FeCl}_2$  ein weißes, sehr leichtes Pulver erhalten wird. Rogstadius beschreibt dieses Pulver als  $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$  [2]. Biltz beschreibt Reaktionen von wasserfreiem  $\text{FeCl}_2$  unter Einwirkung von flüssigem Ammoniak bei  $-78,2^\circ\text{C}$ , hierbei entsteht  $\text{FeCl}_2 \cdot 10 \text{NH}_3$ . [3]. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur entsteht wiederum  $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Schon 1893 stellte Werner seine Theorie vor, mit der erstmals Phänomene – allerdings in wässriger Lösung – durch die Begriffe der Komplexchemie gedeutet werden konnten. Werner führte seine Theorie anhand von Kobalt-Ammin-Komplexen ein [4]. Bereits 1925 hat Biltz Gitterenergien von Ammoniakaten berechnet und experimentell überprüft [5].

In jüngerer Zeit haben z.B. Jacobs et. al. [6], [7], [8] und Meyer et. al. [9], [10] sich mit einer Vielzahl von Metallhalogenid-Ammoniakaten beschäftigt. So konnten Jacobs et. al. beispielsweise Ammoniakate wie  $\text{AlX}_3(\text{NH}_3)_n$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  und  $n = 1 - 14$  [11] mit wenigen Ausnahmen charakterisieren. Dabei wurden häufig Druck-Reaktionen unter Ammoniak in Autoklaven durchgeführt; die Produkte wurden hinterher zur Kristallisation in Kieselglasampullen getempert.

Dies ist sicher eine elegante Methode zur Darstellung von Ammoniakaten. In dieser Arbeit sollen aber andere Wege zur Darstellung von Ammoniakaten begangen werden. Roos [12] konnte zeigen, dass die „klassische Monelmethode“, die von Strecker [13] als Spezialanwendung der von Meyer et. al. entwickelten „Ammoniumhalogenid-Methode“ [14] verstanden werden kann, eine elegante Lösung zur Darstellung von ternären Verbindungen wie  $\text{NH}_4\text{MF}_4$  und  $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) ist. Des weiteren gelang Roos auch die Darstellung einiger Galliumfluorid-Ammoniakate über diese Methode.

Ausgehend von diesen Untersuchungen soll in dieser Arbeit versucht werden, über diese Methode weitere ternäre Verbindungen mit anderen Halogeniden der Metalle der 13. Gruppe darzustellen und ihre Auf- und Abbaumechanismen zu klären. Weiterhin sollen auf diesem Weg Ammoniakate der Metallhalogenide dargestellt werden. Als weitere Modifikation dieser Methode kann an Stelle des Metalls auch ein binäres Metallhalogenid ( $\text{Cl}, \text{Br}$ ) neben Ammoniumhalogenid eingesetzt werden.

Als weiteres Metall für solche Umsetzungen wurde Eisen gewählt. Eisen zeichnet sich durch einen in seiner Oxidationsstufe +III dem  $\text{Al}^{3+}$  sehr ähnlichen Ionenradius nach Shannon [15] aus. Durch Umsetzungen von einem „d-Element“ mit Ammoniumhalogenid können solche Reaktionen neben der Bildung von dreiwertigen ternären Phasen auf ihr Synthesepotential von Verbindungen mit Zentralteilchen in weiteren Oxidationsstufen untersucht werden.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Allgemeines

Setzt man binäre Metallhalogenide mit Ammoniumhalogenid um, so ergibt sich eine Vielzahl von Möglichkeiten, diese Reaktionen zu steuern. Zunächst kann durch Variation der Eduktgemenge Einfluß auf die Richtung dieser Reaktionen genommen werden. Um in dieser Arbeit vergleichbare Ergebnisse zu erlangen, wurden alle Umsetzungen in Reaktionscontainern aus Monel (Cu<sub>32</sub>Ni<sub>68</sub>, DIN 2.4360) mit 5 mmol Ammoniumhalogenid als eine der eingesetzten Komponenten durchgeführt. Dies bedeutet keine Einschränkung der Variationsmöglichkeiten, da entsprechend die andere zugesetzte Komponente in ihrer eingesetzten Stoffmenge variiert werden kann. Die Vorteile liegen auf der Hand: Zunächst stellt sich bei genügend hoher Temperatur immer dasselbe Verhältnis der Partialdrücke  $p(\text{NH}_3)$  bzw.  $p(\text{HX})$  des gemäß



zerfallenden Ammoniumhalogenids ein. Aber der tatsächliche Wert der einzelnen Drücke ist natürlich von der gewählten Temperatur sowie von der eingesetzten Stoffmenge an  $\text{NH}_4\text{X}$ , die hier konstant gehalten wird, abhängig. Bei dem immer gleichen Innenvolumen der Reaktionscontainer ( $l \approx 55 \text{ mm}$ ;  $\varnothing_{\text{innen}} = 6 \text{ mm} \Rightarrow V = 1,6 \text{ ml}$ ) kann man mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung eine grobe Abschätzung des Drucks, der sich in der Ampulle einstellt, treffen. Bei  $350^\circ\text{C}$  erhält man so einen Druck von  $p(\text{NH}_3) \approx 165 \text{ bar}$ !

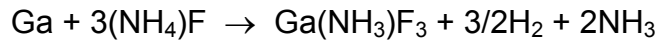
Hinreichend unedle Metalle werden vom Ammonium-Ion oxidiert [16]. Dies führt bei der Umsetzung von  $\text{NH}_4\text{F}$  mit Aluminium zu ternären Phasen wie  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  [17] gemäß



oder  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  [18] gemäß

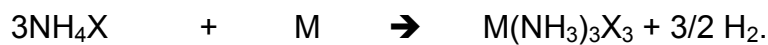


Andererseits werden auch Amminokomplexe z.B. (vgl. [19]) gemäß



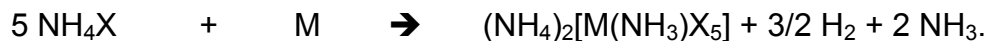
erhalten.

Setzt man dagegen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NH}_4\text{Br}$  mit Metallen um, so ist die Bildung von Amminokomplexen stark bevorzugt. Man erhält z.B. Verbindungen des Typs  $\text{M}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{In}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (vgl. Kap. 4.6) gemäß



Dies geschieht auch, wenn ein Überschuß an  $\text{NH}_4\text{X}$  vorliegt.

Allerdings treten in diesen Fällen auch Produkte vom Erythrosiderit-Typ auf (vgl. Kap. 4.4.1) für  $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{In}$ , bzw.  $\text{NH}_4\text{Br} / \text{Fe}$ :



Augenscheinlich ist es auf diesem Weg nicht möglich, im System  $\text{Al} / \text{NH}_4\text{Cl}$  das komplexe Anion  $[\text{AlCl}_6]^{3-}$  darzustellen, da  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  entsteht, wenn zu Aluminium ein Überschuß von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gegeben wird (vgl. Kap. 4.6).

Als weitere Möglichkeit wurde neben Ammoniumhalogenid binäres wasserfreies Metallhalogenid eingesetzt.  $\text{MX}_3$  reagiert mit  $\text{NH}_4\text{X}$  z.B. in folgender Weise:



Im Folgenden sollen nun die Systeme genauer beschrieben und diskutiert werden.

## 3.2 Reaktionen von Metallen der 13. Gruppe mit

### Ammoniumhalogeniden bzw. von Chloriden der 13. Gruppe mit Ammoniumhalogeniden und Ammoniak

In Abb. 1 wird ein Überblick über die Produkte und ihre Darstellung im Rahmen dieser Arbeit gegeben; es wird keine vollständige Übersicht über Substanzen, die literaturbekannt sind gegeben. Alle Zusammensetzungen beziehen sich auf eine Stoffmenge an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  von  $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 5 \text{ mmol}$ . Informationen über Temperzeiten sowie Aufheiz- und Abkühlraten und Strukturdaten sind ausführlich in Kap. 4 aufgeführt.

Setzt man  $\text{MX}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{In}$ ) mit  $\text{NH}_4\text{X}$  in einer Monelampulle um, so bleibt das Metall immer in der Oxidationsstufe +III. Wird die Umsetzung von Metall mit Ammoniumhalogenid durchgeführt, so wird das Metall immer bis in die Stufe +III oxidiert; dies gilt auch für Indium, obwohl auch  $\text{In}^{+I}$  möglich wäre. Wie in Kap. 3.1 angedeutet wurde, reagiert  $\text{MX}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{X}$  zu Ammoniumchlorometallaten. Setzt man  $\text{MCl}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{In}$ ) mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1:1 bei  $275^\circ\text{C}$  bzw.  $350^\circ\text{C}$  um, so erhält man  $\text{NH}_4\text{MCl}_4$ .  $\text{NH}_4\text{GaCl}_4$  kann aus metallischem Gallium und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1:6 bei  $300^\circ\text{C}$  einkristallin erhalten werden.  $\text{NH}_4\text{AlCl}_4$  und  $\text{NH}_4\text{GaCl}_4$  kristallisieren im Baryt-Typ.  $\text{NH}_4\text{InCl}_4$  kristallisiert dagegen im Scheelit-Typ (vgl. Kap 4.2.1). In beiden Strukturtypen liegen isolierte, komplexe Anionen  $[\text{MCl}_4]^-$  vor. Als Kationen sind  $\text{NH}_4^+$ -Ionen eingelagert.

Setzt man  $\text{InCl}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1:3 bei  $350^\circ\text{C}$  um, so erhält man  $(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$  (vgl. Kap 4.2). Im Reaktionsgut liegen zwei Modifikationen von  $(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$  nebeneinander vor. Die Raumtemperaturphase kristallisiert im  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ -Typ (I), die Hochtemperaturphase im  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ (II). Am Einkristall konnte die Phasenumwandlung von I nach II bei  $T = 170^\circ\text{C}$  auf dem IPDS beobachtet werden. Die Phase II wandelt bei  $T = 0^\circ\text{C}$  zurück in Phase I. Phase II ist bis  $0^\circ\text{C}$  metastabil. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen ergaben keinen klaren Phasenübergang, sondern einen Bereich von  $130^\circ\text{C} - 170^\circ\text{C}$ , in dem beide Phasen nebeneinander vorliegen (vgl Kap. 4.2.3).

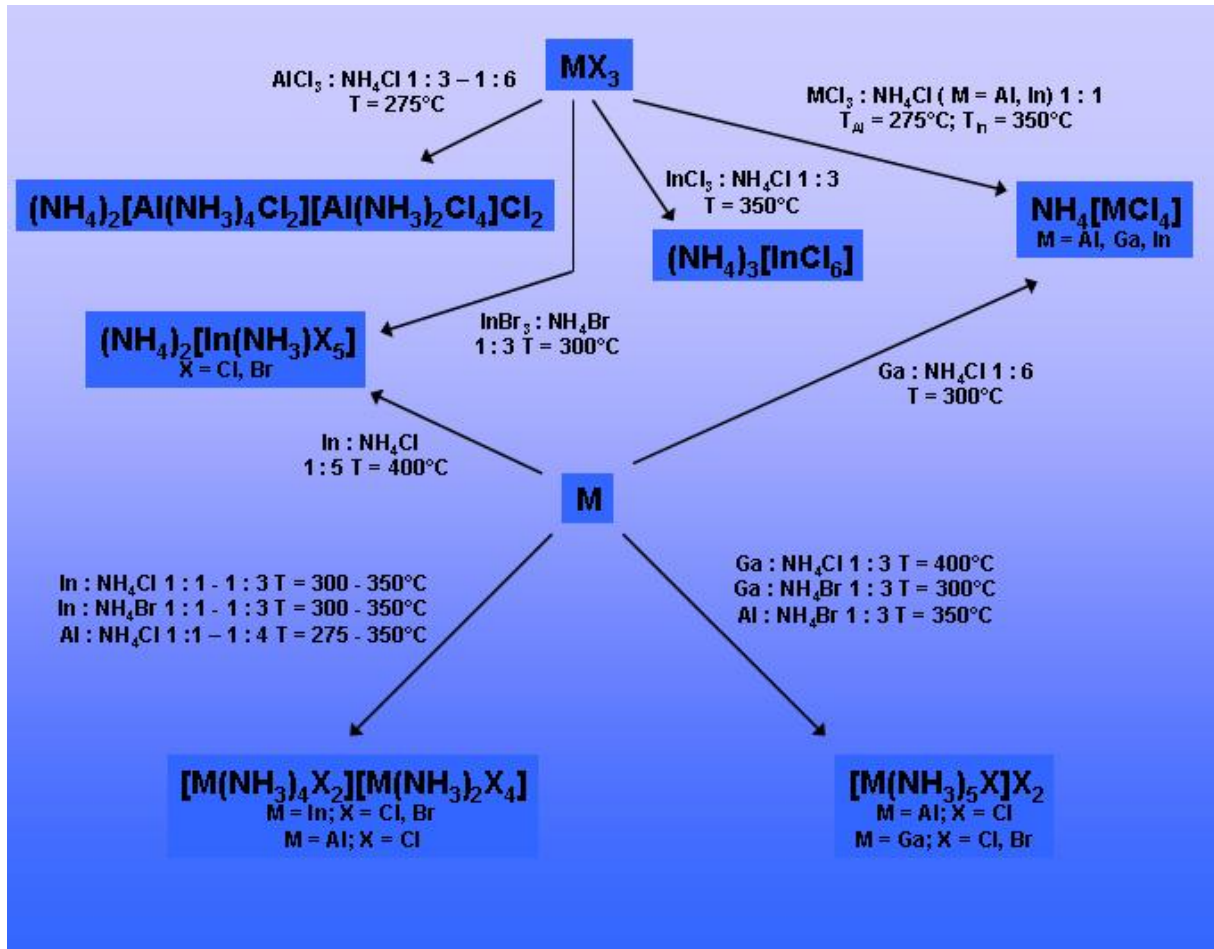


Abb. 1: Reaktionen im System  $\text{MX}_3 / \text{NH}_4\text{X}$  und  $\text{M} / \text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ).

In [30] wird über Phasenumwandlungen in  $\text{A}_3\text{YCl}_6$  ( $\text{A} = \text{K, NH}_4, \text{Rb, Cs}$ ) berichtet. Allerdings tritt hier der  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ oder eine nicht näher bestimmte Phase als Raumtemperaturmodifikation auf. Bei etwa  $100^\circ\text{C}$  wandeln sich auch  $(\text{NH}_4)_3\text{YCl}_6$  und  $\text{K}_3\text{YCl}_6$  in den  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ um; oberhalb von  $280^\circ\text{C}$  wandelt sich  $(\text{NH}_4)_3\text{YCl}_6$  in den Elpasolith-Typ um und zersetzt sich bei  $340^\circ\text{C}$  zu  $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{Cl}_7$ . Alle anderen Chloride  $\text{A}_3\text{YCl}_6$  wandeln sich oberhalb von  $340^\circ\text{C} - 405^\circ\text{C}$  in den Elpasolith-Typ um. Dieser ist bei  $(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$  nicht nachzuweisen.

Ein vergleichbarer Ansatz von  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis  $1 : 3 - 1 : 6$  ergibt keine Verbindung vom Typ  $(\text{NH}_4)_3\text{MCl}_6$ , sondern  $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ .  $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{I2/m}$  (vgl. Kap 4.6).

Augenscheinlich ist  $(\text{NH}_4)_3\text{AlCl}_6$  auf diesem Weg nicht erhältlich. Der Partialdruck  $p(\text{NH}_3)$  scheint so groß zu sein, dass Ammoniak in die Koordinationssphäre des Aluminiums geht und Chlor aus der oktaedrischen Aluminiumumgebung in  $\text{AlCl}_3$



verdrängt wird. Dabei müssen die kantenverknüpften Oktaeder so voneinander getrennt werden, dass an einem Aluminiumatom vier, und an einem weiteren zwei Koordinationsstellen für  $\text{NH}_3$  frei werden, und sich komplexe Kationen bzw. Anionen bilden. Überschüssiges  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lagert sich dann in die Lücken zwischen den komplexen Ionen ein, wobei die „freien“  $\text{Cl}^-$ -Ionen verzerrt würfelförmig von 6 an Aluminiumatomen koordinierenden  $\text{NH}_3$ -Gruppen (2 mal je  $2\text{NH}_3$  von  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ , 2 mal je 1  $\text{NH}_3$  von  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^-$ ) und 2  $\text{NH}_4^+$ -Ionen umgeben sind (vgl. Abb. 2).

Die Ammoniumionen sind ebenfalls verzerrt würfelförmig umgeben, wie zu erwarten von 6 an Aluminium koordinierenden  $\text{Cl}^-$ -Ionen (2 mal je 2  $\text{Cl}^-$  von  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^-$ , 2 mal je 1  $\text{Cl}^-$  von  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ) und 2 „freien“ Chlorid-Ionen (vgl. Abb. 2).

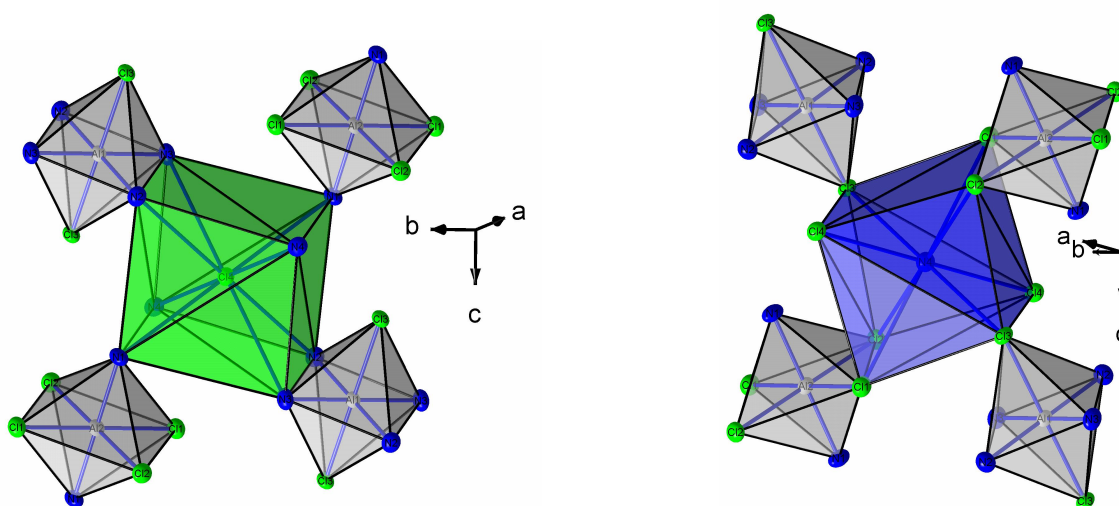


Abb. 2: Umgebung des „freien“ Chloridions (links) und des Ammoniumions in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ .

Setzt man Metall anstelle des Metallhalogenids ein, so können in diesem System zwei verschiedene Ammoniakate synthetisiert werden. Aluminium oder Indium mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 1 - 1 : 3 (bei Aluminium auch 1 : 4) ergibt  $\text{M}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ , besser als  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  formuliert.  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  wird auch von Jacobs (vgl. [20]) beschrieben. Diese Verbindungen kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 (vgl. Kap. 4.6). Sie sind der vorher beschriebenen Struktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$  sehr ähnlich, allerdings ist kein weiteres  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eingelagert, aber die komplexen Ionen sind identisch. Wenn man  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  mit weiterem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  umsetzt, so sollte man wiederum  $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$  erhalten. Dies konnte jedoch einstweilen nicht beobachtet werden.

Wenn man statt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit dem Metall  $\text{NH}_4\text{Br}$  im gleichen Verhältnis in die Ampulle gibt, so erhält man im Falle des Indiums die isotype Verbindung  $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ , im Falle des Aluminiums allerdings eine dem Erythrosiderit-Typ inverse Struktur:  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$  (vgl. Kap 4.6.1).  $[\text{Ga}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) wird auch erhalten, wenn man Gallium mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NH}_4\text{Br}$  umsetzt.

Versucht man diese Befunde zu erklären, so kann man sowohl im Falle des Aluminiums als auch des Indiums mit der Größe der Halogenide bzw. deren Ionenradien argumentieren: Würde sich  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$  bilden, so müssten vier Brom-Atome in der isolierten oktaedrischen Koordinationssphäre des Aluminiums im komplexen Anion koordinieren. Dies scheint kaum möglich zu sein. In der Literatur findet man nur die tetraedrische Bromkoordination um Aluminium z.B. in  $\text{CsAlBr}_4$  [21]. Daher wird wohl im Falle des Aluminiums bei der Umsetzung mit  $\text{NH}_4\text{Br}$   $[\text{Al}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$  gebildet. Betrachtet man dagegen die Reaktion von Indium mit  $\text{NH}_4\text{Br}$ , so zeigt sich, dass nur das Triammoniakat gebildet wird. Hier scheint problemlos eine oktaedrische Koordinationssphäre aus Brom möglich zu sein, z.B. in  $\text{K}_3[\text{InBr}_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  [22].  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2][\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$  scheint auch die stabilere Struktur gegenüber  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$  zu sein, denn hier liegen komplexe Kationen und Anionen nebeneinander vor; in  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$  dagegen existiert zwar auch ein komplexes Kation, welches aber durch fünf ungeladene und sehr voluminöse  $\text{NH}_3$ -Gruppen abgeschirmt wird.

Im Gegensatz dazu ist die Struktur vom Typ  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  bei Umsetzungen von Gallium mit Ammoniumhalogenid nicht gefunden worden. Hier ist auf diesem Weg nur  $[\text{Ga}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) darzustellen.

Wird Indium mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 5 umgesetzt, so erhält man  $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ .  $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  kristallisiert im Erythrosiderit-Typ in der Raumgruppe  $\text{Pnma}$ . Als weitere Vertreter dieses Strukturtyps konnte  $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  aus  $\text{InBr}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  im Verhältnis 1 : 3,  $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,32}\text{Cl}_{2,68}]$  aus  $\text{InBr}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1 : 3),  $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,37}\text{Cl}_{2,63}]$  aus  $\text{InCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  (1 : 3),  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  aus  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1 : 3) und  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  aus Eisen und Ammoniumbromid (1 : 1) dargestellt werden, wobei  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  nicht einkristallin, sondern nur als mikrokristallines Pulver erhalten wurde (vgl. Kap 4.4.1).

In Abb. 3 ist die Struktur des Erythrosiderits am Beispiel von  $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  dargestellt. Das Metallion ist verzerrt oktaedrisch von fünf Halogenatomen und einem

Ammin-Liganden umgeben. Die Ammoniumionen haben eine verzerrt-würfelförmige Koordination um die komplexen Anionen, wobei jeder zweite Würfel mit  $[M(NH_3)X_5]^{2-}$  gefüllt ist.

$(NH_4)_2[Fe(NH_3)Cl_5]$  und  $(NH_4)_2[Fe(NH_3)Br_5]$  sind die einzigen Verbindungen mit Eisen in der Oxidationsstufe +III, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden konnten.

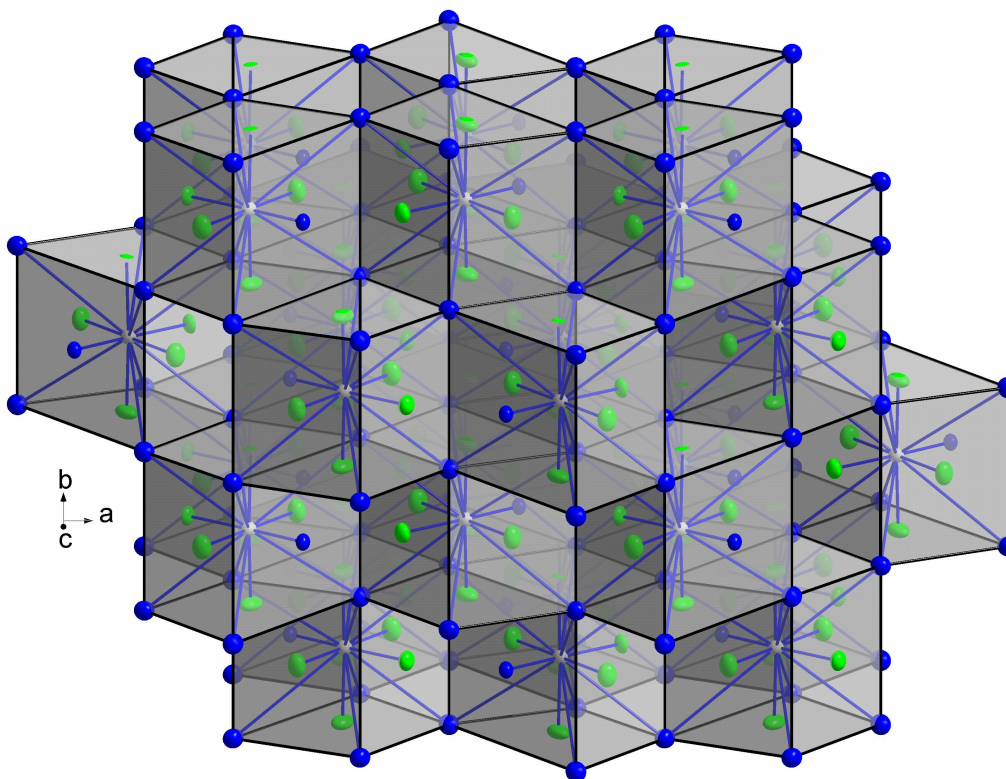


Abb. 3: Koordination der Ammoniumionen um die komplexen Anionen  $[In(NH_3)Cl_5]^{2-}$  in  $(NH_4)_2[In(NH_3)Cl_5]$ .

Nimmt man die komplexen Anionen aller Strukturen vom Typ  $(NH_4)_2[M(NH_3)Cl_5]$  näher in Augenschein (vgl. Abb. 4) so fällt auf, dass der Winkel  $\angle(X_2-M-X_2)$  (vgl. Tabelle 1) mit zunehmendem Bromanteil des gesamten komplexen Anions kleiner wird. Dagegen vergrößert sich der Abstand  $d(M-X_2)$  mit zunehmendem Bromanteil, nur bei den Verbindungen mit gemischten Lagen fällt dieser Abstand; im Rahmen der Standardabweichungen sind die Abstände jedoch gleich.

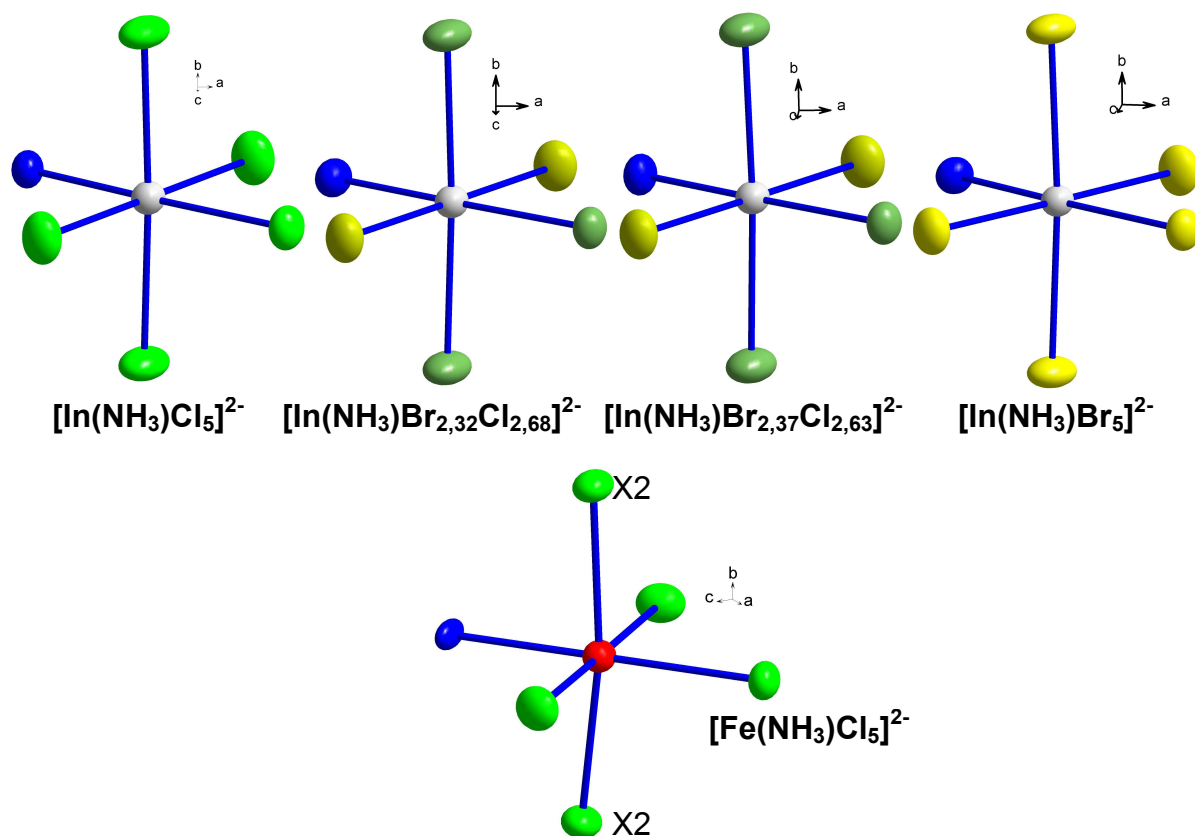


Abb. 4: Koordinationspolyeder  $[\text{M}(\text{NH}_3)\text{X}_5]^{2-}$  in  $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$ . Farben der Halogenide zeigen an, welche Position überwiegend mit Br bzw. Cl besetzt ist.

Zusätzlich muss beachtet werden, dass die Anteile von Br bzw. Cl sich auf dieser Position kaum ändern (vgl. Tabelle 38 und Tabelle 40). Dagegen bleibt der Abstand  $d(\text{M}-\text{N}1)$ , wie zu erwarten, fast gleich. Dies korreliert wohl mit den Ionenradien der Halogenide und der Größe des Zentralteilchens.

Tabelle 1: Ausgewählte Winkel und Abstände der Strukturen vom Typ  $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$ .

	Winkel (X2-M- X2)	$d(\text{M}-\text{X}2)$	$d(\text{M}-\text{N}1)$
$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	$177,26^\circ(9)$	251,8(1)pm	224,8(6)pm
$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,32}\text{Cl}_{2,68}]$	$177,03^\circ(4)$	259,52(7)pm	225,1(4)pm
$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,37}\text{Cl}_{2,63}]$	$176,90^\circ(5)$	259,49(7)pm	224,7(5)pm
$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$	$175,99^\circ(9)$	267,5(1)pm	224,6(13)pm
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	$171,35^\circ(9)$	238,3(3)pm	212,1(6)pm

### 3.3 Das System Eisenhalogenid (Cl, Br) / Ammonium bzw.

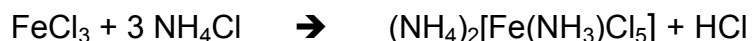
#### Ammoniak

In der Literatur sind einige Verbindungen in diesem System beschrieben, als Beispiele mögen  $(\text{NH}_4)_3\text{FeCl}_5$  [23],  $\text{NH}_4\text{FeCl}_3$  [24] (vgl. Kap. 4.4) und  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [6] dienen. Hierbei fällt auf, dass kein wasserfreies ternäres Halogenid  $(\text{NH}_4)_m\text{Fe}(\text{III})\text{X}_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) bekannt ist. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, zwei solcher Verbindungen darzustellen (vgl. Kap. 4.4.1), allerdings mit einem Amminliganden. Diese Verbindungen kristallisieren im Erythrosiderit-Typ [49],  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Des Weiteren sind in der Literatur Eisenhalogenide mit Eisen in der Oxidationsstufe +I unbekannt; auch hier konnte im Rahmen dieser Arbeit eine gemischtvalente Verbindung, die einen Cluster enthält, als  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}^{\text{III}}_8\text{Br}_{14}]$  charakterisiert werden (vgl. Kap 4.9).

Eisen in der Oxidationsstufe +2 konnte durch zwei Einkristallstrukturanalysen nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich um  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  (vgl. Kap 4.8).

Betrachtet man nun diese Umsetzungen genauer, so fällt auf, dass mit zunehmender Temperatur, die als Zieltemperatur der jeweiligen Reaktion gewählt wurde, die Oxidationsstufe des Eisens sinkt (vgl. Abb. 5).

Betrachtet man zunächst nur das System  $\text{Fe}/\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{FeCl}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ , so konnten drei neue Verbindungen synthetisiert werden. In den in Abb. 5 angegebenen Temperaturbereichen und mit den angegebenen Eduktgemengen wurden jeweils einige Versuche unternommen. Beginnend mit Temperaturen unterhalb von  $350^\circ\text{C}$  kann aus  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 1 (je 5 mmol, in einer Monelampulle)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  gemäß



dargestellt werden (vgl. Kap 4.4.1).

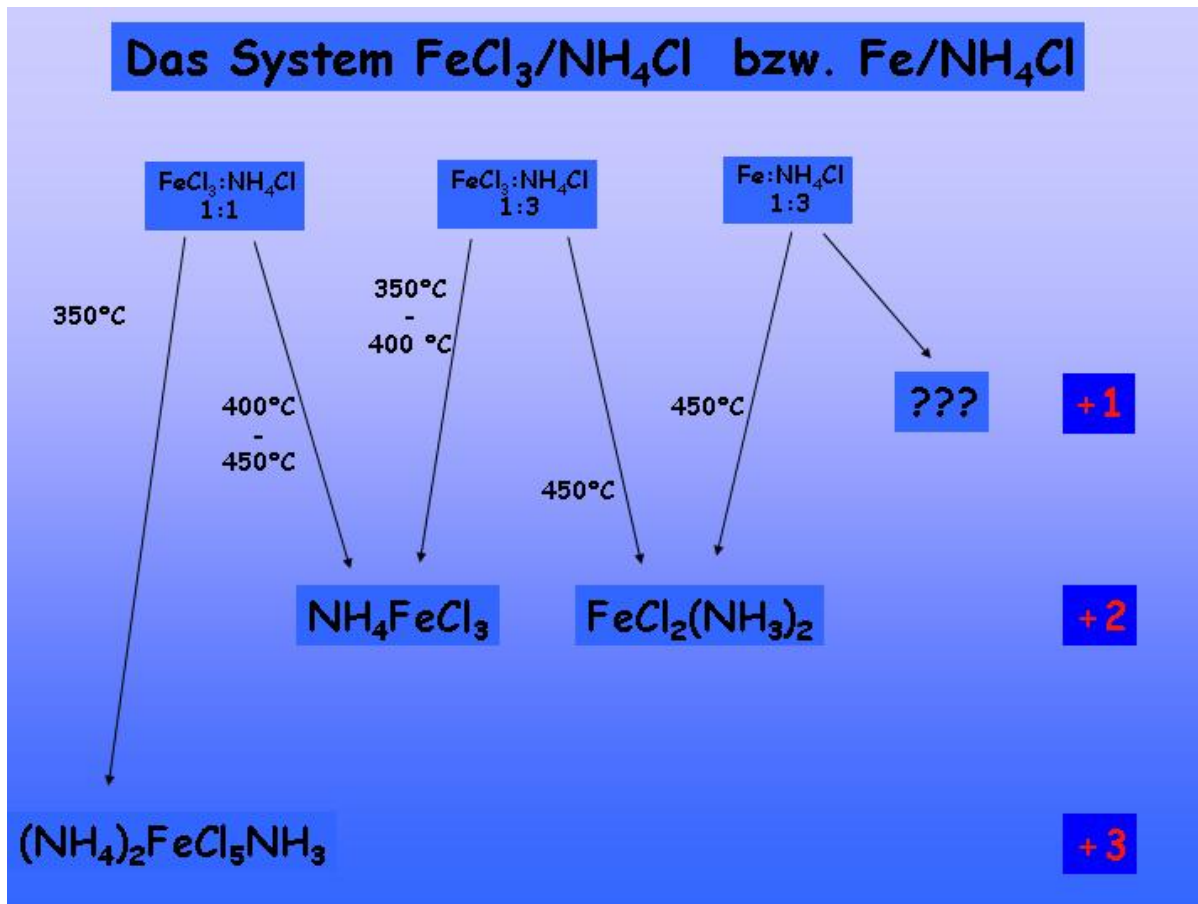


Abb. 5: Reaktionen im System  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{Fe} / \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Augenscheinlich ist der Partialdruck  $p(\text{NH}_3)$  in der Ampulle genauso hoch wie  $p(\text{HCl})$ . Daher wäre bei einem Verhältnis 1 : 1 der Edukte auch  $\text{NH}_4\text{FeCl}_4$  ein mögliches Produkt, in dem Eisen eine tetraedrische Chlor-Koordination wie in  $\text{AFeCl}_4$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  [27]) besitzt.  $\text{NaFeCl}_4$  [25] kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der azentrischen Raumgruppe  $\text{P2}_12_12_1$ ,  $\text{KFeCl}_4$  [26] in der azentrischen monoklinen Raumgruppe  $\text{P2}_1$ ,  $\text{RbFeCl}_4$  [26] und  $\text{CsFeCl}_4$  [27] im Baryt-Typ.

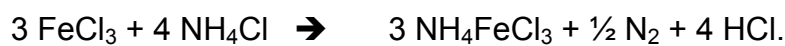
Eine weitere Möglichkeit wäre eine oktaedrische Koordination des Eisens in kantenverknüpften Oktaedersträngen.

Trotzdem entsteht hier  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ . Offenbar ist die Affinität des Ammin-Liganden für die sechste Position der oktaedrischen Koordinationssphäre des Eisens höher, als für einen weiteren Chlor-Liganden. Der Bildung von  $\text{NH}_4\text{FeCl}_4$  könnte die bei 350°C weitgehend abgeschlossene Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemäß



entgegenwirken, da nun kein in einer Schmelze vorhandenes „freies“ Chloridion vorhanden ist, und bei der Bildung des  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anions ein  $\text{H}^+$ -Ion stören könnte, während elektroneutrale Ammin-Liganden in die Koordinationssphäre des Eisens eindringen können. Während des Abkühlens könnten dann Ammin-Liganden gegen Chlor ausgetauscht werden und Ammonium-Ionen bei der Kristallisation eingelagert werden.

Erhöht man die Temperatur bei einem solchen Versuch auf  $400\text{-}450^\circ\text{C}$ , so tritt Reduktion von  $\text{Fe}^{+\text{III}}$  zu  $\text{Fe}^{+\text{II}}$  ein, und es bildet sich  $\text{NH}_4\text{FeCl}_3$  (vgl. Kap 4.4 und [28]) nach



$\text{NH}_4\text{FeCl}_3$  kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . Amit [28] beschreibt  $\text{NH}_4\text{FeCl}_3$  aus pulverdiffraktometrischen Daten in der Raumgruppe  $\text{P6}_3\text{mc}$ . Das gleiche Produkt erhält man auch aus einem Ansatz  $\text{FeCl}_3 : \text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 3.

Erhöht man die Temperatur bei einem solchen Versuch auf  $450^\circ\text{C}$ , so tritt wiederum Reduktion von  $\text{Fe}^{+\text{III}}$  zu  $\text{Fe}^{+\text{II}}$  ein, aber es bildet sich  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  (vgl. Kap 4.8) nach



$\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  kristallisiert im  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ -Typ in der Raumgruppe  $\text{Cmmm}$ . Erwähnt wird diese Verbindung von Leineweber [29]. Es liegen über Chlorkanten verknüpfte Oktaeder-Stränge vor (vgl. Abb. 6).  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  kristallisiert dagegen im  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ -Typ.

An  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  wurden auch spektroskopische-, magnetische- und EPR-Messungen durchgeführt (vgl Kap 4.8.5).

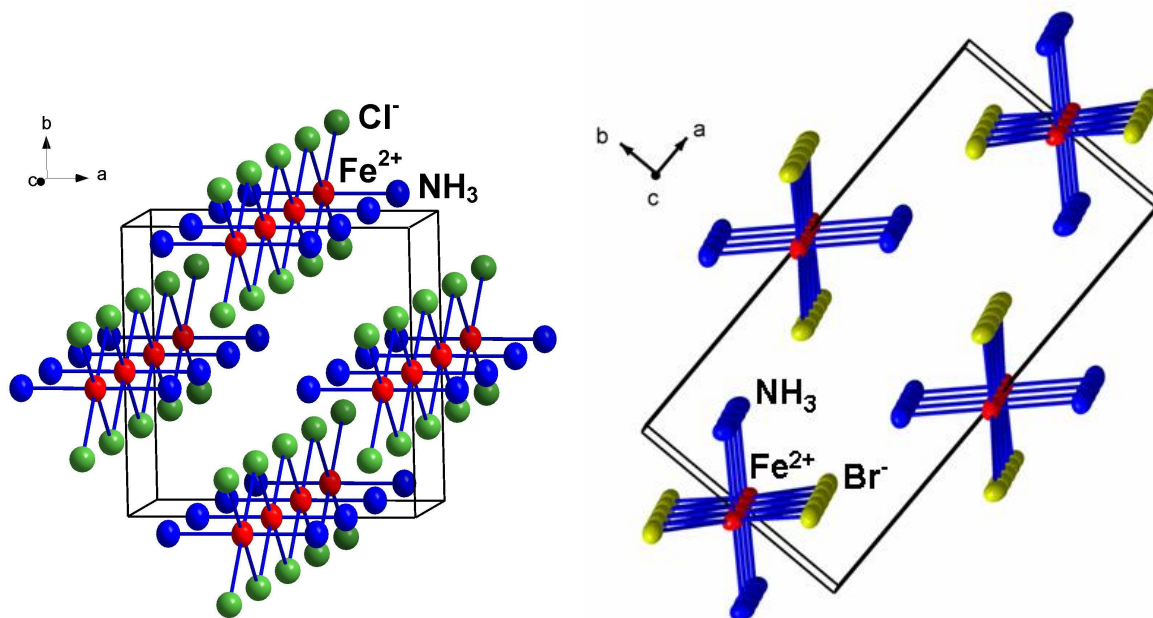


Abb. 6: Elementarzelle von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  (links) und  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  (rechts).

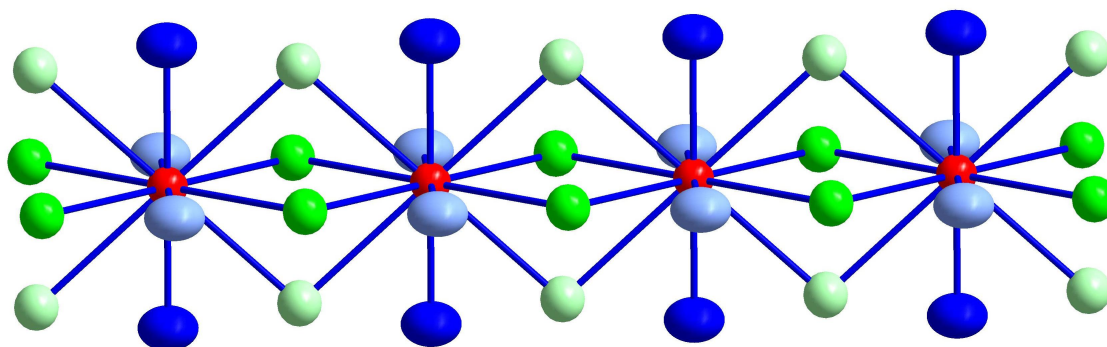
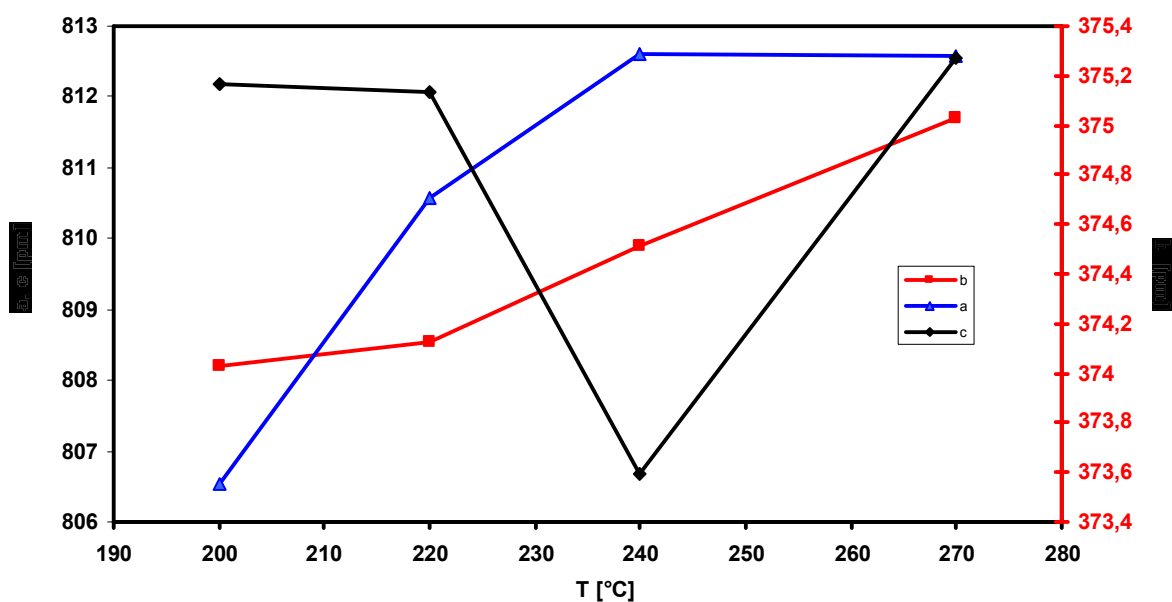
Aus *in-situ*-pulverdiffraktometrischen Untersuchungen (vgl. Kap 5.2) kann geschlossen werden, dass  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  auch im  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ -Typ kristallisiert. Versuche,  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  ebenfalls einkristallin in dieser Raumtemperaturphase zu erhalten, schlugen fehl. Auch Abkühlen eines Einkristalls aus der Hochtemperaturphase zeigten keine Umwandlung in den  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ -Typ. Daraufhin wurde geprüft, ob sich ein Einkristall von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  bei höherer Temperatur in den  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ -Typ umwandelt. Aus pulverdiffraktometrischen Untersuchungen (vgl. Kap 5.2) konnte dies nicht angenommen werden. Es zeigte sich jedoch, nachdem einige Intensitätsdatensätze erstellt wurden, dass es sich bei dem ausgewählten Kristall um einen Zwilling handelte, dessen Individualanteile sich mit zunehmender Temperatur ändern. Es wurden Intensitätsdatensätze bei den in Tabelle 2 angegebenen Temperaturen erstellt. Leider konnte keine Phasenumwandlung festgestellt werden; bei  $280^\circ\text{C}$  sublimierte der Kristall in der Kapillare. Die Verzwillingung zeigt sich entlang der c-Achse. Die Stränge sind um  $90^\circ$  verdreht, so dass eine tetragonale Symmetrie vorgetäuscht wird (vgl. Abb. 7).

Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich der Domänenanteil zunehmend von 0,38 auf 0,9. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf  $280^\circ\text{C}$  wird der Kristall zerstört. In Abb. 8 sind die Gitterkonstanten gegen die Temperatur aufgetragen.



Tabelle 2: Gitterkonstanten von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  in Abhängigkeit von T.

T [°C]	a [pm]	b [pm]	c [pm]	Volumina [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	Verhältnis der Individuen (BASF)
20	801,82	802,36	373,04	239,9	0,38
200	806,54	808,19	375,17	244,55	0,42
220	810,56	808,53	375,13	245,85	0,60
240	812,61	809,9	373,59	245,87	0,87
270	812,59	811,7	375,27	247,52	0,90

Abb. 7: Zwillingsstrang in  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ .Abb. 8: Auftragung der Gitterkonstanten von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  gegen T.

Im System Eisen /  $\text{NH}_4\text{Br}$  (vgl. Abb. 9) konnten neben den schon erwähnten Verbindungen  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  eine weitere Struktur aufgeklärt werden.

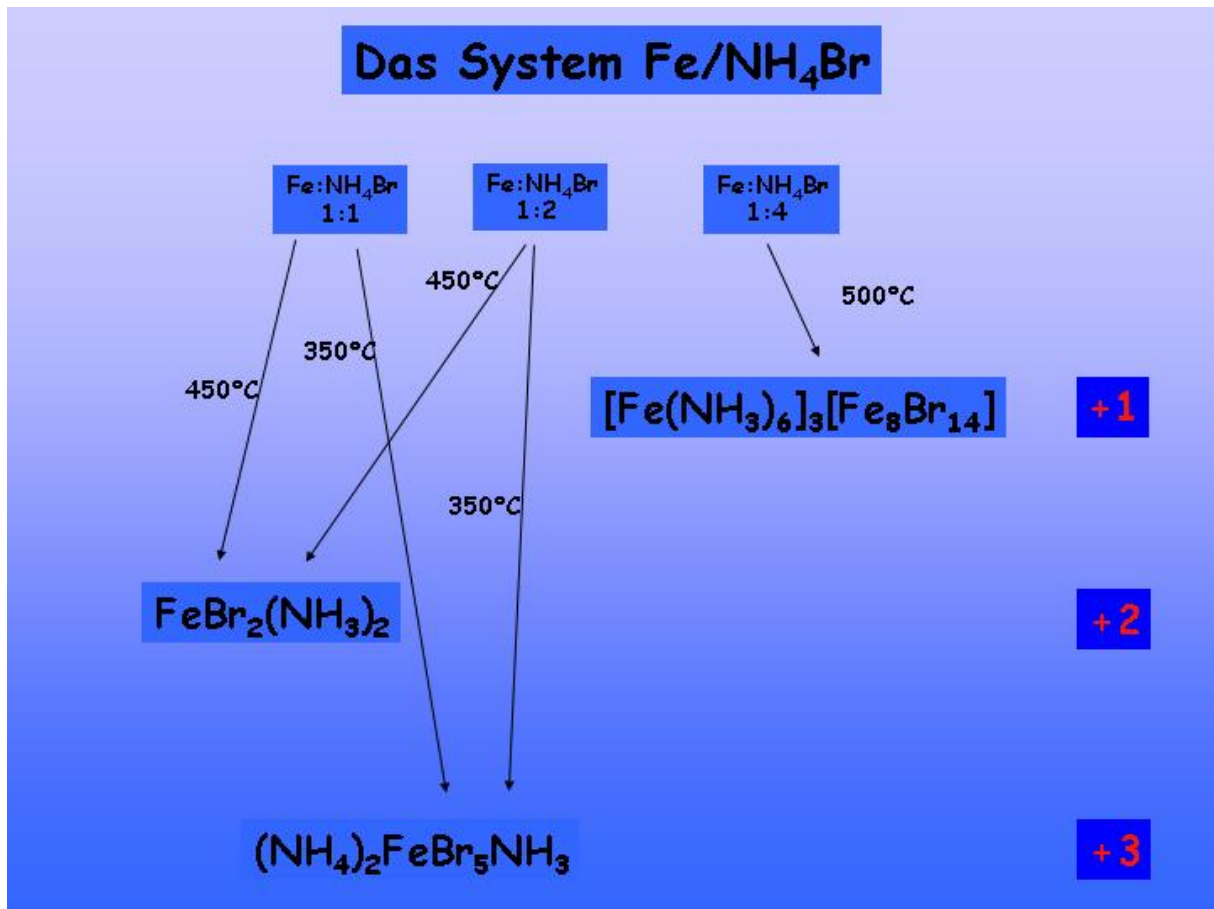
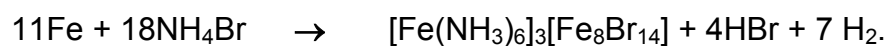


Abb. 9: Reaktionen im System Fe / NH<sub>4</sub>Br.

Setzt man Fe mit NH<sub>4</sub>Br im Verhältnis 1 : 4 bei 500°C in einer Monelampulle um, so erhält man  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$  gemäß



$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$  kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe I4/mmm. Hier liegt Eisen in der Oxidationsstufe +II im  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kation und in der Oxidationsstufe +I in dem komplexen Cluster-Anion  $[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]^{6-}$  vor (vgl. Abb. 10).

Dieses besteht aus einem fast idealen Würfel aus Eisen(I)-Ionen, dessen Flächen und Ecken von Bromid-Ionen überkappt sind.

Das gleiche Strukturmotiv wird von Pohl und Saak [31] für  $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{3-}$  beschrieben, allerdings besitzt Eisen hier die Oxidationsstufe +2,125. Hier ist der Eisen-Würfel von Schwefel über den Flächen und von Iod über den Ecken überkappt.

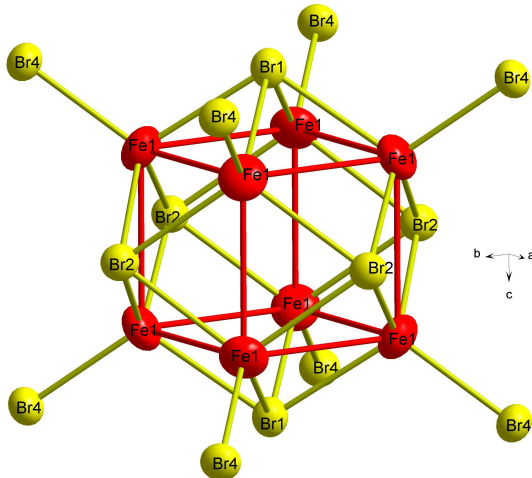
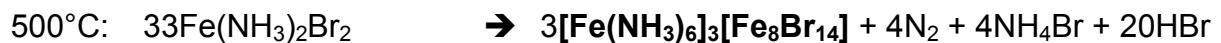
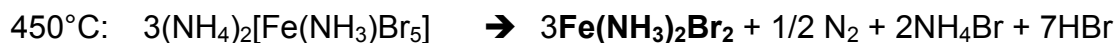


Abb. 10: Clusteranion in  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$ .

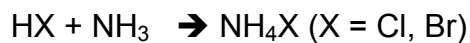
Geht man nun davon aus, dass mit zunehmender Temperatur zunächst eine Oxidation zu Eisen in der Oxidationsstufe +III, und bei höherer Temperatur wieder eine Reduktion über die Oxidationsstufe +II des Eisens zu Eisen in die Oxidationsstufe +I abläuft, kann man folgende Reaktionsgleichungen formulieren:



Diese Reaktionsverläufe stehen im direkten Zusammenhang mit den Temperaturen, die vor den Reaktionsgleichungen angegeben sind und bei den Versuchen, bei denen die auf der rechten Seite der Reaktionsgleichungen angegebenen Produkte entstanden sind, eingestellt wurden.

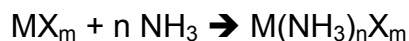
Leider ist es bisher nicht möglich gewesen, die in Monelampullen ablaufenden Reaktionen z.B. mit temperaturlöser Pulverdiffraktometrie nachzuvollziehen. Mit den zugänglichen Messverfahren kann nur mit einer Ammoniak-Atmosphäre unter Normaldruck gearbeitet werden, so dass sich die Bedingungen in den Ampullen nicht bzw. nur sehr schlecht simulieren lassen. Umsetzungen in der Bühlerkammer sind für Substanzen mit geringen Dampfdrücken durchaus zur Reaktionskontrolle geeignet; sobald jedoch mit Ammoniumhalogeniden gearbeitet wird, besteht immer die Gefahr, dass einzelne Komponenten absublimentieren oder sich zersetzen. Dies passiert natürlich auch in den verwendeten Ampullen, jedoch bleibt

hier das Sublimat im System, da die ganze Ampulle praktisch die gleiche Temperatur aufweist. In der Bühlerkammer ist nur der Probenort temperiert, so dass sublimierende Substanzen sich auf der nach wie vor auf Raumtemperatur gehaltenen Kammerwand abscheiden und damit aus dem System entfernt sind. Gleiches gilt für thermoanalytische Untersuchungen. Trotzdem ist die Aussage dieser Untersuchungen nicht vollständig entfernt von den in den Ampullen ablaufenden Reaktionen. Dennoch sind Untersuchungen in Gemengen aus Metall und Ammoniumhalogenid nicht durchführbar, weil Ammoniumhalogenid absublimiert und damit zwar durch die Ammoniakatmosphäre nach wie vor eine hohe Konzentration an  $\text{NH}_3$  vorliegt, aber Halogenidwasserstoff in der Atmosphäre fehlt. Daher wäre es wünschenswert, für diese Untersuchungen eine  $\text{HX} / \text{NH}_3$  Atmosphäre zu erzeugen. Dies ist in der Bühlerkammer nicht möglich, da gemäß



Ammoniumhalogenid entsteht, wenn die Temperatur nicht oberhalb von  $270^\circ\text{C}$  gewählt wird.

Allerdings sind ausgehend von den binären Metallhalogeniden thermoanalytische Untersuchungen, sowie temperaturlaufgelöste Pulverdiffraktometrie unter Ammoniak-Atmosphäre durchgeführt worden (vgl. Kap. 5). Hierdurch gelingt eine Annäherung an die Ampullenreaktionen, obwohl natürlich nur gemäß



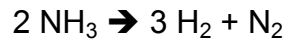
$\text{M}(\text{NH}_3)_n\text{X}_m$  dargestellt werden kann und keine Verbindungen vom Typ  $(\text{NH}_4)_n\text{MX}_m$ .

Jedoch kann anstelle des binären Metallhalogenids  $(\text{NH}_4)_n\text{MX}_m$  vorgelegt werden und damit die Abbaureaktionen unter Ammoniak-Atmosphäre untersucht werden.

Diese Untersuchungen sind in Kap. 5 beschrieben. Betrachtet man die *in-situ*-pulverdiffraktometrische Untersuchung von  $\text{FeCl}_3$  unter  $\text{NH}_3$ , so bildet sich nach Einströmen des Ammoniaks in die Reaktionskammer bei Raumtemperatur ein amorphes Intermediat, welches aus thermoanalytischen Untersuchungen als  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  zu charakterisieren ist. Als erstes mikrokristallines Zwischenprodukt lässt sich  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  bestimmen, das heißt, dass eine Reduktion von  $\text{Fe}^{+\text{III}}$  zu  $\text{Fe}^{+\text{II}}$  stattgefunden haben muss. Dies steht im Einklang mit der weiter oben erwähnten

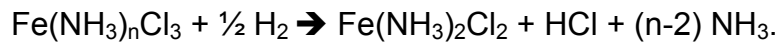
---

Bildung von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  aus  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in einer Monelampulle bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$ . Allerdings ist die für die Umsetzung in der Bühlerkammer notwendige Temperatur ( $T = 325^\circ\text{C}$ ) um  $125^\circ\text{C}$  niedriger als in der Ampullenreaktion. Dies könnte mit der katalytischen Spaltung von Ammoniak nach



am in der Bühlerkammer vorhandenen Platinheizband zusammenhängen.

Wasserstoff könnte dann als Reduktionsmittel für  $\text{Fe}^{+\text{III}}$  zu  $\text{Fe}^{+\text{II}}$  wie auch in Kap 4.1 für die Reduktion von  $\text{FeCl}_3$  zu  $\text{FeCl}_2$  ( $T = 320 - 340^\circ\text{C}$ ) nach



verantwortlich sein.

## 4 Synthese und Kristallstrukturen

### 4.1 Darstellung von Edukten: $MCl_3$ , $FeX_2$ ( $M = Al, In, Fe$ ; $X = Cl, Br$ )

Die käuflich zu erwerbende binäre Halogenide von Aluminium, Indium und Eisen weisen oft nur ungenügende Reinheit aus. Darum wurde  $AlCl_3$ , bevor es zur Synthese eingesetzt wurde, im Hochvakuum sublimiert. Schwingungsspektroskopische sowie pulverdiffraktometrische Daten des Sublimats weisen dann eine sehr hohe Reinheit aus. Verunreinigungen liegen unter der Nachweisgrenze.

$InCl_3$  [32] sowie  $FeCl_3$  wurden in Strömungsapparaturen aus den Elementen dargestellt. Untersuchungen an Pulvern sowie durch Schwingungsspektroskopie zeigen nur die Reinstoffe ohne weitere Verunreinigungen.

Hierzu wurden die Metalle im Strömungsrohr vorgelegt und unter getrockneter Chlorgas-Atmosphäre langsam bis auf  $600^\circ C$  bei In und bis auf  $400^\circ C$  bei Fe erhitzt. Entstehendes  $MCl_3$  sublimiert an die kälteren Stellen des Reaktionsrohres. Nach Abkühlen im Argonstrom wurden die Produkte in die Handschuhbox unter inerten Bedingungen eingeschleust und dort aufbewahrt.

$FeCl_2$  wurde aus selbstdargestelltem  $FeCl_3$  durch Reduktion mit Wasserstoff in der Strömungsapparatur synthetisiert. Dabei ist ein Temperaturfenster von  $320 - 340^\circ C$  einzuhalten. Unter  $320^\circ C$  sublimiert  $FeCl_3$ , über  $340^\circ C$  geht die Reduktion bis zum elementaren Eisen [33].

$FeBr_2$  kann aus wässriger  $HBr_{konz}$  und Fe unter Schutzgas dargestellt werden. Hierzu bringt man Fe in luftfreie wässrige  $HBr_{konz}$ -Lösung ein. Unter Vakuum wird das Lösungsmittel bei  $100^\circ C$  abgezogen. Es entsteht das wasserfreie  $FeBr_2$ .

Setzt man Fe mit wässriger  $HCl_{konz}$  unter Schutzgas um und verfährt wie bei der  $FeBr_2$ -Darstellung, so erhält man  $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ .

## 4.2 Die Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$

### 4.2.1 Einleitung

Wasserfreie ternäre Verbindungen in den Systemen  $\text{NH}_4\text{X} / \text{InX}_3$  sind seit 1957 bekannt [34], [35], über  $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{InCl}_3$  fehlen Angaben zu den Kristallstrukturen. Daher wurde versucht, ausgehend von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{InCl}_3$ , solche Produkte zu erhalten. Strukturbestimmungen an Alkali-hexachloroindaten(III),  $\text{A}_3\text{InCl}_6$ , sind in der Literatur von folgenden Verbindungen bekannt:  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  ( $\text{Na}_3\text{GdCl}_6$ -Typ),  $\text{Na}_3\text{InCl}_6$  (Kryolith-Typ),  $\text{K}_3\text{InCl}_6$  ( $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ -Typ),  $\text{Rb}_3\text{InCl}_6$  ( $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ),  $\text{Cs}_3\text{InCl}_6$  ( $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ) und  $\text{Ag}_3\text{InCl}_6$  (Kryolith-Typ) [36].

### 4.2.2 Darstellung

$(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  wurde durch Umsetzung von  $\text{InCl}_3$  (vgl. Kap 4.1) mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im molaren Verhältnis 1:3 (5/3 mmol : 5 mmol) in einer Monelampulle ( $l = 6\text{cm}$   $\varnothing_{\text{innen}} = 6\text{ mm}$ , Wandstärke 1 mm) über 7 Tage bei  $350^\circ\text{C}$  (Aufheizrate  $20^\circ\text{C/h}$ , Abkühlrate  $10^\circ\text{C/h}$ ) erhalten. Von einem geeigneten Einkristall wurde ein Intensitätsdatensatz mit einem Einkristalldiffraktometer (IPDS-I) erstellt (vgl. Tabelle 3).

### 4.2.3 Strukturbeschreibung

$(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  konnte in zwei Modifikationen erhalten und charakterisiert werden. Phase I kristallisiert im  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ -Typ [37] in der Raumgruppe  $P2_1/a$  (Nr.14), Phase II im  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ [38] in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr.15).

In Phase I sind zwei kristallographisch verschiedene Indiumatome verzerrt oktaedrisch von Chloratomen (vgl. Abb. 13) im Abstand von 248 - 257 pm (vgl. Tabelle 8 und Tabelle 9) umgeben. Die interatomaren Abstände sind jenen in  $\text{K}_3\text{InCl}_6$  [36] mit  $d(\text{In-Cl}) = 248,6 - 258,2\text{ pm}$  sehr ähnlich. Die Oktaeder liegen isoliert in Schichten aus  $[\text{In1Cl}_6]^{3-}$  bzw.  $[\text{In2Cl}_6]^{3-}$  gegeneinander verkippt vor (vgl. Abb. 11). Zweifach-überkappt, verzerrt trigonal-prismatisch sind zwei Ammoniumionen (N1 und N2) von Chloratomen umgeben, während das dritte Ammoniumion (N3) in einer dreifach-überkappten verzerrten trigonal-prismatischen Koordination aus Chloratomen vorliegt (vgl. Abb. 12).

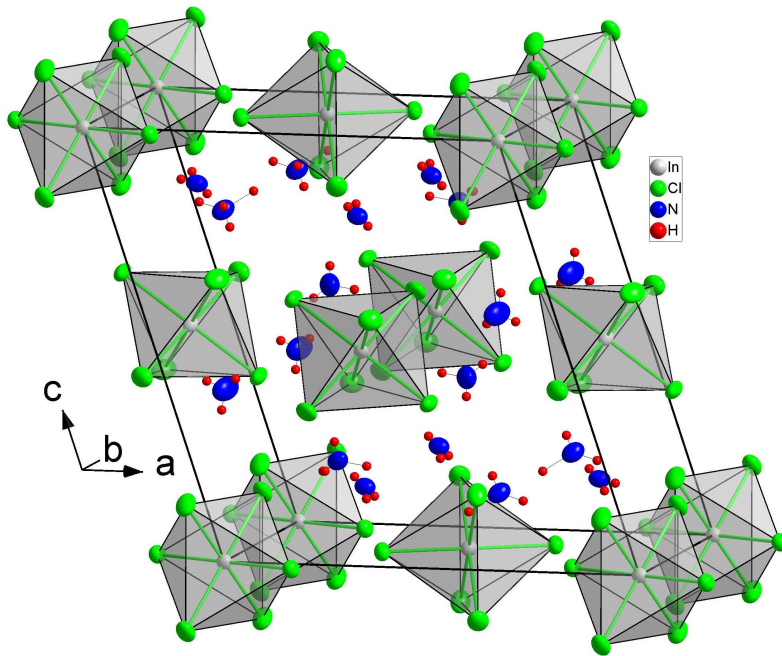


Abb. 11: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$  im  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ -Typ.

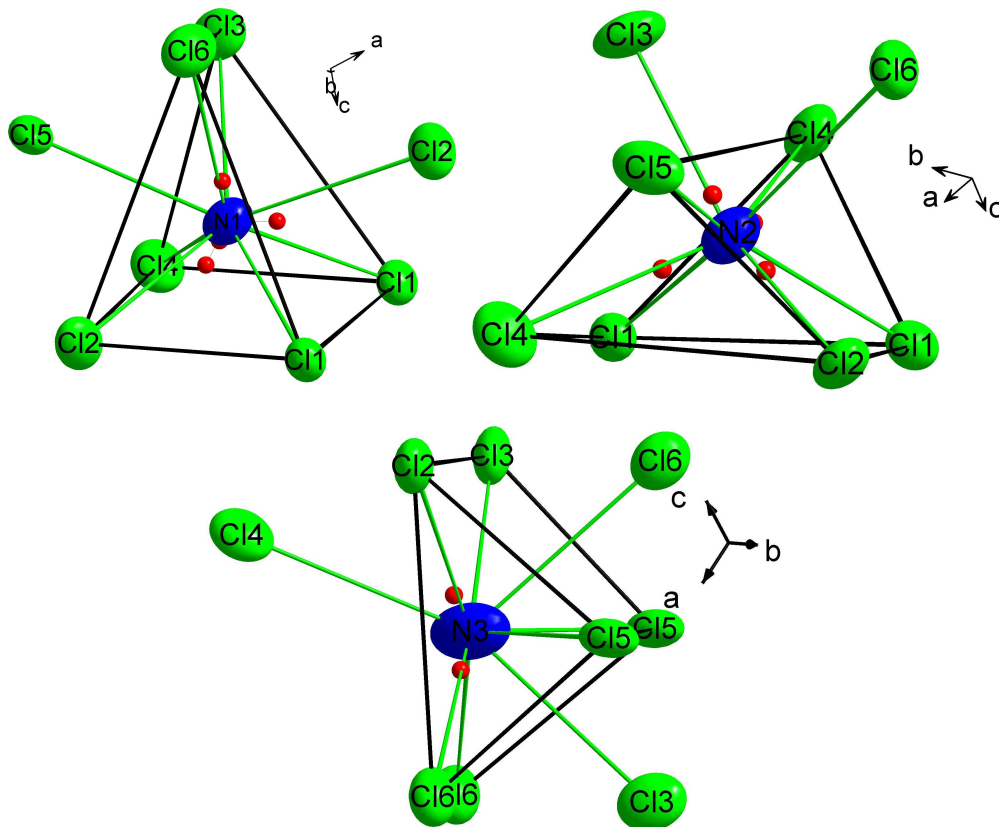


Abb. 12: Koordinationspolyeder um die drei kristallographisch verschiedenen Ammonium-Ionen in  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  im  $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ -Typ.



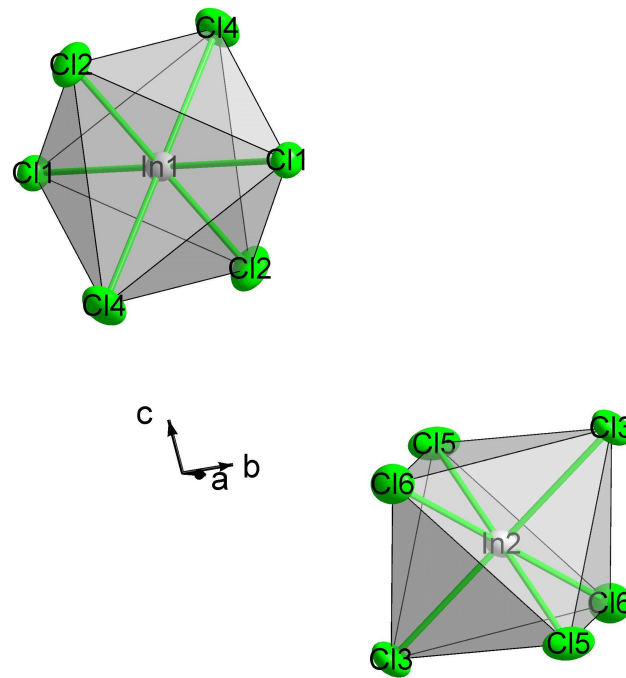


Abb. 13: Oktaedrische Koordination von Indium durch Chlor-Atome in  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  im  $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ -Typ.

Phase II, die Hochtemperaturmodifikation von  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$ , kristallisiert in der Raumgruppe  $\text{C}2/\text{c}$  (Nr.15) im  $\text{Cs}_3[\text{BiCl}_6]$ -Typ, wobei zwei kristallographisch verschiedene Indiumatome verzerrt oktaedrisch von Chloratomen (vgl. Abb. 16) im Abstand von 248-254 pm (vgl. Tabelle 8 und Tabelle 9) umgeben sind. Auch hier liegen die kristallographisch verschiedenen  $[\text{InCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder in Schichten vor, jedoch sind die  $[\text{In}_2\text{Cl}_6]^{3-}$ -Oktaeder gegeneinander entlang der c-Achse verdreht (vgl. Abb. 14). Analog zur Tieftemperaturmodifikation sind zwei der drei kristallographisch unterschiedlichen Ammoniumionen (N1 und N2) zweifach überkappt verzerrt trigonal-prismatisch von Chloratomen umgeben, während das dritte Ammoniumion (N3) dreifach-überkappt verzerrt tetragonal-prismatisch von Chloratomen umgeben ist (vgl. Abb. 15).

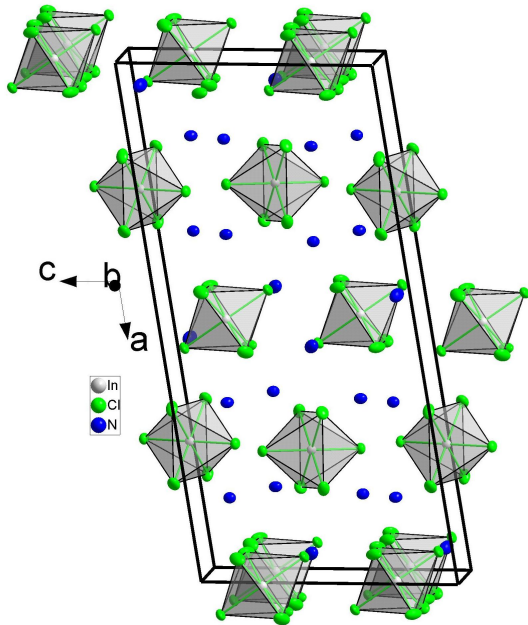


Abb. 14: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  im  $\text{Cs}_3[\text{BiCl}_6]$ -Typ.

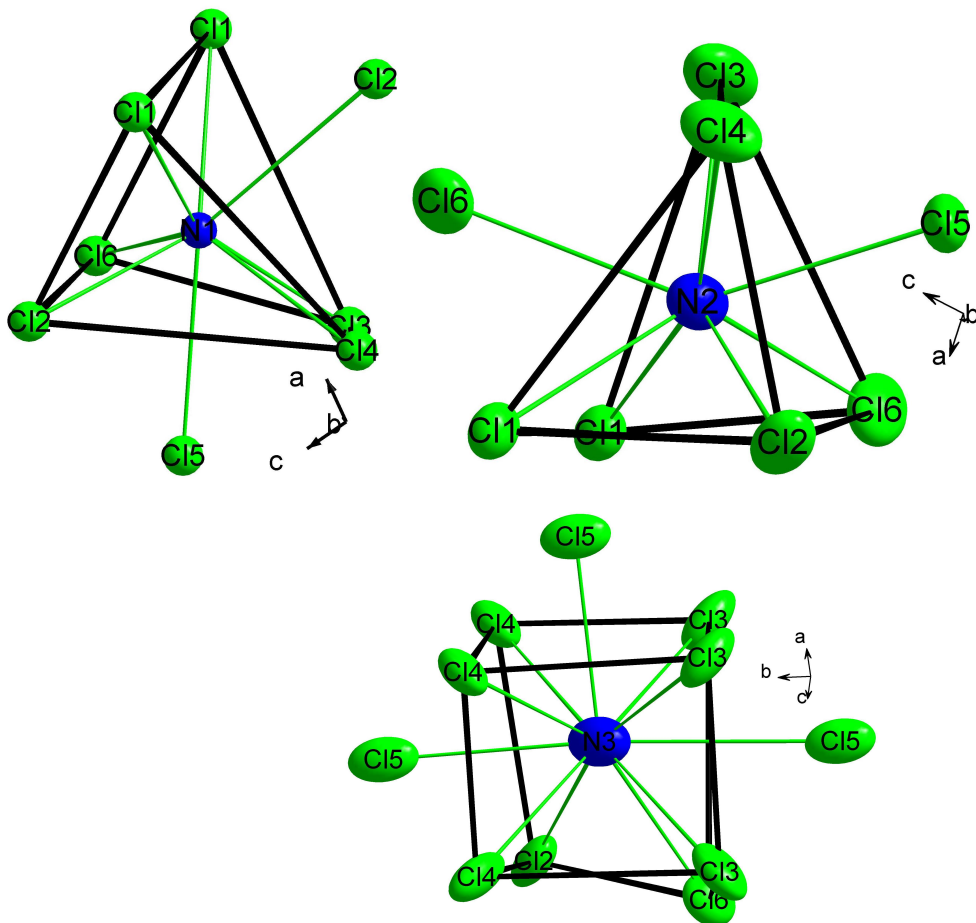


Abb. 15: Koordinationspolyeder um die drei Ammonium-Ionen in  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  im  $\text{Cs}_3[\text{BiCl}_6]$ -Typ.

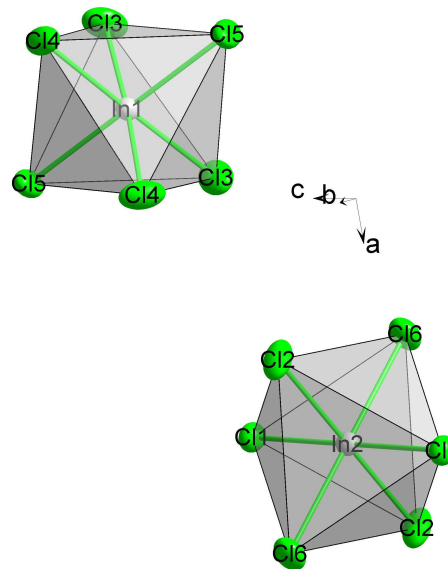


Abb. 16: Oktaedrische Koordination von Indium durch Chlor in  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  im  $\text{Cs}_3[\text{BiCl}_6]$ -Typ.

Idealisiert kann man die Strukturen als dichteste Kugelpackungen aus  $[\text{InCl}_6]$ -Oktaedern beschreiben. Ammoniumionen besetzen dann in dieser Kugelpackung zwei Tetraederlücken und eine Oktaederlücke.

Die Umwandlung vom  $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ -Typ zum  $\text{Cs}_3[\text{BiCl}_6]$ -Typ konnte auf einem Einkristalldiffraktometer (IPDS I) bei  $170^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Nach Abkühlen des Produktes in einer Ampulle auf  $T = -20^\circ\text{C}$  wurde von der Substanz ein Pulverdiffraktogramm erstellt. Die Substanz liegt phasenrein vor (vgl. Abb. 17 und Tabelle 10).

Mit temperaturlaufgelöster Pulverdiffraktometrie wurde, ausgehend von Phase I, festgestellt, dass die Phasenumwandlung über einen weiten Temperaturbereich vonstatten geht. Um relativ schnelle Messungen durchführen zu können, wurde in einem Fenster von  $2\Theta = 13^\circ - 20^\circ$  gemessen, so dass mit Hilfe des ortsempfindlichen Detektors und des Kapillaren-Hochtemperaturofens Diffraktogramme in kurzer Zeit erstellt werden konnten. Die Phasenumwandlung kann trotz der durch diese kurzen Messungen wenigen Daten festgestellt werden, da im gewählten  $2\Theta$ -Fenster in Phase I der (002)-Reflex ( $2\Theta = 14,1125^\circ$ ) und der (-111)-Reflex ( $2\Theta = 14,1928^\circ$ ) liegen. Allerdings treten diese Reflexe so dicht nebeneinander auf, dass sie vom Pulverdiffraktometer nicht getrennt aufgelöst werden können.

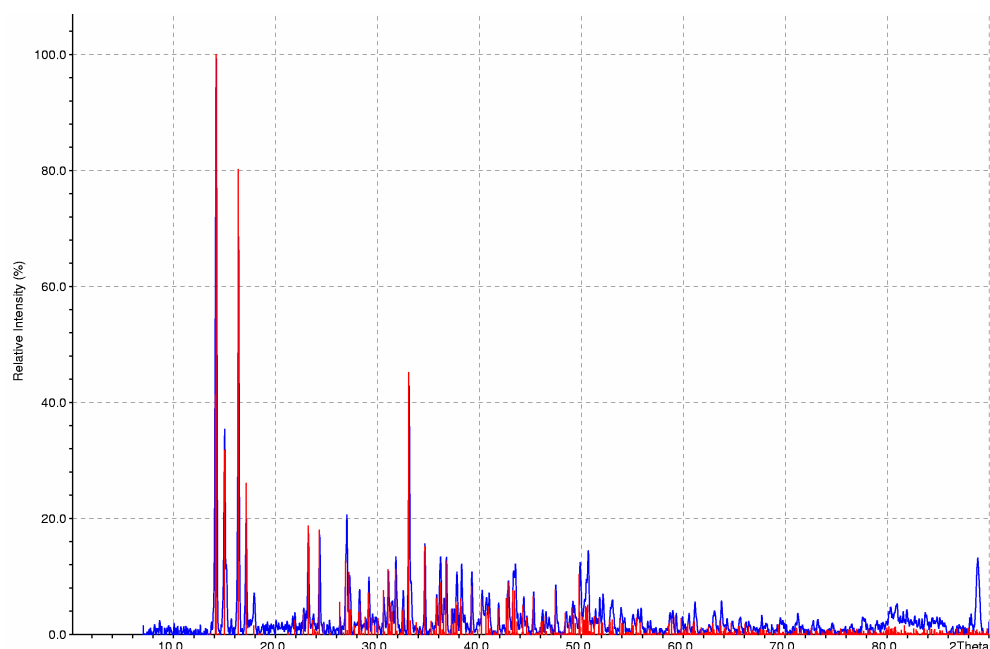


Abb. 17: Pulverdiffraktogramm von  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$ , Phase I (blau: gemessen; rot: aus Einkristalldaten berechnet.)

Dagegen liegt in Phase II der (400)-Reflex ( $2\Theta = 14,0099^\circ$ ) und der (111)-Reflex ( $2\Theta = 14,1933^\circ$ ) im gewählten Messbereich. Diese Reflexe treten weit genug voneinander auf, um getrennt detektiert werden zu können. In Abb. 18 sind die vermessenen Diffraktogramme dargestellt, wobei das erste sowie das letzte Diffraktogramm aus Einkristalldaten der entsprechenden Phase simuliert ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass schon bei  $130^\circ\text{C}$  eine Schulter am betrachteten Reflex herauswächst, die mit zunehmender Temperatur als eigener Reflex beobachtet werden kann. Daraus folgt, dass sich die Umwandlung von Phase I nach Phase II über einen großen Temperaturbereich erstreckt. Beim Abkühlen wird die Hochtemperaturmodifikation metastabil unter der Phasenumwandlungstemperatur erhalten. Erst bei  $0^\circ\text{C}$  erfolgt die Phasenumwandlung vom  $\text{Cs}_3[\text{BiCl}_6]$ -Typ zum  $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ -Typ sprunghaft. Differenz-Thermoanalytische Untersuchungen ergaben jedoch keinen Anhaltspunkt für eine Phasenumwandlung.

Im System  $\text{A}_3\text{YCl}_6$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) sind ähnliche Beobachtungen gemacht worden. In [30] wird über Phasenumwandlungen in  $\text{A}_3\text{YCl}_6$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) berichtet. Allerdings tritt hier der  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ oder eine nicht näher bestimmte Phase als Raumtemperaturmodifikation auf. Bei etwa  $100^\circ\text{C}$  wandelt auch  $(\text{NH}_4)_3\text{YCl}_6$  und  $\text{K}_3\text{YCl}_6$  in den  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ um; oberhalb von  $280^\circ\text{C}$  wandelt  $(\text{NH}_4)_3\text{YCl}_6$  in den Elpasolith um und zersetzt sich bei  $340^\circ\text{C}$  zu  $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{Cl}_7$ . Alle

anderen Chloride  $A_3YCl_6$  wandeln sich oberhalb von  $340^\circ\text{C}$  –  $405^\circ\text{C}$  in den Elpasolith-Typ um. Diese Phase ist bei  $(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$  nicht nachzuweisen.

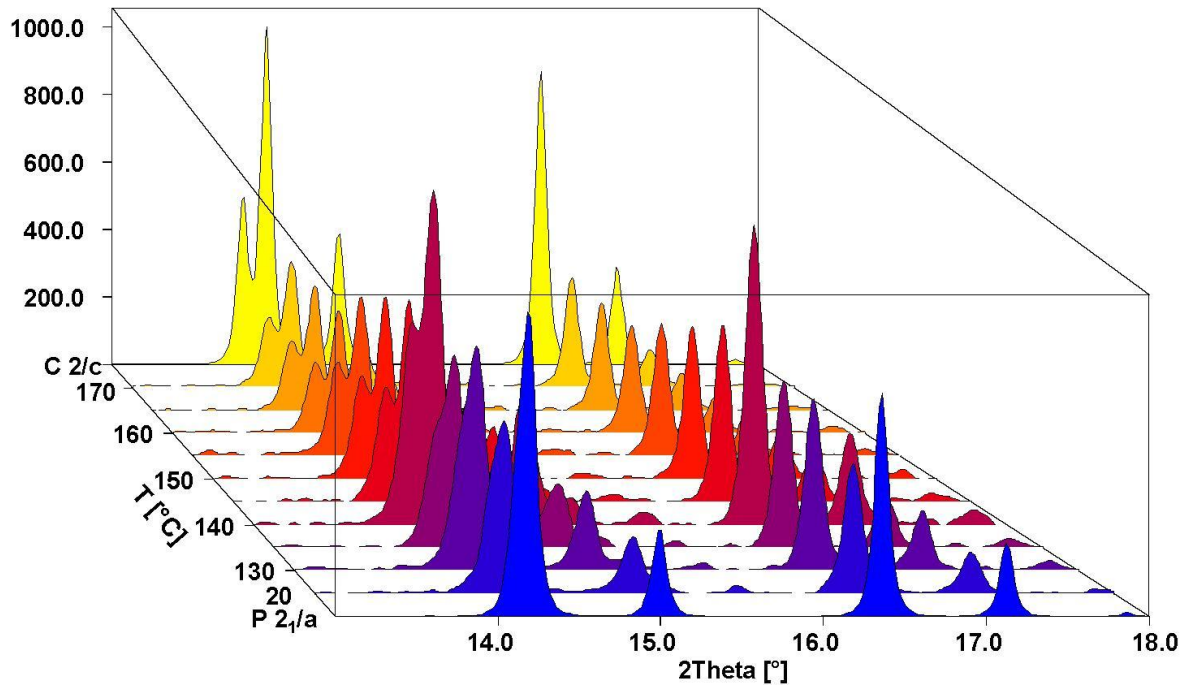


Abb. 18: Phasenumwandlung von  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  beobachtet in temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie, (blau  $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ -Typ, gelb  $\text{Cs}_3[\text{BiCl}_6]$ -Typ, aus Einkristalldaten).

Tabelle 3: Kristallographische Daten für  $(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$  und ihre Bestimmung.

	$(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$ , $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ -Typ	$(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$ , $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ
Gitterkonstanten [pm; grd]	a = 12,424(2); b = 7,8127(9); c = 13,192(2); $\beta = 108,07(2)$	a = 25,515(4); b = 7,7479(9); c = 12,490(2) $\beta = 99,63(2)$
Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]	1217,3(3) · 10 <sup>6</sup>	2434,2(6) · 10 <sup>6</sup>
Zahl der Formeleinheiten	4	8
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /a (Nr.14)	C 2/c (Nr.15)
Meßgerät		Stoe IPDS
Verwendete Strahlung		MoK <sub>α</sub> , λ = 71,07 pm
Monochromator		Graphit
Meßtemperatur		20°C
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder	2°-Schritte, 125 Bilder
Meßbereich [grd]		3,8 < 2θ < 56,3
F(000)	736,0	736,0
Absorptionskorrektur		numerisch
lin. Absorptionskoeff. μ [mm <sup>-1</sup> ]	3,21	1,60
Zahl der gemessenen Reflexe	11674	14224
Symmetrieunabhängige Reflexe	2941	2948
R <sub>int</sub>	0,0568	0,0632
Strukturbestimmung und Verfeinerung	Programme SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [73]	
Streu Faktoren	International Tables, Vol. C	
Parameter	138	93
R <sub>1</sub>	0,0263 für 2182 Fo > 4σ(Fo)	0,0344 für 2252 Fo > 4σ(Fo)
	0,0406 für alle Daten	0,0510 für alle Daten
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0632	0,0821
Goodness of fit	0,973	0,924

Tabelle 4: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren von  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  im  $\text{Cs}_3[\text{BiCl}_6]$ -Typ (C 2/c).

	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}} [\text{pm}^2]$
In1	4e	0	0,21936(5)	0,75	221(1)
In2	4d	0,75	0,75	0,5	218(1)
Cl1	8f	0,74981(4)	0,8821(1)	0,68421(9)	308(2)
Cl2	8f	0,6814(6)	0,5365(2)	0,5354(1)	454(3)
Cl3	8f	0,05723(5)	0,4470(2)	0,6829(1)	535(4)
Cl4	8f	0,94262(5)	0,9802(2)	0,8076(1)	490(3)
Cl5	8f	0,05693(5)	0,2232(2)	0,9316(1)	487(3)
Cl6	8f	0,82724(5)	0,5583(2)	0,5780(1)	425(3)
N1	8f	0,8378(2)	0,1863(5)	0,6982(4)	367,7(9)
N2	8f	0,1539(2)	0,3184(5)	0,1459(3)	344(8)
N3	8f	0,9498(2)	0,7479(7)	0,5673(5)	580(10)

Tabelle 5: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren von  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  im  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ -Typ ( $\text{P}2_1/\text{a}$ ).

	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}} [\text{pm}^2]$
In1	2a	0,5	0,5	0	217,1(8)
In2	2b	0	0,5	0,5	226,4(8)
Cl1	4e	0,68500(6)	0,63378(9)	0,00116(5)	293(2)
Cl2	4e	0,39446(7)	0,70459(10)	0,85514(6)	392(2)
Cl3	4e	0,85948(8)	0,68984(11)	0,37389(6)	437(2)
Cl4	4e	0,49333(7)	0,69634(10)	0,14859(6)	413(2)
Cl5	4e	0,87620(7)	0,49678(12)	0,61611(6)	424(2)
Cl6	4e	0,89677(8)	0,23433(10)	0,40029(6)	407(2)
N1	4e	0,11243(30)	0,56828(40)	0,82141(26)	346(6)
N2	4e	0,23702(33)	0,56329(42)	0,18744(28)	368(7)
N3	4e	0,86557(44)	0,97717(67)	0,60055(43)	602(11)
H1	4e	0,3845(66)	0,1052(96)	0,2276(62)	1366(299)
H2	4e	0,6754(60)	0,8402(86)	0,1571(51)	1268(226)
H3	4e	0,8230(72)	0,0104(85)	0,5662(63)	1011(304)
H4	4e	0,650(11)	0,5092(121)	0,3662(96)	1681(588)
H5	4e	0,0816(67)	0,0613(93)	0,4028(55)	1169(274)
H6	4e	0,4036(59)	0,9633(89)	0,1558(50)	1058(222)
H7	4e	0,5748(61)	0,8546(89)	0,8516(51)	1264(235)
H9	4e	0,7888(60)	0,9172(83)	0,1684(50)	1078(239)
H10	4e	0,2905(48)	0,9683(74)	0,8309(42)	822(176)
H11	4e	0,7495(69)	0,913(12)	0,2393(67)	1564(367)
H12	4e	0,8239(93)	0,4534(115)	0,1491(77)	1592(382)

Tabelle 6: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) von  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  im  $\text{Cs}_3[\text{BiCl}_6]$ -Typ in  $[\text{pm}^2]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In1	210(2)	246(2)	206(2)	0	27(2)	0
In2	219(2)	202(2)	229(2)	23(1)	31(2)	-24(1)
Cl1	341(6)	331(5)	255(5)	-40(4)	63(4)	-34(4)
Cl2	573(8)	434(6)	370(7)	-3(5)	120(6)	-279(5)
Cl3	432(7)	515(7)	633(9)	216(6)	19(6)	-206(5)
Cl4	321(6)	484(6)	679(9)	290(6)	124(6)	-15(5)
Cl5	318(6)	887(10)	237(6)	-17(6)	-10(4)	64(6)
Cl6	437(7)	423(6)	395(7)	65(5)	12(5)	178(5)
N1	307(21)	343(18)	453(24)	-40(17)	63(18)	-26(15)
N2	321(21)	308(17)	400(23)	-38(16)	55(17)	12(15)
N3	502(31)	748(32)	520(31)	-176(24)	154(24)	-134(23)

Tabelle 7: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) von  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  im  $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ -Typ in  $[\text{pm}^2]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In1	228(2)	211(1)	213(1)	14(1)	69(1)	29(1)
In2	212(1)	271(2)	201(1)	46(1)	70(1)	30(1)
Cl1	253(3)	318(3)	308(3)	30(3)	87(3)	-20(3)
Cl2	337(4)	376(4)	449(4)	191(3)	103(3)	94(3)
Cl3	458(5)	480(5)	348(4)	160(3)	88(3)	218(4)
Cl4	419(5)	414(4)	435(4)	-183(3)	176(4)	-10(4)
Cl5	286(4)	747(6)	277(4)	36(4)	143(3)	-7(4)
Cl6	465(5)	350(4)	388(4)	-13(3)	108(3)	-122(4)
N1	401(18)	309(15)	299(15)	-15(12)	66(13)	38(13)
N2	446(19)	329(16)	368(16)	-62(12)	182(14)	-95(15)
N3	475(24)	851(30)	496(23)	102(21)	17(20)	267(23)

Tabelle 8: Interatomare Abstände für  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  für beide Modifikationen.

$\text{P2}_1/\text{a}$	Abstand [pm]	$\text{C2}/\text{c}$	Abstand [pm]
In1-Cl4	251,05(8)	In1-Cl5	248,04(13)
In1-Cl1	252,06(8)	In1-Cl3	252,07(12)
In1-Cl2	252,42(8)	In1-Cl4	253,92(12)
In2-Cl5	248,47(9)	In2-Cl2	250,09(11)
In2-Cl3	249,27(8)	In2-Cl1	251,87(11)
In2-Cl6	257,61(8)	In2-Cl6	252,93(11)



Tabelle 9: Winkel für  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  für beide Modifikationen.

P2 <sub>1</sub> /a	Winkel [°]	C2/c	Winkel [°]
Cl1-In1-Cl1	180	Cl3-In1-Cl3	91,20(8)
Cl2-In1-Cl2	180	Cl3-In1-Cl4	91,32(5); 176,67(5)
Cl4-In1-Cl4	180	Cl3-In1-Cl5	88,33(5); 90,70(5)
Cl1-In1-Cl2	89,97(3); 90,03(3)	Cl4-In1-Cl4	86,25(7)
Cl1-In1-Cl4	89,59(3); 90,41(3)	Cl4-In1-Cl5	89,46(5); 91,55(5)
Cl2-In1-Cl4	86,04(3); 93,96(3)	Cl5-In-Cl5	178,62(7)
Cl3-In2-Cl3	180	Cl1-In2-Cl1	180
Cl5-In2-Cl5	180	Cl1-In2-Cl2	89,95(4); 90,05(4)
Cl6-In2-Cl6	180	Cl1-In2-Cl6	89,59(4); 90,41(4)
Cl3-In2-Cl5	88,75(3); 91,25(3)	Cl2-In2-Cl2	180
Cl3-In2-Cl6	89,77(3); 90,23(3)	Cl2-In2-Cl6	86,17(5); 93,83(5)
Cl5-In2-Cl6	89,93(3); 90,06(3)	Cl6-In2-Cl6	180

Tabelle 10: Reflexliste des Pulverdiffraktogramms von  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$ .Raumgruppe: P 2<sub>1</sub>/a ( Nr. 14 )

Verfeinerte Parameter:

a = 1240,9(3) pm      b = 779,99(9) pm      c = 1317,6(2) pm       $\beta$  = 108,139°(11)V = 1211,9 (2) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>2 $\theta$ -Fenster: 0,03°

Figure of Merit F(30) = 17,8 ( 0,008, 205 )

N	2 $\theta$ [obs]	h	k	l	2 $\theta$ [calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	14,189	-1	1	1	14,212	-0,0233	100,0	6,2371	6,2270
2	15,015	2	0	0	15,013	0,0015	35,3	5,8957	5,8963
3	16,379	1	1	1	16,385	-0,0063	68,6	5,4076	5,4055
4	17,125	-2	0	2	17,137	-0,0123	20,9	5,1738	5,1701
5	17,895	-1	1	2	17,882	0,0129	6,8	4,9527	4,9563
6	23,229	-1	1	3	23,242	-0,0137	17,4	3,8262	3,8240
7	24,340	-3	1	1	24,337	0,0024	17,1	3,6540	3,6543
8	26,750	-1	2	2	26,726	0,0244	1,9	3,3300	3,3330
9	26,909	0	2	2	26,913	-0,0044	13,0	3,3107	3,3102
10	28,270	-3	1	3	28,285	-0,0152	7,4	3,1543	3,1527
11	29,173	-4	0	2	29,165	0,0081	9,8	3,0586	3,0595
		1	2	2	29,173	0,0004		3,0587	
12	30,646	-1	2	3	30,647	-0,0004	6,2	2,9149	2,9149
13	31,086	-4	1	1	31,085	0,0017	10,7	2,8746	2,8748
14	31,815	-2	2	3	31,817	-0,0019	13,4	2,8104	2,8103
15	32,555	-3	1	4	32,581	-0,0269	7,1	2,7483	2,7461
16	33,119	2	2	2	33,118	0,0004	42,6	2,7027	2,7028
17	34,663	3	2	1	34,655	0,0082	15,6	2,5858	2,5863
18	35,820	0	0	5	35,830	-0,0097	6,8	2,5048	2,5042
19	36,190	-2	1	5	36,181	0,0095	13,3	2,4801	2,4807

---

20	36,780	0	2	4	36,788	-0,0076	13,3	2,4416	2,4411
21	37,803	2	3	0	37,785	0,0172	10,7	2,3779	2,3790
22	38,270	2	1	4	38,260	0,0101	12,0	2,3499	2,3505
23	39,272	-4	0	5	39,258	0,0143	10,8	2,2922	2,2930
		-5	1	3	39,277	-0,0049		2,2920	
24	40,289	-1	3	3	40,289	0,0000	7,5	2,2367	2,2367
25	41,894	-4	2	4	41,893	0,0008	5,4	2,1547	2,1547
26	42,869	1	3	3	42,881	-0,0118	9,0	2,1079	2,1073
		0	2	5	42,884	-0,0151		2,1072	
27	43,525	3	3	1	43,526	-0,0015	11,8	2,0776	2,0776
28	45,332	-6	1	2	45,327	0,0045	7,2	1,9991	2,0000
		-5	1	5	45,330	0,0011		1,9990	
29	47,506	-2	2	6	47,516	-0,0107	8,5	1,9124	1,9120
30	49,863	-6	2	2	49,869	-0,0055	10,9	1,8272	1,8278
		-5	2	5	49,872	-0,0086		1,8271	
31	49,888	-6	2	2	49,869	0,0187	12,1	1,8265	1,8272
		-5	2	5	49,872	0,0156		1,8271	
32	50,696	-3	3	5	50,694	0,0017	14,0	1,7993	1,7993
33	52,111	2	1	6	52,136	-0,0246	6,3	1,7537	1,7529
34	52,139	2	1	6	52,136	0,0040	6,8	1,7528	1,7529
		-6	2	4	52,139	0,0010		1,7528	
35	53,010	1	3	5	53,012	-0,0025	5,4	1,7261	1,7260
36	58,722	-4	1	8	58,693	0,0289	3,6	1,5711	1,5718
37	58,981	0	0	8	58,967	0,0144	4,1	1,5648	1,5651
		-1	4	5	58,993	-0,0116		1,5645	
		6	1	3	58,997	-0,0157		1,5644	
38	59,330	-4	4	4	59,315	0,0145	3,6	1,5564	1,5567
39	60,579	1	5	1	60,578	0,0007	3,6	1,5273	1,5273
40	61,167	0	5	2	61,180	-0,0131	5,5	1,5137	1,5144
		-3	3	7	61,196	-0,0297		1,5133	
41	63,083	5	1	5	63,076	0,0072	3,9	1,4725	1,4727
42	63,768	5	4	1	63,770	-0,0018	5,7	1,4583	1,4583
43	65,595	3	5	1	65,609	-0,0137	2,8	1,4221	1,4218
44	71,255	-3	5	5	71,255	0,0003	3,6	1,3224	1,3224
		2	4	6	71,264	-0,0093		1,3222	
45	80,364	-4	0	11	80,346	0,0182	4,7	1,1939	1,1941
		6	5	1	80,355	0,0087		1,1940	
46	88,900	-8	2	10	88,900	-0,0004	12,9	1,1000	1,1000

---

## 4.3 Kristallstrukturen für Verbindungen vom Typ $\text{NH}_4[\text{MCl}_4]$ ( $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$ )

### 4.3.1 Darstellung

$\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$  wurde durch Umsetzung von  $\text{InCl}_3$  (Kap. 4.1) mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im molaren Verhältnis 1:1 (je 5 mmol) in einer Monelampulle über 7 Tage bei  $350^\circ\text{C}$  (Aufheizrate  $20^\circ\text{C/h}$ , Abkühlrate  $10^\circ\text{C/h}$ ) erhalten. Von einem geeigneten Einkristall wurde ein Intensitätsdatensatz mit einem IPDS erstellt (vgl. Tabelle 11).

$\text{NH}_4[\text{AlCl}_4]$  wurde durch Umsetzung von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 1 (je 5 mmol) in einer evakuierten Kieselglasampulle über 15 Stunden bei  $275^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 20^\circ\text{C/h}$ ,  $-\Delta T = 20^\circ\text{C/h}$ ) als phasenreines, kristallines Pulver erhalten (vgl. Abb. 23). Die Reflexliste ist in Tabelle 20 aufgeführt. Einkristalluntersuchungen wurden von G. Mairesse et. al. [40] an  $\text{NH}_4[\text{AlCl}_4]$  durchgeführt.

$\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$  wurde aus Ga und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 6 (1,2 mmol : 5 mmol) in einer Monelampulle bei  $300^\circ\text{C}$  (14 Tage,  $\Delta T = 10^\circ\text{C/h}$ ;  $-\Delta T = 18^\circ\text{C/h}$ ) dargestellt. Neben verwachsenen Kristallen von  $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$  konnte durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen noch das Edukt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nachgewiesen werden. Von einem tauglichen Kristall wurde ein Intensitätsdatensatz auf einem IPDS erstellt (vgl. Tabelle 11). Es stellte sich heraus, dass der vermessene Kristall kein Individuum, sondern ein vermehrlingter Kristall war. Umsetzungen von  $\text{GaCl}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Monelampullen ergaben keine kristallinen Produkte.

### 4.3.2 Strukturbeschreibung

$\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$  kristallisiert im Scheelit-Typ [40] (vgl. Tabelle 11 und Abb. 19). Die Indiumatome sind verzerrt tetraedrisch von vier Chloratomen im Abstand von  $d(\text{In}-\text{Cl}) = 236,27(8)$  pm umgeben (vgl. Abb. 20). Die Winkel im Tetraeder betragen  $107,81(2)^\circ$  bzw.  $112,85(2)^\circ$  (vgl. Tabelle 14). Die Stickstoffatome der Ammoniumionen sind verzerrt tetraedrisch von vier Wasserstoff-Atomen umgeben. In der Kristallstruktur liegen die komplexen  $[\text{InCl}_4]^-$ -Anionen mit den Ammonium-Ionen in Schichten vor, wobei die Ammoniumionen quadratisch-planar von  $[\text{InCl}_4]^-$ -Einheiten umgeben sind (vgl. Abb. 20). Betrachtet man die Chlor-Umgebung um das Ammoniumion so ergibt sich eine stark verzerrte würfelförmige Koordination (vgl. Abb. 20).

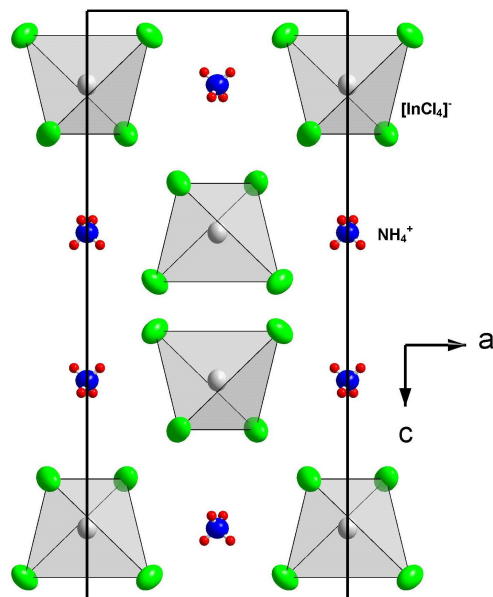


Abb. 19: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{NH}_4\text{InCl}_4$  entlang  $[010]$ .

Mit  $\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$  konnte erstmals eine Verbindung vom Typ  $\text{A}[\text{InCl}_4]$  aus Einkristalldaten strukturell charakterisiert werden [42], [43]. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen bestätigen die tetraedrische Koordination des Indiums in  $[\text{InCl}_4]^-$  [44], [45] (vgl. Tabelle 18 und Abb. 24).

Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) für  $\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$  weicht um 2,3% von der Summe der binären Komponenten ab (vgl. Tabelle 19). Vergleicht man den MAPLE-Wert mit jenen der Verbindungen  $\text{A}[\text{InCl}_4]$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ ) und mit  $\text{K}[\text{InBr}_4]$  [46], so verhält sich das Ammoniumion in dieser Verbindung dem  $\text{Rb}^+$  sehr ähnlich. Dies zeigt sich in der Differenz der MAPLE-Werte von nur 2,3 kcal/mol. Der Unterschied zu  $\text{K}[\text{InCl}_4]$  liegt bei 29,1 kcal/mol. Daraus folgt ein sehr ähnlicher Ionenradius für  $\text{Rb}^+$  und  $\text{NH}_4^+$ .

MAPLE ( $\text{K}[\text{InBr}_4]$ ) liegt um 139,0 kcal/mol unter dem des  $\text{K}[\text{InCl}_4]$ . Allerdings ist zu bedenken, dass die Lageparameter der Verbindungen  $\text{A}[\text{InCl}_4]$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ ) von  $\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$  übernommen sind, und nur die Zellkonstanten entsprechend der Auswertung der Pulverdaten variiert wurden. Dies gilt auch für  $\text{InCl}_3$ .

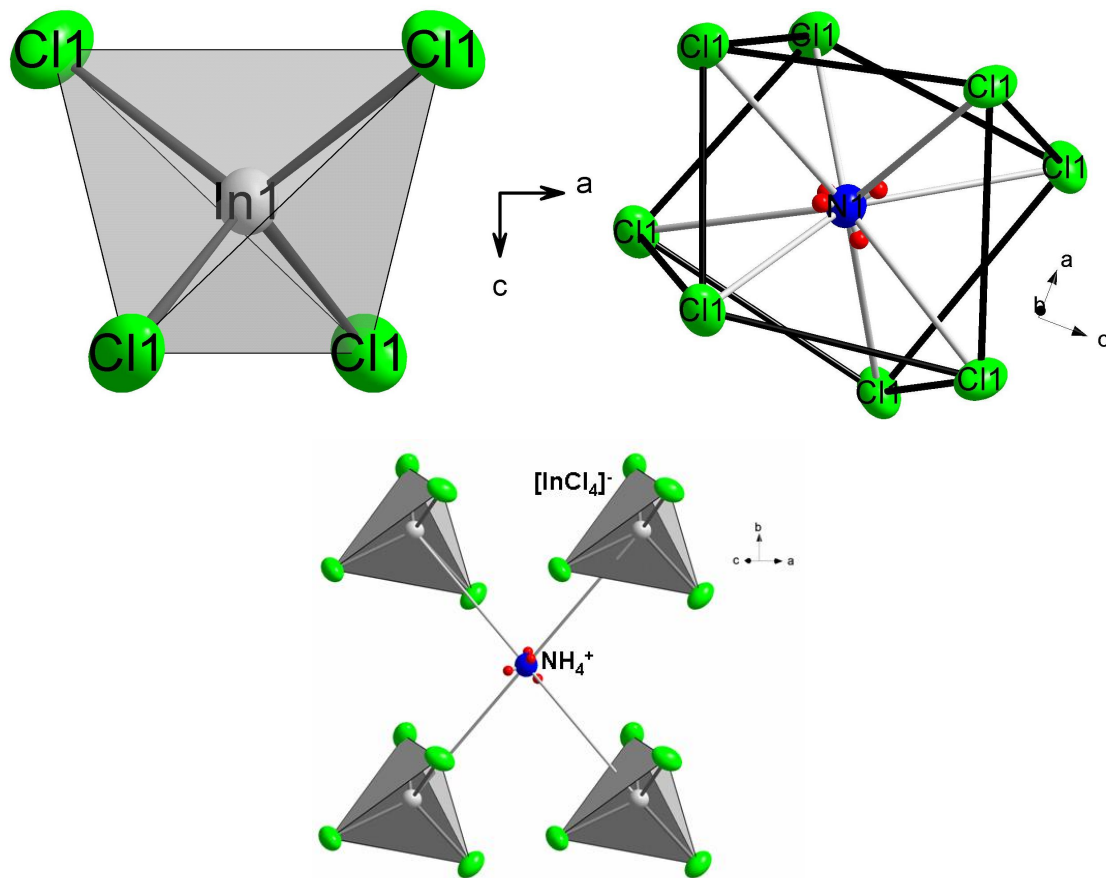


Abb. 20: Koordinationspolyeder um In und  $\text{NH}_4^+$  in  $\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$ .

$\text{NH}_4[\text{AlCl}_4]$  und  $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$  kristallisieren im Baryt-Typ (vgl.[47]).

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen ergaben ein phasenreines Produkt für  $\text{NH}_4[\text{AlCl}_4]$ . Die Indizierung der Reflexe ist in Tabelle 20 aufgeführt. Die Gitterkonstanten konnten in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62) auf  $a = 1103,2(2)$  pm,  $b = 707,5(2)$  und  $c = 926,8(2)$  pm verfeinert werden. G. Mairesse [40] gibt sie mit  $a = 1102,2(3)$  pm,  $b = 707,2(3)$  pm und  $c = 925,7(5)$  pm in Pnma (Nr. 62) aus Einkristalluntersuchungen an.

Das Pulverdiffraktogramm des Ansatzes, aus dem  $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$  isoliert wurde, konnte mit den Gitterkonstanten  $a = 1105,0(4)$  pm,  $b = 711,4(3)$  pm,  $c = 929,8(5)$  pm im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnma verfeinert werden (vgl. Tabelle 21). Neben dieser Phase liegt noch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vor. Alle nicht indizierten Reflexe gehören zur Zelle von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Die Strukturbestimmung aus einem „Einkristalldatensatz“ gestaltet sich recht schwierig. Zunächst wurden die einzelnen Individuen bei der Integration des Datensatzes am IPDS getrennt. Es werden zwar

alle Atomlagen gefunden, die auch anisotrop verfeinert werden können, jedoch sind die äquivalenten Temperaturfaktoren sowie die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für die Lagen der Chloratome sehr hoch. Aus diesem augenscheinlich recht schlechten Datensatz folgt dann auch, dass die Gütefaktoren des Strukturvorschlags relativ hoch bleiben. Andererseits bestätigt die pulverdiffraktometrische Untersuchung diesen Strukturvorschlag.

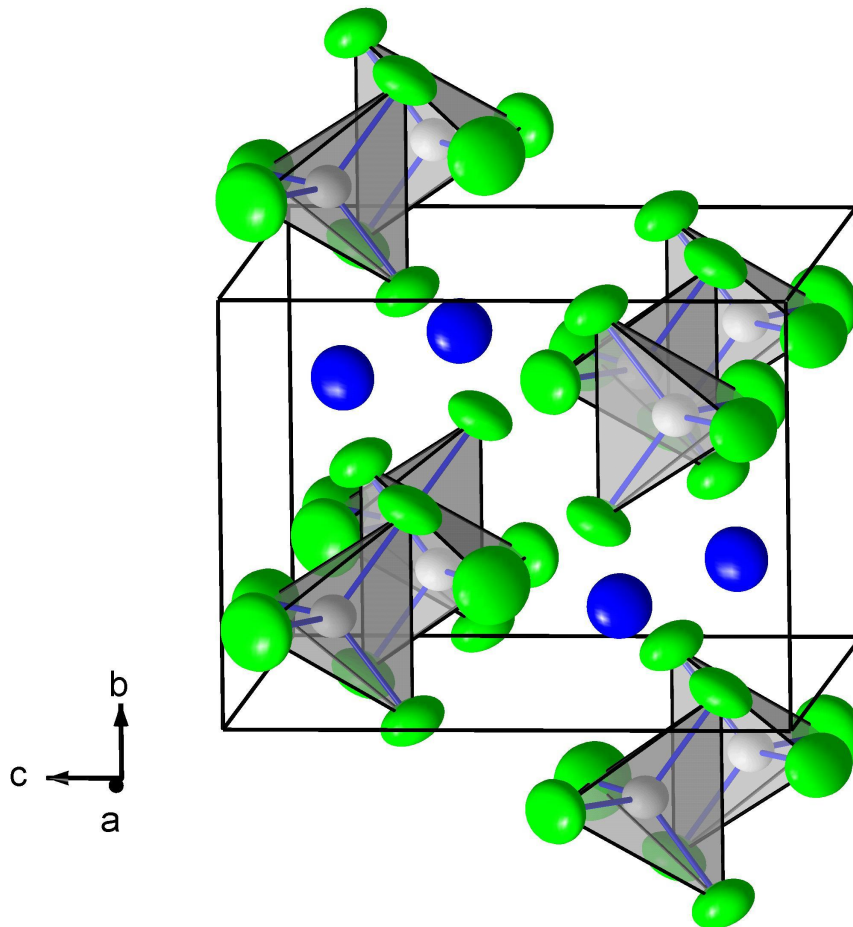


Abb. 21: Elementarzelle von  $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$ .

In der Elementarzelle von  $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$  liegen  $\text{NH}_4^+$ -Ionen neben komplexen  $[\text{GaCl}_4]^-$ -Ionen vor. Die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen besetzen die Plätze von  $\text{Ba}^{2+}$ , die  $[\text{GaCl}_4]^-$ -Ionen die Plätze der  $[\text{SO}_4]^{2-}$ -Gruppen im Baryt-Typ. Gallium ist verzerrt tetraedrisch von Chlor-Atomen im Abstand von durchschnittlich  $\bar{d}(\text{Ga}-\text{Cl}) = 216,3 \text{ pm}$  umgeben (vgl. Tabelle 17).

Das Ammonium-Ion besitzt eine verzerrte vierfach überkappte tetragonal-prismatische Koordination aus Chlor-Atomen, wobei  $\text{NH}_4^+$  aus dem Zentrum des Polyeders ausgelenkt ist.

Hierbei treten Abstände  $d(\text{N}-\text{Cl}) = 340 - 434,0 \text{ pm}$  auf (vgl. Tabelle 17). Der MAPLE-Wert für  $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$  weist eine Abweichung von 2,5% von der Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten auf (vgl. Tabelle 19).

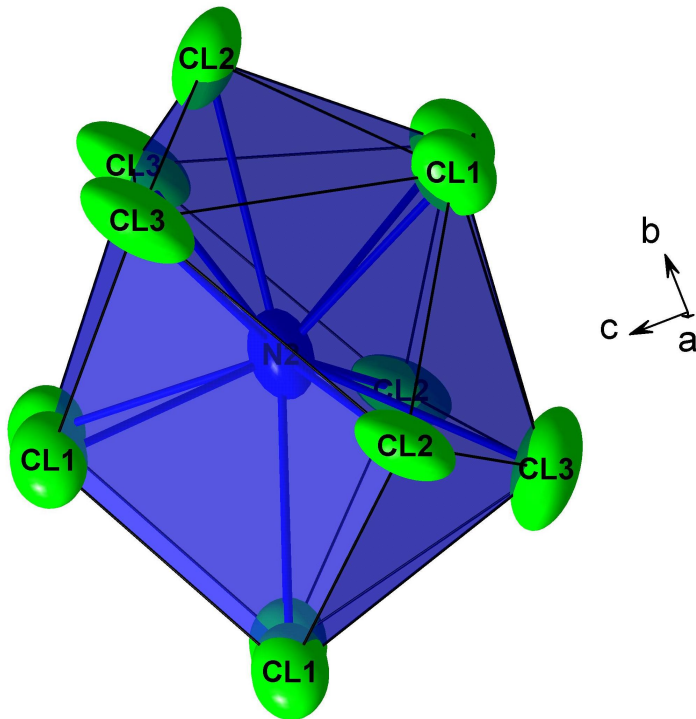


Abb. 22: Chloridumgebung des  $\text{NH}_4^+$ -Ions in  $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$ .

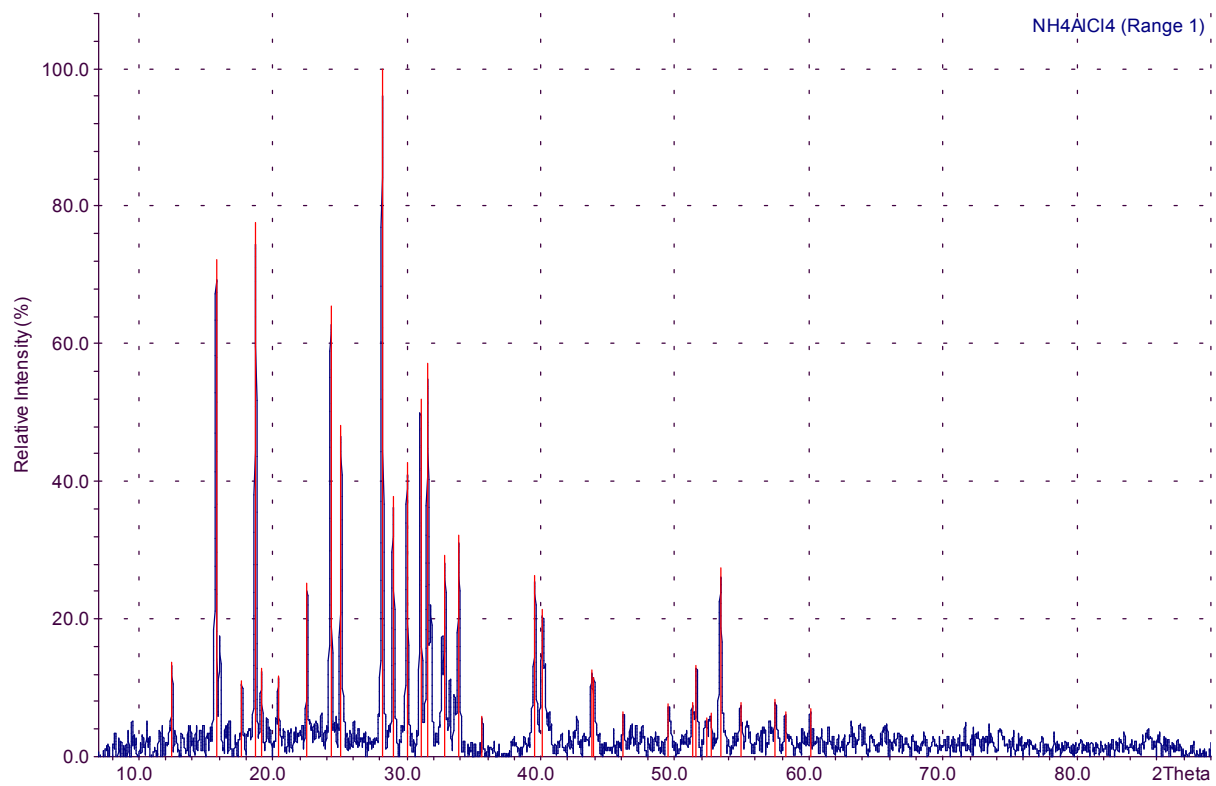


Abb. 23: Pulverdiffraktogramm von NH<sub>4</sub>[AlCl<sub>4</sub>].



Tabelle 11 Kristallographische Daten für  $\text{NH}_4\text{InCl}_4$  und  $\text{NH}_4\text{GaCl}_4$  und ihre Bestimmung

	$\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$	$\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$
Gitterkonstanten [pm]	a = 698,41(8); c = 1568,82(2)	a = 1109,3(3); b = 710,2(2) c = 934,8(4)
Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]	765,23 · 10 <sup>6</sup>	736,46 · 10 <sup>6</sup>
Zahl der Formeleinheiten	4	4
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	I4 <sub>1</sub> /a (Nr.88)	Pnma (Nr.62)
Meßgerät		Stoe IPDS
Verwendete Strahlung		MoK <sub>α</sub> , λ = 71,07 pm
Monochromator		Graphit
Meßtemperatur		20°C
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder	2°-Schritte, 110 Bilder
Meßbereich [grad]	3,8 < 2θ < 56,3	3,8 < 2θ < 48
F(000)	512,0	423,9
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
lin. Absorptionskoeff. μ [mm <sup>-1</sup> ]	4,37	5,07
Zahl der gemessenen Reflexe	3565	4627
Symmetrieunabhängige Reflexe	462	514
R <sub>int</sub>	0,0770	0,1687
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 [72], [73]	
Streu Faktoren	International Tables, Vol. C	
Parameter	18	35
R <sub>1</sub>	0,0267 für 409 Fo > 4σ(Fo) 0,0318 für alle Daten	0,0595 für Fo > 4σ(Fo) 0,1042 für alle Daten
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0647	0,1726
Goodness of fit	1,088	0,887

Tabelle 12: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren für  $\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$ .

Atom	Lage	x	y	z	U <sub>eq</sub> [pm <sup>3</sup> ]
In1	8c	0,5	0,75	0,625	317(2)
Cl1	16f	0,2603(1)	0,6018(1)	0,54171(6)	498(3)
N1	8d	0	0,25	0,625	390(10)
H1	16f	0,05(1)	0,27(1)	0,604(4)	1000(300)

Tabelle 13: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) für  $\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$  [ $\text{pm}^2$ ].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In1	294(2)	294(2)	363(3)	0	0	0
Cl1	546(5)	455(5)	496(5)	60(4)	-159(4)	-158(4)
N1	410(20)	410(20)	330(30)	0	0	0

Tabelle 14: Interatomare Abstände und Winkel für  $\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$ .

	Abstand [ $\text{pm}$ ]		Winkel [ $^\circ$ ]
In1-Cl1	236,27(8) 4x	Cl1-In-Cl1	107,81(2); 112,85(2)
In1-N1	493,85(6) 4x	N1-Cl1-N1	103,81(2)
Cl1-N1	334,90(9) 4x; 332,39(9) 4x	Cl1-N1-Cl1	67,95(2) 4x; 74,74(2) 4x; 76,19(2) 4x; 98,98(1) 4x; 127,58(2) 4x; 133,70(3) 2x; 151,31(3)

Tabelle 15: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren für  $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{pm}^3$ ]
Ga1	4c	0,0674(2)	0,75	0,1880(2)	576(8)
Cl1	8d	0,0770(3)	0,5042(5)	0,3243(4)	908(13)
Cl2	4c	0,2226(5)	0,75	0,0493(7)	1129(25)
Cl3	4c	0,8967(6)	0,75	0,0740(9)	1458(33)
N1	4c	0,317(1)	0,25	0,178(2)	945(54)

Tabelle 16: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) für  $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$  [ $\text{pm}^2$ ].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ga1	542(12)	553(13)	633(12)	0	-0,7(99)	0
Cl1	826(26)	741(27)	1158(32)	319(23)	92(20)	45(19)
Cl2	981(45)	1226(55)	1178(55)	0	624(36)	0
Cl3	937(50)	1830(84)	1607(76)	0	-636(47)	0
N1	385(89)	1236(156)	1214(140)	0	-144(87)	0

Tabelle 17: Interatomare Abstände und Winkel für  $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$ .

Abstand [pm]		Winkel [grad]	
Ga-Cl1	216,4(4) 2x	Cl1-Ga-Cl1	107,6(2)
Ga-Cl2	215,5(5)	Cl1-Ga-Cl2	108,4(2) 2x
Ga-Cl3	217,0(4)	Cl1-Ga-Cl3	109,4(2) 2x
Ga-N1	450,5(8) 2x	Cl2-Ga-Cl3	113,6(3)
	487,8(9)	N1-Ga-N1	76,82(8) 2x
N1-Cl1	340(1) 2x		79,7(2) 2x
	350(1) 2x		81,6(2) 2x
N1-Cl2	350(1)		84,4(2)
	389,3(7) 2x		98,8(3)
N1-Cl3	335(1)		104,1(3)
			114,4(2)
			165,65(6)

Tabelle 18: Schwingungsspektroskopische Daten für  $\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$ .

	$[\text{InCl}_4]^-$		$\text{NH}_4^+$	
	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu_1(\nu_s)$		317		3169
$\nu_2(\delta_s)$	82		1608	
$\nu_3(\nu_{as})$	328		3242	
$\nu_{41}(\delta_{as})$	108	119	1406	
$\nu_{42}(\delta_{as})$	108	102		
$\nu_g^*$			166	

\*Gitterschwingung von  $\text{NH}_4^+$

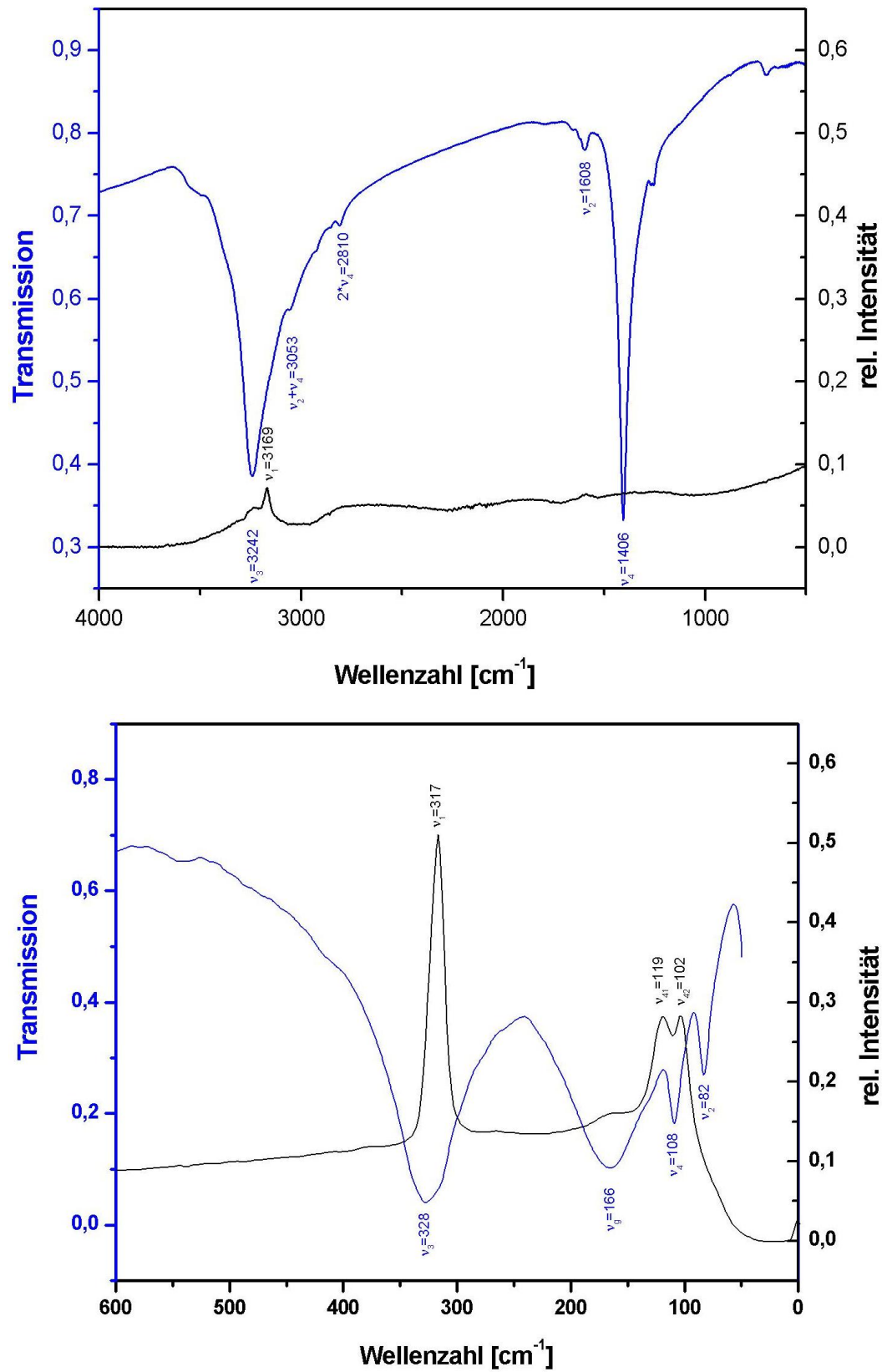


Abb. 24: Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an  $\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$  (blau: IR; schwarz: Raman).

Tabelle 19: MAPLE-Werte für  $\text{NH}_4[\text{MCl}_4]$ .

Verbindung	MAPLE <sub>ternär</sub> [kcal/mol]	MAPLE <sub>binär</sub> [kcal/mol]	$\Delta_{(\text{binär/ternär})}$ [%]
$\text{NH}_4\text{InCl}_4$	1327,2	1297,1	2,3
$\text{KInCl}_4$	1356,4	1309,4	3,5
$\text{RbInCl}_4$	1329,6	1302,1	2,1
$\text{KInBr}_4$	1217,3	1211,6	0,47
$\text{NH}_4\text{GaCl}_4$	1361,9	1327,8	2,5

Tabelle 20: Reflexliste und verfeinerte Gitterkonstanten für  $\text{NH}_4[\text{AlCl}_4]$ .Wellenlänge  $\lambda = 1,540598$ 2 $\Theta$ -Fenster: 0,040

Kristallsystem: orthorhombisch Pnma (Nr. 62)

verfeinerte Gitterkonstanten [pm]: a = 1103,2(2), b = 707,5(2), c = 926,8(2)

V = 723,5(2) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

N	2 $\Theta$ [obs]	h	k	l	2 $\Theta$ [calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12,463	1	0	1	12,463	-0,0002	13,9	7,0965	7,0964
2	15,745	0	1	1	15,745	-0,0000	72,2	5,6240	5,6240
3	17,691	1	1	1	17,687	0,0033	11,1	5,0095	5,0105
4	18,702	2	0	1	18,705	-0,0032	77,7	4,7409	4,7401
5	19,153	0	0	2	19,136	0,0166	12,9	4,6302	4,6342
6	20,407	2	1	0	20,398	0,0083	11,8	4,3485	4,3502
7	22,557	2	1	1	22,560	-0,0032	25,0	3,9386	3,9380
8	24,321	1	1	2	24,316	0,0046	65,5	3,6567	3,6574
9	25,090	2	0	2	25,077	0,0131	48,3	3,5464	3,5482
10	28,162	1	2	1	28,162	-0,0007	100,0	3,1662	3,1661
11	28,979	3	1	1	28,988	-0,0081	37,7	3,0786	3,0778
12	30,003	2	2	0	29,983	0,0199	42,8	2,9760	2,9779
		1	0	3	30,012	-0,0099			2,9750
13	31,020	3	0	2	31,020	0,0001	52,1	2,8806	2,8806
14	31,544	2	2	1	31,531	0,0137	57,2	2,8339	2,8351
		0	1	3	31,574	-0,0300			2,8313
15	32,841	1	2	2	32,842	-0,0006	29,3	2,7249	2,7249
16	33,869	4	0	1	33,883	-0,0145	32,4	2,6446	2,6435
17	35,619	2	1	3	35,614	0,0048	5,8	2,5185	2,5189
18	39,557	1	2	3	39,548	0,0091	26,3	2,2764	2,2769
19	40,143	3	1	3	40,164	-0,0210	21,4	2,2445	2,2434
20	43,802	1	3	2	43,810	-0,0078	12,7	2,0651	2,0648
21	43,944	4	0	3	43,974	-0,0301	11,5	2,0588	2,0575
22	46,178	2	3	2	46,180	-0,0029	6,5	1,9643	1,9641
23	49,540	6	0	0	49,535	0,0043	7,6	1,8385	1,8387
24	51,291	6	1	0	51,298	-0,0070	7,8	1,7798	1,7796
		4	2	3	51,330	-0,0391			1,7785
25	51,622	1	1	5	51,598	0,0243	13,3	1,7692	1,7699

		0	4	0	51,632	-0,0094			1,7688
26	52,328	6	1	1	52,305	0,0235	5,5	1,7469	1,7477
27	52,702	5	2	2	52,688	0,0141	6,2	1,7354	1,7358
28	53,404	3	2	4	53,388	0,0159	27,4	1,7142	1,7147
29	54,897	4	3	2	54,874	0,0234	7,8	1,6711	1,6718
		3	3	3	54,931	-0,0340			1,6702
30	57,497	5	2	3	57,515	-0,0179	8,3	1,6016	1,6011
31	58,237	2	3	4	58,223	0,0136	6,5	1,5830	1,5833
		2	4	2	58,234	0,0028	1,5830		
32	60,097	6	2	2	60,073	0,0242	6,9	1,5383	1,5389
		4	0	5	60,091	0,0059	1,5385		

Tabelle 21: Reflexliste und verfeinerte Gitterkonstanten für NH<sub>4</sub>[GaCl<sub>4</sub>].Wellenlänge  $\lambda = 1,540598$ 2 $\theta$ -Fenster: 0,050

Kristallsystem: orthorhombisch Pnma (Nr. 62)

verfeinerte Gitterkonstanten [pm]: a = 1105,0(4), b = 711,4(3), c = 929,8(5)

V = 730,9(3) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

N	2 $\theta$ [obs]	h	k	l	2 $\theta$ [calc]	obs-calc	Int,	d[obs]	d[calc]
1	12,406	1	0	1	12,431	-0,0250	3,0	7,1288	7,1145
2	15,694	0	1	1	15,672	0,0216	16,9	5,6421	5,6498
3	15,984	2	0	0	16,029	-0,0452	9,9	5,5403	5,5248
4	18,653	2	0	1	18,667	-0,0137	12,2	4,7531	4,7496
5	19,040	0	0	2	19,074	-0,0343	3,3	4,6575	4,6492
6	20,331	2	1	0	20,336	-0,0057	3,6	4,3646	4,3634
7	22,493	2	1	1	22,490	0,0030	5,2	3,9495	3,9501
8	22,906		nicht indiziert			20,1	3,8794		
9	24,214	1	1	2	24,227	-0,0130	8,8	3,6727	3,6707
10	24,967	2	0	2	25,012	-0,0449	4,6	3,5635	3,5573
11	25,017	0	2	0	25,016	0,0014	5,4	3,5566	3,5568
12	28,007	2	1	2	28,022	-0,0156	7,9	3,1834	3,1816
13	28,062	1	2	1	28,024	0,0372	9,6	3,1772	3,1814
14	31,654	0	2	2	31,648	0,0061	5,0	2,8244	2,8249
15	32,627		nicht indiziert			100,0	2,7423		
16	33,750		nicht indiziert			8,0	2,6536		
17	39,392	1	2	3	39,381	0,0109	4,7	2,2856	2,2862
18	40,228	3	2	2	40,199	0,0294	7,4	2,2400	2,2415
19	46,821		nicht indiziert			12,4	1,9387		
20	47,494		nicht indiziert			2,6	1,9128		
21	52,755		nicht indiziert			7,3	1,7338		
22	53,192	3	2	4	53,194	-0,0026	2,8	1,7206	1,7205
23	58,248	6	0	3	58,227	0,0206	17,0	1,5827	1,5832
24	68,385	5	4	1	68,405	-0,0201	4,6	1,3707	1,3704
25	73,187	2	0	7	73,228	-0,0411	2,8	1,2922	1,2915
26	77,865	7	2	4	77,860	0,0057	5,2	1,2258	1,2259

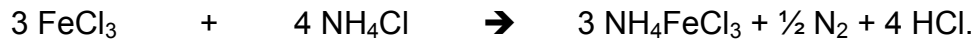
Die nicht indizierten Reflexe stammen von NH<sub>4</sub>Cl (vgl. [48]).

## 4.4 Kristallstrukturen für Verbindungen vom Typ $\text{NH}_4\text{MCl}_3$ (M = Fe, Ni)

### 4.4.1 Darstellung

$\text{NH}_4\text{NiCl}_3$  entstand als Nebenprodukt bei der Reaktion von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1:3) bei  $325^\circ\text{C}$  in einer Monelampulle.

$\text{NH}_4\text{FeCl}_3$  entstand aus  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 1 zwischen  $400^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  und im Verhältnis 1 : 3 ( $\text{FeCl}_3$  :  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) im Temperaturbereich von  $350^\circ\text{C}$  -  $400^\circ\text{C}$ .



Aus Fe und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  konnte diese Verbindung nicht synthetisiert werden.

Ni wird gemäß



aus der Monelampullenwand oxidativ herausgelöst.

### 4.4.2 Strukturbeschreibung

$\text{NH}_4\text{FeCl}_3$  wird in der Literatur von M. Amit et. al. [28] erwähnt. Untersuchungen an Pulvern ergaben eine hexagonale Elementarzelle mit  $a = 701,9(6)$  pm und  $c = 605,8(6)$  pm. Allerdings wurde die Raumgruppe  $P6_3mc$  angenommen. Untersuchungen an Einkristallen ergaben für  $\text{NH}_4\text{NiCl}_3$  sowie  $\text{NH}_4\text{FeCl}_3$  die Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (vgl. Tabelle 22).

In der Elementarzelle von  $\text{NH}_4\text{MCl}_3$  liegen flächenverknüpfte Oktaederstränge von  $[\text{MCl}_{6/2}]$  vor (vgl. Abb. 25). Die interatomaren Abstände betragen  $d(\text{Fe}-\text{Cl}) = 244,8$  pm und  $d(\text{Ni}-\text{Cl}) = 241,8$  pm (vgl. Tabelle 27). Vergleicht man sie mit den interatomaren Abständen in  $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5\text{NH}_3]$  von durchschnittlich  $d(\text{Fe}-\text{Cl}) = 237,1$  pm und beachtet man die Oxidationsstufenerniedrigung um 1, so liegen die Abstände im Bereich des zu Erwartenden. Die Umgebung des Ammoniumions durch Chlor

ergibt ein verzerrtes Antikuboktaeder mit Abständen von  $d(\text{Cl-N}) = 347,7 \text{ pm}$  bzw.  $363,4 \text{ pm}$  für  $\text{NH}_4\text{NiCl}_3$ , und  $d(\text{Cl-N}) = 349,3 \text{ pm}$  bzw.  $365,8 \text{ pm}$  für  $\text{NH}_4\text{FeCl}_3$  (vgl. Tabelle 27); die zweite Koordinationssphäre des Ammoniumions durch Metallatome ergibt ein verzerrtes trigonales Prisma (vgl. Abb. 26) mit Abständen von  $d(\text{Ni-N}) = 427,9 \text{ pm}$  bzw.  $d(\text{Fe-N}) = 430,2 \text{ pm}$ .

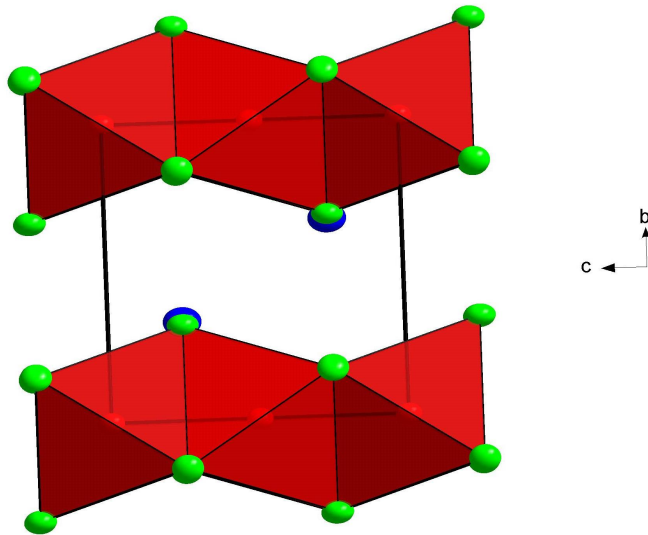


Abb. 25: Projektion der Elementarzelle von  $\text{NH}_4\text{MCl}_3$  entlang  $[100]$ .

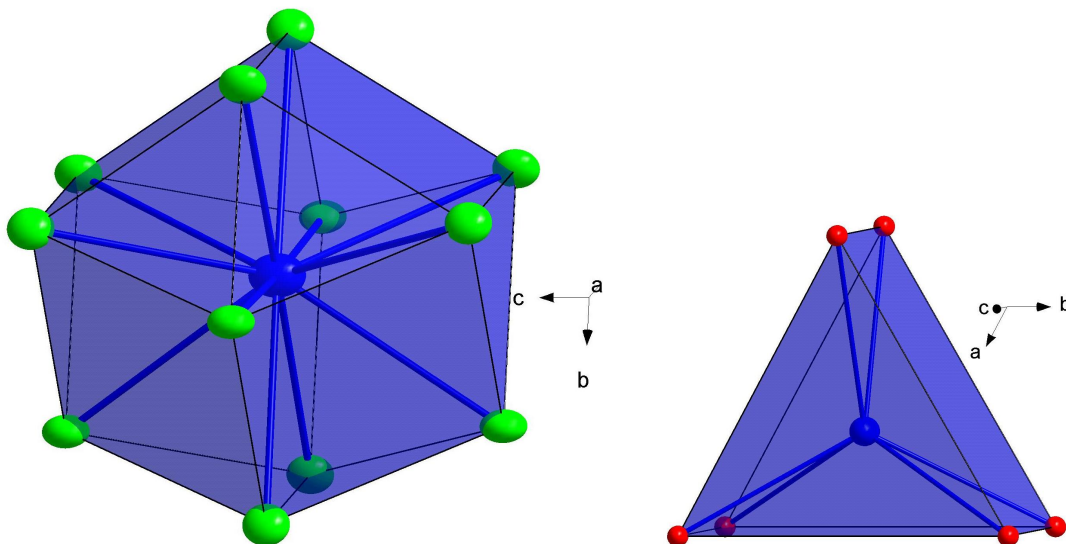


Abb. 26: Umgebung der Ammoniumionen durch Chlorid (links), durch Metallatome (rechts).



Tabelle 22: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung für  $\text{NH}_4\text{NiCl}_3$ 

	$\text{NH}_4\text{NiCl}_3$	$\text{NH}_4\text{FeCl}_3$
Gitterkonstanten [pm]	$a = b = 695,2(1); c = 592,8(1)$	$a = b = 698,4(2); c = 599,6(2)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	248,12	253,22
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe		$P6_3/mmc$ (Nr.194)
Zahl der Formeleinheiten	2	2
Meßgerät		Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung		$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator		Graphit
Meßtemperatur		$20^\circ\text{C}$
Scan-Modus		$2^\circ$ -Schritte, 100 Bilder
Meßbereich [grad]	$3,8 < 2\theta < 54$	$3,8 < 2\theta < 56,3$
F(000)	360,0	176,0
Absorptionskorrektur		numerisch
lin. Absorptionskoeff. $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	10,68	4,19
Zahl der gemessenen Reflexe	2323	2236
Symmetrieunabhängige Reflexe	128	127
$R_{\text{int}}$	0,0994	0,0555
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [73]	
Streu Faktoren	International Tables, Vol. C	
Parameter	9	9
$R_1$	0,0270 für 123 $F_o > 4\sigma(F_o)$ 0,0277 für alle Daten	0,0298 für 111 $F_o > 4\sigma(F_o)$ 0,0371 für alle Daten
$wR_2$ (alle Daten)	0,0874	0,1025
Goodness of fit	1,027	1,033

Tabelle 23: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{NH}_4\text{NiCl}_3$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ni1	2a	0	0	0	205(5)
Cl1	6h	0,15865(9)	0,3173(2)	1/4	258(5)
N1	2d	2/3	1/3	1/4	393(19)

Tabelle 24: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{NH}_4\text{FeCl}_3$ 

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Fe1	2a	0	0	0	228(6)
Cl1	6h	0,8400(1)	0,1600(1)	1/4	336(6)
N1	2c	2/3	1/3	3/4	470(31)

Tabelle 25: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [66]) [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{NH}_4\text{NiCl}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ni1	160(5)	160(5)	294(8)	0	0	80(3)
Cl1	240(6)	150(6)	354(8)	0	0	75(3)
N1	309(25)	309(25)	560(54)	0	0	155(13)

Tabelle 26: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [66]) [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{NH}_4\text{FeCl}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe1	189(7)	189(7)	307(9)	0	0	94(3)
Cl1	319(8)	319(8)	443(11)	0	0	214(8)
N1	380(42)	380(41)	651(80)	0	0	190(21)

Tabelle 27: Interatomare Abstände für  $\text{NH}_4\text{NiCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{FeCl}_3$

	Abstand [pm]		Abstand [pm]
Ni1 – Cl1	241,78(9) 6x	Fe1 – Cl1	244,8(1) 6x
Ni1 – N1	427,87(7) 6x	Fe1 – N1	430,15(8) 6x
N1 – Cl1	347,74(6) 6x	N1 – Cl1	349,27(8) 6x
	363,44(7) 6x		365,8(1) 6x

Tabelle 28: Interatomare Winkel für  $\text{NH}_4\text{FeCl}_3$

	Winkel[°]		Winkel[°]
Cl1 - Fe1 – Cl1	86,42(4) 6x	Cl1 – N1 – Cl1	57,34(5) 3x
	93,58(4) 6x		59,52(4) 2x
	180,00(6) 3x		59,81(3) 12x
Cl1 – Fe1 – N1	54,28(0) 12x		62,66(5) 2x
	58,15(3) 6x		90,76(2) 12x
	121,85(3) 6x		110,05(5)
	125,72(0) 12x		119,32(1) 12x
N1 – Fe1 – N1	71,47(1) 2x		120 6x
	108,53(1) 2x		146,69(2) 2x
	180		177,34(5) 3x

Tabelle 29: Interatomare Winkel für  $\text{NH}_4\text{NiCl}_3$ 

	Winkel [°]		Winkel [°]
Cl1 – Ni1 – Cl1	180,00(4) 3x	Cl1 – N1 – Cl1	56,82(3) 3x
	93,64(2) 6x		59,40(2) 12x
	86,36(2) 6x		60,16(2) 2x
Cl1 – Ni1 – N1	54,34(0) 8x		63,18(3) 3x
	58,07(2) 4x		90,92(1) 12x
	121,93(2) 4x		109,27(3)
	125,66(0) 8x		119,54(1) 12x
			120,00(0) 6x
			146,36(1) 2x
			176,82(3) 3x

## 4.5 Kristallstrukturen einiger Verbindungen vom Erythrosiderit-Typ

### 4.5.1 Darstellung

$(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$  (M = In, Fe; X = Cl, Br) wurden durch Umsetzung der Metalle bzw. der binären Halogenide mit Ammoniumhalogenid in kieselglasummantelten Monelampullen dargestellt (vgl. Tabelle 30). Die Zusammensetzungen der Eduktgemenge ist auf 5 mmol  $\text{NH}_4\text{X}$  eingewogen. Die Ansätze wurden mit  $20^\circ\text{C}/\text{h}$  aufgeheizt, 100 Stunden getempert und mit  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  abgekühlt. Ausgewählte Kristalle wurden in Glaskapillaren eingeschmolzen; auf einem Einkristalldiffraktometer (IPDS I oder IPDS II) wurde jeweils ein Intensitätsdatensatz erstellt (vgl. Tabelle 31).

Tabelle 30: Darstellung von im Erythrosiderit-Typ kristallisierende Verbindungen.

Produkt	Edukte	Verhältnis	Temperatur
$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	In : $\text{NH}_4\text{Cl}$	1 : 5	$400^\circ\text{C}$
$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$	In $\text{Br}_3$ : $\text{NH}_4\text{Br}$	1 : 3	$300^\circ\text{C}$
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	Fe $\text{Cl}_3$ : $\text{NH}_4\text{Cl}$	1 : 1	$350^\circ\text{C}$
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$	Fe : $\text{NH}_4\text{Br}$	1 : 1	$350^\circ\text{C}$
$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,32}\text{Cl}_{2,68}]$	In $\text{Br}_3$ : $\text{NH}_4\text{Cl}$	1 : 3	$400^\circ\text{C}$
$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,37}\text{Cl}_{2,63}]$	In $\text{Cl}_3$ : $\text{NH}_4\text{Br}$	1 : 3	$400^\circ\text{C}$

### 4.5.2 Strukturbeschreibung

Im Strukturtyp des Erythrosiderits,  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$  [49], liegt eine verzerrt oktaedrische Koordination des Eisenatoms vor. Fünf Ecken des Oktaeders werden mit Chloratomen besetzt, die sechste Ecke mit Wasser. Die Verzerrung des im  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typs [50] idealen Oktaeders,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , lässt sich durch die heteroleptische Ligandenumgebung in  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$  deuten. Als Kationen sind  $\text{K}^+$ - Ionen eingelagert.

In den hier beschriebenen Strukturen sind die Halogenlagen mit Br bzw. Cl besetzt, oder gemischt aus diesen beiden, statt mit Wasser ist die sechste Koordinationsstelle mit Ammoniak belegt, die Alkalimetall-Position durch Ammonium. Weitere Strukturen dieses durch  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_3$  abgewandelten Typs sind in [51] und [52] erwähnt. Die Anordnung der komplexen Ionen  $\text{NH}_4^+$  und  $[\text{MX}_5\text{NH}_3]^{2-}$  entspricht weitgehend jener

der Ionen  $K^+$  und  $[PtCl_6]^{2-}$  im  $K_2[PtCl_6]$ -Typ. Betrachtet man die Anordnung der  $[PtCl_6]^{2-}$ -Einheiten gemäß einer kubisch-dichtesten Kugelpackung, so sind die Tetraederlücken durch  $K^+$  besetzt. In den hier vorgestellten Verbindungen des Erythrosiderit-Typs ist die  $NH_4^+$ -Position von der  $K^+$ -Position im  $K_2[PtCl_6]$ -Typ ausgelenkt, wodurch ein elektrostatisch notwendiger größerer Abstand zu den Amminliganden möglich ist. Das Metallatom ist in erster Koordinationssphäre verzerrt oktaedrisch von Halogenatomen und  $NH_3$  umgeben. Betrachtet man die zweite Koordinationssphäre, so ist das Oktaeder verzerrt würfelförmig von  $NH_4^+$  umgeben. Die Abstände  $d(M-N_2)$  liegen bei  $d(Fe-N_2) = 416-446$  pm und  $d(In-N_2) = 444 - 488$  pm (vgl. Tabelle 42). Betrachtet man die Metallkoordination um Ammonium ( $N_2$ ), so ergibt sich ein verzerrtes Tetraeder (vgl. Abb. 28).

Der Symmetrieabbau vom  $K_2PtCl_6$ -Typ wird in Kap. 4.6.1 anhand der Pentaammoniakate diskutiert. Er erfolgt hier in analoger Weise.

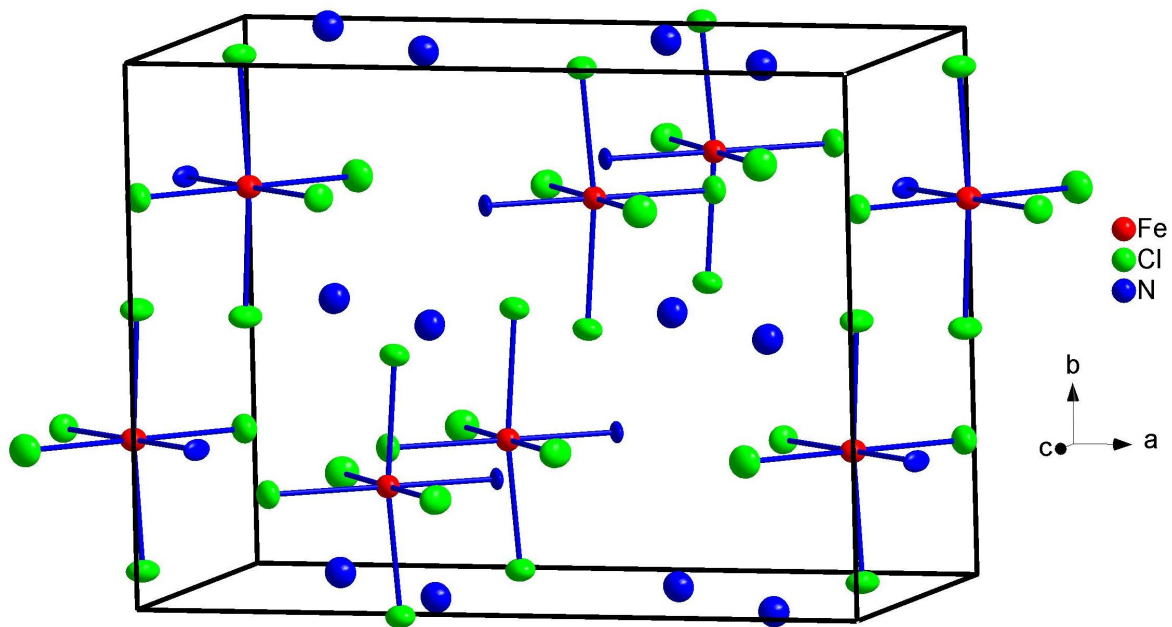


Abb. 27: Elementarzelle von  $(NH_4)_2[M(NH_3)X_5]$ .

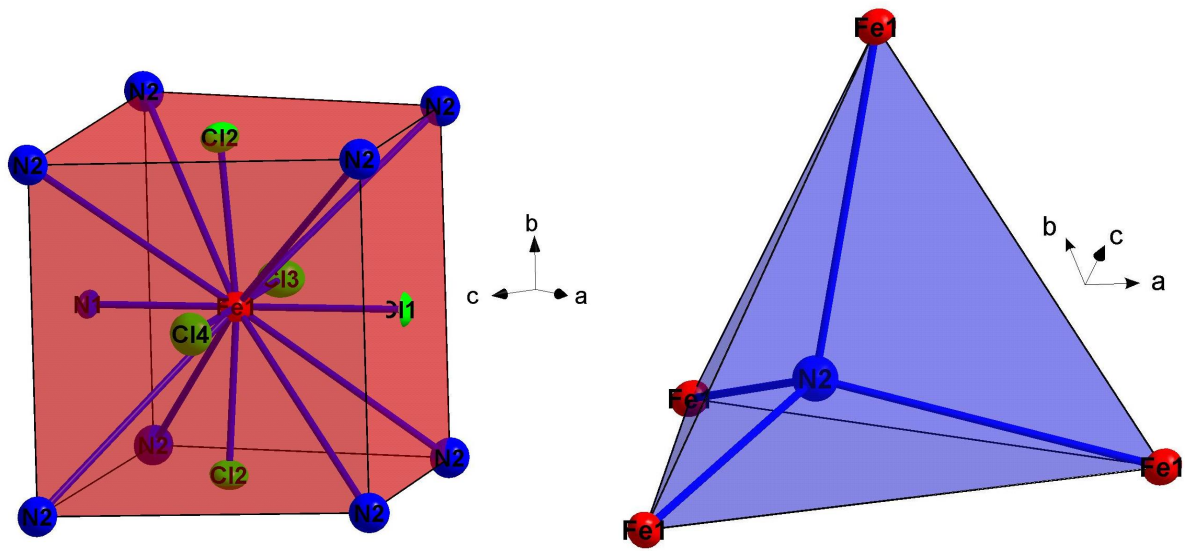


Abb. 28: Koordinationssphären um das Metallatom bzw. Metallkoordination um  $\text{NH}_4^+$  in den Verbindungen des Erythrosiderit-Typs.

Tabelle 31: Kristallographische Daten für  $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$  und ihre Bestimmung.

G	$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,32}\text{Cl}_{2,68}]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,37}\text{Cl}_{2,63}]$
itterkonstanten [pm]	a = 1372,7(2) b = 993,4(2) c = 706,1(1)	a = 1386,6(2) b = 1074,9(2) c = 704,9(1)	a = 1455,07(3) b = 1112,14(2) c = 745,94(1)	a = 1422,7(2) b = 1090,8(1) c = 728,8(1)	a = 1420,5(2) b = 1087,6(1) c = 728,2(1)
Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]	962,8 · 10 <sup>6</sup>	1050,68 · 10 <sup>6</sup>	1207,11 · 10 <sup>6</sup>	1131,05 · 10 <sup>6</sup>	1124,92 · 10 <sup>6</sup>
Zahl der Formeleinheiten	4	4	4	4	4
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr.62)	Pnma (Nr.62)	Pnma (Nr.62)	Pnma (Nr.62)	Pnma (Nr.62)
Meßgerät	Stoe IPDS	Stoe IPDS2	Stoe IPDS	Stoe IPDS 2	Stoe IPDS 2
Verwendete Strahlung	$\text{MoK}_\alpha$ , $\lambda = 71,07$ pm	$\text{MoK}_\alpha$ , $\lambda = 71,07$ pm	$\text{MoK}_\alpha$ , $\lambda = 71,07$ pm	$\text{MoK}_\alpha$ , $\lambda = 71,07$ pm	$\text{MoK}_\alpha$ , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit	Graphit	Graphit	Graphit	Graphit
Meßtemperatur	20°C	20°C	20°C	20°C	20°C
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder	2°-Schritte, 90 Bilder $\varphi = 90^\circ$	2°-Schritte, 125 Bilder	2°-Schritte, 90 Bilder $\varphi = 0^\circ$	2°-Schritte, 90 Bilder $\varphi = 0^\circ$
Meßbereich [grad]	3,8 < 2θ < 56,3	3,8 < 2θ > 70,6	3,8 < 2θ < 56,3	3,8 < 2θ > 54	3,8 < 2θ < 54
F(000)	571,9	619,9	1023,8	781,9	799,9
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch	numerisch	numerisch
lin. Absorptionskoeff. $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2,89	3,46	18,02	10,3	11,17
Zahl der gemessenen Reflexe	8606	26923	12605	27576	25487
Symmetrieunabhängige Reflexe	1242	1091	1387	1301	1295
R <sub>int</sub>	0,1216	0,0794	0,1407	0,0705	0,0806
Strukturbestimmung und -verfeinerung	4	SHELXS-97 [72], SHELXL97 [73], XSHAPE [83], X-RED [84]			5
Streufaktoren		4	International Tables, Vol. C	5	
Parameter	9	9	49	4	4
R <sub>1</sub>	0,0449 für 644 Fo > 4σ(Fo) 0,1131 für alle Daten	0,0298 für 780 Fo > 4σ(Fo) 0,0592 für alle Daten	0,0427 für 677 Fo > 4σ(Fo) 0,1201 für alle Daten	0,0229 für 1111 Fo > 0,0261 für 915 Fo > 4σ(Fo) 0,0502 für alle Daten	
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0970	0,0514	0,0784	0,0596	0,0417
Goodness of fit	1,009	0,993	0,7758	1,047	0,993

Tabelle 32: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in [ $\mu\text{m}^2$ ] für  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Fe1	4c	0,38389(9)	0,25	0,1895(2)	228(3)
Cl1	4c	0,2522(2)	0,25	0,3983(3)	272(5)
Cl2	8d	0,3951(1)	0,0108(1)	0,1763(2)	317(4)
Cl3	4c	0,4939(2)	0,25	0,4531(3)	337(5)
Cl4	4c	0,2769(2)	0,25	0,9280(3)	349(6)
N1	4c	0,5033(5)	0,25	0,999(10)	220(10)
N2	8d	0,1420(3)	0,5007(5)	0,1588(7)	350(10)

Tabelle 33: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) für  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  [ $\mu\text{m}^2$ ].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe1	226(7)	197(6)	251(7)	0	34(6)	0
Cl1	249(10)	291(12)	264(10)	0	81(9)	0
Cl2	360(8)	185(7)	394(8)	-18(7)	74(8)	10(6)
Cl3	288(11)	308(13)	404(13)	0	-108(11)	0
Cl4	398(12)	391(14)	246(11)	0	-63(10)	0
N1	138(30)	167(33)	313(35)	0	148(28)	0
N2	338(27)	341(28)	331(29)	10(27)	-8(23)	7(23)

Tabelle 34: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in [ $\mu\text{m}^2$ ] für  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
In1	4c	0,38934(4)	0,25	0,17322(9)	271(1)
Cl1	4c	0,2455(1)	0,25	0,3849(3)	364(5)
Cl2	8d	0,3937(1)	0,01582(9)	0,1738(3)	494(4)
Cl3	4c	0,49983(2)	0,25	0,4563(3)	468(6)
Cl4	4c	0,2805(2)	0,25	0,8921(3)	482(6)
N1	4c	0,5149(4)	0,25	0,9716(9)	307(15)
N2	8d	0,1471(3)	0,0019(4)	0,1408(8)	483(13)



Tabelle 35: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) für  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  [ $\text{pm}^2$ ].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In1	264(2)	258(2)	290(3)	0	28(3)	0
Cl1	290(10)	464(11)	338(11)	0	87(8)	0
Cl2	583(8)	239(6)	661(9)	-19(8)	217(10)	494(4)
Cl3	356(11)	664(14)	384(14)	0	-71(10)	0
Cl4	420(12)	702(15)	325(13)	0	-7(1)	0
N1	233(31)	327(34)	361(40)	0	34(30)	0
N2	471(26)	459(25)	520(33)	-53(28)	-56(26)	00(21)

Tabelle 36: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
In1	4c	0,38718(9)	0,25	0,1809(2)	260(3)
Br1	4c	0,2412(1)	0,25	0,3929(2)	342(4)
Br2	8d	0,3935(1)	0,00960(9)	0,1790(2)	468(4)
Br3	4c	0,5003(1)	0,25	0,4647(2)	436(5)
Br4	4c	0,2788(1)	0,25	0,8953(2)	454(5)
N1	4c	0,507(1)	0,25	0,991(2)	306 (30)
N2	8d	0,1477(7)	0,0008(9)	0,139(1)	527(28)

Tabelle 37: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) für  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  [ $\text{pm}^2$ ].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In1	264(6)	242(6)	276(6)	0	24(6)	0
Br1	286(10)	441(10)	300(8)	0	74(8)	0
Br2	558(9)	223(6)	624(8)	-21(7)	188(7)	20(7)
Br3	359(10)	559(11)	391(10)	0	-90(9)	0
Br4	429(11)	652(13)	280(9)	0	-86(9)	0
N1	335(76)	353(70)	230(65)	0	86(58)	0
N2	614(70)	512(60)	454(64)	-70(60)	25(49)	-47(59)

Tabelle 38 : Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,32}\text{X}_{2,68}]$ .

Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}$
In1	4c	0,38808(2)	0,25	0,17377(4)	0,5	285(1)
Br1	4c	0,24256(5)	0,25	0,3837(1)	0,177(1)	357(3)
Cl1	4c	0,24256(5)	0,25	0,3837(1)	0,323(2)	357(3)
Br2	8d	0,39282(5)	0,01216(6)	0,1739(1)	0,340(6)	503(3)
Cl2	8d	0,39282(5)	0,01216(6)	0,1739(1)	0,660(6)	503(3)
Br3	4c	0,50067(4)	0,25	0,46496(9)	0,382(4)	453(3)
Cl3	4c	0,50067(4)	0,25	0,46496(9)	0,118(4)	453(3)
Br4	4c	0,27896(6)	0,25	0,8874(1)	0,260(1)	772(3)
Cl4	4c	0,27896(6)	0,25	0,8874(1)	0,240(1)	0,0398(4)
N1	4c	0,5125(3)	0,25	0,9830(6)	0,5	361(11)
N2	8d	0,1503(3)	0,0007(4)	0,135(6)	1	611(01)

Tabelle 39: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) für  
 $\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,32}\text{X}_{2,68}]$  [ $\text{pm}^2$ ].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In1	281(2)	264(2)	312(2)	0	32(1)	0
Br1	280(4)	443(5)	347(5)	0	65(3)	0
Cl1	280(4)	443(5)	347(5)	0	65(3)	0
Br2	578(5)	250(3)	682(5)	-30(3)	223(3)	9(3)
Cl2	578(5)	250(3)	682(5)	-30(3)	223(3)	9(3)
Br3	350(3)	615(5)	395(4)	0	-65(3)	0
Cl3	350(3)	615(5)	395(4)	0	-65(3)	0
Br4	454(5)	656(6)	307(4)	0	-49(3)	0
Cl4	454(5)	656(6)	307(4)	0	-49(3)	0
N1	323(20)	364(22)	396(23)	0	97(17)	0
N2	643(23)	502(21)	688(26)	-84(19)	-99(20)	-32(19)

Tabelle 40: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,37}\text{X}_{2,63}]$ .

Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}$
In1	4c	0,38795(3)	0,25	0,17494(7)	0,5	290(2)
Br1	4c	0,24265(6)	0,25	0,3850(2)	0,179(1)	371(4)
Cl1	4c	0,24265(6)	0,25	0,3850(2)	0,321(1)	371(4)
Br2	8d	0,39288(6)	0,01150(6)	0,1745(1)	0,361(3)	520(4)
Cl2	8d	0,39288(6)	0,01150(6)	0,1745(1)	0,639(3)	520(4)
Br3	4c	0,50067(5)	0,250	0,4650(1)	0,376(2)	459(4)
Cl3	4c	0,50067(5)	0,250	0,4650(1)	0,124(2)	459(4)
Br4	4c	0,27903(7)	0,25	0,8891(1)	0,267(2)	493(5)
Cl4	4c	0,27903(7)	0,25	0,8891(1)	0,233(2)	493(5)
N1	4c	0,5122(3)	0,25	0,9841(8)	0,5	363(12)
N2	8d	0,1484(3)	0,0008(4)	0,1362(7)	1	580(11)

Tabelle 41: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) für  $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,37}\text{X}_{2,63}]$  [ $\text{pm}^2$ ].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In1	285(2)	262(3)	324(3)	0	32	0
Br1	296(6)	450(7)	369(7)	0	70(4)	0
Cl1	296(6)	450(7)	369(7)	0	70(4)	0
Br2	603(5)	270(5)	686(7)	-28(4)	206(5)	7(4)
Cl2	603(5)	270(5)	686(7)	-28(4)	206(5)	7(4)
Br3	360(5)	611(6)	407(6)	0	-69(4)	0
Cl3	360(5)	611(6)	407(6)	0	-69(4)	0
Br4	471(6)	683(8)	325(6)	0	-53(5)	0
Cl4	471(6)	683(8)	325(6)	0	-53(5)	0
N1	273(24)	421(32)	396(34)	0	71(24)	0
N2	545(22)	553(27)	641(32)	-63(26)	-96(22)	-25(21)

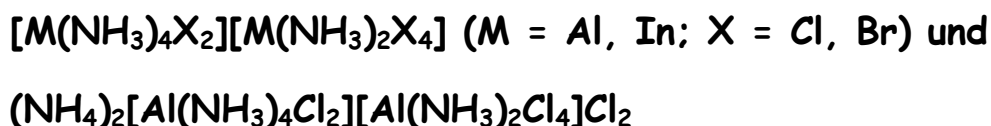
Tabelle 42: Interatomare Abstände in pm für  $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$ .

Abstand	$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,32}\text{Cl}_{2,68}]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,37}\text{Cl}_{2,63}]$
M1-X1	233,2(3)	249,2(2)	264,9(2)	257,42(8)	256,9(1)
M1-X2	238,3(1) 2x	251,8(1) 2x	267,5(1) 2x	259,52(7) 2x	259,49(7) 2x
M1-X3	239,7(2)	251,6(2)	268,2(2)	265,89(7)	265,1(1)
M1-X4	236,0(3)	249,1(2)	265,1(2)	260,11(8)	259,4(1)
M1-N1	212,1(6)	224,8(6)	224,6(13)	225,1(4)	224,7(5)
M1-N2	415,2(5) 2x	429,5(5) 2x	444,3(10) 2x	434,9(4) 2x	435,7(5) 2x
	415,6(5) 2x	429,6(5) 2x	446,4(10) 2x	481,5(4)	478,8(4) 2x
	446,1(5) 2x	464,8(5) 2x	488,3(10) 2x	482,2(4)	480,6(4) 2x
N2-X1	336,9(5)	345,4(5)	362,0(10)	352,1(4)	352,5(5)
	341,0(5)	357,9(5)	371,2(10)	362,8(4)	363,0(5)
N2-X2	344,6(5)	334,6(6)	348,8(10)	342,0(4)	341,5(5)
	347,8(5)	343,0(5)	359,1(10)	346,4(4)	348,6(4)
	358,6(5)	375,2(5)	393,9(10)	392,1(5)	388,5(4)
	369,1(5)	380,5(6)	407,1(10)	397,6(4)	396,6(5)
N2-X3	331,0(5)	342,8(5)	358,9(11)	353,0(4)	350,6(4)
	342,4(5)	363,0(5)	375,7(10)	369,2(4) 2x	367,1(4)
N2-X4	331,4(5)	338,9(5)	354,5(10)	344,6(4) 2x	344,8(5)
	350,5(5)	368,8(5)	382,6(19)	374,2(4) 2x	374,5(5)
N2-N1	395,7(7)	422,2(7)	441,0(14)	425,7(8)	
	398,6(7)	423,5(7)	444,4(15)	439,0(8)	

Tabelle 43: Winkel für  $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$ .

Winkel [°]	$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,32}\text{Cl}_{2,68}]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,37}\text{Cl}_{2,63}]$
X1-M1-X2	94,29(5) 2x	91,04(4) 2x	91,77(4)	91,18(2)	91,28(2)
X1-M1-X3	89,88(9)	90,72(8)	91,20(7)	90,58(3)	90,63(4)
X1-M1-X4	90,69(9)	89,49(8)	90,15(7)	89,82(3)	89,91(4)
X1-M1-N1	179,9(2)	177,6(2)	177,7(4)	178,3(1)	178,3(1)
X2-M1-X3	89,42(5)	89,10(5) 2x	89,02(5)	89,09(2)	89,12(3) 2x
X2-M1-X4	90,54(5) 2x	90,90(5) 2x	90,94(5)	90,90(2)	90,87(3) 2x
X2-M1-N1	85,72(5) 2x	89,00(4) 2x	88,27(4) 2x	88,84(2)	88,74(2)
X3-M-X4	179,4(1)	179,79(8)	178,65(8)	179,60(3)	179,46(4)
X3-M1-N1	90,3(2)	91,7(2)	91,1(4)	91,1(1)	91,1(1)
X4-M1-N1	89,2(2)	88,1(2)	87,5(4)	88,5(1)	88,4(1)

## 4.6 Kristallstrukturen für Verbindungen vom Typ



### 4.6.1 Darstellung

Alle in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen wurden in Monelampullen synthetisiert. In Tabelle 44 sind die Reaktionsparameter zusammengefasst. Die Einwaage der Edukte bezieht sich auf 5 mmol  $\text{NH}_4\text{X}$ . Aufgeheizt wurde mit  $20^\circ\text{C/h}$ , abgekühlt mit  $10^\circ\text{C/h}$ .

Tabelle 44: Darstellung der Verbindungen vom Typ  $[M(\text{NH}_3)_4\text{X}_2][M(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$ .

Produkt	Edukte	Verhältnis	Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	Zeit
$[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	Al : $\text{NH}_4\text{Cl}$	1:1 - 1:4	275 – 350	10d
$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	In : $\text{NH}_4\text{Cl}$	1:1 - 1:3	300 – 350	7d
$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$	In : $\text{NH}_4\text{Br}$	1:1 - 1:3	300 – 400	4d
$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_{1,71}\text{Br}_{0,29}][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{2,576}\text{Br}_{1,424}]$	In : $\text{NH}_4\text{Cl}$ : $\text{NH}_4\text{Br}$	1:2:1	400	4d
$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_{1,04}\text{Br}_{0,94}][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{0,938}\text{Br}_{3,062}]$	In : $\text{NH}_4\text{Cl}$ : $\text{NH}_4\text{Br}$	1:1:2	400	4d
$(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$	$\text{AlCl}_3$ : $\text{NH}_4\text{Cl}$	1:3	275	14d

### 4.6.2 Strukturbeschreibungen

In der Elementarzelle von  $[M(\text{NH}_3)_4\text{X}_2][M(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$  liegen isolierte, komplexe Ionen  $[M(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^+$  und  $[M(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]^-$  vor (vgl. Abb. 29). In beiden Komplexen ist das Metallatom verzerrt oktaedrisch von Halogenatomen und Ammoniak umgeben. Im Falle des Kations von vier äquatorial angeordneten  $\text{NH}_3$ -Gruppen ( $d(\text{Al1-N}) = 202$  pm in  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $d(\text{In1-N}) = 225$  bzw.  $228$  pm in  $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ ; vgl. Tabelle 61) und zwei axial ständigen  $\text{X}^-$  ( $d(\text{Al1-Cl}) = 233$  pm in  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  bis  $d(\text{In-Br}) = 264$  pm in  $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$  vgl. Tabelle 61); hieraus resultiert ein elongiertes Oktaeder (vgl. Abb. 30). Im Falle des Anions lässt sich die Umgebung des Metallatoms durch vier äquatorial ständige  $\text{X}^-$  ( $d(\text{Al2-Cl}) = 236$  pm in  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $d(\text{In2-Br}) = 253$  in  $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ , vgl. Tabelle 61) und zwei axial positionierten  $\text{NH}_3$ -Gruppen ( $d(\text{Al2-N}) = 199$  pm in  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $d(\text{In2-N}) = 223$  pm in  $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ , vgl. Tabelle 61) beschreiben. Hieraus ergibt sich ein

gestauchtes Oktaeder (vgl. Abb. 30). Kationen und Anionen bilden gemeinsam eine dichteste Kugelpackung.  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  wurde von Schröder [53] erstmals dargestellt.

Die Oktaeder  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^+$  und  $[\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]^-$  liegen auch in der Kristallstruktur von  $\text{NH}_4[\text{Al}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$  vor. Zu addieren ist eine Formeleinheit  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ , so dass man gemäß  $(\text{NH}_4)_2^+[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+[\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^- (\text{Cl}^-)_2$  formulieren sollte. In der gewählten Aufstellung ( $I2/m$ ) bilden die Kationen- und Anionen-Oktaeder kommutative, innenzentrierte „Teil-Gitter“ mit dem Translationsvektor  $[1/2, -1/2, 0]$  (vgl. Abb. 31).  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  ist parallel  $[100]$  „eingelagert“;  $(\text{NH}_4)^+$  hat hierbei die Koordinationszahl 8+6 gegenüber  $\text{Cl}^- + \text{NH}_3$ . Die Abstände  $(\text{NH}_4^+) - \text{Cl}^-$  in dem verzerrten Würfel (vgl. Abb. 33) liegen zwischen 328 und 344 pm (vgl. Tabelle 59), im Mittel bei 335 pm; zum Vergleich sei auf die Abstände  $(\text{NH}_4^+) - \text{Cl}^-$  in  $\text{NH}_4[\text{AlCl}_4]$  [10] verwiesen, das im Baryt-Typ kristallisiert: 332,8 - 348,8 pm (CN 6; Mittel: 343,3 pm) plus je zwei Abstände von 386,4 und 387,1 pm.

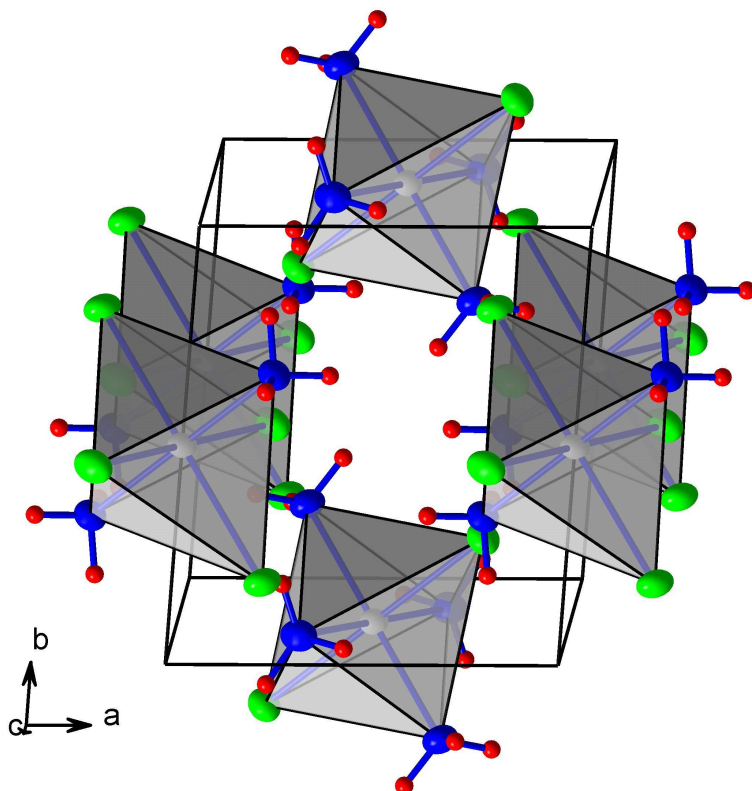


Abb. 29: Elementarzelle von  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2][\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$ .

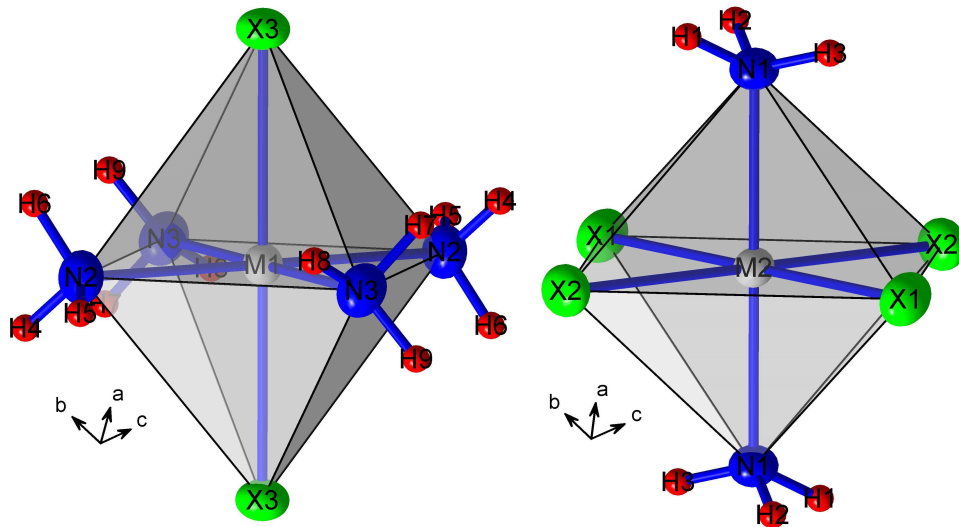


Abb. 30: Komplexes Kation (links) und komplexes Anion (rechts) in  $[M(NH_3)_4X_2][M(NH_3)_2X_4]$ .

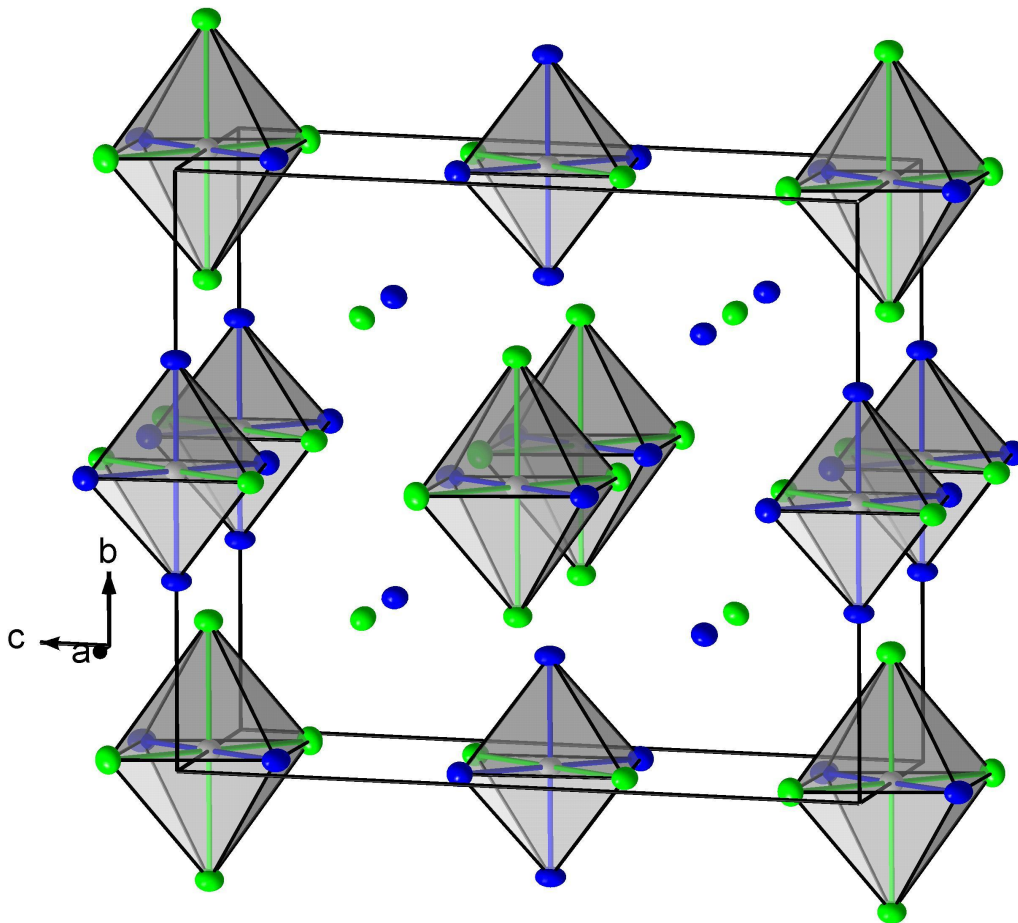


Abb. 31: Elementarzelle von  $(NH_4)_2[Al(NH_3)_4Cl_2][Al(NH_3)_2Cl_4]Cl_2$ .

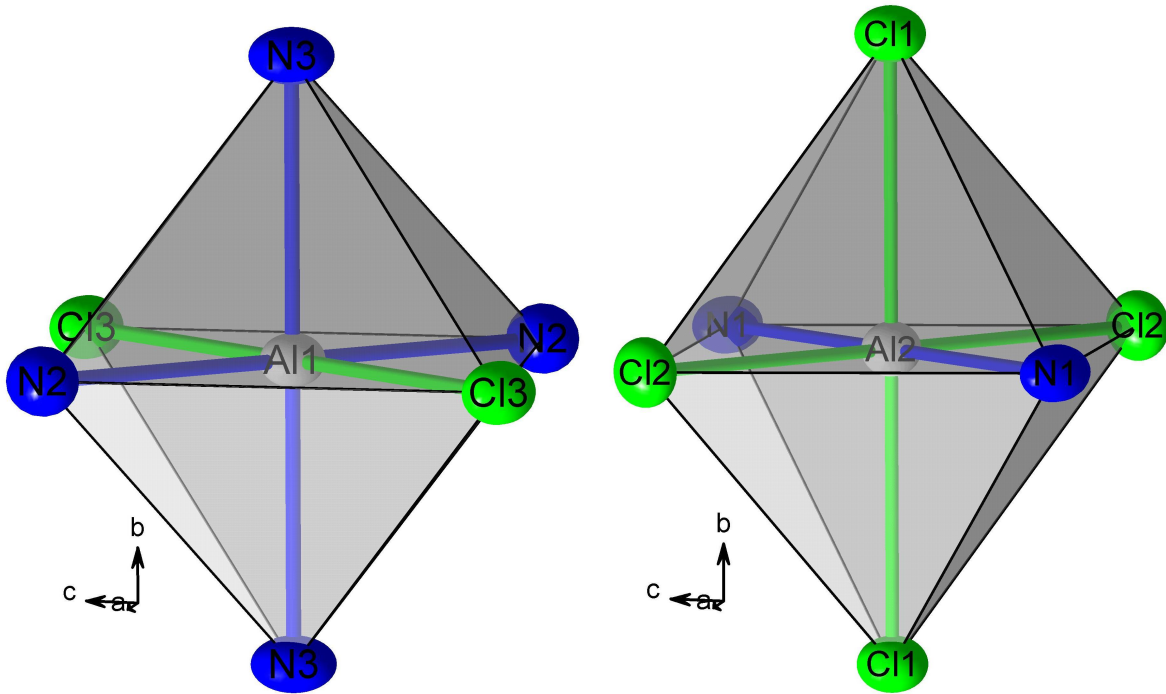


Abb. 32: Komplexes Kation (links) und komplexes Anion (rechts) von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ .

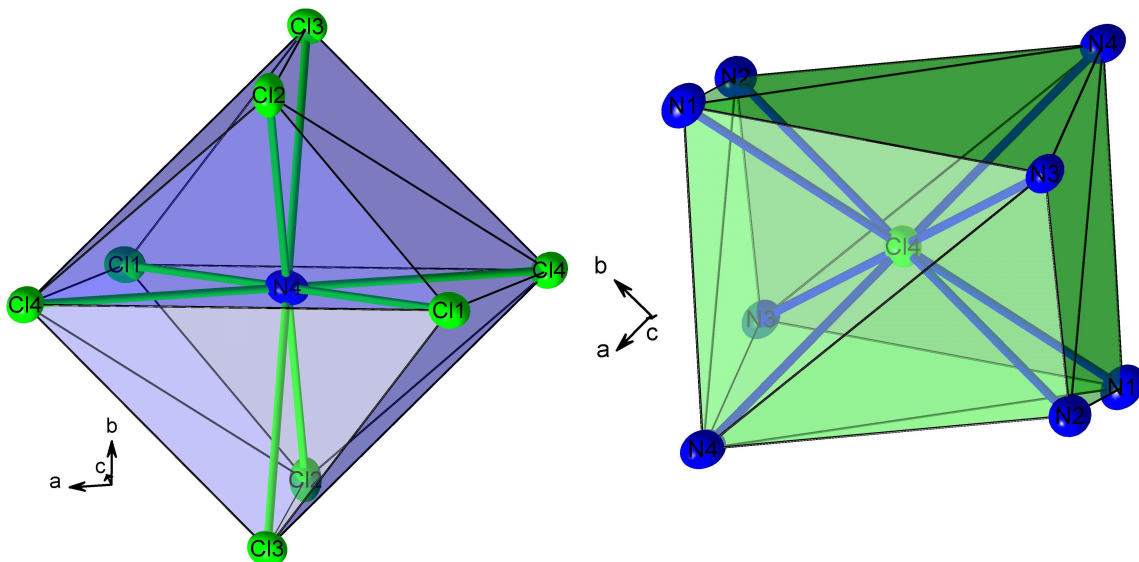


Abb. 33: Umgebung von  $\text{NH}_4^+$  (links) bzw.  $\text{Cl}^-$  in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ .

Tabelle 45: Kristallographische Daten für  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2][\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$  und ihre Bestimmung.

	$[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ $[\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ $[\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$ $[\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_{1,71}\text{Br}_{0,29}]$ $[\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{2,576}\text{Br}_{1,424}]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_{1,04}\text{Br}_{0,94}]$ $[\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{0,938}\text{Br}_{3,062}]$
Gitterkonstanten [pm]	a = 574,2(1) $\alpha$ = 86,41(2) b = 655,7(1) $\beta$ = 87,16(2) c = 954,8(2) $\gamma$ = 84,89(2)	a = 586,5(2) $\alpha$ = 86,14(3) b = 681,3(2) $\beta$ = 86,68(3) c = 979,4(2) $\gamma$ = 85,26(3)	a = 608,1(9) $\alpha$ = 86,3(2) b = 706,9(9) $\beta$ = 87,2(1) c = 1019,8(9) $\gamma$ = 85,1(1)	a = 592,1(1) $\alpha$ = 86,42(2) b = 690,1(1) $\beta$ = 87,02(2) c = 991,5(2) $\gamma$ = 85,08(2)	a = 599,7(1) $\alpha$ = 86,49(2) b = 699,3(2) $\beta$ = 87,16(2) c = 1004,3(3) $\gamma$ = 85,12(2)
Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]	356,97·10 <sup>6</sup>	388,59·10 <sup>6</sup>	435,47·10 <sup>6</sup>	402,41·10 <sup>6</sup>	418,4·10 <sup>6</sup>
Zahl der Formeleinheiten		2	2		
Kristallsystem		triklin	triklin		
Raumgruppe		P - 1(Nr.2)	P - 1(Nr.2)		
Messgerät		Stoe IPDS	Stoe IPDS		Stoe IPDS 2
Verwendete Strahlung		MoK $\alpha$ , $\lambda$ = 71,07 pm	MoK $\alpha$ , $\lambda$ = 71,07 pm		
Monochromator		Graphit	Graphit		
Meistemperatur		20°C	20°C		
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder	2°-Schritte, 125 Bilder	2°-Schritte, 125 Bilder	2°-Schritte, 125°	2°-Schritte, 90 Bilder $\varphi$ = 0° 2°-Schritte, 61 Bilder $\varphi$ = 90°
Meßbereich [grad]	3,8 < 2 $\theta$ < 54	3,8 < 2 $\theta$ > 52	3,8 < 2 $\theta$ < 52	3,8 < 2 $\theta$ < 56,3	3,8 < 2 $\theta$ > 54
F(000)	188,0	260,0	350,9	290,5	342,3
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch	numerisch	numerisch
lin. Absorptionskoeff. $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1,30	3,98	15,96	7,45	13,88
Zahl der gemessenen Reflexe	4245	2077	9448	4788	8383
Symmetrieunabhängige Reflexe	1446	1234	1703	1782	1822
R <sub>int</sub>	0,0402	0,0229	0,1068	0,0319	0,0642
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [73], X-RED [84], XSHAPE [83]				
Streu Faktoren	International Tables, Vol. C				
Parameter	104	104	104	106	107
R <sub>1</sub>	0,0248 für 1304 Fo > 4 $\sigma$ (Fo); 0,0282 für alle Daten	0,0268 für 1049 Fo > 4 $\sigma$ (Fo); 0,0316 für alle Daten	0,0632 für 1286 Fo > 4 $\sigma$ (Fo); 0,0797 für alle Daten	0,0318 für 1578 Fo > 4 $\sigma$ (Fo); 0,0359 für alle Daten	0,0382 für 1243 Fo > 4 $\sigma$ (Fo); 0,0612 für alle Daten
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0672	0,0680	0,1566	0,0961	0,0843
Goodness of fit	1,054	0,969	1,001	0,999	0,942



Tabelle 46: Kristallographische Daten für  $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$  und ihre Bestimmung.

	$(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$
Gitterkonstanten [pm; grad]	a = 657,7(1); b = 1103,0(3) c = 1358,1(3) $\beta$ = 103,24(2)
Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]	959,09·10 <sup>6</sup>
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I2/m (Nr. 12)
Meßgerät	Stoe IPDS
Verwendete Strahlung	MoK $_{\alpha}$ , $\lambda$ = 71,07 pm
Monochromator	Graphit
Meßtemperatur	20°C
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Meßbereich [grad]	3,8 < 2 $\theta$ < 52
F(000)	487,9
Absorptionskorrektur	numerisch
lin. Absorptionskoeff. $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1,26
Zahl der gemessenen Reflexe	4505
Symmetrieunabhängige Reflexe	952
R <sub>int</sub>	0,0530
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [73]
Streu Faktoren	International Tables, Vol. C
Parameter	56
R <sub>1</sub>	0,0650 für 805 Fo > 4 $\sigma$ (Fo) 0,0734 für alle Daten
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1468
Goodness of fit	1,131

Tabelle 47: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Al1	1f	0,5	0	0,5	176(2)
Al2	1c	0	0,5	0	179(2)
Cl1	2i	0,21248(7)	0,50616(6)	0,78218(4)	278(2)
Cl2	2i	0,23407(7)	0,20267(6)	0,07542(4)	283(2)
Cl3	2i	0,76570(7)	0,20758(6)	0,58389(4)	248(2)
N1	2i	0,2236(3)	0,6758(2)	0,0754(1)	232(3)
H1	2i	0,200(5)	0,806(3)	0,057(3)	698(90)
H2	2i	0,363(4)	0,666(5)	0,033(3)	804(100)
H3	2i	0,210(6)	0,655(5)	0,167(2)	861(105)
N2	2i	0,3045(3)	0,2540(2)	0,4296(2)	271(3)
H4	2i	0,262(5)	0,242(5)	0,346(2)	736(92)
H5	2i	0,174(4)	0,285(6)	0,474(3)	1040(130)
H6	2i	0,385(6)	0,356(4)	0,410(4)	840(105)
N3	2i	0,3202(3)	0,0049(2)	0,6878(2)	263(3)
H7	2i	0,439(6)	0,986(7)	0,741(4)	1428(175)
H8	2i	0,269(7)	0,126(4)	0,705(4)	1123(139)
H9	2i	0,248(6)	0,899(4)	0,715(3)	894(109)

Tabelle 48: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] (vgl. [74]) für  
 $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al1	190(4)	159(3)	180(3)	-8(2)	-13(2)	-8(2)
Al2	203(4)	150(3)	187(3)	-13(2)	-19(2)	-24(2)
Cl1	344(3)	269(2)	223(2)	-30(1)	54(2)	-65(2)
Cl2	307(3)	194(2)	342(2)	15(2)	-82(2)	21(1)
Cl3	249(3)	251(2)	260(2)	-57(1)	-31(1)	-65(2)
N1	244(8)	220(7)	243(7)	-36(5)	-28(5)	-51(5)
N2	283(9)	207(7)	314(7)	18(5)	-42(6)	23(5)
N3	312(9)	237(7)	238(7)	-16(5)	33(5)	-26(6)

Tabelle 49: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
In1	0,5	0	0,5	244(2)
In2	0	0,5	0	232(2)
Cl1	0,2296(2)	0,5032(2)	0,7734(1)	345(2)
Cl2	0,2374(2)	0,1915(2)	0,0823(1)	363(3)
Cl3	0,7837(3)	0,2101(2)	0,5874(1)	330(3)
N1	0,2470(7)	0,6892(6)	0,0814(4)	305(8)
H1	0,21(1)	0,815(4)	0,062(7)	550(182)
H2	0,390(6)	0,6(1)	0,048(8)	706(228)
H3	0,24(1)	0,69(1)	0,172(2)	712(223)
N2	0,2966(8)	0,2763(7)	0,4241(5)	360(9)
H4	0,23(2)	0,32(2)	0,347(8)	1116(376)
H5	0,16(1)	0,29(2)	0,47(1)	1313(448)
H6	0,33(2)	0,402(7)	0,42(1)	1006(324)
N3	0,3051(7)	0,0035(7)	0,7052(4)	337(8)
H7	0,40(1)	0,97(1)	0,773(7)	848(275)
H8	0,160(5)	0,05(1)	0,716(8)	730(233)
H9	0,25(1)	0,890(8)	0,740(7)	643(222)

Tabelle 50: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In1	249(2)	227(3)	256(3)	-19(2)	-25(2)	-9(2)
In2	234(2)	213(2)	253(3)	-15(2)	-26(2)	-24(2)
Cl1	380(6)	350(6)	302(5)	-30(4)	51(4)	-47(5)
Cl2	365(6)	268(5)	450(6)	22(5)	-96(5)	25(5)
Cl3	315(5)	340(6)	354(5)	-71(4)	-47(4)	-74(5)
N1	304(18)	280(19)	346(18)	-65(16)	-33(15)	-60(17)
N2	361(20)	267(19)	439(22)	15(17)	-31(18)	29(18)
N3	343(19)	339(21)	320(19)	-26(18)	43(16)	-5(17)

Tabelle 51: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
In1	1f	0,5	0	0,5	261(4)
In2	1c	0	0,5	0	250(4)
Br1	2i	0,2314(2)	0,5038(2)	0,76870(12)	368(4)
Br2	2i	0,2416(3)	0,1835(2)	0,08181(13)	388(4)
Br3	2i	0,7858(2)	0,2166(2)	0,58928(12)	340(4)
N1	2i	0,243(2)	0,681(2)	0,0769(11)	344(25)
H1	2i	0,23(3)	0,802(9)	0,101(17)	576(546)
H2	2i	0,386(8)	0,67(3)	0,051(16)	528(496)
H3	2i	0,288(16)	0,642(14)	0,157(5)	0(219)
N2	2i	0,303(2)	0,2642(18)	0,4245(12)	380(26)
H4	2i	0,29(2)	0,25(2)	0,338(4)	265(341)
H5	2i	0,154(5)	0,27(3)	0,44(2)	669(611)
H6	2i	0,24(3)	0,375(14)	0,454(16)	578(536)
N3	2i	0,308(2)	0,0071(18)	0,6975(10)	343(25)
H7	2i	0,42(2)	0,93(3)	0,72(2)	805(720)
H8	2i	0,164(7)	0,04(2)	0,691(13)	311(372)
H9	2i	0,40(3)	0,95(3)	0,639(16)	614(565)

Tabelle 52: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In1	269(6)	227(6)	284(6)	23(4)	-56(4)	-8(5)
In2	251(6)	214(6)	283(6)	20(4)	-44(4)	-18(5)
Br1	417(8)	369(8)	316(6)	1(5)	43(5)	-75(6)
Br2	391(8)	260(7)	498(8)	65(5)	-123(6)	52(6)
Br3	322(7)	333(8)	379(7)	-33(5)	-73(5)	-68(6)
N1	266(57)	364(66)	406(58)	-29(47)	-49(46)	-20(53)
N2	473(75)	217(56)	443(62)	5(45)	-92(53)	36(55)
N3	410(68)	344(64)	276(49)	-14(43)	32(47)	-71(57)

Tabelle 53: Lageparameter, Besetzungsfaktoren k und äquivalente

Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_{1,71}\text{Br}_{0,29}][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{2,576}\text{Br}_{1,424}]$ .

Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}$
In1	1f	0,5	0	0,5		258(2)
In2	1c	0	0,5	0		253(2)
Br1	2i	0,2306(1)	0,5049(1)	0,76860(7)	0,391(3)	354(3)
Cl1	2i	0,2306(1)	0,5049(10)	0,76860(7)	0,609(3)	354(3)
Br2	2i	0,2407(2)	0,1862(1)	0,08144(9)	0,321(3)	370(3)
Cl2	2i	0,2407(2)	0,1862(1)	0,08144(9)	0,679(3)	370(3)
Br3	2i	0,7834(2)	0,2113(1)	0,58784(9)	0,145(3)	346(3)
Cl3	2i	0,7834(2)	0,2113(1)	0,58784(9)	0,855(3)	346(3)
N1	2i	0,2440(8)	0,6849(6)	0,0813(4)		346(8)
H1	2i	0,26(2)	0,67(1)	0,171(3)		1174(345)
H2	2i	0,23(1)	0,812(3)	0,094(7)		696(216)
H3	2i	0,382(6)	0,69(1)	0,040(6)		649(205)
N2	2i	0,2948(8)	0,2723(6)	0,4253(5)		401(9)
H4	2i	0,39(1)	0,37(1)	0,41(1)		1166(346)
H5	2i	0,23(1)	0,25(1)	0,350(5)		811(245)
H6	2i	0,34(1)	0,365(7)	0,479(5)		513(175)
N3	2i	0,3055(8)	0,0042(6)	0,7014(4)		355(9)
H7	2i	0,282(9)	0,879(3)	0,710(5)		314(127)
H8	2i	0,153(4)	0,014(12)	0,704(9)		900(282)
H9	2i	0,31(1)	0,085(8)	0,767(5)		689(222)

Tabelle 54: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) [ $\text{pm}^2$ ] für $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_{1,71}\text{Br}_{0,29}][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{2,576}\text{Br}_{1,424}]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In1	269(3)	233(2)	271(2)	-23(1)	-18(2)	-8(2)
In2	265(3)	223(2)	277(2)	-27(1)	-27(2)	-31(1)
Br1	384(5)	349(4)	329(4)	-39(3)	52(3)	-55(3)
Cl1	384(5)	349(4)	329(4)	-39(3)	52(3)	-55(3)
Br2	385(5)	266(4)	453(5)	16(3)	-86(3)	22(3)
Cl2	385(5)	266(4)	453(5)	16(3)	-86(3)	22(3)
Br3	342(6)	358(5)	354(5)	-79(3)	-39(3)	-71(3)
Cl3	342(6)	358(5)	354(5)	-79(3)	-39(3)	-71(3)
N1	333(23)	354(19)	370(19)	-77(15)	-33(15)	-81(15)
N2	409(26)	299(19)	484(23)	18(16)	-46(18)	28(16)
N3	415(25)	346(19)	298(18)	-39(14)	33(16)	-12(16)

Tabelle 55: Lageparameter, Besetzungsfaktoren k und äquivalente

Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_{1,04}\text{Br}_{0,94}][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{0,938}\text{Br}_{3,062}]$ .

Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}$
In1	1f	0,5	0	0,5		362(3)
In2	1c	0	0,5	0		351(3)
Br1	2i	0,2311(2)	0,5054(1)	0,7673(1)	0,780(4)	453(4)
Cl1	2i	0,2311(2)	0,5054(1)	0,7673(1)	0,220(4)	453(4)
Br2	2i	0,2420(2)	0,1836(1)	0,0808(1)	0,751(5)	480(4)
Cl2	2i	0,2420(2)	0,1836(1)	0,0808(1)	0,249(5)	480(4)
Br3	2i	0,7840(2)	0,2135(2)	0,5887(1)	0,470(4)	447(5)
Cl3	2i	0,7840(2)	0,2135(2)	0,5887(1)	0,520(4)	447(5)
N1	2i	0,244(1)	0,682(1)	0,0820(8)		433(17)
H1	2i	0,33(1)	0,65(1)	0,152(6)		645(276)
H2	2i	0,21(2)	0,804(6)	0,102(10)		692(299)
H3	2i	0,33(2)	0,76(2)	0,04(1)		1040(441)
N2	2i	0,295(1)	0,269(1)	0,4239(8)		466(16)
H4	2i	0,39(1)	0,36(1)	0,41(1)		708(310)
H5	2i	0,32(3)	0,20(2)	0,50(1)		1807(770)
H6	2i	0,20(1)	0,31(2)	0,492(8)		802(364)
N3	2i	0,309(1)	0,007(1)	0,6982(7)		428(16)
H7	2i	0,24(1)	0,902(8)	0,724(9)		473(254)
H8	2i	0,169(6)	0,06(1)	0,698(9)		604(268)
H9	2i	0,35(2)	0,95(1)	0,774(5)		547(255)

Tabelle 56: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) [ $\text{pm}^2$ ] für $[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_{1,04}\text{Br}_{0,94}][\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{0,938}\text{Br}_{3,062}]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In1	365(4)	359(4)	357(4)	6(3)	-47(3)	1(3)
In2	349(4)	341(4)	363(4)	4(3)	-57(3)	-22(3)
Br1	470(6)	483(6)	402(6)	-7(4)	30(4)	-53(4)
Cl1	470(6)	483(6)	402(6)	-7(4)	30(4)	-53(4)
Br2	480(7)	393(6)	552(7)	46(4)	-121(5)	49(4)
Cl2	480(7)	393(6)	552(7)	46(4)	-121(5)	49(4)
Br3	419(8)	485(8)	447(8)	-40(5)	-77(5)	-59(5)
Cl3	419(8)	485(8)	447(8)	-40(5)	-77(5)	-59(5)
N1	460(39)	372(36)	491(42)	-13(32)	-124(33)	-129(32)
N2	479(42)	351(36)	544(45)	69(32)	-35(35)	35(32)
N3	371(37)	536(42)	357(38)	52(32)	14(31)	-1(32)

Tabelle 57: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Al1	2b	0,5	0	0,5	162(5)
Al2	2c	0	0,5	0,5	179(5)
Cl1	4h	0	0,2846(1)	0,5	246(4)
Cl2	4i	-0,6786(2)	0,5	0,38211(8)	243(4)
Cl3	4i	0,6881(2)	0	0,37320(8)	205(4)
Cl4	4e	0,25	0,25	0,25	218(4)
N1	4i	0,1526(8)	0,5	0,3874(3)	249(10)
N2	4i	0,2306(8)	0	0,3925(3)	254(10)
N3	4g	0,5	0,8164(4)	0,5	241(10)
N4	4f	0,75	0,75	0,25	253(11)

Tabelle 58 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al1	160(11)	140(9)	196(10)	0	64(8)	0
Al2	152(11)	187(10)	211(10)	0	68(8)	0
Cl1	255(8)	198(7)	298(7)	0	88(5)	0
Cl2	160(8)	298(7)	257(7)	0	21(5)	0
Cl3	225(8)	192(6)	231(7)	0	120(5)	0
Cl4	209(8)	212(7)	240(7)	26(4)	62(5)	23(4)
N1	328(27)	201(20)	263(22)	0	162(19)	0
N2	256(25)	228(21)	262(21)	0	26(18)	0
N3	245(26)	157(19)	336(23)	0	97(18)	0
N4	288(29)	205(23)	264(23)	-17(15)	61(19)	37(17)

Tabelle 59: Abstände in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ .

Abstand	[pm]	Abstand	[pm]
Al1-N2	202,1(5) 2x	Cl1-N4	343,80(9) 2x
Al1-N3	202,5(4) 2x	Cl2-N4	338,08(8) 2x
Al1-N4	4,9388(7) 4x	Cl3-N4	329,86(7) 2x
Al1-Cl3	233,9(1) 2x	Cl4-N4	328,87(6) 2x
Al2-N1	201,2(4) 2x	Cl4-N2	338,8(3) 2x
Al2-N4	439,07(7) 4x	Cl4-N1	347,1(3) 2x
Al2-Cl2	234,2(1) 2x	Cl4-N3	349,4(1) 2x
Al2-Cl1	237,6(1) 2x		

Tabelle 60: Winkel in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ .

Winkel	[grad]	Winkel	[grad]
N2-A11-N2	180	Cl1-N4-Cl4	75,39(2) 2x
N2-A11-N3	90 2x	Cl1-N4-Cl4	104,61(2) 2x
N2-A11-N3	90 2x	Cl2-N4-Cl3	68,63(3) 2x
N3-A11-N3	180	Cl2-N4-Cl3	111,37(3) 2x
N2-A11-Cl3	90,43(14) 2x	Cl2-N4-Cl4	105,10(2) 2x
N2-A11-Cl3	89,57(14) 2x	Cl2-N4-Cl4	74,90(2) 2x
N3-A11-Cl3	90 4x	Cl3-N4-Cl4	76,14(1) 2x
Cl3-A11-Cl3	180	Cl3-N4-Cl4	103,86(2) 2x
N1-A12-N1	180	N1-Cl4-N1	180
N1-A12-Cl2	90,56(14) 2x	N2-Cl4-N2	180
N1-A12-Cl2	89,44(14) 2x	N3-Cl4-N3	180
Cl2-A12-Cl2	180,0	N4-Cl4-N4	180
N1-A12-Cl1	90 2x	N1-Cl4-N2	107,68(8) 2x
Cl2-A12-Cl1	90 2x	N1-Cl4-N2	72,32(8) 2x
N1-A12-Cl1	90 2x	N1-Cl4-N3	75,39(8) 2x
Cl2-A12-Cl1	90 2x	N1-Cl4-N3	104,61(8) 2x
Cl1-A12-Cl1	180	N1-Cl4-N4	107,92(8) 2x
Cl1-N4-Cl1	180	N1-Cl4-N4	72,08(8) 2x
Cl2-N4-Cl2	180	N2-Cl4-N3	49,10(9) 2x
Cl3-N4-Cl3	180	N2-Cl4-N3	130,90(9) 2x
Cl4-N4-Cl4	180	N2-Cl4-N4	80,31(8) 2x
Cl1-N4-Cl2	121,43(3) 2x	N2-Cl4-N4	99,69(8) 2x
Cl1-N4-Cl2	58,57(3) 2x	N3-Cl4-N4	75,64(2) 2x
Cl1-N4-Cl3	108,75(3) 2x	N3-Cl4-N4	104,36(2) 2x
Cl1-N4-Cl3	71,25(3) 2x	Cl1-N4-Cl4	75,39(2) 2x

Tabelle 61: Interatomare Abstände für  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2][\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$ .

	$[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_{1,71}\text{Br}_{0,29}]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_{1,04}\text{Br}_{0,94}]$
	$[\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{2,576}\text{Br}_{1,424}]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{0,938}\text{Br}_{3,062}]$
M1-N2 2x	202,1(2)	225,0(4)	225(1)	225,5(4)	227,2(7)
M1-N3 2x	202,5(2)	225,4(4)	228(1)	225,4(4)	224,6(7)
M1-X3 2x	233,44(8)	250,5(1)	264,2(4)	253,6(1)	258,2(1)
M2-N1 2x	198,9(2)	2,231(4)	223(1)	222,0(4)	223,7(7)
M2-X1 2x	235,85(8)	252,8(1)	268,7(5)	260,80(9)	2657(1)
M2-X2 2x	236,18(9)	253,5(2)	268,0(5)	259,73(9)	2647,5(9)
N1-H1	86(2)	89(2)	90(2)	90(2)	90(2)
N1-H2	88(2)	88(2)	90(2)	89(2)	90(2)
N1-H3	88(2)	89(2)	90(2)	89(2)	90(2)
N2-H4	86(2)	89(2)	90(2)	90(2)	89(2)
N2-H5	86(2)	89(2)	90(2)	89(2)	90(2)
N2-H6	85(2)	89(2)	90(2)	89(2)	89(2)
N3-H7	87(2)	89(2)	90(2)	88(2)	88(2)
N3-H8	84(2)	89(2)	90(2)	90(2)	89(2)
N3-H9	86(2)	89(2)	90(2)	89(2)	89(2)



Tabelle 62: Winkel in  $[M(\text{NH}_3)_4\text{X}_2][M(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$ .

Winkel [grad]	$[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_{1,71}\text{Br}_{0,29}]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_{1,04}\text{Br}_{0,94}]$
	$[\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{2,576}\text{Br}_{1,424}]$	$[\text{In}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{0,938}\text{Br}_{3,062}]$
N2-M1-N2	180	180	180	180	180
N2-M1-N3 2x	90,42(7)	91,1(2)	89,1(5)	89,3(2)	89,3(3)
N2-M1-N3 2x	89,58(7)	88,9(2)	90,9(5)	90,7(2)	90,7(3)
N3-M1-N3	180	180	180	180	180
N2-M1-X3 2x	89,55(5)	89,0(1)	89,0(4)	89,1(1)	89,4(2)
N2-M1-X3 2x	90,45(5)	91,0(1)	91,0(4)	90,9(1)	90,6(2)
N3-M1-X3 2x	89,60(5)	89,5(15)	89,4(3)	89,9(1)	89,4(2)
N3-M1-X3 2x	90,40(5)	90,5(1)	90,6(3)	90,2(1)	90,7(2)
X3-M1-X3	180	180	180	180	180
N1-M2-N1	180	180	180	180	180
N1-M2-X1 2x	89,90(5)	89,6(1)	89,0(3)	89,8(1)	89,9(2)
N1-M2-X1 2x	90,10(5)	90,4(1)	91,0(3)	90,2(1)	90,1(2)
N1-M2-X2 2x	89,63(5)	89,3(1)	89,2(4)	89,1(1)	89,2(2)
N1-M2-X2 2x	90,37(5)	90,7(1)	90,8(4)	90,9(1)	90,8(2)
X1-M2-X1	180	180	180	180	180
X1-M2-X2 2x	89,83(3)	89,93(5)	90,0(2)	89,75(3)	89,84(3)
X1-M2-X2 2x	90,17(3)	90,07(5)	90,0(2)	90,25(3)	90,16(3)
X2-M2-X2	180	180	180	180	180
H1-N1-H2	94(3)	98(8)	101(10)	84(7)	98(9)
H1-N1-H3	107(3)	97(7)	90(10)	108(8)	100(10)
H2-N1-H3	119(3)	113(7)	86(10)	95(6)	69(9)
H4-N2-H5	103(3)	90(10)	88(10)	112(8)	115(10)
H4-N2-H6	97(3)	84(9)	115(10)	76(8)	106(10)
H5-N2-H6	114(3)	100(10)	67(10)	122(6)	67(10)
H7-N3-H8	101(4)	125(9)	154(10)	81(6)	83(8)
H7-N3-H9	100(4)	80(7)	58(10)	127(6)	64(6)
H8-N3-H9	123(4)	85(8)	130(10)	92(7)	117(9)

## 4.7 Kristallstrukturen für Verbindungen vom Typ $[\text{MX}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ ( $M = \text{Al, Ga}; X = \text{Cl, Br}$ )

### 4.7.1 Darstellung

Die Verbindungen  $[\text{MX}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$  wurden durch Umsetzung der jeweiligen Metalle mit Ammoniumhalogenid in kieselglasummantelten Monelampullen dargestellt (vgl. Tabelle 63). Die Zusammensetzungen der Eduktgemenge wurde auf 5 mmol  $\text{NH}_4\text{X}$  eingewogen. Die Ansätze wurden mit  $20^\circ\text{C}/\text{h}$  aufgeheizt, 100 Stunden getempert und mit  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  abgekühlt. Ausgewählte Kristalle wurden in Glaskapillaren eingeschmolzen; auf einem IPDS wurde jeweils ein Intensitätsdatensatz erstellt (vgl. Tabelle 64).

Tabelle 63: Darstellung der im inversen Erythrosiderit-Typ kristallisierenden Pentaammoniakate  $[\text{GaCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{GaBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  und  $[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ .

Produkt	Edukte	Verhältnis	Temperatur
$[\text{GaCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	Ga : $\text{NH}_4\text{Cl}$	1 : 3	$400^\circ\text{C}$
$[\text{GaBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$	Ga : $\text{NH}_4\text{Br}$	1 : 3	$300^\circ\text{C}$
$[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$	Al : $\text{NH}_4\text{Br}$	1 : 3	$350^\circ\text{C}$

### 4.7.2 Strukturbeschreibungen

Die Struktur von Verbindungen des Typs  $[\text{MX}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$  folgt dem Erythrosiderit-Typ (vgl. Kap 4.4.1), indem die komplexen Kationen die Plätze der komplexen Anionen, und die Anionen die Plätze der  $\text{K}^+$ -Ionen im Erythrosiderit einnehmen. Es liegen also Strukturen vor, die einen „inversen“ Erythrosiderit-Typ bilden.  $[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  wird auch schon von Schröder [54] beschrieben.

In der Elementarzelle von  $[\text{MX}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$  liegen isolierte verzerrt oktaedrische Einheiten von  $[\text{MX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  neben isolierten Halogenid-Ionen vor (vgl. Abb. 34). Die Winkel in den Oktaedern liegen mit  $\varphi = 87,3^\circ - 92,8^\circ$  für  $[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  am weitesten von der idealen Symmetrie entfernt, für  $[\text{GaCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  ergeben sich Winkel  $\varphi = 88,9^\circ - 91,1^\circ$  und für  $[\text{GaBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  von  $\varphi = 89,5^\circ - 92,2^\circ$  (vgl. Tabelle 66). Die

interatomaren Abstände  $d(M-N)$  liegen zwischen 200 pm für  $d(Al-N)$  und 210,5 pm für  $d(Ga-N)$  in  $[GaBr(NH_3)_5]Br_2$  (vgl. Tabelle 65). Die Abstände  $d(M-X)$  liegen für  $[AlBr(NH_3)_5]Br_2$  bei  $d(Al-Br) = 254,5$  pm, für  $[GaCl(NH_3)_5]Cl_2$  bei  $d(Ga-Cl) = 239,3$  pm und für  $[GaBr(NH_3)_5]Br_2$  bei  $d(Ga-Br) = 259,6$  pm im Rahmen der interatomaren Abstände für vergleichbare Verbindungen (vgl Kap. 4.4.1).

Betrachtet man die zweite Koordinationssphäre vom Metallatom durch Halogenid, so ergibt sich ein verzerrter Würfel (vgl. Abb. 35) bzw. ein tetragonales Prisma für  $[GaBr(NH_3)_5]Br_2$  (vgl. Abb. 36). Dabei stehen die Halogenidionen jeweils über den Flächen der verzerrten Oktaeder der ersten Koordinationssphäre. Diese verzerrten Würfel bzw. die verzerrten tetragonalen Prismen sind kantenverknüpft ( vgl. Abb. 37, Abb. 38 und Abb. 39). Betrachtet man die nicht mit  $[MX(NH_3)_5]^{2+}$ -Ionen gefüllten Polyeder, so bilden diese ebenfalls dreidimensionale, kantenverknüpfte Netzwerke aus. In diese „leeren“ Polyeder ragt das Halogenid der  $[MX(NH_3)_5]^{2+}$ -Ionen hinein. Zusammengenommen ergibt sich also ein dreidimensionales, allseits flächenverknüpftes Gitter aus Anionenpolyedern, die zur Hälfte mit  $[MX(NH_3)_5]^{2+}$ -Ionen gefüllt sind.

Diese Strukturen leiten sich vom  $K_2[PtCl_6]$ -Typ ab. Der Symmetrieabbau nach Bärnighausen [55] ist in Abb. 40 wiedergegeben. Vom  $K_2[PtCl_6]$ -Typ zu  $[GaBr(NH_3)_5]Br_2$  tritt zum einen eine Verzerrung durch das nicht mehr homoleptische Ligandenfeld ein, zum anderen sind die  $Br^-$ -Ionen, vergleicht man die Ionenradien nach Shannon [15] ( $Br^- = 182$  pm,  $K^+ = 151$  pm), mit jenen von  $K^+$ -Ionen erheblich größer. Die Flächenzentrierung geht für A und B verloren. Die Symmetrierniedrigung setzt sich zu  $[GaCl(NH_3)_5]Cl_2$  weiter fort. Es ergibt sich eine primitive Zelle. Betrachtet man die molaren Volumina von  $[GaBr(NH_3)_5]Br_2$  und  $[GaCl(NH_3)_5]Cl_2$  so ergibt sich eine Differenz von  $13,2$  cm<sup>3</sup>/mol. Bezieht man die Volumeninkremente nach Biltz [56] ein, so ergibt sich für die drei Halogenidionen pro Mol eine Differenz von  $15$  cm<sup>3</sup>. Mit dieser Symmetrierniedrigung geht eine Verzerrung der zweiten Koordinationssphäre um das Metallkation von einem Würfel in  $K_2[PtCl_6]$  über ein tetragonales Prisma in  $[GaBr(NH_3)_5]Br_2$  (vgl. Abb. 36) zu einem verzerrten Würfel in  $[AlBr(NH_3)_5]Br_2$  und  $[GaCl(NH_3)_5]Cl_2$  (vgl. Abb. 35) einher.

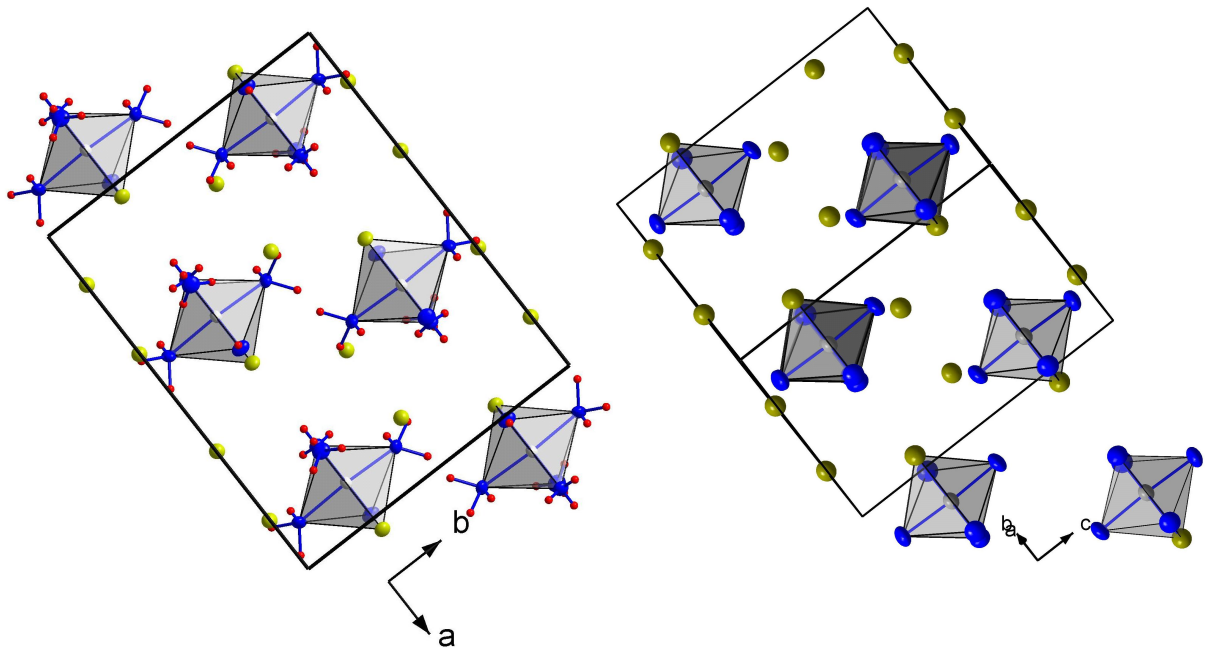


Abb. 34: Elementarzellen von  $[\text{MX}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ , für  $[\text{GaCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  und  $[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  in  $\text{Pnma}$  in Projektion entlang  $[001]$  (links), für  $[\text{GaBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  in  $\text{Cmc}2_1$  entlang  $[110]$  (rechts).

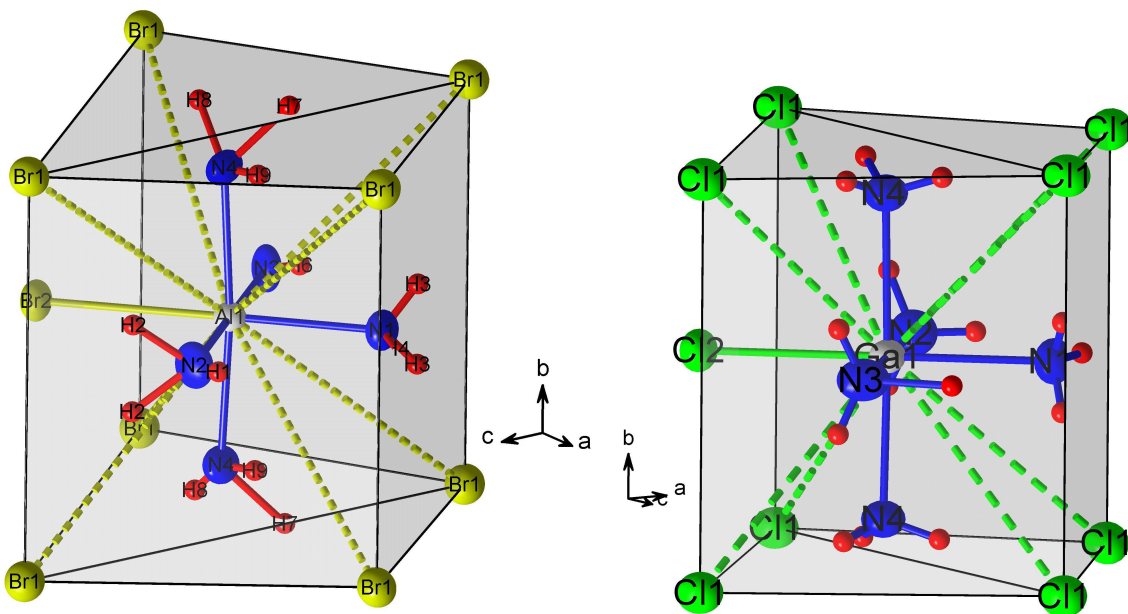


Abb. 35: Koordinationspolyeder um  $\text{Al}^{+3}$  in  $[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  (links) und  $\text{Ga}^{+3}$  in  $[\text{GaCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  (rechts).

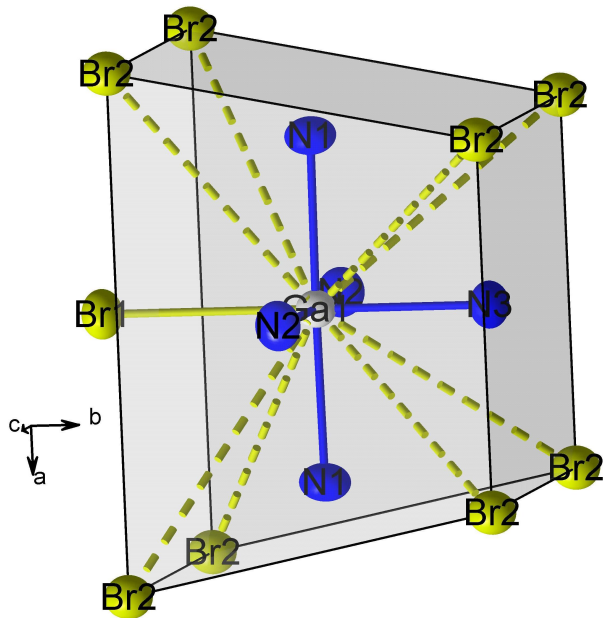


Abb. 36: Koordinationspolyeder um Ga in  $[\text{GaBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ .

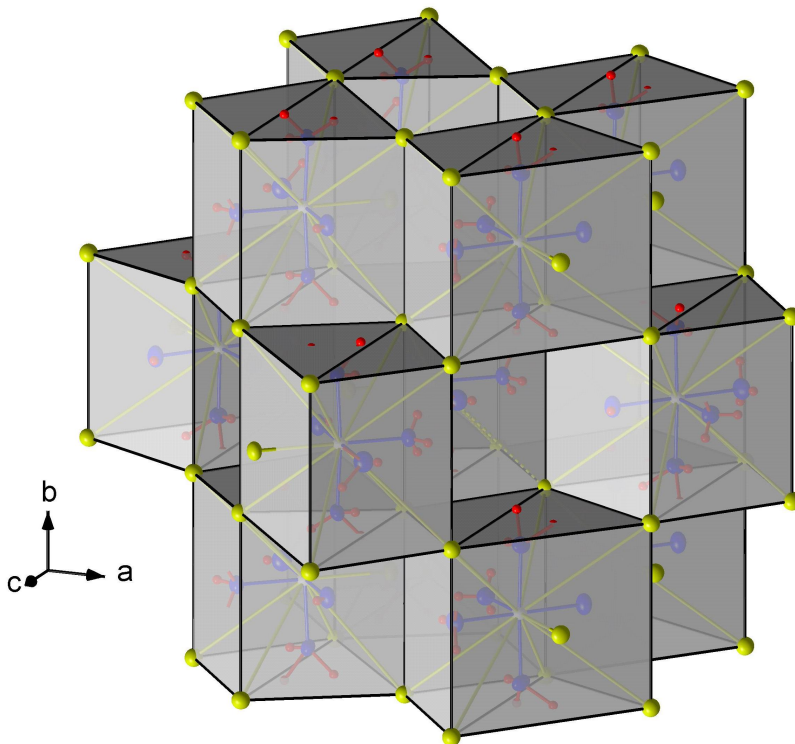


Abb. 37: Kantenverknüpfte Koordinationspolyeder in  $[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ .

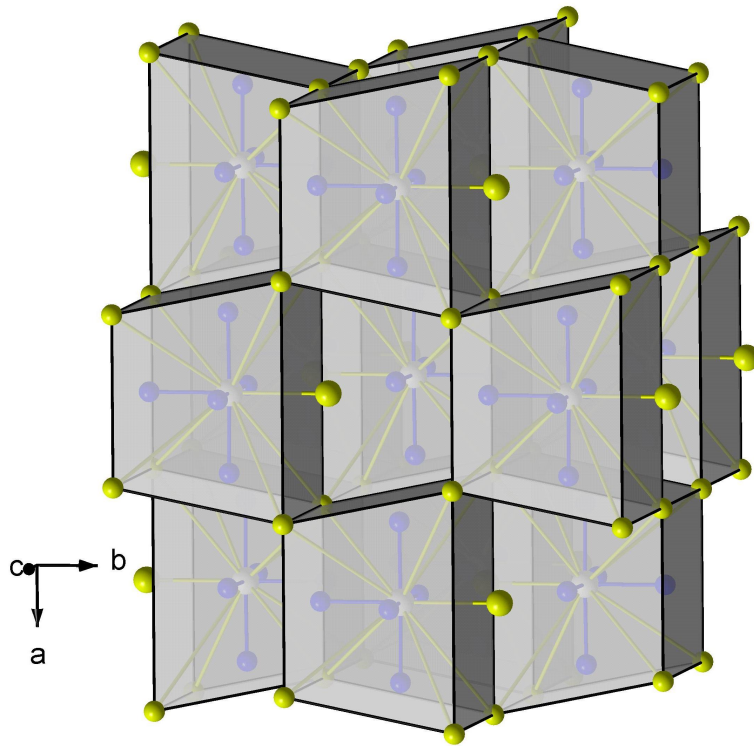


Abb. 38: Kantenverknüpfte Koordinationspolyeder in  $[\text{GaBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ .

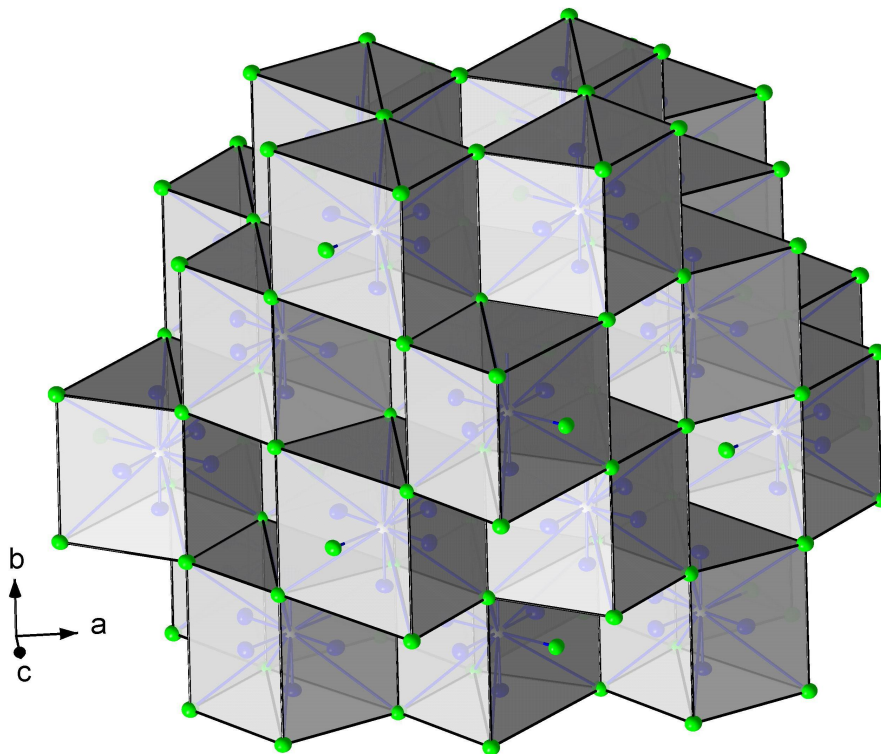


Abb. 39: Kantenverknüpfte Koordinationspolyeder in  $[\text{GaCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ .

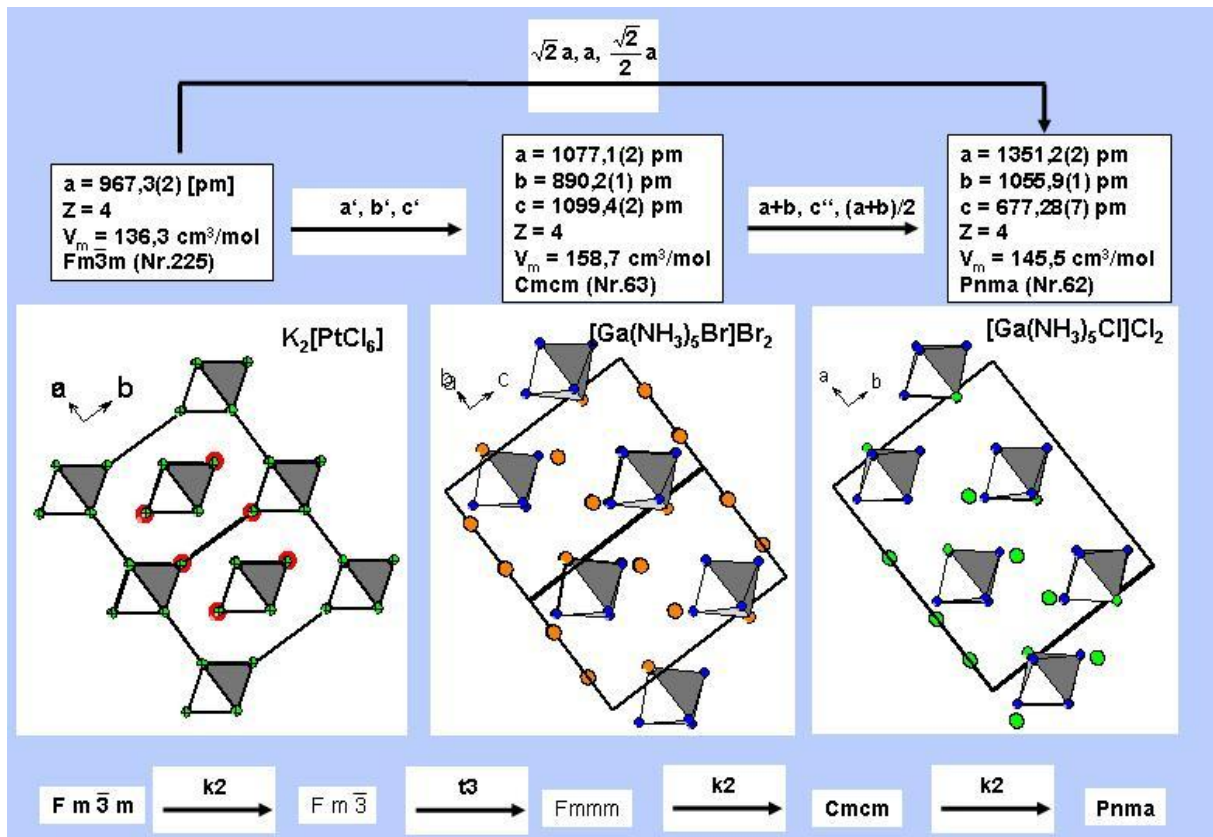


Abb. 40: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen vom  $K_2[PtCl_6]$ -Typ zu  $[GaBr(NH_3)_5]Br_2$  und  $[GaCl(NH_3)_5]Cl_2$ .

Tabelle 64: Kristallographische Daten für  $[\text{GaCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{GaBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  und  $[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  und ihre Bestimmung

	$[\text{GaCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	$[\text{GaBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$	$[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$
Gitterkonstanten [pm]	a = 1351,2(2) b = 1055,9(1) c = 677,28(7)	a = 1077,08(20) b = 890,22(15) c = 1099,42(16)	a = 1385,12(32) b = 1085,58(22) c = 697,24(18)
Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]	966,26 · 10 <sup>6</sup>	1054,19 · 10 <sup>6</sup>	1048,41 · 10 <sup>6</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr.62)	Cmcm (Nr.63)	Pnma (Nr.62)
Zahl der Formeleinheiten	4	4	4
Meßgerät		Stoe IPDS	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung		MoK <sub>α</sub> , λ = 71,07 pm	
Monochromator		Graphit	
Meßtemperatur		20°C	
Scan-Modus	2°-Schritte, 125 Bilder	2°-Schritte, 100 Bilder	2°-Schritte, 209 Bilder
Meßbereich [grd]		3,8 < 2θ < 56,3	3,8 < 2θ < 52
F(000)	527,8	743,7	672,0
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
lin. Absorptionskoeff. μ [mm <sup>-1</sup> ]	3,62	13,92	11,57
Zahl der gemessenen Reflexe	11005	2994	42271
Symmetrieunabhängige Reflexe	1072	624	1087
R <sub>int</sub>	0,0616	0,0632	0,3262
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [73]		
Streu Faktoren		International Tables, Vol. C	
Parameter	82	30	82
R <sub>1</sub>	0,0324 für 782 Fo > 4σ(Fo) 0,0504 für alle Daten	0,0321 for 497 Fo > 4σ(Fo) 0,0458 für alle Daten	0,0483 for 632 Fo > 4σ(Fo) 0,1071 für alle Daten
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0842	0,0811	0,0767
Goodness of fit	0,950	1,091	0,842



Tabelle 65: Ausgewählte interatomare Abstände für  $[\text{MX}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ .

$[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$		$[\text{GaCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$		$[\text{GaBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$	
Abstand	[pm]	Abstand	[pm]	Abstand	[pm]
Al-N1	200(1)	Ga-N1	210,1(6)	Ga-N1	208,3(5) 2x
Al-N2	203(2)	Ga-N2	208,4(5)	Ga-N2	207,2(4) 2x
Al-N3	204(1)	Ga-N3	208,8(6)	Ga-N3	210,5(8)
Al-N4	201,2(9), 2x	Ga-N4	206,3(3) 2x	Ga-Br1	259,6(2)
Al-Br2	254,5(4)	Ga-Cl2	239,3(1)	Ga-Br2	436,83(8) 4x
Al-Br1	435,4(3) 2x	Ga-Cl1	424,7(1) 2x		458,87(8) 4x
	435,5(3) 2x		425,2(1) 2x		
	457,2(3) 2x		442,2(1) 2x		
	458,5(3) 2x		444,7(1) 2x		

Tabelle 66: ausgewählte interatomare Winkel für  $[\text{MX}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ .

$[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$		$[\text{GaCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$		$[\text{GaBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$	
Winkel	[grd]	Winkel	[grd]	Winkel	[grd]
N1-Al-N2	88,9(7)	N1-Ga-N2	89,5(3)	N1-Ga-N1	178,9(4)
N1-Al-N3	90,8(7)	N1-Ga-N3	89,8(3)	N1-Ga-N2	90,02(1) 4x
N1-Al-N4	92,8(3) 2x	N1-Ga-N4	91,1(1) 2x	N1-Ga-N3	89,5(2) 2x
N2-Al-N3	179,8(7)	N2-Ga-N3	179,4(3)	N2-Ga-N3	92,2(2) 2x
N2-Al-N4	90,0(3) 2x	N2-Ga-N4	89,7(1) 2x	Br1-Ga-N1	90,6(2) 2x
N3-Al-N4	90,0(3) 2x	N3-Ga-N4	90,3(1) 2x	Br1-Ga-N2	87,8(2) 2x
N4-Al-N4	174,5(6)	N4-Ga-N4	177,8(3)	Br1-Ga-N3	180
Br2-Al-N1	179,1(5)	Cl2-Ga-N1	179,3(2)		
Br2-Al-N2	90,1(5)	Cl2-Ga-N2	89,7(2)		
Br2-Al-N3	90,1(5)	Cl2-Ga-N3	90,9(2)		
Br2-Al-N4	87,3(3) 2x	Cl2-Ga-N4	88,9(1) 2x		

Tabelle 67: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $[\text{GaCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ga1	4c	0,39533(4)	0,25	0,18217(9)	220(2)
Cl1	8d	0,14750(7)	0,00214(9)	0,1632(2)	332(3)
Cl2	4c	0,5280(1)	0,25	0,9483(2)	316(3)
N1	4c	0,2775(4)	0,25	0,3845(9)	337(12)
N2	4c	0,2938(4)	0,25	0,9506(9)	342(12)
N3	4c	0,4958(4)	0,25	0,4162(9)	345(12)
N4	8d	0,3967(4)	0,0545(3)	0,1767(7)	337(8)
H1	4c	0,239(8)	0,25	0,993(18)	1007(404)
H2	8d	0,296(5)	0,180(6)	0,876(10)	755(218)
H3	8d	0,292(6)	0,196(6)	0,461(12)	985(277)
H4	4c	0,225(11)	0,25	0,316(21)	1374(566)
H5	8d	0,524(5)	0,187(6)	0,413(12)	949(268)
H6	4c	0,445(12)	0,25	0,562(30)	1909(648)
H7	8d	0,3595(51)	0,0344(36)	0,256(12)	750(230)
H8	8d	0,4460(44)	0,036(5)	0,199(9)	440(175)
H9	8d	0,3788(58)	0,018(9)	0,047(16)	1353(345)

Tabelle 68: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $[\text{GaCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ga1	248(3)	199(3)	215(3)	0	10(3)	0
Cl1	361(5)	306(5)	330(7)	-19(5)	16(4)	5(4)
Cl2	323(7)	317(7)	309(9)	0	77(5)	0
N1	345(27)	359(30)	307(34)	0	76(23)	0
N2	336(28)	364(30)	326(35)	0	-74(23)	0
N3	420(28)	331(29)	284(35)	0	-95(25)	0
N4	379(19)	233(17)	400(24)	-4(16)	61(21)	1(16)

Tabelle 69: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $[\text{GaBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ga1	4c	0,5	0,2866(1)	0,25	216(3)
Br1	4c	0,5	0,5782(1)	0,25	315(3)
Br2	8e	0,29199(6)	0	0	316(2)
N1	8g	0,3066(5)	0,2843(8)	0,25	331(13)
N2	8f	0,5	0,2955(7)	0,0617(4)	294(12)
N3	4c	0,5	0,0501(9)	0,25	308(19)

Tabelle 70: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $[\text{GaBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ga1	224(5)	24885)	177(4)	0	0	0
Br1	388(6)	261(5)	295(5)	0	0	0
Br2	300(4)	356(4)	291(3)	3(3)	0	0
N1	233(30)	410(38)	349(27)	0	0	11(26)
N2	394(31)	326(31)	161(21)	43(21)	0	0
N3	349(49)	241(41)	333(40)	0	0	0

Tabelle 71: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Al1	4c	0,3941(2)	0,25	0,1766(5)	182(8)
Br1	8d	0,14708(6)	0,0021(1)	0,1552(1)	284(2)
Br2	4c	0,53363(9)	0,25	0,9391(2)	268(3)
N1	4c	0,2828(9)	0,25	0,360(2)	271(27)
N2	4c	0,298(1)	0,25	0,956(2)	297(32)
N3	4c	0,489(1)	0,25	0,399(2)	269(4)
N4	8d	0,3994(8)	0,0649(8)	0,168(1)	272(22)
H1	4c	0,27(2)	0,25	0,97(6)	1480(1612)
H2	8d	0,322(7)	0,20(1)	0,85(2)	730(411)
H3	8d	0,279(6)	0,200(9)	0,43(1)	257(299)
H4	4c	0,232(9)	0,25	0,32(2)	138(373)
H5	8d	0,634(6)	0,08(1)	0,36(1)	374(279)
H6	4c	0,48(1)	0,25	0,46(2)	136(562)
H7	8d	0,37(1)	0,99(2)	0,27(2)	1278(576)
H8	8d	0,463(8)	0,007(12)	0,20(2)	814(338)
H9	8d	0,366(7)	0,07(1)	0,20(2)	23(315)

Tabelle 72: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [74]) [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $[\text{AlBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al1	217(16)	151(16)	177(19)	0	0,1(16)	0
Br1	294(4)	291(4)	267(4)	-16(6)	6(4)	4(5)
Br2	241(6)	314(7)	248(7)	0	68(6)	0
N1	226(67)	301(71)	285(74)	0	69(63)	0
N2	330(68)	407(79)	154(67)	0	-54(61)	0
N3	233(65)	434(83)	139(91)	0	6(57)	0
N4	212(5)	243(4)	360(5)	0(41)	7(48)	39(4)

## 4.8 Kristallstrukturen für Verbindungen vom Typ $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ .

### 4.8.1 Darstellung

Bei der Umsetzung von  $\text{FeCl}_3$  (270 mg (5/3 mmol) aus Fe und  $\text{Cl}_2$  dargestellt) mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (265 mg (5 mmol), Merck, sublimiert) im Verhältnis 1 : 3, Aufheizrate  $\Delta T = 20^\circ\text{C}/\text{h}$  auf  $T = 450^\circ\text{C}$  4 Tage und Abkühlen mit  $\Delta T = 10^\circ\text{C}/\text{h}$ , in einer Monelampulle entstanden hell blass grünliche Kristalle in Form feiner Plättchen.

Setzt man Fe und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 3 bei  $450^\circ\text{C}$  4 Tage in einer Monelampulle um (Aufheizrate  $\Delta T = 20 \text{ K}/\text{h}$ , Abkühlen mit  $\Delta T = 10 \text{ K}/\text{h}$ ), so erhält man dasselbe Produkt. Von einem geeigneten Einkristall wurde mit einem IPDS-Diffraktometer ein Intensitätsdatensatz erstellt (vgl. Tabelle 73).

Um  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  phasenrein darzustellen, wurden thermoanalytische Untersuchungen von  $\text{FeCl}_2$  unter  $\text{NH}_3$ , sowie *in-situ*-Pulverdiffraktometrie von  $\text{FeCl}_2$  bzw.  $\text{FeCl}_3$  unter  $\text{NH}_3$  durchgeführt (vgl. Abb. 59). Aus diesen Untersuchungen konnten Reaktionsparameter zur phasenreinen Darstellung von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  ermittelt werden.

Um  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  phasenrein darzustellen, wurde  $\text{FeCl}_2$  unter  $\text{NH}_3$  (Linde Reinheit 6.0) bei Raumtemperatur (2 d) zu  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  umgesetzt (vgl. 5.2), dann auf  $200^\circ\text{C}$  unter  $\text{NH}_3$  erhitzt und 4 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Im  $\text{N}_2$ -Strom wurde bis zur vollständigen Verdrängung des Ammoniaks bei  $120^\circ\text{C}$  24h getempert und dann abgekühlt. Es entsteht ein hellbräunliches mikrokristallines Produkt, dessen Reinheit unter Zuhilfenahme der Pulverdiffraktometrie, der EDX und der IR-Spektroskopie untersucht wurde. Der Eisengehalt wurde zusätzlich durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

Alle diese Methoden zeigen eine sehr hohe Reinheit für dieses Produkt an. Nur das Pulverdiffraktogramm kann nicht eindeutig indiziert werden. Dies mag mit der verwendeten Cu-Strahlung am Pulverdiffraktometer zusammenhängen.

$\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  konnte aus Gemengen von Eisenpulver und  $\text{NH}_4\text{Br}$  im Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2 bei  $450^\circ\text{C}/100 \text{ h}$  (Aufheizrate  $\Delta T = 20^\circ\text{C}/\text{h}$ , Abkühlen mit  $\Delta T = 10^\circ\text{C}/\text{h}$ ) in einer Monelampulle dargestellt werden.

### 4.8.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Aus der thermoanalytischen Untersuchung von  $\text{FeCl}_2$  unter  $\text{NH}_3$  kann man ersehen, dass zunächst bei Raumtemperatur 6 Äquivalente Ammoniak aufgenommen werden ( $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ). Während der Aufheizphase werden bei  $115^\circ\text{C}$  vier Äquivalente  $\text{NH}_3$  abgegeben. Bis  $288^\circ\text{C}$  ist das Intermediat  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  stabil. Daher wurde für die Synthese des phasenreinen Produkts eine Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  gewählt. Zwischen  $288^\circ\text{C}$  und  $354^\circ\text{C}$  lässt sich nach Auskunft der TG-Kurve eine Phase als  $\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$  formulieren. Zwischen  $354^\circ\text{C}$  und  $394^\circ\text{C}$  lassen sich zwei Stufen erkennen, die zusammen einem Äquivalent  $\text{NH}_3$  entsprechen, so dass bei  $394^\circ\text{C}$  wieder  $\text{FeCl}_2$  vorliegt. Danach bildet sich  $\text{Fe}_3\text{N}$ , vgl. [29].

### 4.8.3 *In-situ*-Pulverdiffraktometrie

Diese Messungen wurden auf einem  $\theta/\theta$ -Diffraktometer (Stoe & Cie) durchgeführt, das mit einer Hochtemperatur-Reaktionskammer (HDK2.4, Bühler) ausgestattet ist und in einer Handschuhbox montiert ist, so dass die Probe unter inerten Bedingungen in die Kammer eingebracht werden kann. Die Probe wird auf einem Silberblech präpariert und mit diesem auf das Platinheizband gelegt. Nach Einströmen des Ammoniaks in die Kammer wird die Probe zunächst amorph, so dass ein weiter Bereich des Reaktionsablaufs nicht verfolgt werden kann (vgl. Abb. 59). Bei höherer Temperatur lässt sich  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  phasenrein nachzuweisen. Nach weiterer Temperaturerhöhung liegt  $\text{Fe}_3\text{N}$  vor, das auch nach Abkühlen auf  $40^\circ\text{C}$  im Ammoniakstrom stabil bleibt.

Wenn anstelle von  $\text{FeCl}_2$   $\text{FeCl}_3$  vorgelegt wird, erhält man auch zunächst eine amorphe Probe. Bei höherer Temperatur lässt sich dann auch  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  nachweisen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass am Pt-Heizband, welches eine höhere Temperatur als die Probe aufweist,  $\text{NH}_3$  katalytisch in  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  gespalten wird. Diese Wasserstoffmenge reicht augenscheinlich aus, um Eisen zu reduzieren. Der weitere Verlauf ist der gleiche wie bei der  $\text{FeCl}_2$ -Probe.

#### 4.8.4 Strukturbeschreibung

$\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  kristallisiert im  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ -Typ [58], (vgl. Tabelle 73, Abb. 41). Eisen ist verzerrt oktaedrisch von 4 Chlor-Atomen und zwei Ammoniakmolekülen umgeben. Es bilden sich Stränge von über Chlorkanten verknüpften Oktaedern entlang der  $c$ -Achse aus (vgl. Abb. 42). Axial dazu entlang  $[100]$  koordiniert  $\text{NH}_3$ . Insgesamt ergibt sich eine tetragonale Stabpackung (vgl. Abb. 44).

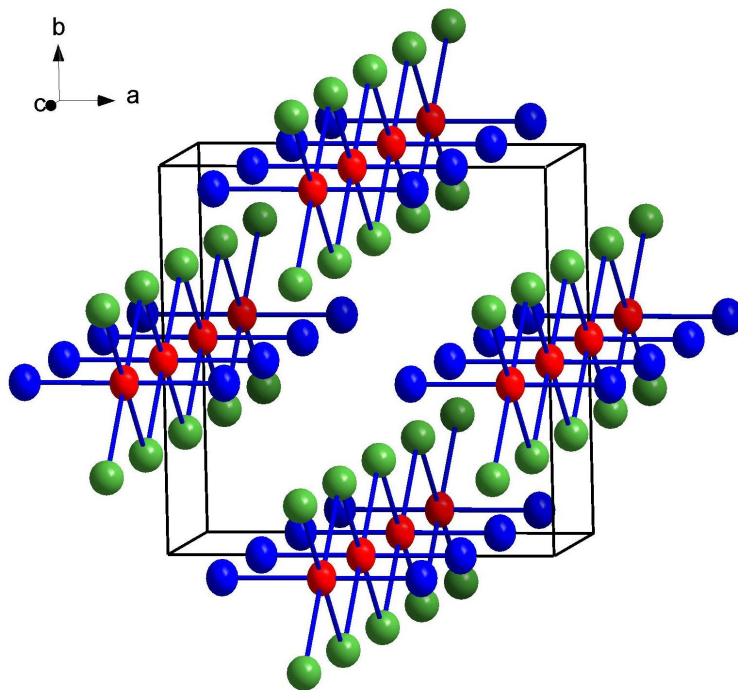


Abb. 41: Elementarzelle von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ .

Die Abstände Fe-N sind 207,6(9) pm und Fe-Cl 254,0(2) pm (vgl. Tabelle 78). Eisen liegt dabei auf den Kantenmitten der Zelle. Die Oktaeder sind entlang der  $a$ -Achse gestaucht. Die Winkel in der Chlorebene sind im Strang  $85,25^\circ$  und entlang des Strangs  $94,75^\circ$  (vgl. Tabelle 79). Dies liegt an der entlang der Achse des Strangs größeren Teilkraft der Bindung, da in dieser Richtung zwei Fe-Atome „binden“ im Gegensatz zu der senkrecht zur Achse des Strangs verlaufenden Teilkraft der Bindung, die nur zu einem Fe-Atom verläuft. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Eisenatomen im selben Strang beträgt 373,8(2) pm. (vgl. Abb. 42). Zwischen den Strängen ist der kleinste Eisen-Eisen-Abstand 567,1(2) pm.

$\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  kristallisiert im  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ -Typ [59] in der Raumgruppe  $\text{Pbam}$  (vgl. Tabelle 73). Auch hier liegt Eisen verzerrt oktaedrisch umgeben von 4 Brom- und 2

Ammoniak-Liganden vor. Es bilden sich Stränge von über Brom-Kanten verknüpften Oktaedern aus. Insgesamt ergibt sich eine hexagonale Stabpackung. Im Vergleich zu  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  sind die Metall-Halogen-Abstände länger  $d(\text{Fe-Br}) = 273,7(1) \text{ pm}$  (vgl. Tabelle 78). Dies hängt mit dem im Vergleich mit Chlorid größeren Brom zusammen. Daraus ergibt sich auch ein längerer Abstand  $d(\text{Fe-Fe}) = 399,11 \text{ pm}$ . Die Winkel im verzerrten Oktaeder sind nahezu gleich (vgl. Tabelle 79).

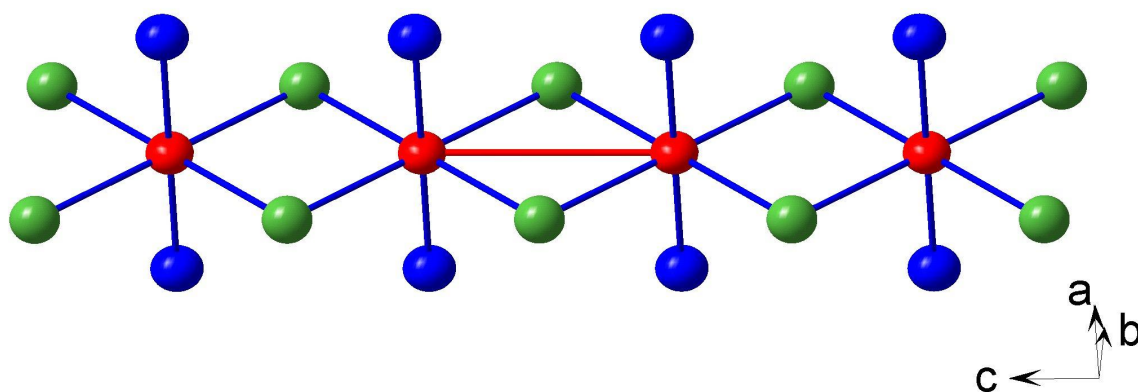


Abb. 42: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2$ :  ${}^\infty[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{4/2}]$ -Strang entlang [001].

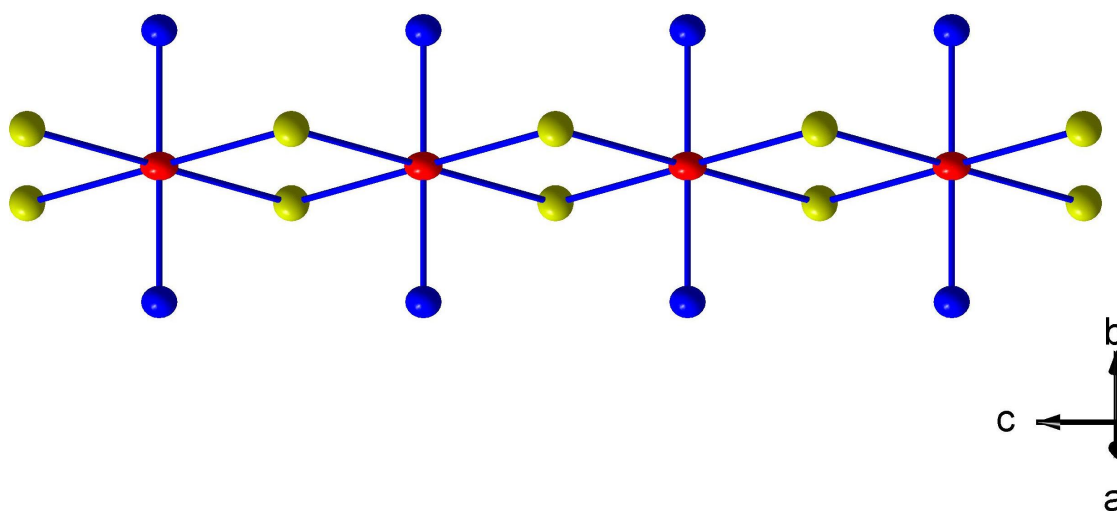


Abb. 43: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ .

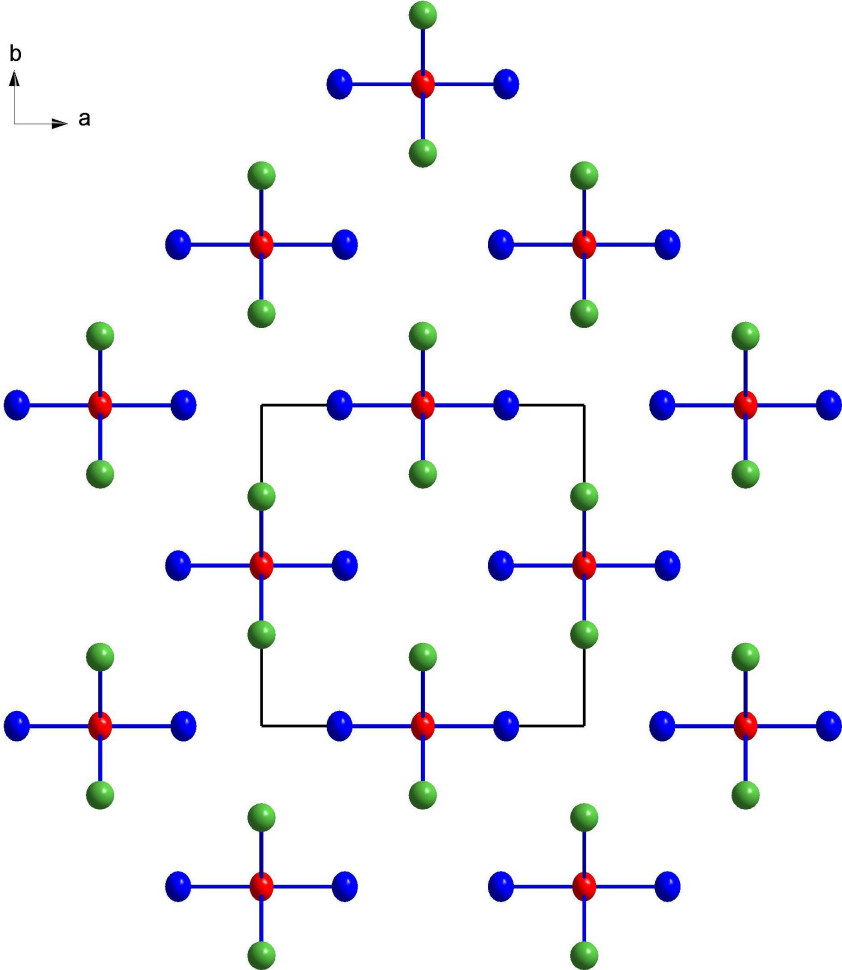


Abb. 44: Tetragonale Stabpackung in  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ .



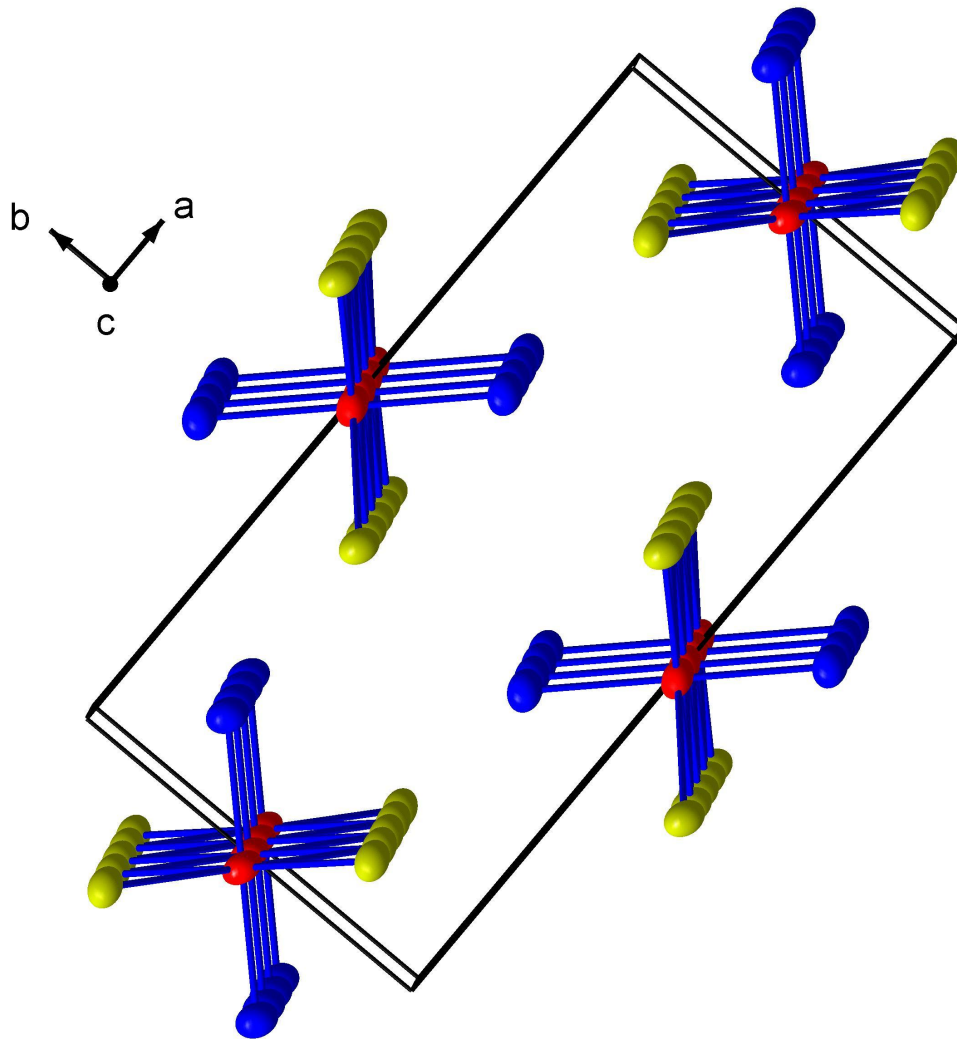


Abb. 45: Elementarzelle von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ .

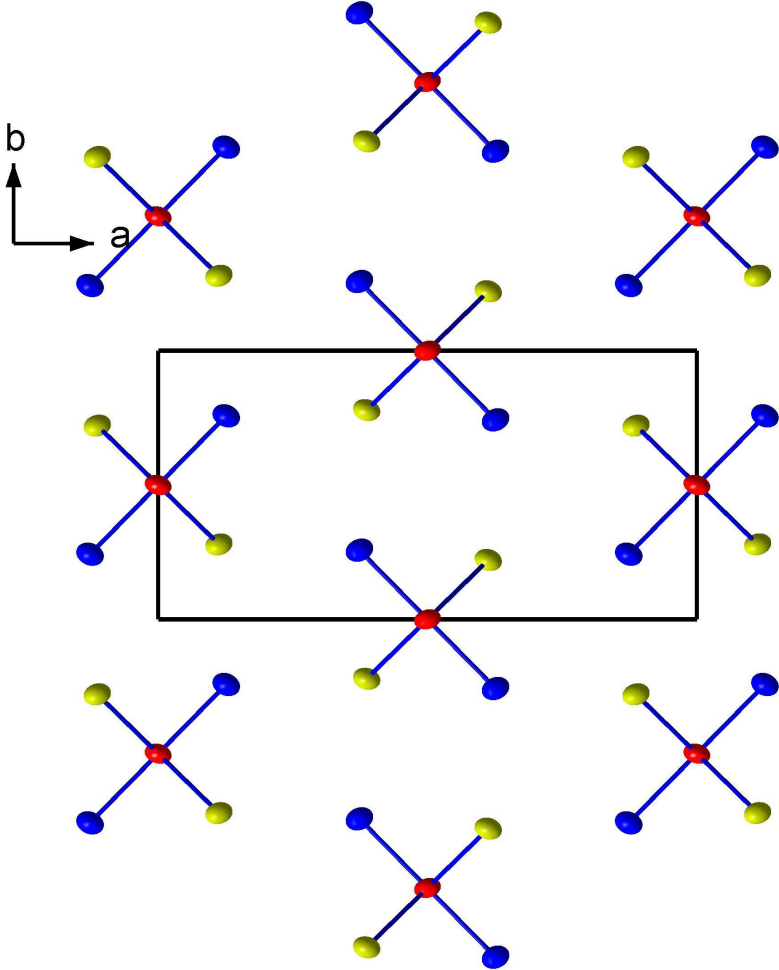


Abb. 46: Hexagonale Stabpackung in  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  entlang (001).

Tabelle 73: Kristallographische Daten für und ihre Bestimmung  $\text{FeCl}_2(\text{NH}_3)_2$  und  $\text{FeBr}_2(\text{NH}_3)_2$

	$\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$
Gitterkonstanten [pm]	a = 804,2(4); b = 799,8(5); c = 373,8(2)	a = 1187,2(4); b = 592,1(1); c = 399,11(8)
Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]	240,45 · 10 <sup>6</sup>	280,53 · 10 <sup>6</sup>
Zahl der Formeleinheiten	2	2
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Cmmm (Nr.65)	Pbam (Nr. 55)
Meßgerät	Stoe IPDS II	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	MoK <sub>α</sub> , λ = 71,07 pm	
Monochromator	Graphit	
Meßtemperatur	20°C	
Scan-Modus	φ = 0°, 2°-Schritte, 90 Bilder φ = 90°, 2°-Schritte, 87 Bilder	2°-Schritte, 125 Bilder
Meßbereich [grad]	3,8 < 2θ < 70,6	3,8 < 2θ < 56,3
F(000)	160,0	219,9
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
lin. Absorptionskoeff. μ [mm <sup>-1</sup> ]	3,90	16,77
Zahl der gemessenen Reflexe	3405	3156
Symmetrieunabhängige Reflexe	154	374
R <sub>int</sub>	0,1699	0,1661
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [73]	
Streufaktoren	International Tables, Vol. C	
Parameter	12	17
R <sub>1</sub>	0,0497 für 124 Fo > 4σ(Fo) 0,0581 für alle Daten	0,0590 für 281 Fo > 4σ(Fo) 0,0795 für alle Daten
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1629	0,1543
Goodness of fit	1,038	0,987

Tabelle 74: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>] von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ .

Atom	Lage	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Fe1	2b	0,5	0	0	286(9)
Cl1	4j	0,5	0,2151(2)	0,5	320(10)
N1	4g	0,242(1)	0	0	333(21)

Tabelle 75: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [66]) [ $\text{pm}^2$ ] von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe1	218(13)	327(13)	313(13)	0	0	0
Cl1	302(17)	315(17)	343(16)	0	0	0
N1	265(44)	355(41)	380(49)	0	0	0

Tabelle 76: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Br1	4h	0,1129(1)	0,2791(2)	0,5	317(5)
Fe1	2c	0	0,5	0	312(8)
N1	4g	0,8736(9)	0,243(2)	0	330(26)

Tabelle 77: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [66]) [ $\text{pm}^2$ ] von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br1	381(8)	251(7)	319(9)	0	0	43(5)
Fe1	369(15)	208(12)	360(18)	0	0	-50(9)
N1	387(64)	282(55)	320(73)	0	0	-65(44)

Tabelle 78: Abstände in  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ .

$\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	[pm]	$\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$	[pm]
Fe1-Fe1	373,8(2)	Fe1-Fe1	399,11(8)
Fe1-Cl1	254,0(2) 4x	Fe1-Br1	273,7(1) 4x
Fe1-N1	207,6(9) 2x	Fe1-N1	214(1) 2x

Tabelle 79: Winkel in  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ .

$\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	[grd]	$\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$	[grd]
N1-Fe1-N1	180	N1-Fe1-N1	180,0
N1-Fe1-Cl1	90,0 8x	N1-Fe1-Br1	89,8(2) 4x 90,2(2) 4x
Cl1-Fe1-Cl1	180,00(8) 2x	Br1-Fe1-Br1	93,64(4) 2x
Cl1-Fe1-Cl1	94,75(9) 2x	Br1-Fe1-Br1	180,0 2x
Cl1-Fe1-Cl1	85,25(9) 2x	Br1-Fe1-Br1	86,36(4) 2x

#### 4.8.5 Spektroskopische und magnetische Eigenschaften von $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

Die magnetischen Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit dem II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln durchgeführt.

Betrachtet man zunächst einmal  $\text{Fe}^{+II}$  in einem homoleptischen Ligandenfeld, wie z.B. in  $\text{FeBr}_2$  (vgl. Kap 4.1), so stellt man fest, dass aufgrund der  $d^6$ -Konfiguration von  $\text{Fe}^{+II}$  die Entartung der  $d_{xy^-}$ ,  $d_{xz^-}$ ,  $d_{yz^-}$  sowie der  $d_{z^2^-}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  Orbitale gemäß des von Jahn und Teller aufgestellten Theorems für einen High-Spin-Komplex aufgehoben werden sollte. Dies hat eine Symmetrierniedrigung von  $O_h$  nach  $D_{4h}$  zur Folge und entspricht einer 4+2 Koordination des Eisens, gemäß einem elongierten Oktaeder (vgl. Abb. 47).

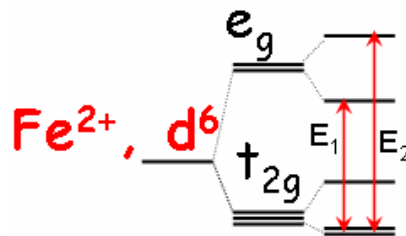


Abb. 47: Ligandenfeldaufspaltung von  $\text{Fe}^{2+}$  im idealen oktaedrischen Ligandenfeld und unter Berücksichtigung des Jahn-Teller-Effektes.

Die Ligandenfeldaufspaltung lässt sich sehr gut durch spektroskopische Messungen im nahen Infrarot (NIR) feststellen (vgl. Abb. 49). Es lassen sich eindeutig zwei Gauss-Kurven an die Messdaten mit  $E_1 = 8080 \text{ cm}^{-1}$  und  $E_2 = 9850 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{FeBr}_2$  angleichen. Vergleicht man nun mit dem NIR-Spektrum von  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ , so beobachtet man auch hier ebenfalls im Einklang mit  $D_{4h}$ -Symmetrie zwei Übergänge ( $E_1 = 9195 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_2 = 10500 \text{ cm}^{-1}$ ), allerdings resultiert die Aufspaltung im wesentlichen aus den unterschiedlichen Wechselwirkungen für Cl und  $\text{H}_2\text{O}$ . Hier liegt jedoch eine gestauchte Anordnung vor (vgl. Abb. 49 und [57]). Aufgrund der unterschiedlichen Liganden und ihrer abweichenden  $\pi$ -Wechselwirkung ( $e_\pi(\text{Cl}) = 200 \text{ cm}^{-1} \ll e_\pi(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) mit dem Übergangsmetallion erfolgt eine Aufspaltung des Grundzustandes  $^5T_{2g}$ , die größer ist als die durch den Jahn-Teller-Effekt hervorgerufene. Stellt man diese Messungen nun der an  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  gegenüber, so muss man feststellen, dass  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  nicht analog beschrieben werden kann. Hier kommt es trotz kristallographisch belegter Stauchung der Oktaeder zu keiner

Aufspaltung im NIR-Spektrum.  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  gibt das Spektrum eines annähernd ideal oktaedrischen Ligandenfeldes wieder (Abb. 50), entsprechend annähernd gleicher  $e_\sigma$ -Wechselwirkung ( $e_\sigma(\text{Cl}) = 3500 \text{ cm}^{-1}$ ;  $e_\sigma(\text{NH}_3) = 3500 \text{ cm}^{-1}$ ).

Dies ist um so erstaunlicher, wenn man die eigentlich für ein  $d^6$ -Ion typische Jahn-Teller-Aufspaltung beachtet. Aus Berechnungen im Rahmen des Angular-Overlap-Modells [61], bei dem nur ein isoliertes Oktaeder betrachtet wird, folgt für  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^{2-}$  eine Aufspaltung wie sie in Abb. 48 dargestellt ist. Der Grundzustand besteht aus zwei quasi-entarteten Zuständen ( ${}^5\text{E}_g$ )  $\Delta v = 70 \text{ cm}^{-1}$  und einem um  $200 \text{ cm}^{-1}$  angehobenen  ${}^5\text{B}_{2g}$ -Term. Bezieht man in die Betrachtung des Grundzustandes noch die Spin-Bahnkopplung mit ein, die viel größer ist als der Jahn-Teller-Effekt, so wird der Jahn-Teller-Effekt vollständig überlagert. Zusätzlich ist zu bedenken, dass die  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{4/2}]$ -Kette antiferromagnetisches Verhalten zeigt, und damit die Aufspaltung des Grundzustandes des isoliert betrachteten Oktaeders durch Austauschwechselwirkungen weiter vermindert wird.

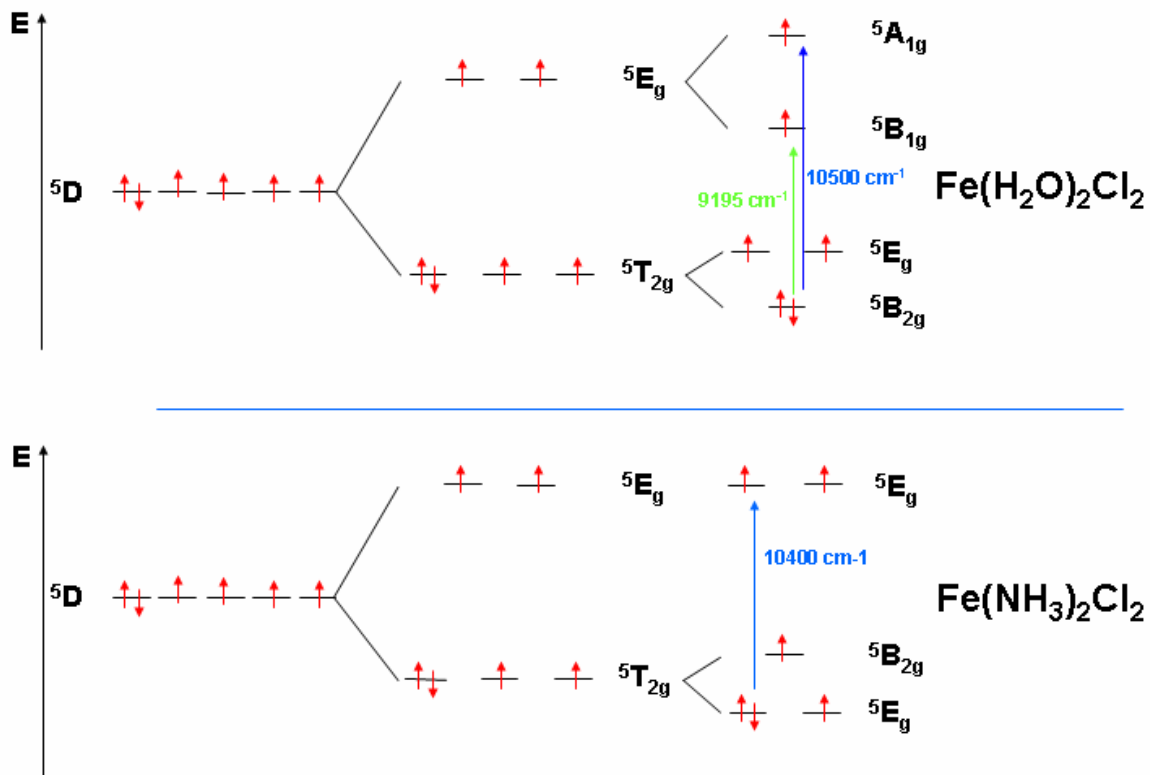


Abb. 48: Aufspaltung der  ${}^5\text{D}$ -Terme für  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  mit  $e_\sigma(\text{Cl}) = 3500 \text{ cm}^{-1}$ ;  $e_\sigma(\text{NH}_3) = 3500 \text{ cm}^{-1}$ ;  $e_\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 3900 \text{ cm}^{-1}$ ;  $e_\pi(\text{Cl}) = 200 \text{ cm}^{-1}$ ;  $e_\pi(\text{NH}_3) = 0 \text{ cm}^{-1}$ ;  $e_\pi(\text{H}_2\text{O}) = 3900 \text{ cm}^{-1}$ .

Daher ist nur ein verbotener Übergang von  ${}^5E_g$  zu  ${}^5E_g$  möglich. Dieser von  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$  abweichende Grundzustand lässt sich mit der für den Liganden  $\text{NH}_3$  nicht möglichen  $\pi$ -Wechselwirkung erklären, da das freie Elektronenpaar für die  $\sigma$ -Bindung verwendet wird. Da die  $\sigma$ -Wechselwirkungen für  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NH}_3$  annähernd gleich sind und  $d_{z^2}$  bzw.  $d_{x^2-y^2}$  in ihrer energetischen Lage nur von  $\sigma$ -Wechselwirkungen beschrieben werden, sind sie energetisch gleich.  $\text{Cl}^-$  kann dagegen weitere Elektronen für einen  $\pi$ -Bindungsanteil zur Verfügung stellen, so dass eine Aufspaltung des Grundzustandes von  ${}^5T_{2g}$  nach  ${}^5E_g$  und  ${}^5B_{2g}$  erhalten wird. Im Vergleich dazu besteht der Grundzustand bei  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$  aus einem  ${}^5B_{2g}$ -Term;  ${}^5T_{2g}$  spaltet in  ${}^5B_{2g}$  und  ${}^5E_g$  ( $\Delta\nu = 1525 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Die  $e_g$ -Orbitale sind um  $\Delta\nu = 891 \text{ cm}^{-1}$  aufgespalten, so dass im Absorptionsspektrum zwei Übergänge erkennbar sind (vgl. Abb. 49). Diese Berechnungen sind im Einklang mit EPR-Messungen:  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$  lässt kein Signal erkennen, da der  $T_{2g}$ -Term sehr weit aufgespalten wird, dagegen zeigt das EPR-Spektrum von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  ein Signal (vgl. Abb. 53).

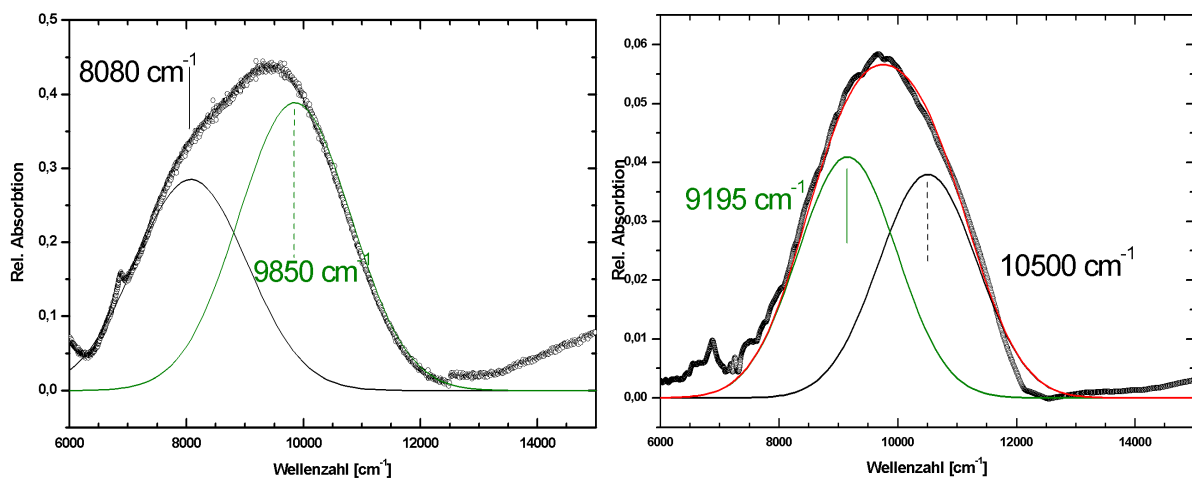


Abb. 49: Spektroskopische Untersuchung von  $\text{FeBr}_2$  (links) und  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$  (rechts) im nahen Infrarot.

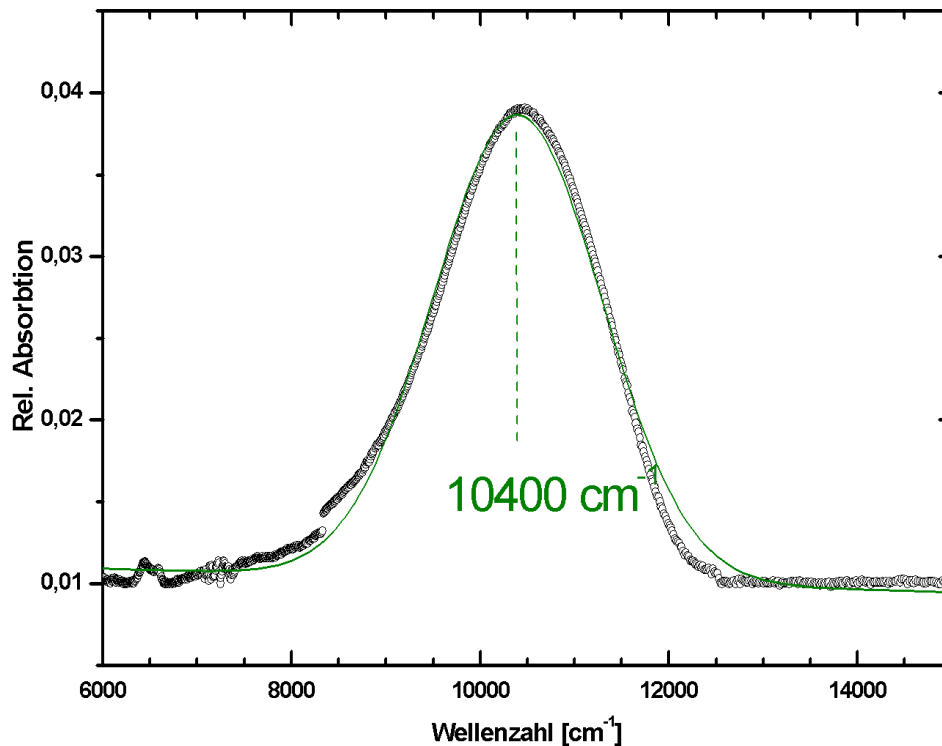


Abb. 50: Spektroskopische Untersuchung von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  im nahen Infrarot.

Die Messungen der Suszeptibilität an  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  (vgl. Abb. 51 und Abb. 52) zeigen antiferromagnetisches Verhalten an. Die Néel-Temperatur liegt bei  $T_N = 20$  K. Die Weiss-Konstante beträgt  $\Theta = -91$  K. Mit dem Curie-Weiss Gesetz

$$\frac{1}{\chi} = \frac{(T - \Theta)}{C} \quad \Theta: \text{Weiss-Konstante, } C: \text{Curie-Konstante}$$

kann die Curie-Konstante zu  $C = 3,52$  emu K/mol bestimmt werden.

Mit

$$\mu_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{3k}{\mu_0 N_A} \chi_{\text{para}} (T - \Theta)}$$

kann das magnetische Moment bei 300 K zu  $\mu_{\text{exp}} = 5,3 \mu_B$  berechnet werden. Als repräsentativer Wert für ein  $d^6$ -Ion wird  $\mu_{\text{exp}} = 5,4 \mu_B$  in der Literatur angegeben [60].

Dies entspricht auch Berechnungen nach dem Angular-Overlap-Modell [62], wobei die Abweichungen vom spin-only-Wert auf die zweifache Entartung des Grundzustandes zurückzuführen ist. Oberhalb der Néel-Temperatur verläuft die Magnetisierung von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  linear, unterhalb der Néel-Temperatur verläuft sie nicht linear (vgl. Abb. 51).

Für  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$  wird kein EPR-Signal beobachtet.



Das EPR-Signal für  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  (vgl. Abb. 50) verbreitert sich mit abnehmender Temperatur. Dies ist typisch für Austauschwechselwirkungen. An die Messung bei 300 K ist eine gute Anpassung mit  $S = 1$ ;  $g = 3,5$ ;  $D = 4500$  Oe und  $\Delta H = 600$  Oe möglich.

Bisher liegen noch keine Beobachtungen eines EPR-Signals für  $\text{Fe}^{\text{II}}$  vor. Theoretische Betrachtungen ergeben, dass nur für den Fall, dass eine Entartung des Grundzustandes vorliegt oder die Aufspaltung sehr klein ist, ein EPR-Signal zu beobachten wäre. Für  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  scheint dies der Fall zu sein, da der Grundzustand (vgl. Abb. 53) nahezu entartet ist, was auf die im Gegensatz zu dem Liganden  $\text{H}_2\text{O}$  fehlende  $\pi$ -Wechselwirkung von  $\text{NH}_3$  mit dem Übergangsmetall-Kation zurückzuführen ist. Damit liegt ein Grundzustand vor, der eine Beobachtung eines EPR-Signals zulassen würde.

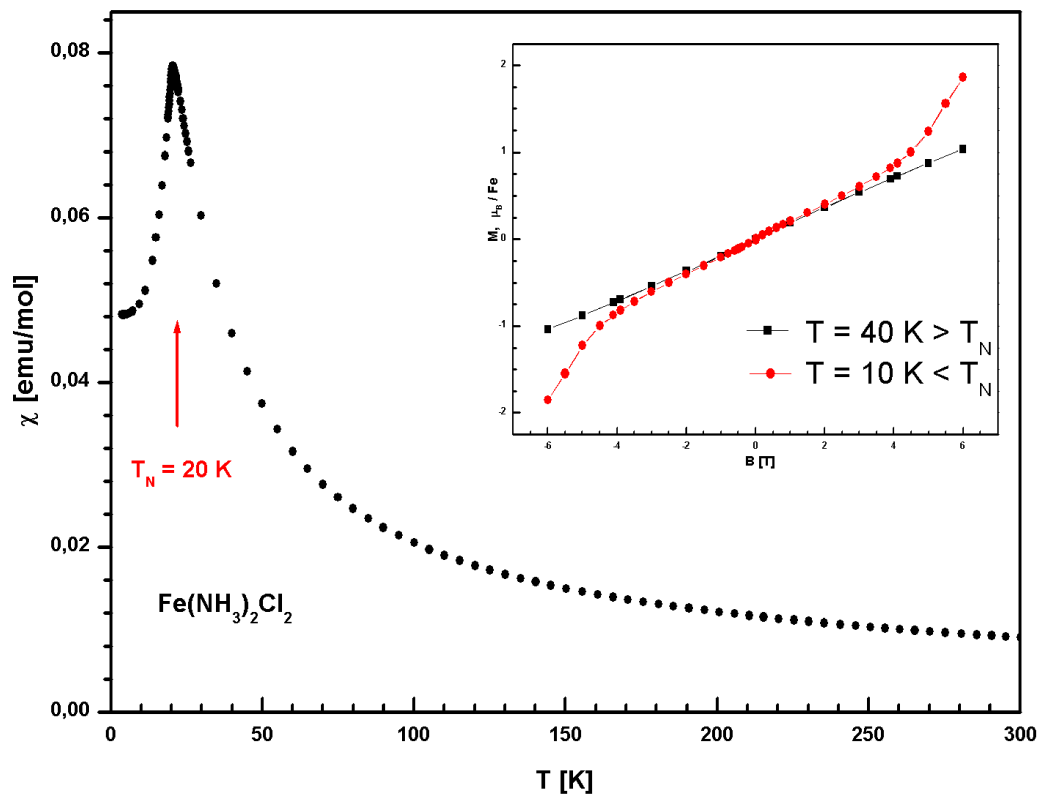


Abb. 51: Auftragung der Suszeptibilität  $\chi$  von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  gegen  $T$  und der Magnetisierung oberhalb und unterhalb der Néel-Temperatur gegen  $B$ .

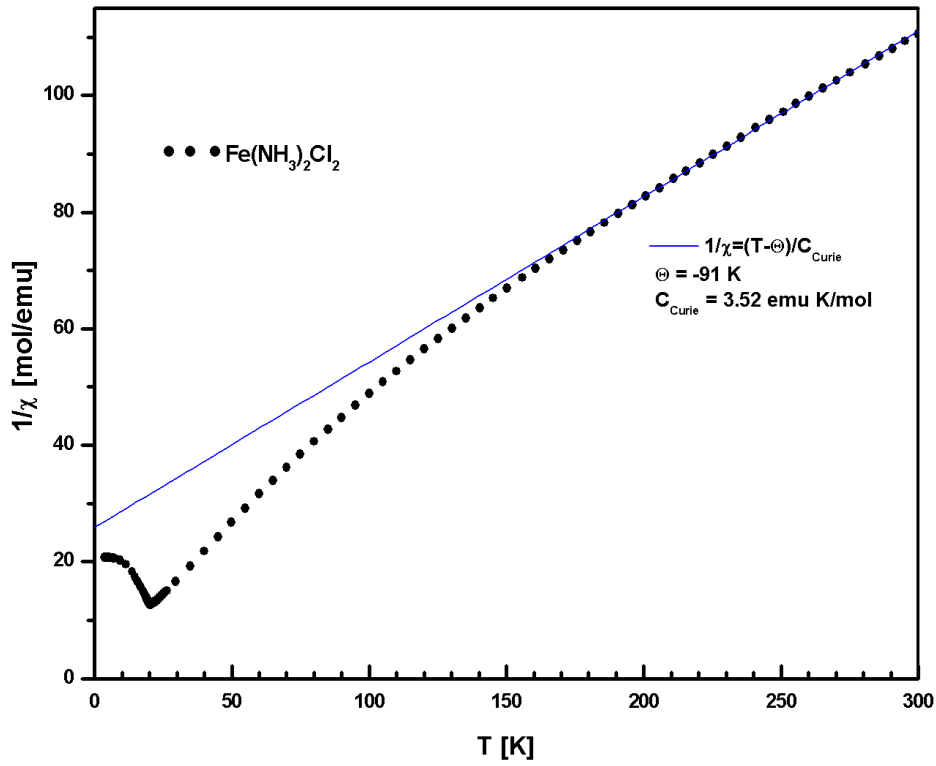


Abb. 52: Auftragung der Suszeptibilität  $1/\chi$  von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  gegen  $T$ .

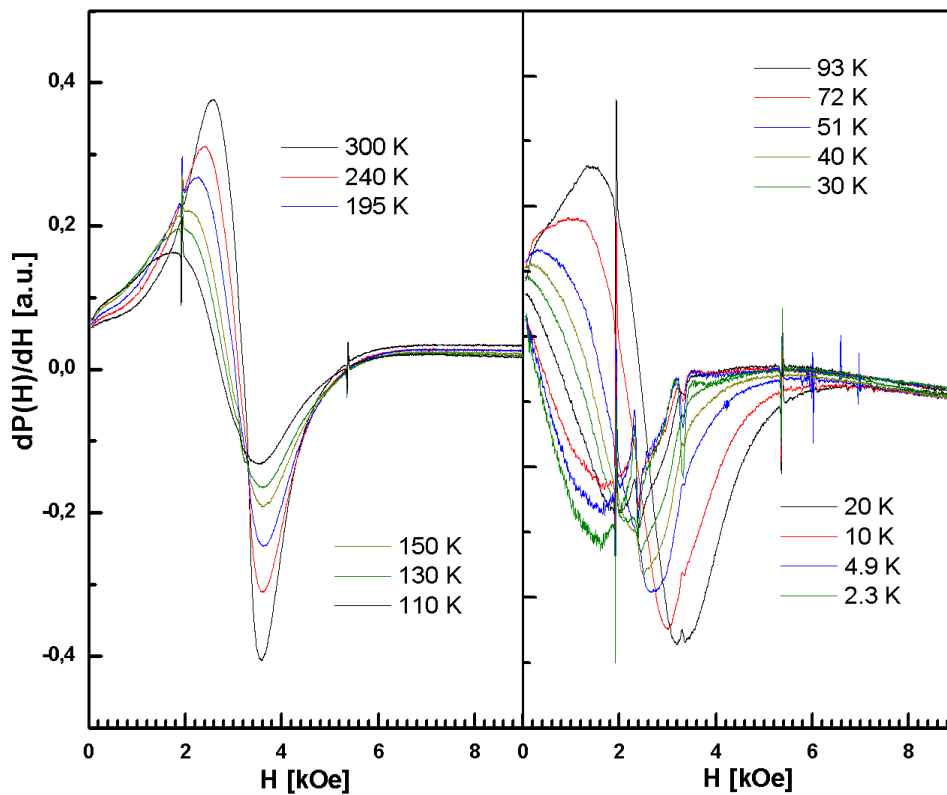


Abb. 53: EPR-Messungen an  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  bei verschiedenen Temperaturen.

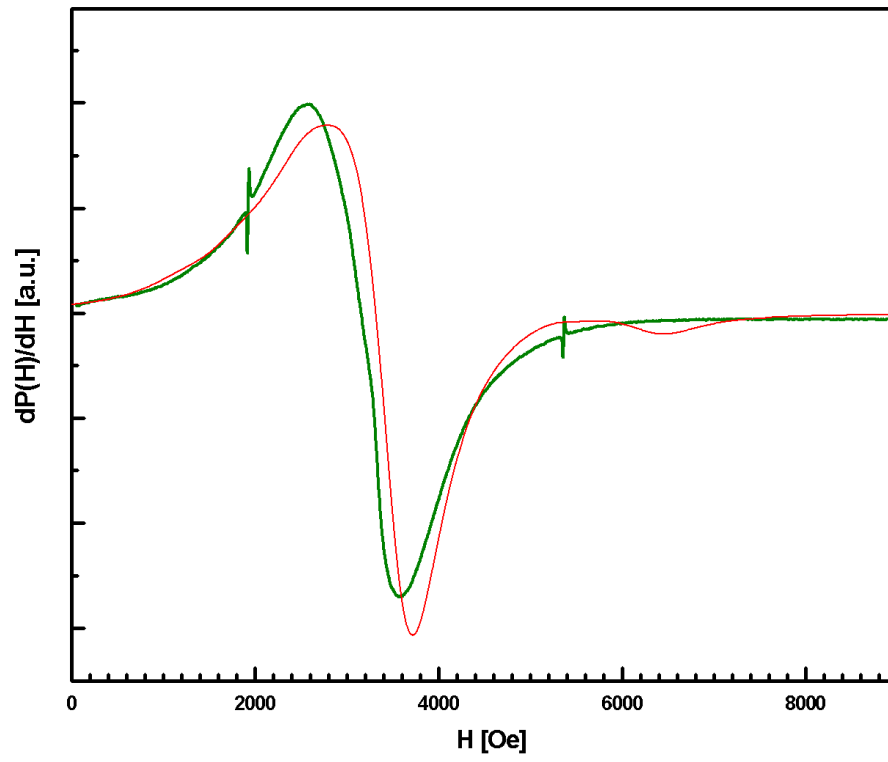
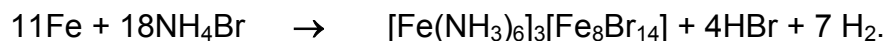


Abb. 54: Anpassungen (rot) an EPR-Daten von  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  bei  $T = 300$  K.

## 4.9 Die Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$

### 4.9.1 Experimentelles

$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$  wurde aus Eisenpulver und  $\text{NH}_4\text{Br}$  im Verhältnis 1 : 4 in einer Monelampulle dargestellt ( $\Delta T = 20^\circ\text{C/h}$ ,  $T = 500^\circ\text{C}$ , 100h,  $-\Delta T = 10^\circ\text{C/h}$ ). Von einem geeigneten Einkristall wurde auf einem Einkristalldiffraktometer (IPDS-I) ein Intensitätsdatensatz erstellt (vgl. Tabelle 81). Hiernach wurde der Kristall in der Handschuhbox aus der Kapillare herausgeholt und auf einen Träger für eine EDX-Analyse präpariert. Eine weitere Probe wurde als Pulver in einer aus Acrylglas hergestellten Mössbauer-Messzelle präpariert.



### 4.9.2 Strukturbeschreibung von $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$

In dieser gemischtvalenten Verbindung liegt Eisen in den Oxidationsstufen +I und +II vor (vgl. Abb. 55). Die beiden kristallographisch unterschiedlichen  $\text{Fe}^{+II}$  sind verzerrt oktaedrisch von  $\text{NH}_3$  umgeben (vgl. Abb. 57), wobei der Abstand  $d(\text{Fe-N})$  zwischen 214,7 pm und 218,5 pm liegt (vgl. Tabelle 84). Diese interatomaren Abstände sind um 2,2 bis 7 pm kürzer als in  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  [6] ( $d(\text{Fe-N}) = 220,7$  pm).  $\text{Fe}^{+I}$  ist verzerrt tetraedrisch von Br koordiniert, wobei die Eisenatome sich würfelförmig anordnen (vgl. Abb. 56 und Tabelle 82). Die Ecken des durch Eisen-Atome gebildeten Würfels, werden terminal durch je ein Bromatom koordiniert, und alle Flächen sind mit Brom-Liganden überkappt. Betrachtet man die Eisenatome und die über den Flächen angeordneten Bromatome, so ergibt sich ein fast reguläres Dodekaeder.

Diese clusteranalogen Anionen besetzen die Ecken der Elementarzelle, sowie deren Zentrum.

Die kationischen  $[\text{Fe}_2(\text{NH}_3)_6]$ -Oktaeder besetzen die Flächenmitten der a-c- bzw. b-c-Flächen in Höhe  $c = \frac{1}{4}$  bzw.  $\frac{3}{4}$ ; die  $[\text{Fe}_3(\text{NH}_3)_6]$ -Oktaeder die Kantenmitten in Richtung c, sowie die Flächenmitte der a-b-Fläche. Daraus ergibt sich eine Trennung der Cluster durch  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]$ -Oktaeder. Der kürzeste Abstand  $d(\text{Br-Br})$  zwischen zwei Clustern beträgt 483,7 pm.

Ein weiterer octanuclearer Cluster (vgl. [64]) ähnlichen Aufbaus wird von Pohl [63] beschrieben mit der Summenformel  $\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8^{3-}$ . Hierbei handelt es sich um einen

Würfel, dessen Ecken durch Eisenatome besetzt sind; die Flächen sind von Schwefelatomen überkappt, die Ecken von Iod. Der Abstand  $d(\text{Fe-Fe})$  beträgt 270,4 - 273,3 pm. Die Oxidationsstufe des Eisens beträgt +2,125. Hieraus lässt sich auch der im Vergleich zu  $[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]^{6-}$  mit  $d(\text{Fe-Fe}) = 299,6\text{-}301,8$  pm (vgl. Tabelle 84) um ca. 30 pm kürzere Abstand  $d(\text{Fe-Fe})$  erklären: Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen sind stärker; damit wird der interatomare Abstand zwischen Kationen und Anionen kleiner, und damit auch der Eisen-Eisen Abstand

Eine EDX-Analyse des vermessenen Kristalls ergab eine Zusammensetzung Fe/Br von 45% / 55%. Dies entspricht einem molaren Verhältnis von 0,81. Die Summenformel ergibt ein Verhältnis  $\text{Fe/Br} = 11/14 = 0,78$ . Im Rahmen der Messgenauigkeit des REM ist dies eine sehr gute Übereinstimmung. Neben Fe konnte kein weiteres Metall nachgewiesen werden, also auch kein Ni oder Cu, welche sich aus der Ampullenwand eingelagert haben könnten.

#### 4.9.3 Mößbauerspektroskopische Untersuchung von $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$

Die Mößbauer-Spektren wurden von Prof. Abd-Elmeguid im II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln gemessen.

Als Mößbauer-Quelle fungiert  $^{57}\text{Co}$  in einer Rh-Matrix. Probe und Quelle sind zusammen in einen  $^4\text{He}$ -Kryostaten eingebaut, so dass Probe und Quelle dieselbe Temperatur haben.

An die Messdaten wurden zwei Kurven angepasst, die eindeutig die Isomerieverschiebung (relativ zur  $^{57}\text{Co}$ -Quelle) für  $\text{Fe}^{\text{+I}}$  neben  $\text{Fe}^{\text{+II}}$  wiedergeben. (vgl. Abb. 58 und Tabelle 80). Die Quadrupolaufspaltung liegt im zu erwartenden Bereich für  $\text{Fe}^{\text{+I}}$  und  $\text{Fe}^{\text{+II}}$ . Das Flächenverhältnis unter den angepassten Kurven  $\Delta\text{Fe}^{\text{+II}} / \Delta\text{Fe}^{\text{+I}}$  stimmt bei 80 K mit dem aus der Summenformel folgenden ( $\text{Fe}^{\text{+II}} / \text{Fe}^{\text{+I}} = 3 : 8 = 0,375$ ) sehr gut überein.

Damit kann die aus der Röntgenstrukturanalyse und chemischen Überlegungen folgende gemischtvalente Verbindung  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$  als bestätigt angesehen werden.

Tabelle 80: Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung sowie Flächenverhältnisse der angepassten Kurven aus der Mößbauer-spektroskopischen Untersuchung von  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$ .

T [K]	$\text{Fe}^{+II}$		$\text{Fe}^{+I}$		$\Delta\text{Fe}^{+II} / \Delta\text{Fe}^{+I}$
	S [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	$\Delta E_Q$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	S [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	$\Delta E_Q$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	
300	0,22(4)	0,50(8)	0,84(4)	1,42(8)	0,88(2)
150	0,06(6)	0,50(9)	0,81(3)	1,44(4)	0,41(2)
80	0,07(5)	0,47(9)	0,82(7)	1,47(3)	0,38(2)

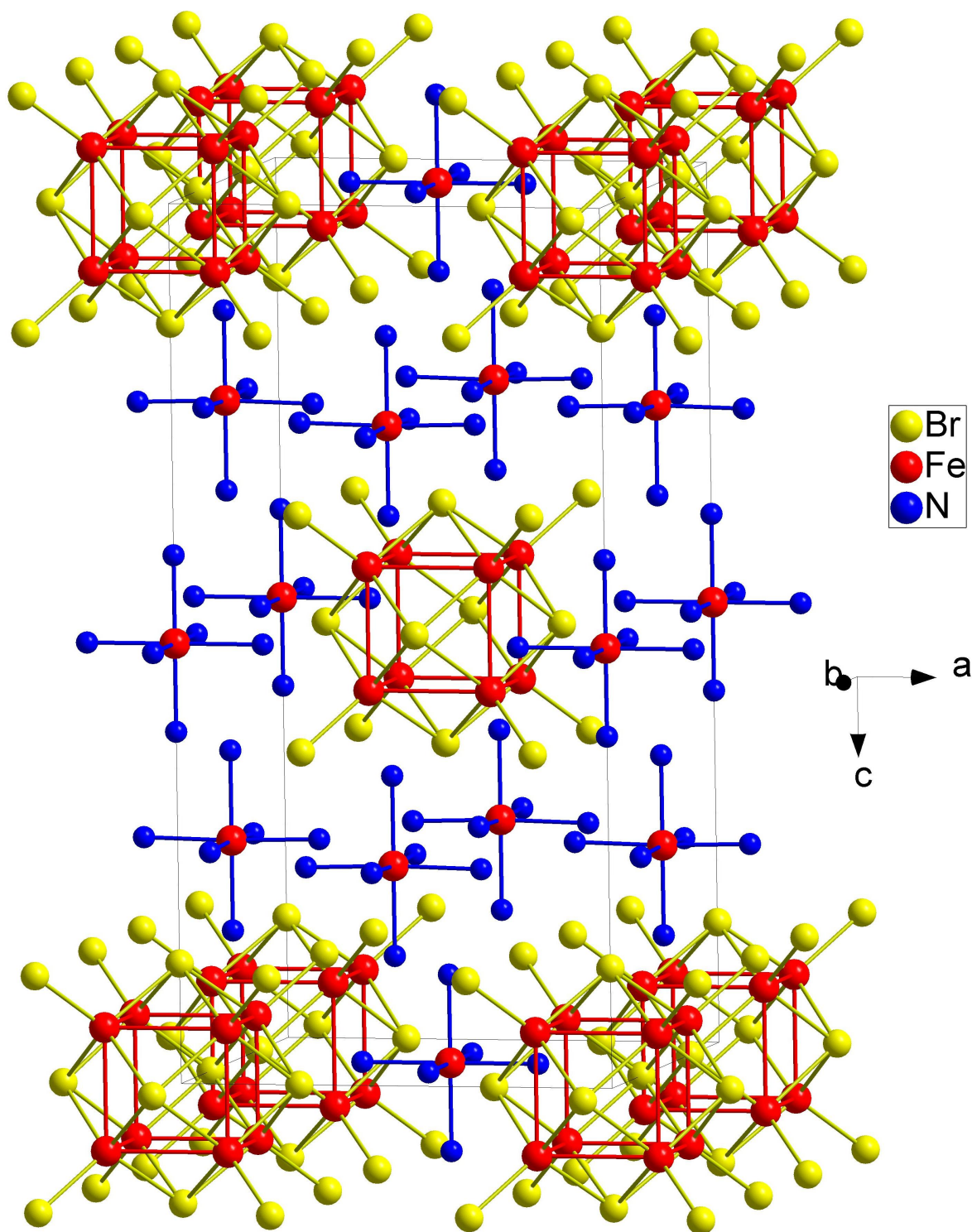


Abb. 55: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$ .

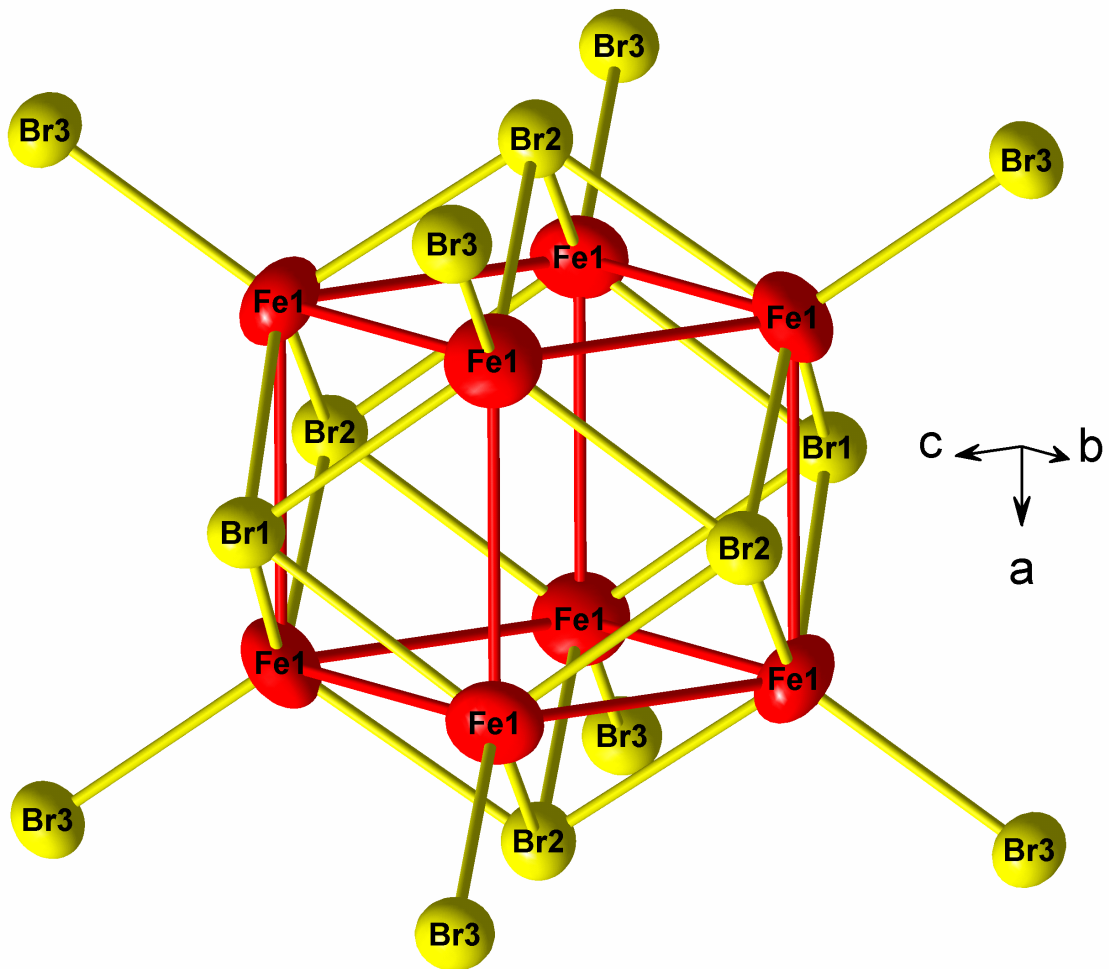


Abb. 56: Das „Cluster“-Anion  $[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]^{6-}$  in  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$ .

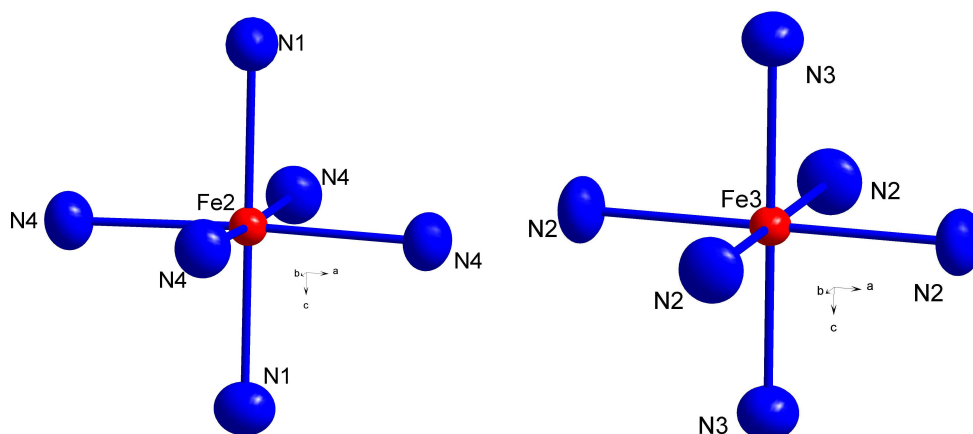


Abb. 57: Oktaedrische Umgebung um Fe2 und Fe3 durch  $\text{NH}_3$ , die kationische Komponente in  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$ .



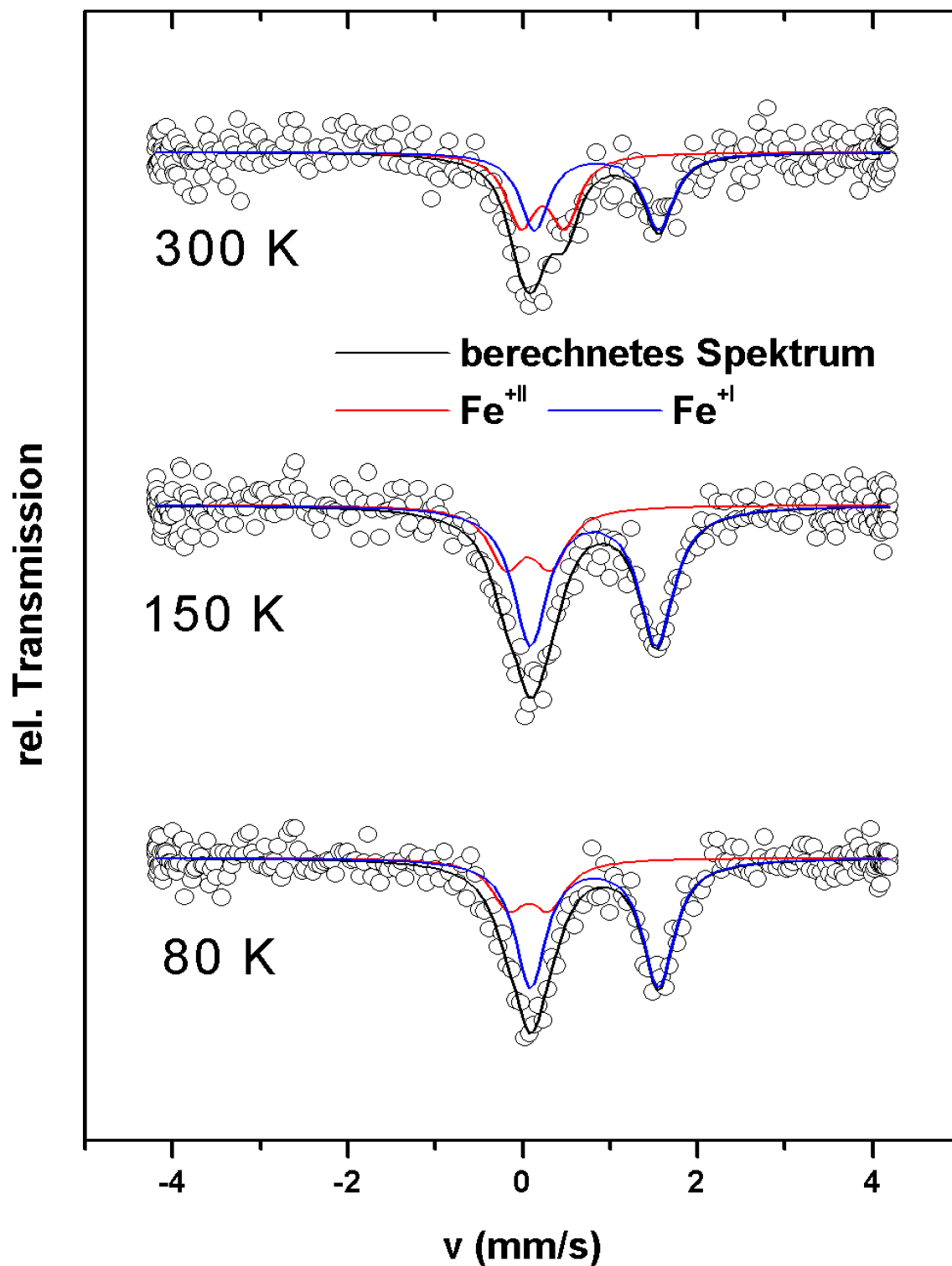


Abb. 58: Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$  bei unterschiedlichen Temperaturen.

Tabelle 81: Kristallographische Daten für  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$  und ihre Bestimmung

	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$
Gitterkonstanten [pm]	$a = b = 1069,4(1)$ ; $c = 2133,5(5)$
Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]	$2440,01 \cdot 10^6$
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I 4/mmm (Nr. 139)
Messgerät	Stoe IPDS
Verwendete Strahlung	$\text{MoK}_\alpha$ , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	20°C
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Meßbereich [grad]	$3,8 < 2\theta < 56,3$
F(000)	1911,4
Absorptionskorrektur	numerisch
lin. Absorptionskoeff. $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	14,34
Zahl der gemessenen Reflexe	11618
Symmetrieunabhängige Reflexe	744
$R_{\text{int}}$	0,1209
Strukturbestimmung und - Verfeinerung	Programme SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [73]
Streu Faktoren	International Tables, Vol. C
Parameter	41
$R_1$	0,0459 für 457 $F_o > 4\sigma(F_o)$ 0,085 für alle Daten
$wR_2$ (alle Daten)	0,1252
Goodness of fit	0,984

Tabelle 82: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>] von  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Br1	4e	0	0	0,1364(1)	404(7)
Br2	8i	0,2739(2)	0	0	414(5)
Br3	16m	0,26903(8)	0,26903(8)	0,13465(6)	422(4)
Fe1	16m	0,1411(1)	0,1411(1)	0,0702(1)	578(7)
Fe2	4d	0	0,5	0,25	226(7)
Fe3	2b	0,5	0,5	0	219(10)
N1	8g	0	0,5	0,1476(7)	473(40)
N2	8j	0,5	0,704(1)	0	483(42)
N3	4e	0,5	0,5	0,899(1)	472(58)
N4	16n	0	0,297(1)	0,2474(5)	437(27)

Tabelle 83: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. [66]) [ $\text{pm}^2$ ] von  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$  in [ $\text{pm}^2$ ].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br1	372(9)	372(9)	469 (16)	0	0	0
Br2	445(11)	394(10)	403(10)	0	0	0
Br3	420(5)	420(5)	427(7)	-35(4)	-35(4)	-57(6)
Fe1	575(9)	575(9)	583(14)	-121(8)	-121(8)	-134(11)
Fe2	224(10)	224(10)	229(16)	0	0	0
Fe3	226(14)	226(14)	205(23)	0	0	0
N1	419(94)	575(106)	427(92)	0	0	0
N2	603(108)	273(87)	573(111)	0	0	0
N3	510(89)	510(89)	396(133)	0	0	0
N4	477(67)	344(61)	491(66)	-30(52)	0	0

Tabelle 84: Interatomare Abstände in  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$ .

Abstände	[pm]
Fe1-Fe1	299,6(4)
	301,8(3) 2x
	425,3(3) 2x
	426,8(4)
Fe1-Br1	255,8(3)
Fe1-Br2	255,7(2) 2x
Fe1-Br3	237,4(2)
Fe2-N1	218,5(16) 2x
Fe2-N4	217,3(11) 4x
Fe3-N2	218,1(15) 4x
Fe3-N3	214,7(22) 2x

Tabelle 85: Winkel in  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$ .

Winkel	[grad]	Winkel	[grad]
Fe1-Fe1-Fe1	44,80(5)	N1-Fe2-N4	88,5(3) 4x
	45,0 2x		91,5(3) 4x
	45,20(5) 2x	N4-Fe2-N4	90,0(2) 4x
	90,0 6x		177,1(6) 2x
Br1-Fe1-Br2	107,62(6) 2x	N2-Fe3-N2	90 4x
Br1-Fe1-Br3	111,1(1)		180 2x
Br2-Fe1-Br2	108,18(9)	N2-Fe3-N3	90 8x
Br2-Fe1-Br3	111,07(6) 2x	N3-Fe3-N3	180
N1-Fe2-N1	180,0		

## 5 Untersuchungen zur Reaktivität

### 5.1 Allgemeines

Für die thermoanalytischen Untersuchungen von  $\text{MX}_n$  unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre wurde die zu untersuchende Substanz in die entsprechende Apparatur eingeführt: Im Falle der Thermoanalyse in Korundtiegeln, die in einem Schliffgefäß unter Schutzgas an den Thermoanalyser gebracht wurden; dort muß die Probe für wenige Sekunden Luft ausgesetzt werden, bevor die Apparatur geschlossen und evakuiert werden kann. Im Falle der *in-situ*-pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurde die fein verriebene Substanz in der Handschubox unter Argon auf einem Silberblech präpariert, dann mittels eines Schliffgefäßes unter Schutzgas in die Handschuhbox des Diffraktometers eingebracht und dort auf dem Heizband ausgerichtet. Die Bühlerkammer wird geschlossen, evakuiert und mit  $\text{NH}_3$  geflutet. Jetzt wird ein kontinuierlicher  $\text{NH}_3$ -Strom eingestellt.

### 5.2 Thermoanalytische Untersuchungen und *in-situ*- Pulverdiffraktometrie an Eisenhalogeniden unter $\text{NH}_3$

#### 5.2.1 Durchführung

Für die thermoanalytischen Untersuchungen von  $\text{FeX}_n$  unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre wurde selbstdargestelltes  $\text{FeX}_n$  unter inerten Bedingungen - im Falle der Thermoanalyse in Korundtiegeln - präpariert. Im Falle der *in-situ*-pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurde fein verriebenes  $\text{FeX}_n$  auf einem Silberblech präpariert und bei Raumtemperatur in der Bühlerkammer mit  $\text{NH}_3$  umgesetzt.

#### 5.2.2 *In-situ*-Pulverdiffraktometrie von $\text{FeCl}_2$ unter $\text{NH}_3$ .

Nachdem der  $\text{NH}_3$ -Strom angestellt wurde, lief spontan eine exotherme Reaktion ab. Es kam zu Temperaturerhöhungen am Diffraktometer um bis zu  $30^\circ\text{C}$  an der Temperaturmessstelle der Platin-Heizung. Das spricht für eine weitaus höhere Proben temperatur. Hiernach wird die Reihenmessung gestartet. Zunächst tritt, wie

bei der sehr schnellen Umsetzung zu erwarten war, eine amorphe Phase auf. Von 200 - 390°C lassen sich die Diffraktogramme als  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  deuten. Bei 410°C entsteht eine weitere Phase, die sich ansatzweise als  $\text{FeCl}_2$  identifizieren lässt. Um 430°C ist ein amorpher Bereich zu erkennen. Oberhalb von 450°C liegt  $\text{Fe}_3\text{N}$  vor, das auch bei RT unter  $\text{NH}_3$  stabil bleibt.

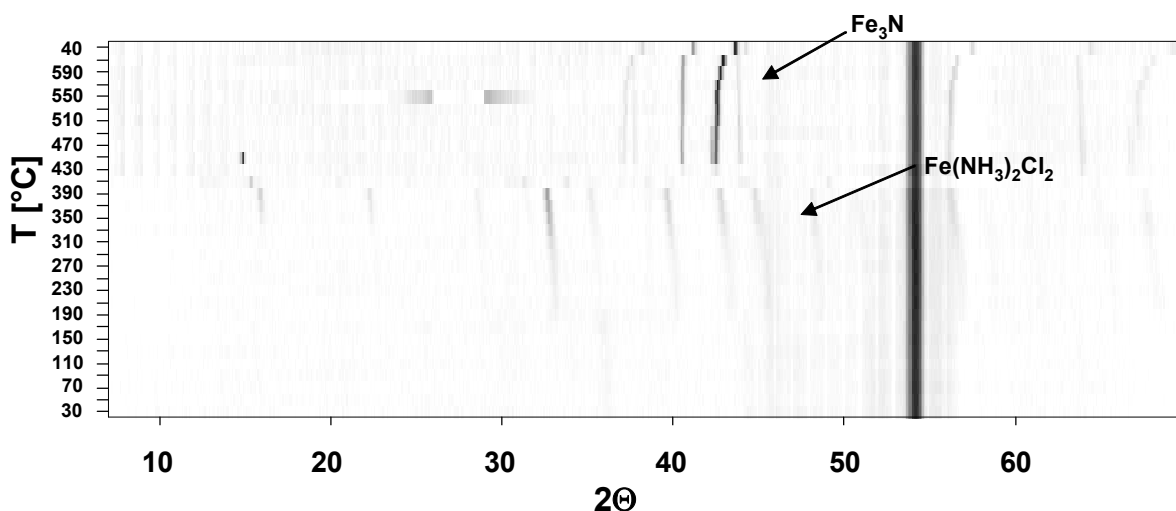


Abb. 59: *In-situ*-pulverdiffraktometrische Untersuchung von  $\text{FeCl}_2$  unter  $\text{NH}_3$ .

### 5.2.3 Thermoanalytische Untersuchung von $\text{FeCl}_2$ unter $\text{NH}_3$ .

Der Korundtiegel in der Apparatur zur Thermoanalyse erwärmt sich mit der eingewogenen Substanz bei  $\text{NH}_3$ -Zufuhr auf 30°C (vgl. Abb. 61). Hier ist die Probenmasse um einiges geringer als in der Bühlerkammer, in der unter reiner  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre gemessen worden ist; die Atmosphäre im Ofenbereich der Thermoanalyse ist ein Gemisch aus  $\text{NH}_3$  und Ar, so dass die Konzentration  $c(\text{NH}_3)$  niedriger ist als in der Bühlerkammer. Nachdem die Steigung der TG-Kurve gegen Null ging (vgl. Abb. 61), wurde das Temperaturprogramm gestartet. Folgende Zwischenstufen lassen sich aus der thermischen Analyse formulieren (vgl. Abb. 60 und Tabelle 86):

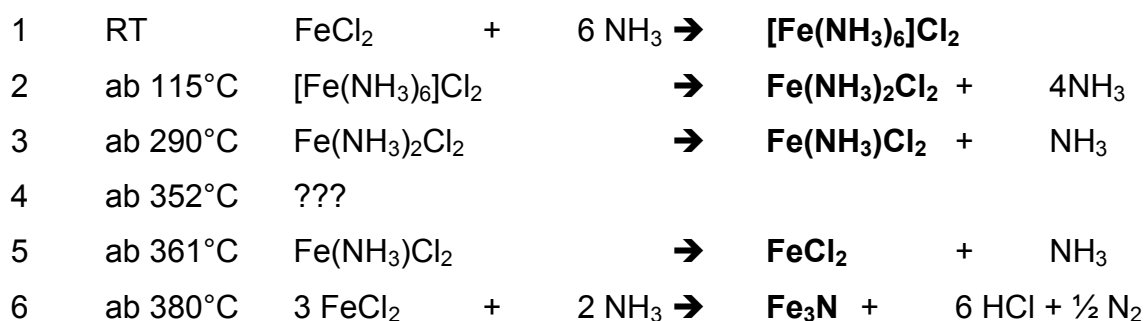


Tabelle 86: Beobachtete Stufen der thermoanalytischen Untersuchung von  $\text{FeCl}_2$  unter  $\text{NH}_3$  (vgl. Abb. 60).

Reaktionsschritt	%	$m_{\text{beob.}}$ [mg]	$\Delta m_{\text{beob.}}$ [mg]	Äquivalente	$\Delta m_{\text{theoret.}}$ [mg]
$\text{FeCl}_2$	100%	16			
1	187%	29,9	13,9	+6 $\text{NH}_3$	13,26
2	137%	21,9	8	-4 $\text{NH}_3$	8,84
3	125%	20	1,9	-1 $\text{NH}_3$	2,21
4 + 5	111%	17,76	2,24	-1 $\text{NH}_3$	2,21
6	63%	10,08	7,68	-2 Cl + 1/3 N	9,96

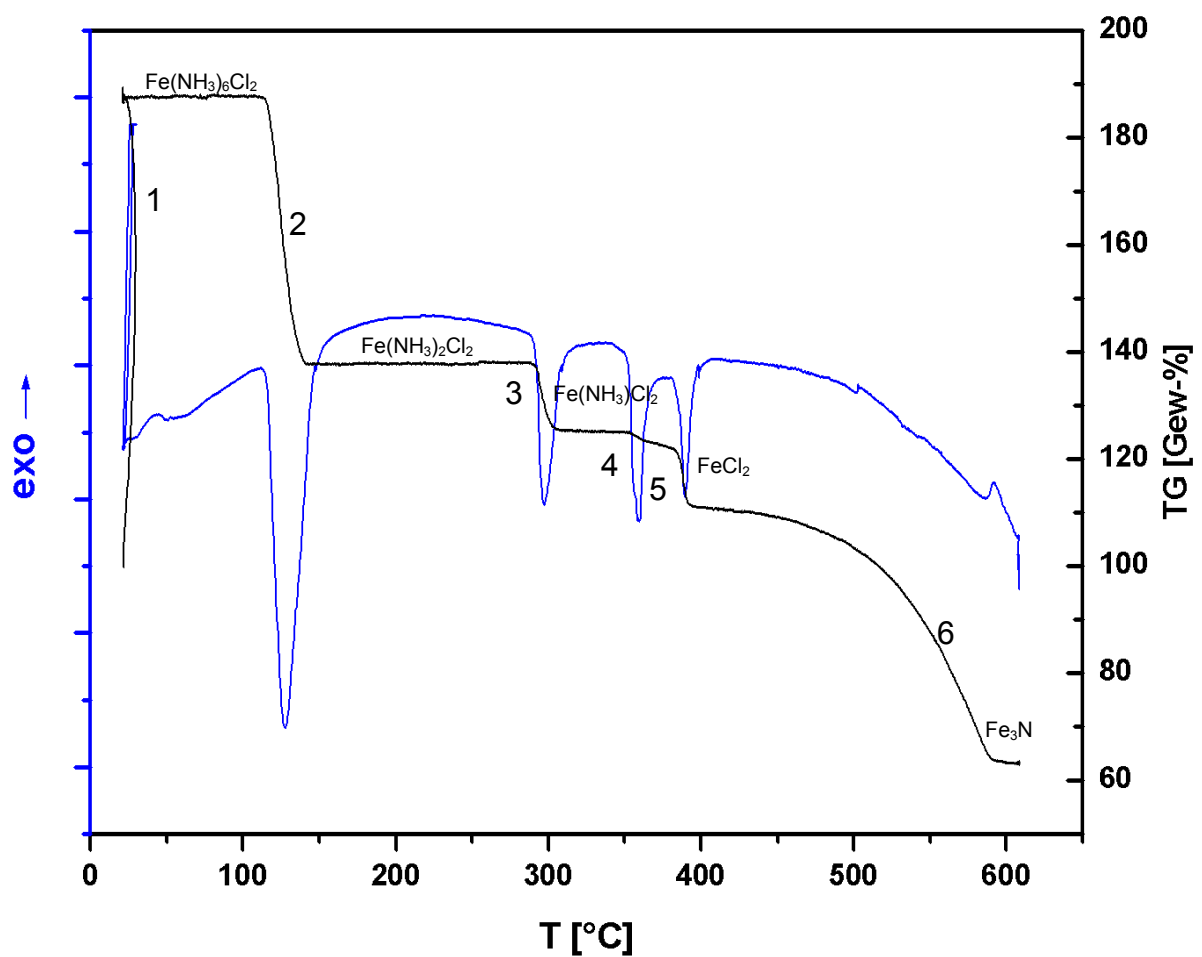


Abb. 60: Thermoanalytische Untersuchung von  $\text{FeCl}_2$  unter  $\text{NH}_3$ . Die angegebenen Zahlen bezeichnen die Reaktionsschritte.

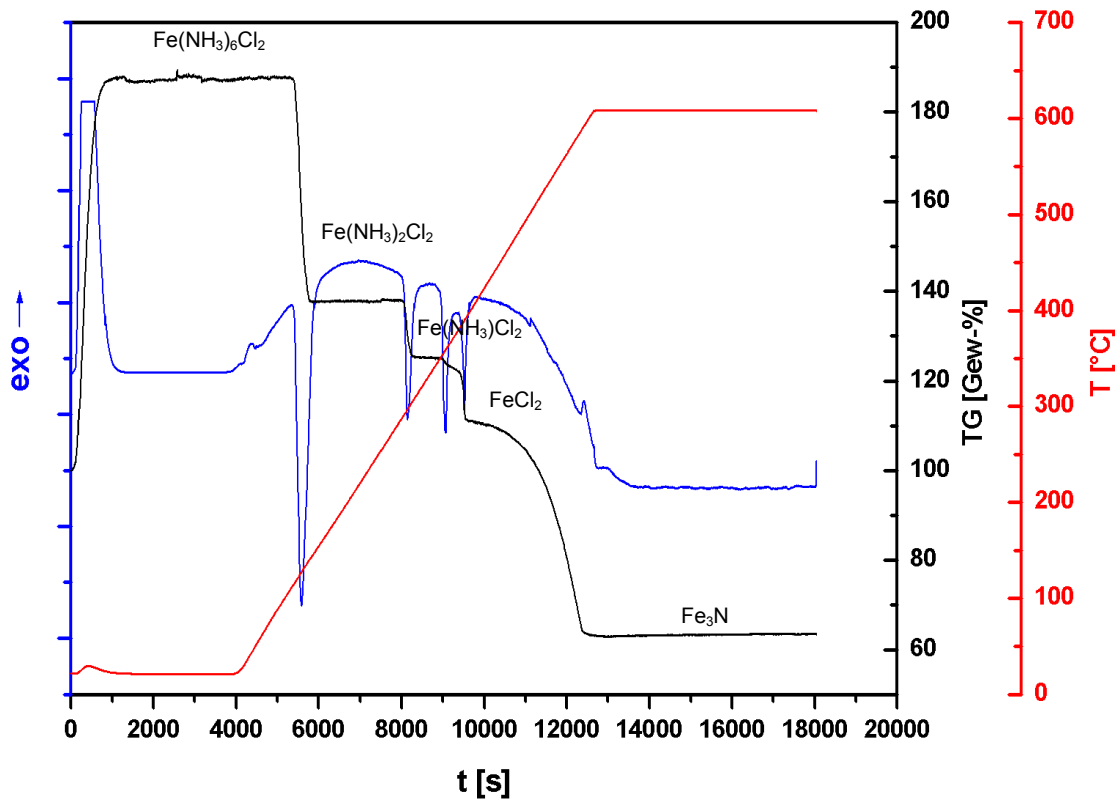
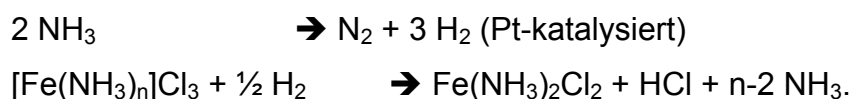


Abb. 61: Thermoanalytische Untersuchung von  $\text{FeCl}_2$  unter  $\text{NH}_3$ .

#### 5.2.4 *In-situ*-Pulverdiffraktometrie von $\text{FeCl}_3$ unter $\text{NH}_3$ .

Versetzt man  $\text{FeCl}_3$  in der Bühlerkammer mit  $\text{NH}_3$  (vgl. Abb. 62), so bildet sich zunächst eine amorphe Phase, die aus thermoanalytischen Untersuchungen als  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  gedeutet werden kann. Ab etwa  $275^\circ\text{C}$  lässt sich  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  identifizieren.

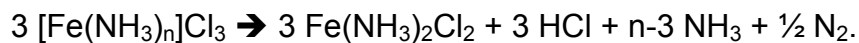
Die Reduktion von  $\text{Fe}^{+III}$  zu  $\text{Fe}^{+II}$  lässt sich durch am Platinheizband der Bühlerkammer katalytisch gespaltenen Ammoniak in  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  erklären. Wasserstoff reagiert dann gemäß



Inwiefern eine katalytische Wirkung des Platins eintritt, kann nicht angegeben werden. Weiterhin ist zu erwähnen, dass das Heizband eine weitaus höhere Temperatur aufweist als die Probe zum selben Zeitpunkt hat. Allerdings wird nur die Temperatur am Heizband gemessen werden. Daraus folgt, dass die Probentemperatur im Existenzbereich des  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  liegt, jedoch am Heizband eine höhere Temperatur vorliegt, die ausreicht, um  $\text{NH}_3$  zu spalten.

Die Reduktion von  $\text{FeCl}_3$  mit Wasserstoff zu  $\text{FeCl}_2$  wird auch in Kap 4.1 zur Herstellung von  $\text{FeCl}_2$  beschrieben.

Als weitere Möglichkeit muß die Oxidation des Stickstoffs in  $\text{NH}_3$  als Reduktionsmittel für Eisen in Betracht gezogen werden:



Welche der beiden Möglichkeiten zutreffend ist, kann nicht entschieden werden.

Hiernach verläuft der Abbau wie oben in Kap 5.2.2 beschrieben, zu  $\text{Fe}_3\text{N}$ .

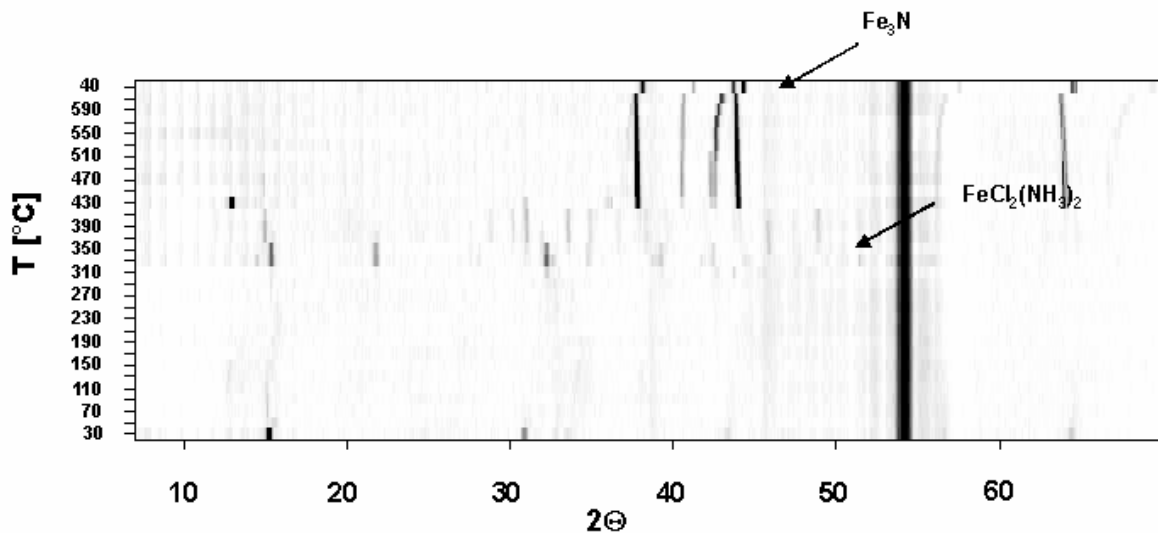


Abb. 62: *in-situ*-pulverdiffraktometrische Untersuchung von  $\text{FeCl}_3$  unter  $\text{NH}_3$ .

### 5.2.5 *In-situ*-Pulverdiffraktometrie von $\text{FeBr}_2$ unter $\text{NH}_3$

Wasserfreies  $\text{FeBr}_2$  reagiert bei Raumtemperatur in einer exothermen Reaktion zu  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$  (vgl. [68]).  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$  beginnt sich bei  $225^\circ\text{C}$  zu zersetzen. Es entsteht eine neue kristalline Phase,  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ .  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  kristallisiert im  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ -Typ (vgl. Kap 4.8) und macht eine Phasenumwandlung zum



Mg(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Typ (vgl. Kap. 4.8) bei ca. 350°C. Die Hochtemperaturphase ist bis 375°C stabil. Hiernach tritt Umsetzung zu Fe<sub>3</sub>N ein.

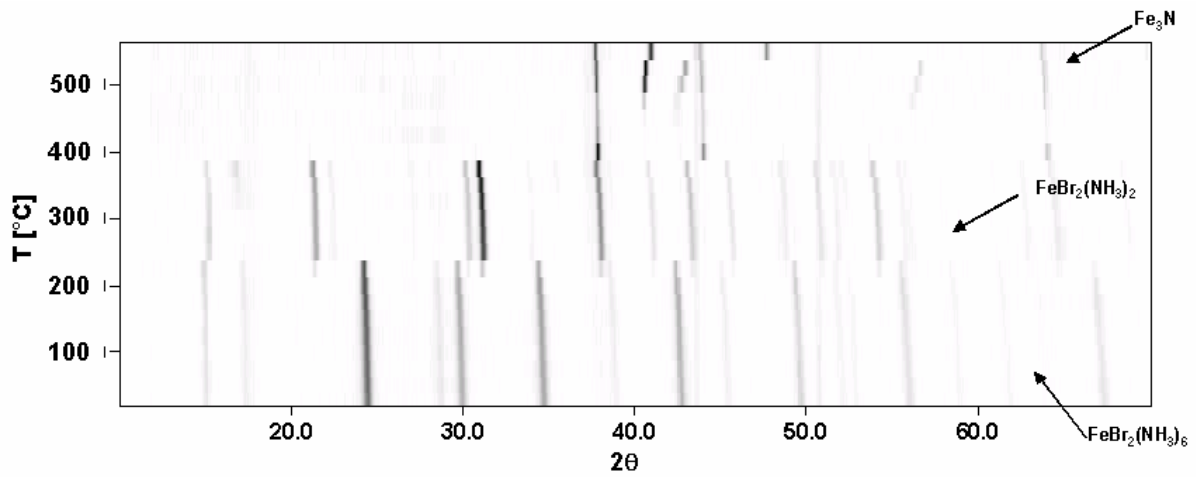


Abb. 63: *in-situ*-pulverdiffraktometrische Untersuchung von FeBr<sub>2</sub> unter NH<sub>3</sub>.

### 5.3 Thermoanalytische Untersuchungen und

#### *in-situ*-Pulverdiffraktometrie von $\text{AlCl}_3$ unter $\text{NH}_3$

Für die thermoanalytischen Untersuchungen von  $\text{AlCl}_3$  unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre wurde  $\text{AlCl}_3$  unter inerten Bedingungen in die entsprechende Apparatur eingebracht. Im Falle der *in-situ*-pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurde fein verriebenes  $\text{AlCl}_3$  in der Handschubbox unter Argon auf einem Silberblech präpariert und in die Bühlerkammer eingebracht. Bei Raumtemperatur wurde die Bühlerkammer mit  $\text{NH}_3$  geflutet. Hiernach wurde das Temperaturprogramm gestartet und in Stufen von  $25^\circ\text{C}$  je ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Wie Abb. 64 zeigt, entsteht nach Einleiten des Ammoniaks offenbar eine röntgenamorphe Phase. Ab  $380^\circ\text{C}$  sublimiert die Substanz völlig ab, und die Reflexe von Silber werden detektiert.

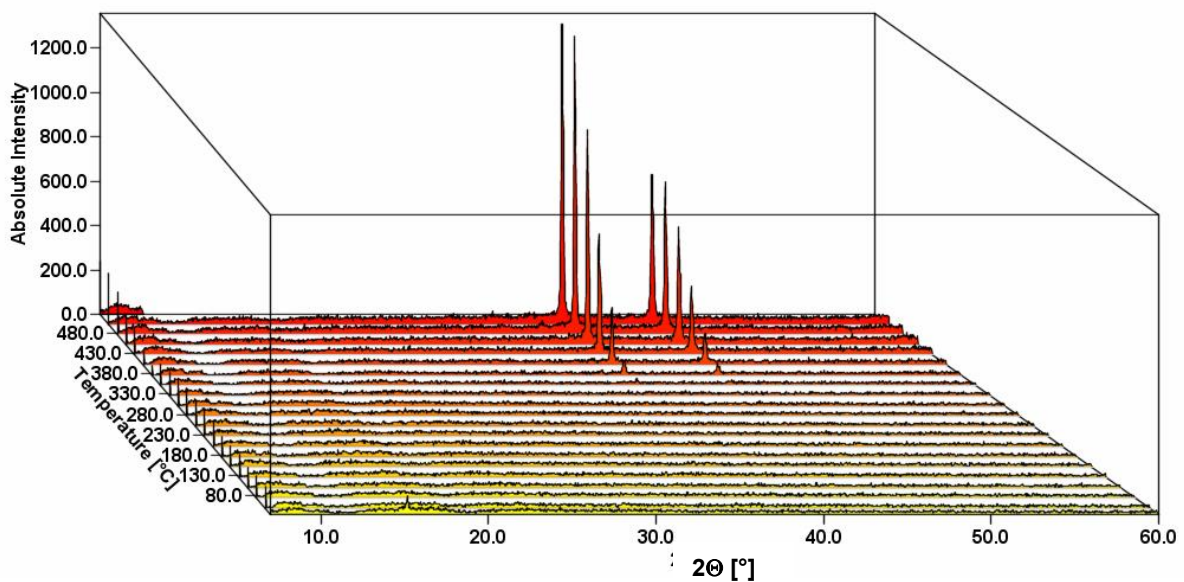


Abb. 64: *in-situ*-pulverdiffraktometrische Untersuchung von  $\text{AlCl}_3$  unter  $\text{NH}_3$ .

Betrachtet man die thermoanalytischen Untersuchungen von  $\text{AlCl}_3$ , so ist zu erkennen, dass bei Raumtemperatur 6 Äquivalente  $\text{NH}_3$  aufgenommen werden (vgl. Abb. 66 und Tabelle 87). Startet man das Temperaturprogramm, so laufen folgende Prozesse ab (vgl. Abb. 65 und Tabelle 87):

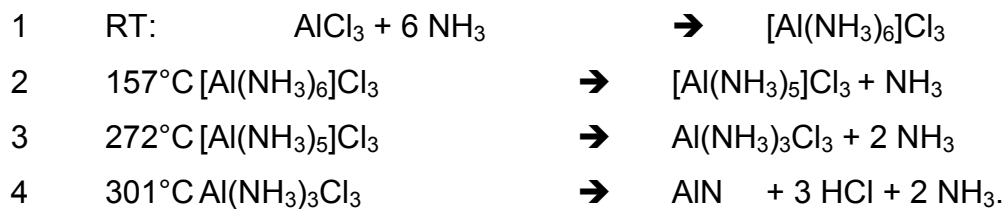


Tabelle 87: Beobachtete Stufen der thermoanalytischen Untersuchung von  $\text{AlCl}_3$  unter  $\text{NH}_3$  (vgl. Abb. 65)

Reaktionsschritt	%	$m_{\text{beob.}}$ [mg]	$\Delta m_{\text{beob.}}$ [mg]	Äquivalente	$\Delta m_{\text{theoret.}}$ [mg]
$\text{AlCl}_3$	100	14,7			
1	180	26,5	+11,8	+ 6 $\text{NH}_3$	11,25
2	168	24,7	-1,8	-1 $\text{NH}_3$	1,87
3	141	20,7	-4,0	-2 $\text{NH}_3$	3,75
4	30,7	4,6	-16,1	-3 HCl -2 $\text{NH}_3$	15,48

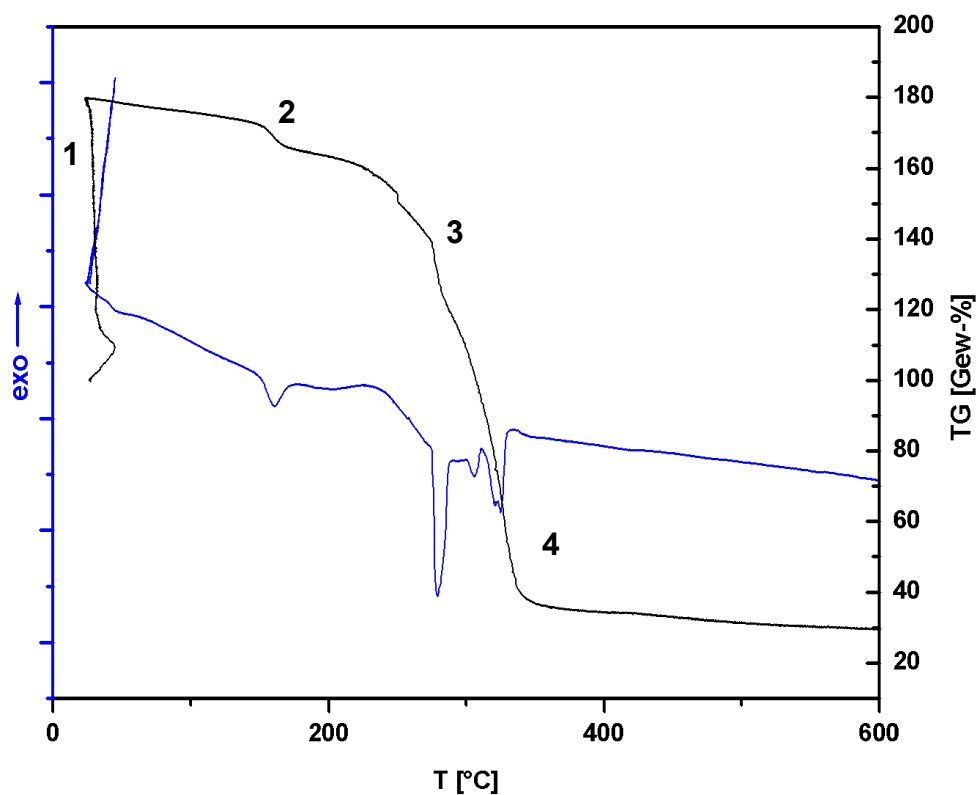


Abb. 65: Thermoanalytische Untersuchung von  $\text{AlCl}_3$  unter  $\text{NH}_3$ .

Um diese Stufen zu verifizieren, die (vgl. Abb. 64) alle röntgenamorph auftreten, wurde diese thermoanalytische Untersuchung mehrfach durchgeführt, und an den auftretenden Stufen angehalten, sofort abgekühlt und währenddessen evakuiert. Diese so erhaltenen Produkte wurden durch Infrarot-Spektroskopie untersucht (vgl. Abb. 67, Abb. 68 und Tabelle 88).

In Abb. 68 ist der Bereich, in dem die für diese Untersuchung wichtigen Banden auftreten herausgezeichnet. Bei Raumtemperatur ist neben der Bande  $\delta_s(\text{HNH})$  von  $\text{NH}_3$ , die von  $\text{NH}_3$  herrührt, das an ein Kation bindet, auch noch  $\nu_4$  von  $\text{NH}_4^+$  zu erkennen. Augenscheinlich wird mit  $\text{HCl}$  aus dem als Edukt vorgelegten  $\text{AlCl}_3$   $\text{NH}_4^+$  gebildet. Bei  $190^\circ\text{C}$  tritt diese Bande nicht mehr auf. Zusätzlich sinkt bei  $\nu_4(\text{NH}_3)$  die Intensität merklich. Bei  $300^\circ\text{C}$  ist eindeutig noch an Aluminium koordinierendes  $\text{NH}_3$  vorhanden. Bei  $600^\circ\text{C}$  ist das Spektrum von  $\text{AlN}$  (vgl. [69]) eindeutig zu identifizieren.

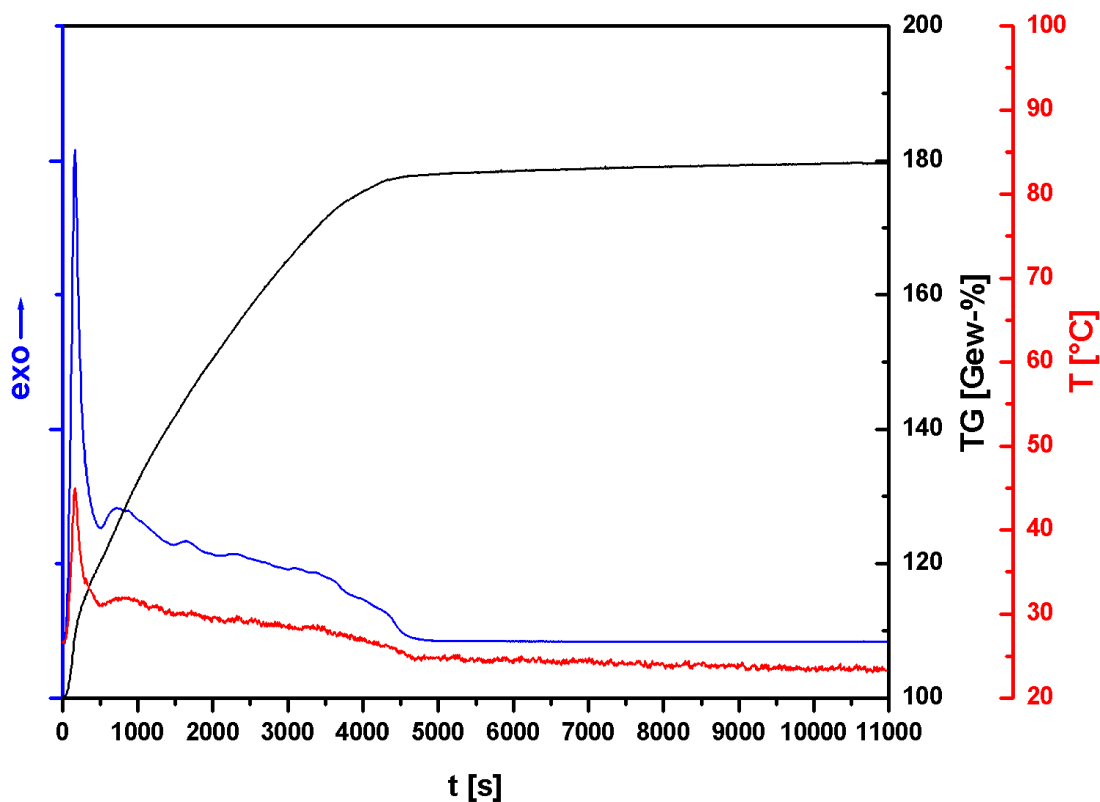


Abb. 66: Ammonolyse von  $\text{AlCl}_3$  bei Raumtemperatur.

Tabelle 88: Schwingungsspektroskopische Daten der Zwischenstufen des thermischen Abbaus von  $\text{AlCl}_3$  unter  $\text{NH}_3$ .

	RT	190°C	300°C
$\nu_1+\nu_5(\text{NH}_4^+)$	3262	3289	
$\nu_1(\text{NH}_3)$	3155	3146	3145
$\nu_1(\text{NH}_4^+)$	3046	3044	3047
$2x \nu_4(\text{NH}_4^+)$	2812	2812	2805
	2184	2154	
$\nu_2+\nu_6(\text{NH}_4^+)$	2006	2008	2013
$\nu_2(\text{NH}_4^+)$	1771	1763	1762
$\nu_4(\text{NH}_3)$	1626	1621	1631
$\nu_4(\text{NH}_4^+)$	1403	1406	1404
$\delta_s(\text{HNNH})(\text{NH}_3)$	1347	1340	
$\nu_2(\text{NH}_3)$	998		
	795	817	721
		513	614

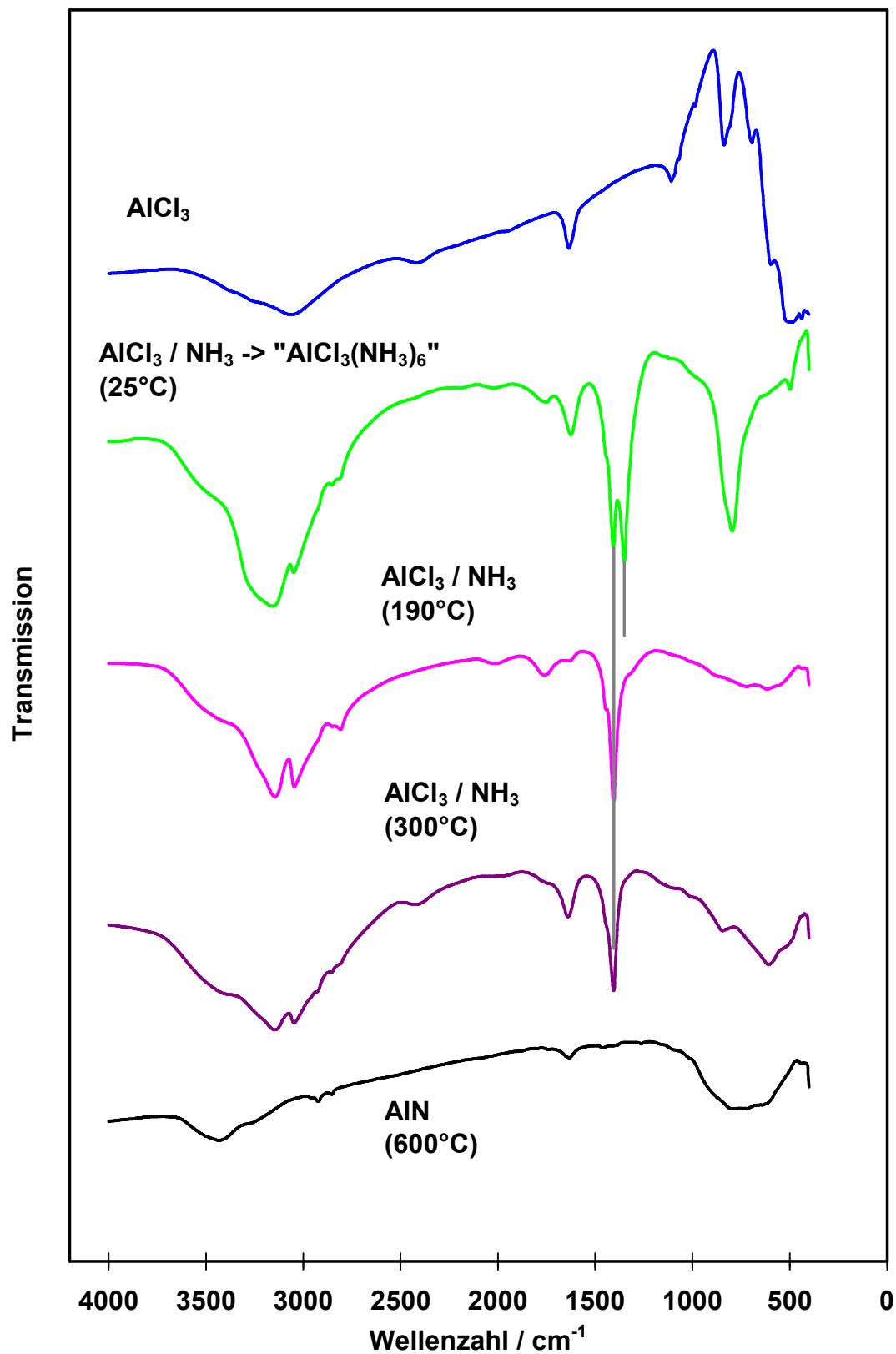


Abb. 67: Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Zwischenstufen der thermoanalytischen Untersuchung von  $\text{AlCl}_3$  unter  $\text{NH}_3$ .

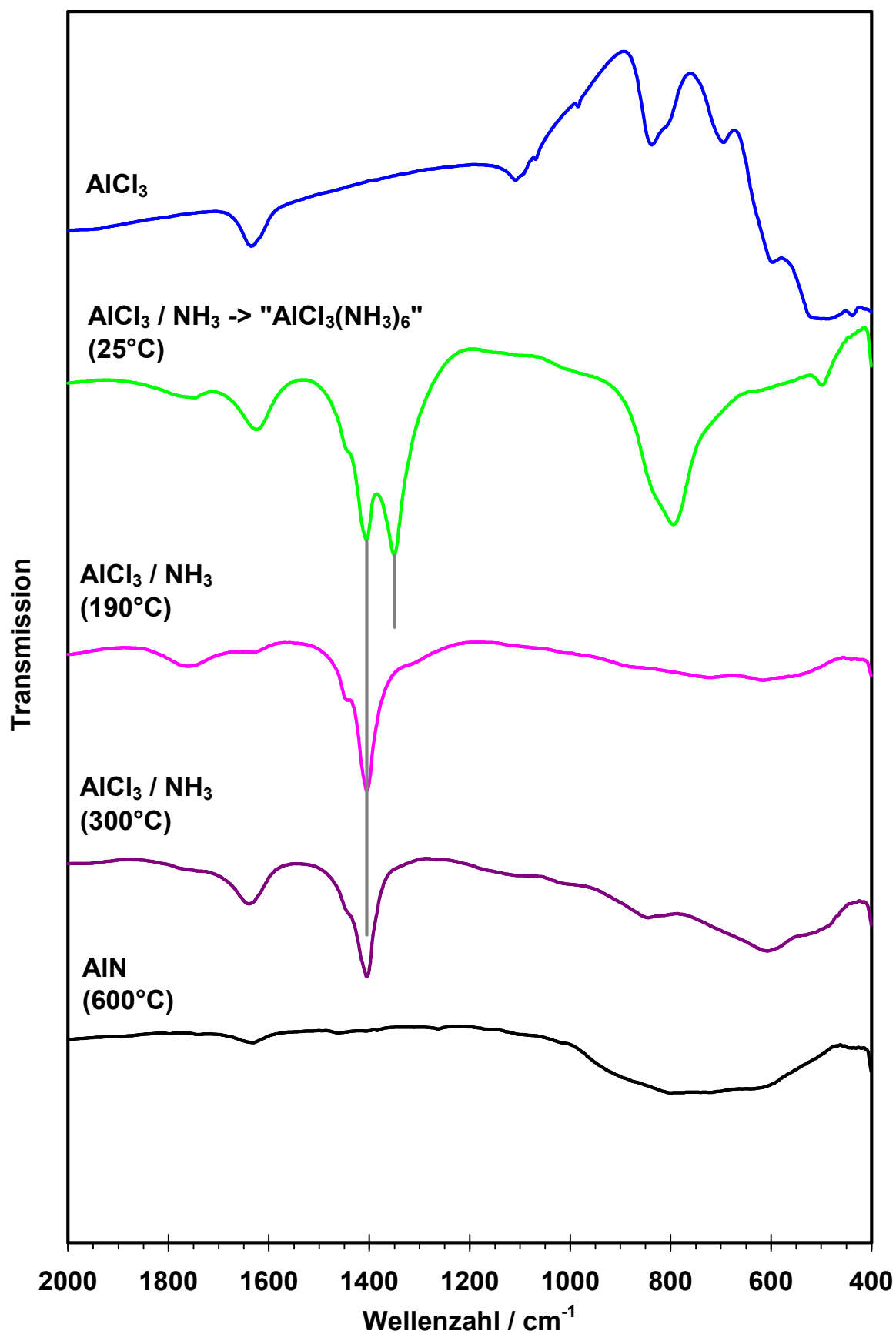


Abb. 68: Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Zwischenstufen der thermoanalytischen Untersuchung von AlCl<sub>3</sub> unter NH<sub>3</sub>.

## 5.4 Thermoanalytische Untersuchung von $\text{InCl}_3$ unter $\text{NH}_3$

Zunächst bildet sich bei Raumtemperatur bei Einströmen des Ammoniaks in die Apparatur in einer exothermen Reaktion  $\text{In}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  (vgl. Abb. 69 und Abb. 70).

Nachdem die Reaktion vollständig abgelaufen war, wurde das Temperaturprogramm gestartet ( $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ; bis  $600^\circ\text{C}$ ).

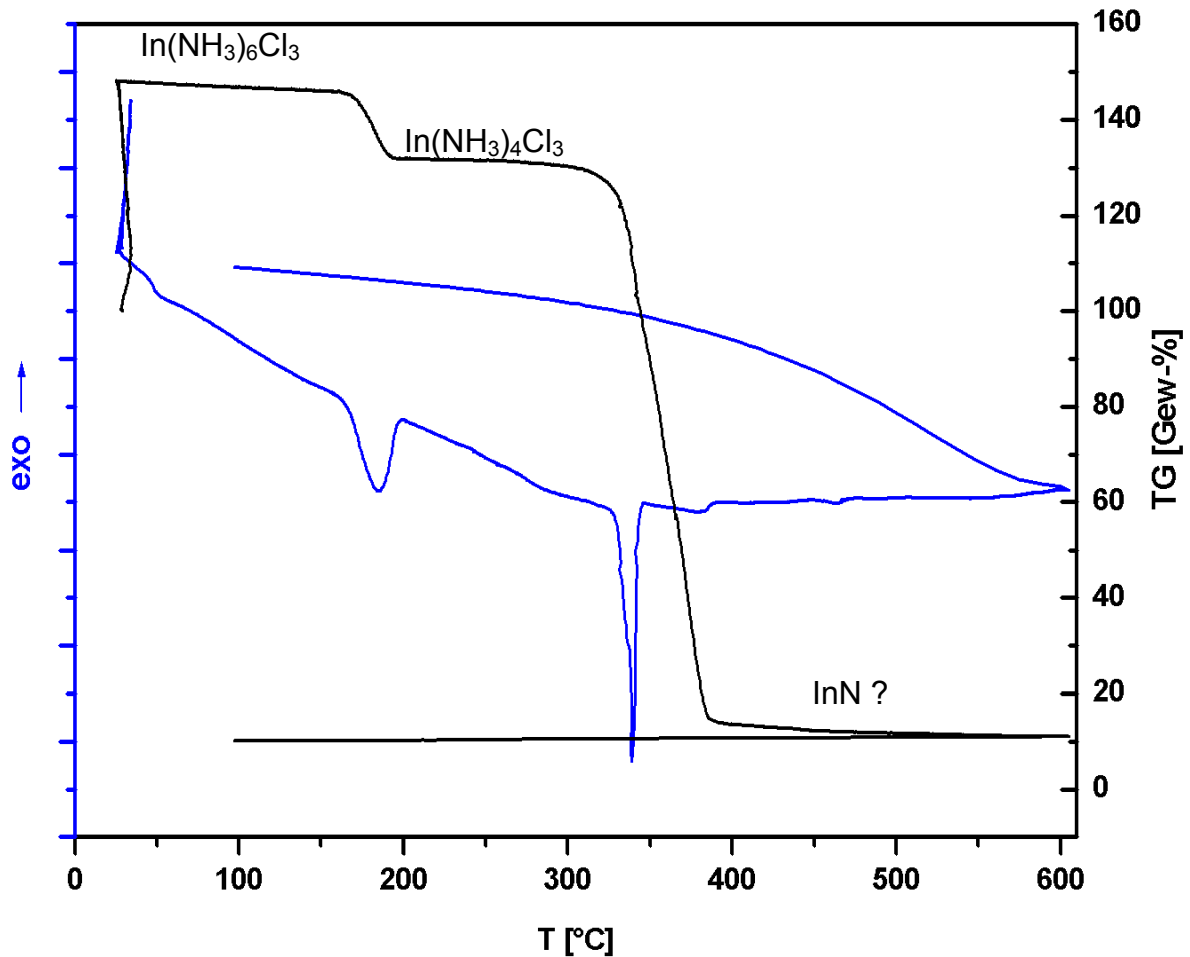
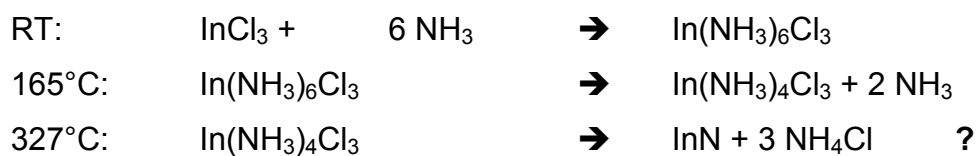


Abb. 69: Thermoanalytische Untersuchung von  $\text{InCl}_3$  unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre.

Es lassen sich folgende Zwischenstufen formulieren:



Bei  $165^\circ\text{C}$  werden zwei Äquivalente  $\text{NH}_3$  abgegeben, sodass eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$  entsteht. Ab  $327^\circ\text{C}$  zersetzt sich  $\text{In}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$  weiter.



Vom Endprodukt wurde ein IR-Spektrum aufgenommen (vgl. Abb. 71). Vergleicht man das Spektrum mit dem von AlN [69], so stellt man eine sehr große Ähnlichkeit fest. AlN und InN sind isotyp (vgl. [70], [71]).

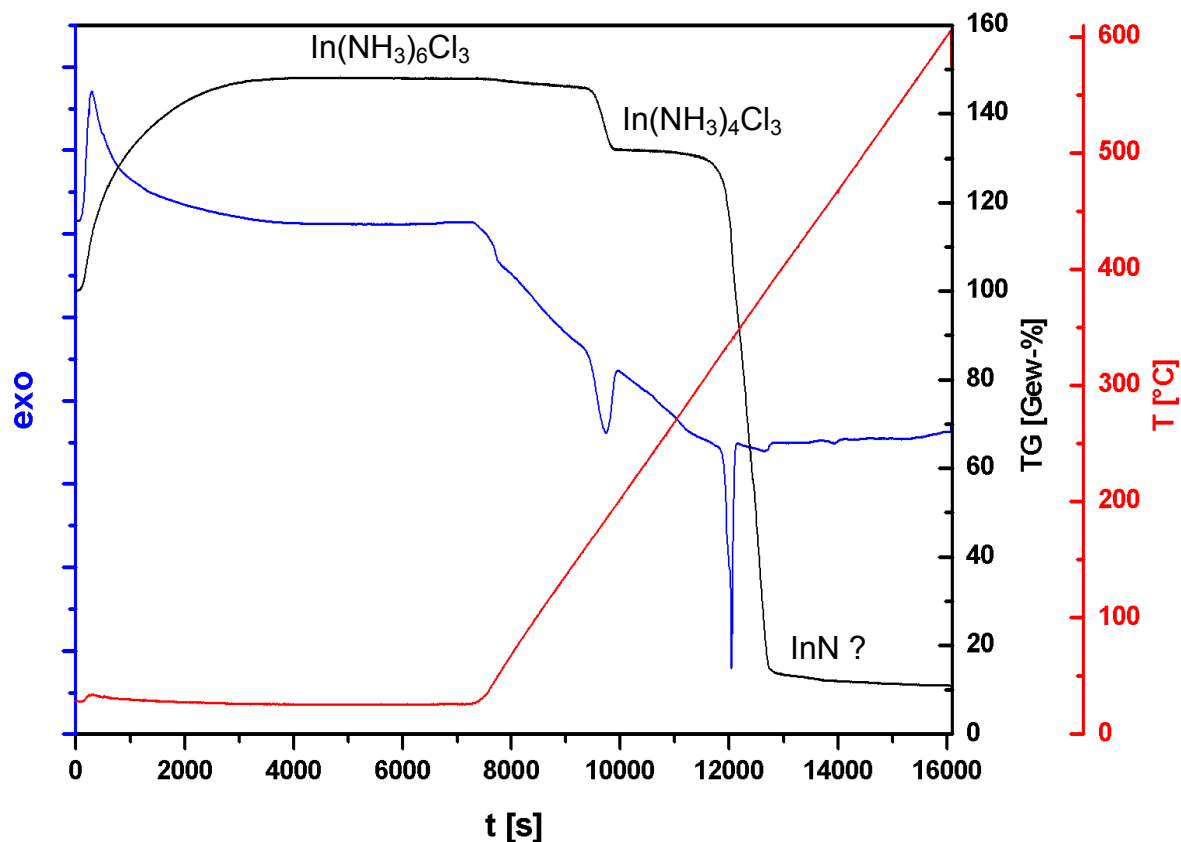


Abb. 70: Thermoanalytische Untersuchung von  $\text{InCl}_3$  unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre.

Reaktionsschritt	%	$m_{\text{beob.}}$ [mg]	$\Delta m_{\text{beob.}}$ [mg]	Äquivalente	$\Delta m_{\text{theoret.}}$ [mg]
$\text{InCl}_3$	100	11,4			
1	145,5	16,73	+5,33	+ 6 $\text{NH}_3$	5,25
2	131,7	15,01	-1,72	-2 $\text{NH}_3$	1,75
3	14	1,60	-13,41	?	?

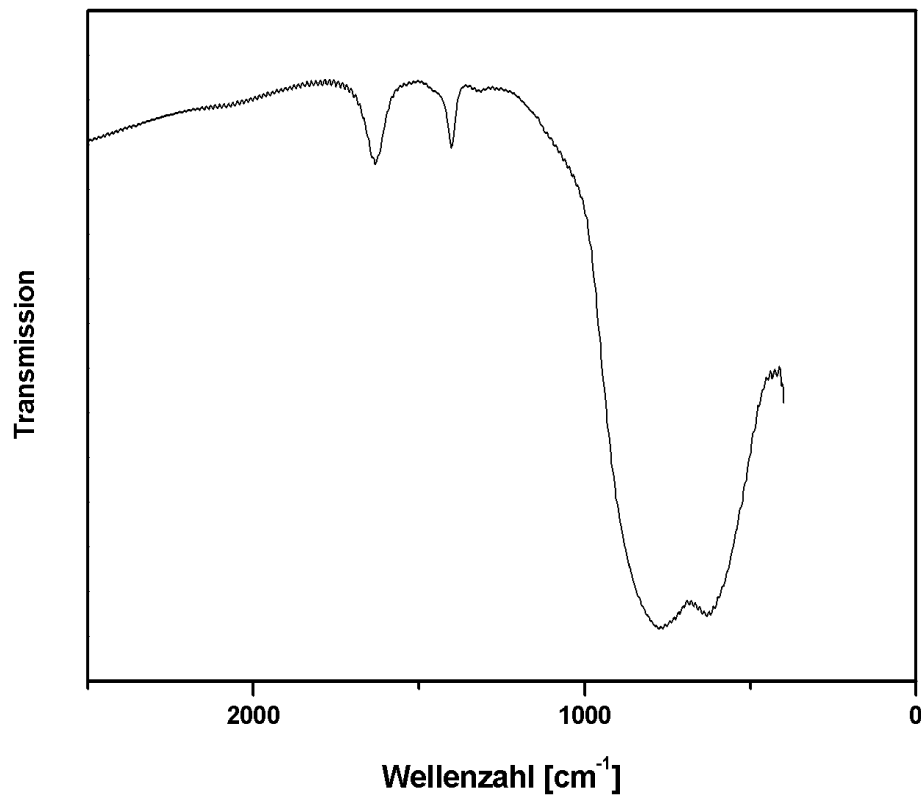
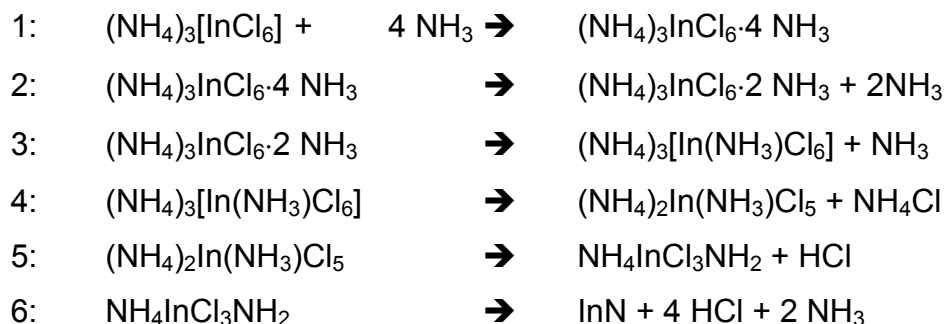


Abb. 71: IR-spektroskopische Untersuchung vom Endprodukt der thermischen Analyse von  $\text{InCl}_3$  unter  $\text{NH}_3$ .

## 5.5 Thermoanalytische Untersuchungen und *in-situ*- Pulverdiffraktometrie von $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$ unter $\text{NH}_3$

Der thermische Abbau von  $(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$  läuft über folgende Stufen:



Zunächst werden vier Äquivalente  $\text{NH}_3$  aufgenommen; in Stufe 2 und 3 werden zusammen wieder 3 Äquivalente  $\text{NH}_3$  abgegeben. In Stufe 4 lässt sich  $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  (vgl. Kap 4.4) formulieren. Auch aus der *in-situ*-Pulverdiffraktometrie lässt sich  $(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  charakterisieren. Für die Existenz von  $\text{NH}_4\text{InCl}_3\text{NH}_2$  gibt es neben diesen thermoanalytischen Untersuchungen keinen Hinweis.

Die Stufe 6 kann nicht vollständig geklärt werden, da augenscheinlich auch Indium in Form Verbindungen des Typs  $\text{In}(\text{NH}_m)_n\text{Cl}_o$  absublimiert.

Unter Argon-Atmosphäre tritt eine Stufe auf, die sich als  $\text{NH}_4\text{InCl}_4$  charakterisieren lässt.

Tabelle 89: Beobachtete Stufen bei der thermoanalytischen Untersuchung von  $(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$  unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre

Reaktionsschritt	T [°C]	%	$m_{\text{beob.}}$ [mg]	$\Delta m_{\text{beob.}}$ [mg]	Äquivalente	$\Delta m_{\text{theoret.}}$ [mg]
$(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$		100	14,7			
1	RT	119	17,5	2,8	+ 4 $\text{NH}_3$	2,62
2	226	110	16,2	-1,3	-2 $\text{NH}_3$	1,31
3	263	105	15,4	0,8	- $\text{NH}_3$	0,65
4	353	91	13,4	2,0	- $\text{NH}_4\text{Cl}$	2,05
5	375	80	11,8	1,6	-HCl	1,40
6	>400	14,6	2,1	9,7	-3HCl - $\text{NH}_3$	4,86 ???

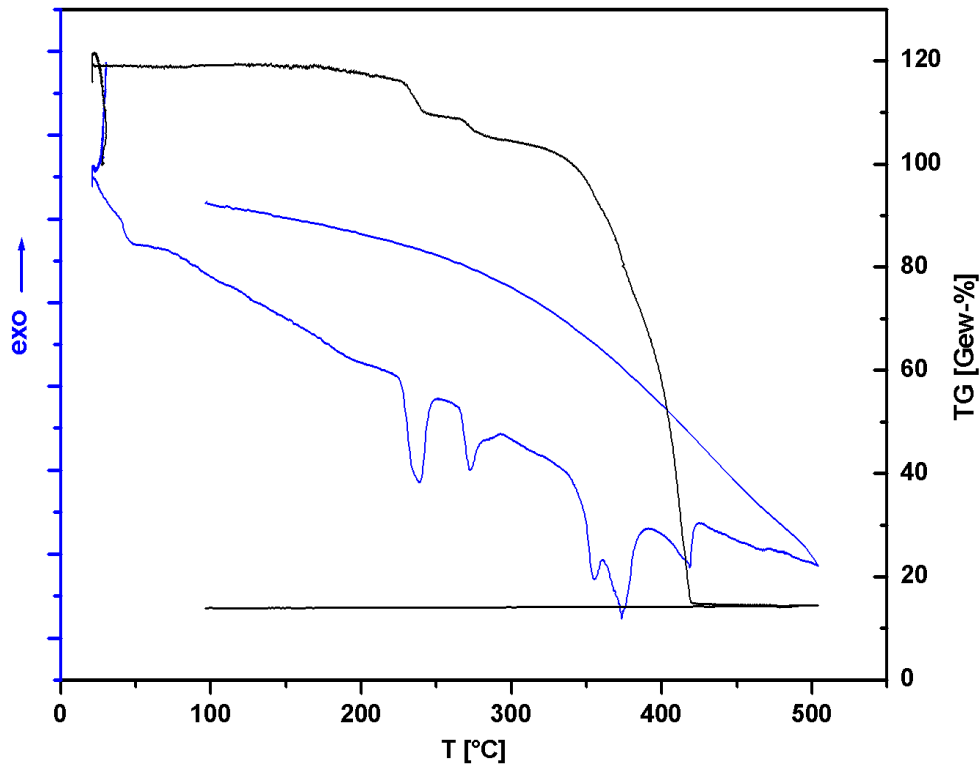


Abb. 72: Thermoanalytische Untersuchung von  $(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$  unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre

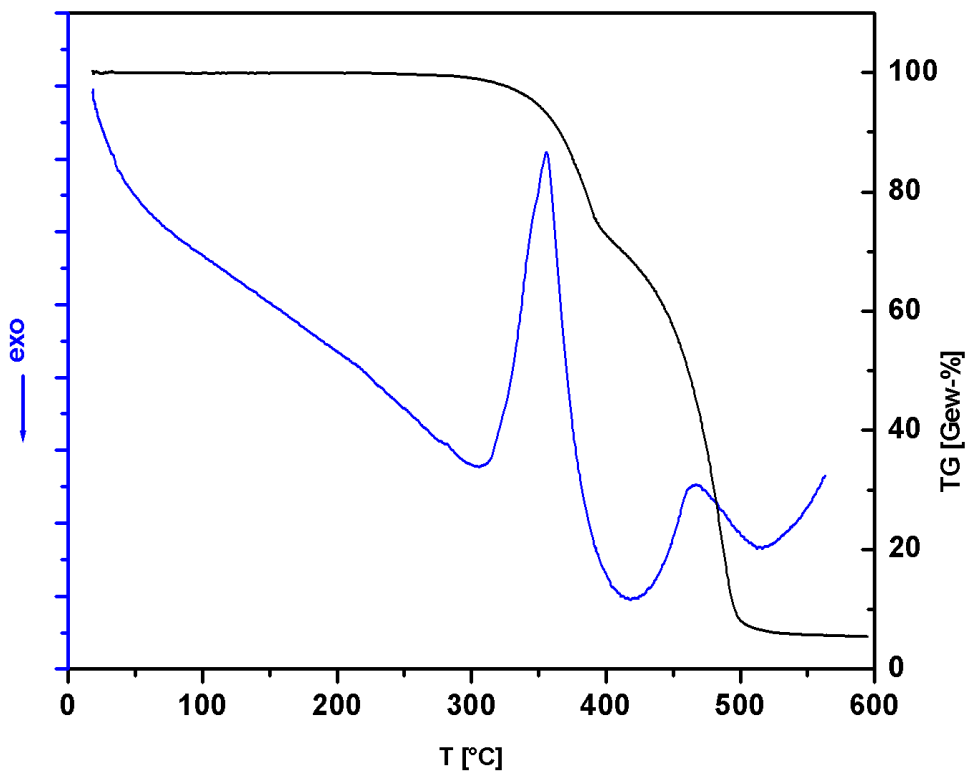


Abb. 73: Thermoanalytische Untersuchung von  $(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$  unter Ar-Atmosphäre

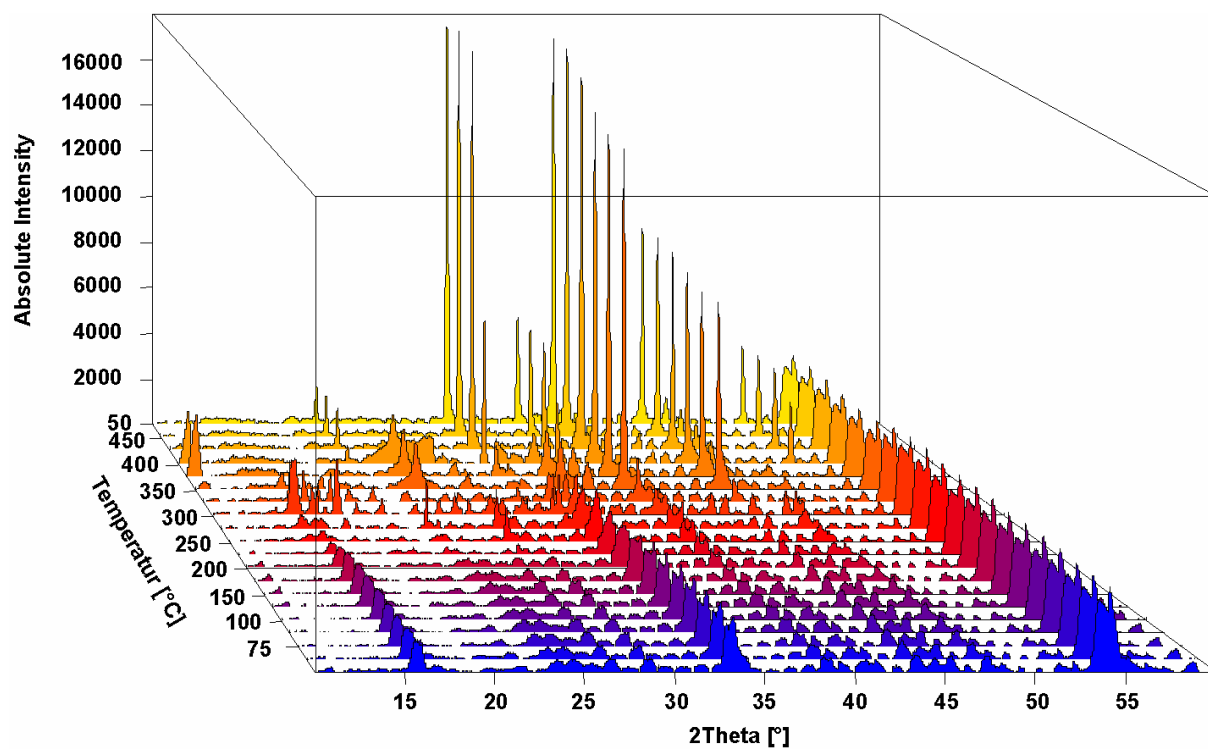


Abb. 74: *In-situ*-pulverdiffraktometrische Untersuchung von  $(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$  unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre.

## 6 Allgemeiner Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitstechniken unter inerten Bedingungen

Die Hydrolyseempfindlichkeit der hier verwendeten Edukte und der Produkte machen es notwendig, sämtliche Arbeiten unter Inertgas (hier Argon) durchzuführen. Zur Präparation der Proben steht eine Argon-Handschuh-Box (Fa. Braun) mit Waage zur Verfügung. Das verwendete Argon wird in einer Umwälzanlage mittels Kupferkatalysator und Molekularsieb von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit. Die gemessenen Konzentrationen liegen im Regelbetrieb stets unter 2 ppm ( $O_2$ ) bzw. 0,3 ppm ( $H_2O$ ).

Die Umsetzungen zur Einkristallzüchtung wurden sämtlich in Monelampullen ( $Cu_{32}Ni_{68}$ , DIN 2.4360) durchgeführt. Die Ampullen wurden aus gezogenem Rohr ( $\varnothing_{\text{innen}} = 6 \text{ mm}$ , Wandstärke 1mm) geschnitten und in halbkonzentrierter Salpetersäure gereinigt. Hiernach wurde die Ampulle im Schraubstock einseitig ca. 4 mm zugequetscht und im Ampullenschweißer unter He-Atmosphäre ( $p = 750 \text{ mbar}$ ) zugeschweißt. In der Handschuhbox wurden die Ampullen befüllt, in einem Schraubstock zugequetscht und im Ampullenschweißer zugeschweißt. Die so verschlossene Ampulle wird unter Vakuum in einen Kieselglasmantel eingeschmolzen und anschließend in einem Widerstandsofen (Eigenbau) waagrecht dem vorgesehenen Temperaturprogramm unterzogen, welches von einem Temperaturregler gesteuert wird.

Das Öffnen der Ampulle geschieht ebenfalls in einer Argon-Handschuhbox, die zur Auswahl geeigneter Kristalle mit einem Polarisationsmikroskop ausgestattet ist.

### 6.2 Strukturaufklärung kristalliner Verbindungen

Röntgenbeugungsmethoden werden zur Strukturaufklärung kristalliner und polykristalliner Verbindungen verwendet. Grundlage ist der von *Laue* und *Bragg* beschriebene Zusammenhang zwischen der Anordnung von Streuzentren (Atome) im kristallinen Festkörper und der Intensität der an ihnen gebeugten Röntgenstrahlen. Systematische Auslöschungen im Beugungsbild lassen

Rückschlüsse auf das vorliegende Kristallsystem sowie dessen Symmetrieelemente (und damit der Raumgruppe) zu. Die Intensitäten werden neben geometrischen und physikalischen Faktoren durch Art und Lage der Atome in der Elementarzelle bestimmt. Die Beziehung:

$$I_0(hkl) \propto |F_0(hkl)|^2 \quad (1)$$

liefert den Zusammenhang zwischen der beobachteten Intensität des Reflexes mit der Indizierung  $hkl$  und dem Quadrat der Strukturamplitude. Die Strukturamplitude setzt sich dabei aus unterschiedlichen Komponenten zusammen. Vorderhand ist die Strukturamplitude proportional zur Elektronenzahl des betreffenden Elements, dessen Koordinaten in der Elementarzelle auch die Phaseninformation enthalten. Weiterhin wird die thermische Bewegung der Atome berücksichtigt. Für den Strukturfaktor ergibt sich folgende Gleichung:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \cdot \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} = \sum |F(hkl) \cdot \exp(i\phi)| \quad (2)$$

mit:  $x_j, y_j, z_j$  = Koordinaten des Atoms  $j$

$h, k, l$  = *Millersche* Indizes

$2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) = \Phi$  = Phasenwinkel

$F(hkl)$  = Strukturfaktor

$|F(hkl)|$  = Strukturamplitude

$B_j$  = Debye-Waller-Temperaturfaktor des Atoms  $j$

$\Theta$  = Braggscher Beugungswinkel

$f_j$  = Atomformfaktor des Atoms  $j$

Der koordinatenabhängige Teil der Exponentialfunktion wird zur „Phase“ zusammengefaßt. Da bei der Umrechnung der gemessenen Intensitäten in Amplituden nur noch deren Betrag ermittelt werden kann, geht die Phaseninformation und damit der direkte Zugang zu den Ortsparametern verloren. Einen möglichen Ansatz zur Strukturlösung stellen die sogenannten „Direkten Methoden“ dar.

### 6.2.1 Direkte Methoden

Durch allgemeine Eigenschaften der Fourierdarstellung können Aussagen über Phasenwinkel (azentrischer Fall) oder Vorzeichen (zentrischer Fall) der

Strukturamplituden direkt aus den beobachteten Reflexintensitäten abgeleitet werden. Dabei wird auf statistische Gesetzmäßigkeiten zwischen *Millerschen* Indizes zurückgegriffen. Für zentrosymmetrische Strukturen wird das Programm SHELXS-97 [72] verwendet; hieraus resultieren Vorschläge für Lageparameter (Ortskoordinaten). Ein Lösungsansatz für die Kristallstruktur wird durch sukzessives Einlesen, beginnend mit dem schwersten Atom, erhalten.

### 6.2.2 Differenz-Fouriersynthese und Parameterverfeinerung

Nach Ermittlung der Ortskoordinaten durch direkte Methoden werden die Lagen weiterer Atome durch Differenz-Fouriersynthesen festgelegt. Die Verfeinerung der Atomlagen und der isotropen Temperaturfaktoren erfolgt durch das Programm SHELXL-97 [73] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Mit dem sogenannten „R-Wert“ (Residual-Wert) wird die „Güte“ des Strukturmodells abgeschätzt.

$$R = \frac{\sum |F(hkl)_{\text{ber.}}| - |F(hkl)_{\text{beob.}}|}{\sum |F(hkl)_{\text{beob.}}|} \quad (3)$$

Eine weitere Verfeinerung des Strukturmodells geschieht durch folgende Parameter:

- **Wichtung der Strukturfaktoren  $F(hkl)$**

Die Wichtung berücksichtigt Fehler der experimentellen Messung.

$$w = \frac{k}{\sigma^2[F(hkl)]} \quad (4)$$

Als „gewichteter“ R-Wert ergibt sich demnach:

$$R_w = \frac{\sum \sqrt{w} |F(hkl)_{\text{ber.}}| - |F(hkl)_{\text{beob.}}|}{\sum \sqrt{w} |F(hkl)_{\text{beob.}}|} \quad (5)$$

- **Anisotrope Temperaturfaktoren**

Anisotropen Temperaturfaktoren liegt das Modell harmonischer Temperaturschwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslagen zugrunde. Die mittleren Auslenkungen gelten als richtungsunabhängig [74].

$$T_{hkl} = \left[ -2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^*) \right] \quad (6)$$



### 6.2.3 Intensitätsmessungen an Einkristallen

Zur vollständigen Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen ist es notwendig, Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen, die an Einkristallen gebeugt werden, vorzunehmen.

Für röntgenographische Einkristalluntersuchungen wird ein IPDS (Imaging Plate Diffraction System, Fa. Stoe & Cie) verwendet. Das Gerät besitzt eine Bildplatte, deren röntgensensitive Komponente aus einer Schicht Bariumbromidfluorid, dotiert mit zweiwertigem Europium, besteht ( $\text{BaBrF:Eu}^{2+}$ ). Die am Kristall gebeugten Röntgenstrahlen treffen auf diese Schicht, werden in Form angeregter  $\text{Eu}^{2+}$ -Zustände gespeichert und anschließend von einem Helium/Neon-Laser ausgelesen, d.h. zur Photonenemission angeregt.

Zur Aufnahme der Intensitätsdatensätze werden Einkristalle in der Schutzgasbox mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ausgewählt und in Glaskapillaren überführt, die mit Wachs verschlossen werden. Nach Entnahme aus der Handschuhbox werden die Kapillaren abgeschmolzen.

### 6.2.4 Überprüfung der Kristallstruktur

Mit einem  $R_1$ -Wert, der kleiner als 10% ist, kann ein Strukturvorschlag als richtig angesehen werden. Weitere Berechnungen und Untersuchungen helfen, den Strukturvorschlag zu verifizieren:

- Überprüfung interatomarer Abstände und Winkel
- Vergleich von indizierten Röntgenpulverdiffraktometer-Daten mit den aus Einkristalldaten berechneten Reflexlagen und -intensitäten
- Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie und Vergleich mit ähnlichen Verbindungen, z.B. den binären Komponenten (gelingt nur bei ionischen Verbindungen).
- Übereinstimmung des Volumens der Elementarzelle mit dem aus den „*Biltz*schen Volumeninkrementen“ berechneten Volumen
- Aufnahme von IR-Spektren

### 6.3 Pulverdiffraktometrie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein  $\theta/2\theta$ -Pulverdiffraktometer (Fa. Stoe & Cie) verwendet. Eisenhaltige Proben wurden auf einem Guinier-Pulverdiffraktometer (Huber), das über eine evakuierbare Probenkammer mit Flächenträger verfügt, vermessen. In der pulverförmigen Probe befinden sich stets Kristallite, die zufällig so orientiert sind, dass für einige Netzebenenscharen die *Bragg*sche Reflexionsbedingung erfüllt ist. Alle für eine bestimmte Netzebenenschar *hkl* zufällig in Reflexionsstellung befindlichen Kristallite reflektieren unter dem gleichen Glanzwinkel  $\theta_{hkl}$  bzw. unter dem gleichen Ablenkungswinkel  $2\theta_{hkl}$ . Das Pulverdiffraktometer registriert die Reflexintensitäten in Form eines Peak-Profiles mit Hilfe eines Zählrohres. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden neben einer hohen Winkelauflösung zuverlässige Intensitäten erhalten. Eine Auswertung und damit eine Indizierung und Verfeinerung der Gitterkonstanten geschieht nach Bearbeitung des Diffraktogramms durch das Programm WinXPOW [75], mit dem auch Röntgendiffraktogramme simuliert werden können.

Zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme werden die Substanzen fein verrieben und in ein Markröhrchen (Durchmesser 0,3 mm) mit Trichter überführt. Der Trichter wird in der Box verschlossen und das Markröhrchen nach Entnahme aus der Schutzgasbox abgeschmolzen. Im Falle des Guinier-Pulverdiffraktometers wird die fein verriebene Substanz auf einer mit Fett bestrichenen Folie präpariert.

### 6.4 Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie

Die Berechnung des Madelung-Anteils der Gitterenergie (**Madelung Part of Lattice Energy**, MAPLE) erfolgt mit Hilfe des Programms MAPLE v.4.0 [76].

Grundlage ist ein von Hoppe entwickeltes Konzept [77] zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen der einzelnen in einer Struktur vorhandenen Ionen.

Die Gitterenergie setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen [77]:

$$U_g = \frac{MF \cdot f(z_i) \cdot N_L \cdot e^2}{r_{KA} \cdot 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} + E_{nC} + E_{corr} \quad (12)$$

mit: MF = Madelungfaktor

$f(z_i)$  = Funktion der Ladung der Ionen

$N_L$  = *Loschmidtsche* Zahl

e = Elementarladung

$\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante

$r_{KA}$  = kürzester Abstand Anion-Kation

$E_{nC}$ ;  $E_{corr}$  = Korrekturglieder

$E_{nC}$  und  $E_{corr}$  sind Korrekturglieder, die die Nicht-Coulombschen Kräfte (*Bornsche* Abstoßung der Elektronenhüllen), Polarisation der Ionen, Nullpunktsenergie usw. enthalten.

Der erste Summand stellt den Madelunganteil an der Gitterenergie (MAPLE) dar. Er setzt sich zusammen aus dem kürzesten Abstand Anion-Kation  $r_{KA}$ , und  $f(z_i)$ , einer Funktion der Ladung der Ionen. Der letzte Term wird in den Madelungfaktor MF einbezogen. Der Term  $(e^2 N_L / 4\pi\epsilon_0)$  wird meist mit einem entsprechenden Faktor multipliziert, die resultierende Konstante 331,81 bewirkt die Dimension [kcal/mol] für die Gitterenergie. Der Madelungfaktor MF ist durch Ladung und Lage der Ionen einer Verbindung bestimmt und kann als Summe von Teilbeträgen (**partielle Madelung-Faktoren**, PMF), die den verschiedenen Ionen in der Elementarzelle zuzuordnen sind, dargestellt werden. Für Verbindungen des Typs  $A_m B_n$  gilt dann:

$$MF(A_m B_n) = \sum_{j=1}^{j=i} m_j \cdot PMF(A_j) + \sum_{r=1}^{r=r} n_r \cdot PMF(B_r) \quad (13)$$

mit:  $m_j = \frac{z_j}{Z}$  und  $n_r = \frac{z_r}{Z}$  ( $Z$  = Anzahl Formeleinheiten pro Elementarzelle)

Dabei besetzen die Atome  $A_j$  verschiedene Punktlagen der Zähligkeit  $z_j$ , und  $B_r$  Punktlagen der Zähligkeit  $z_r$ .

Die Berechnung der Madelung-Anteile der Gitterenergie erfolgt durch die Ermittlung der Coulomb-Wechselwirkung jedes einzelnen Ions mit allen anderen Ionen.

Die Summation der Madelunganteile aller in einer Struktur vorhandenen Ionen ergibt dann den Coulomb-Anteil an der Gitterenergie.

Im Allgemeinen ist der partielle Madelungfaktor eine Funktion von  $Q_i$ , dem „Ionenladungsquotient“, wobei gilt:

$$Q(A_{ii}^n) = \frac{1}{|n_i|} \sum_i \left( \frac{d_i}{d_{ij}} \right)^6 \cdot z_j |n_j| \quad (14)$$

mit:  $n_i$  = Ladung des betrachteten Ions  $A_{ii}^n$

$d_i$  = kürzester aller Abstände  $d_{ij}$  des betrachteten Ions zu Nachbarn ungleicher Ladung

$d_{ij}$  = Abstand zwischen  $A_i$  und  $X_j$

$z_j$  = Zahl gleichweit entfernter Nachbarn  $X_j$

$n_j$  = Ladung des Nachbarn

Eine Überprüfung der Kristallstruktur geschieht durch Vergleich des ermittelten Coulomb-Anteils an der Gitterenergie mit demjenigen Anteil, der sich durch Summation aus den binären Komponenten einer Verbindung ergibt [15]. Dieses Prinzip ergibt sich aus dem *Born-Haber-Kreisprozeß* für die Berechnung thermodynamischer Größen. In weitgehend ionischen Verbindungen, zum Beispiel Fluoriden, werden meist Abweichungen von ca. 1-2% gefunden. In solchen Verbindungen können zusätzliche Beiträge zur Gitterenergie  $E_{nC}$ ,  $E_{corr}$  weitgehend vernachlässigt werden. In Verbindungen, die andere Halogenide enthalten, können die Abweichungen auch größer sein.

Zusätzlich können über effektive Koordinationszahlen,  $E_{CoN}$ , effektive Ionenradien (**Mean Effective Ionic Radii**, MEFIR) berechnet [78] werden.

Es ergibt sich ein fiktiver Ionenradius (**Fictive Ionic Radii**, FIR) aus:

$$FIR(h \rightarrow i)_j = d(h \rightarrow i)_j \frac{R(h)}{R(h) + R(i)} \quad (7)$$

Hierbei ist  $d(h \rightarrow i)$  der Abstand zwischen einem Atom der Sorte  $h$  und einem Atom der Sorte  $i$ .  $R(h)$  und  $R(i)$  sind die Ionenradien der Atome (nach Shannon [15] bezogen auf  $Cl^- = 167$  pm bzw.  $Br^- = 182$  pm, bei 6-facher Koordination). Werden die Atome der Sorte  $h$  (jeweils) willkürlich als unveränderbare Referenzpunkte gewählt, so lassen sich die Abstände  $d(h \rightarrow i)_j$  mit größer werdendem Abstand durchnummerieren ( $d(h \rightarrow i)_1$  = kürzester Abstand). Mit  $n(h \rightarrow i)_j$  = Häufigkeit des jeweiligen Abstandes, läßt sich ein gewichteter **Mean Fictive Ionic Radius**,  ${}^1MEFIR$  definieren [78].

$${}^1MEFIR(h) = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} FIR(h \rightarrow i)_j \cdot n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{FIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]}{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{FIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]} \quad (8)$$

Schon in einfachen Oxiden wie  $TiO_2$ , mit kurzen O-O-Abständen treten jedoch mit dieser Berechnung Fehler auf [78]. Eine Korrektur kann zum Beispiel auf iterativem Wege erfolgen, hier wird zunächst  ${}^1MEFIR$  für den kürzesten Abstand berechnet und

eine Konvergenzreihe angeschlossen ( $p = 1$  und  $n = 2$ , mit  ${}^n\text{MEFIR}(h) - {}^m\text{MEFIR}(h) \leq 0,001\text{\AA}$  und  $n = m+1$ )

$${}^n\text{MEFIR} = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} \text{FIR}(h \rightarrow i)_j \cdot n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{{}^p\text{MEFIR}(h \rightarrow i)} \right)^6 \right]}{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{{}^p\text{MEFIR}(h \rightarrow i)} \right)^6 \right]} \quad (9)$$

Auf ähnlichem Wege lässt sich eine effektive Koordinationszahl (**Effective Coordination Number**, ECoN) bestimmen:

$${}^1\text{ECoN}(h \rightarrow i) = \sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{{}^1\text{MEFIR}(h \rightarrow i)} \right)^6 \right] \quad (10)$$

$${}^n\text{ECoN}(h \rightarrow i) = \sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{{}^n\text{MEFIR}(h \rightarrow i)} \right)^6 \right] \quad (11)$$

Die Summe der ECoN-Beiträge ergibt die effektive Koordinationszahl, die somit entgegen der naiv gezählten Koordinationszahl auch gebrochene Werte annehmen kann.

## 6.5 IR-Spektroskopie

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie gelingt der Nachweis für das Vorhandensein bestimmter Baugruppen in Festkörpern. Grundlage dieses Verfahrens ist die Anregung von Schwingungen durch elektromagnetische Strahlung, deren Wellenlängen im Infrarotbereich liegen. Genauere Betrachtungen der physikalischen und quantenmechanischen Vorgänge während der Absorption führen zu der Auswahlregel, daß nur solche Moleküle bzw. Baugruppen IR-aktiv sind, die bei der Anregung ihr Dipolmoment ändern. Der mathematische Formalismus der Gruppentheorie macht es möglich, die Anzahl der Schwingungen bei Kenntnis der vorliegenden Symmetrie zu ermitteln. Um die möglichen Schwingungen von Baugruppen und komplexen Ionen in Festkörpern und Kristallen zu ermitteln, wird sich der Faktorgruppenanalyse bedient. Bei der Einbindung von isolierten Molekülen in einen Kristall treten an die Stelle der Auswahlregeln für das freie Molekül die der Punktlagensymmetrie (site symmetry). Korrelationstabellen [80] [81] geben darüber

Auskunft, wie die Rassen der Schwingungen des freien Moleküls bzw. komplexen Ions in die Symmetrierassen der Punktlage und der Faktorgruppe übergehen.

Damit ist noch keine Aussage über das Auftreten aller Banden möglich, da die jeweiligen Intensitäten neben Überlagerungen auch durch Übergangswahrscheinlichkeiten geprägt sind. In der Praxis wird oft so verfahren, daß gemessene Spektren mit bekannten Spektren verglichen werden.

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden ca. 5 mg der Probensubstanz mit 2-3 Spatelspitzen (50 mg) getrocknetem Kaliumbromid in einer Achatreischale fein verrieben. Das Pressen der Tabletten erfolgt mit 10 Tonnen (ca. 15 min). Die Aufnahmen wurden in einer evakuierten Probenkammer ( $10^{-3}$  mbar) in einem Wellenlängenbereich von 400 bis  $7000\text{ cm}^{-1}$  (MIR-Bereich) bei Raumtemperatur angefertigt. Zur Aufnahme von Spektren im FIR-Bereich wurde die Substanz mit PE verrieben und bei einem Druck von 5t zu einer Tablette gepresst.

## 6.6 Thermoanalytische Methoden

Die thermische Analyse liefert einen wesentlichen Beitrag für die Untersuchung von Substanzen und Reaktionsabläufen. In Einkomponentensystemen können Umwandlungen erster Ordnung, z.B. Modifikationsumwandlungen (Schmelzen, Erstarren, Sublimation) quantitativ erfasst werden. In Mehrkomponentensystemen kann z.B. die Reaktionstemperatur einer Redoxreaktion ermittelt werden.

Zu den wichtigsten Methoden der thermischen Analyse gehören die **Differenzthermoanalyse** (DTA), die dynamische Kalorimetrie sowie die **Thermo-Gravimetrie** (TG).

In der hier verwendeten Apparatur (TA1, Mettler, Zürich) können durch eine nachträglich angebaute Gasmischapparatur auch unter reaktiven Gasen wie Ammoniak-Argon-Gemischen Reaktionen mit der Gasphase durchgeführt werden. In Abb. 75 ist der schematische Aufbau der Apparatur wiedergegeben.

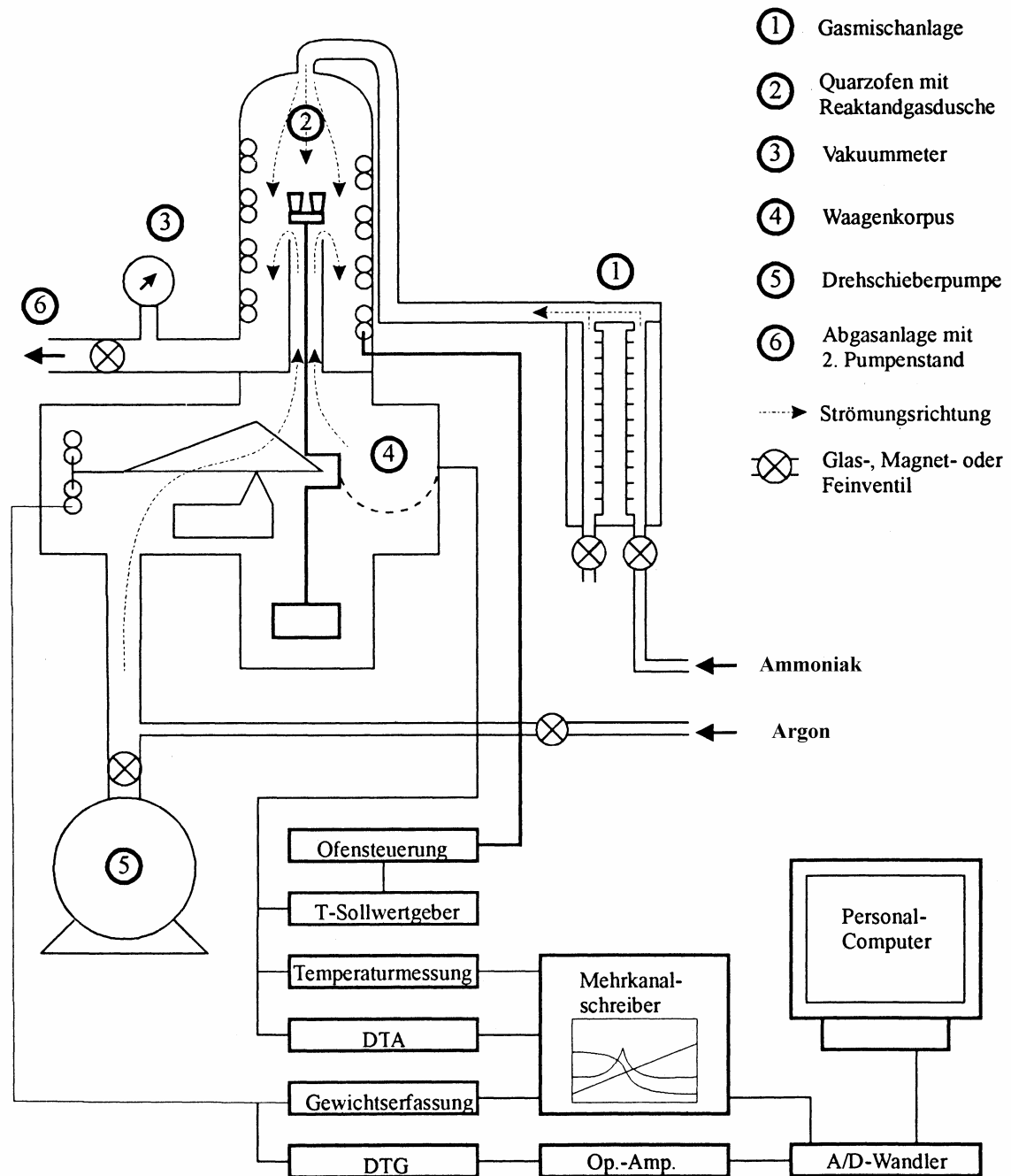


Abb. 75: Blockschema des Mettler TA1 (vgl. [82]).

### 6.6.1 Differenzthermoanalyse (DTA)

In einem Ofen werden Probensubstanz und Referenzsubstanz (die im entsprechenden Temperaturbereich keine Reaktion zeigt) mit konstanter Aufheizrate erhitzt und die Temperaturdifferenz zwischen beiden als Funktion der Temperatur  $T$  der Vergleichsubstanz oder der Zeit registriert. Da Phasenumwandlungen erster

Ordnung bei konstanter Temperatur stattfinden, läßt sich bei einer Reaktion eine Temperaturdifferenz messen. Mit dieser Methode lassen sich qualitative Aussagen über Reaktionstemperaturen treffen.

### **6.6.2 Thermogravimetrie (TG)**

Die Thermogravimetrie wird in der Praxis oft mit der DTA gekoppelt; während der Messung wird die Massenänderung der Probe bestimmt. Auf diesem Wege können z.B. Zersetzungen von Substanzen und die Zersetzungsprodukte untersucht werden. Oftmals schließt sich eine massenspektrometrische Bestimmung an.

Zur Durchführung thermoanalytischer Methoden werden 10-20 mg einer innig verriebenen Substanz unter Schutzgas in mit Deckel versehene Korundtiegel gegeben, diese in einem Schliffgefäß an die Apparatur gebracht. Nun müssen die Tiegel auf den Tiegelträger gestellt, der Deckel abgenommen und der Ofen übergeschoben werden. Jetzt kann die Apparatur evakuiert werden. Bei diesem Einbringen der Substanz in die Messeinheit ist kurzzeitiger Kontakt mit Luft (ca. 5 s) nicht zu vermeiden. Nachdem die Apparatur evakuiert und anschließend unter Schutzgas (Ar) gebracht wurde, kann über die Gasmischapparatur der Ofenraum mit Ar-NH<sub>3</sub>-Gemischen befüllt werden. Hierbei ist gewährleistet, dass korrosionsempfindliche Teile wie die Waage nicht in Kontakt mit Ammoniak kommen.

### **6.7 *In-situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie**

Zur Untersuchung von Reaktionsabläufen eignet sich die Pulverdiffraktometrie in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei dieser Methode wird ein polykristallines Reaktionsgemisch auf ein Silberblech aufgebracht und einem Temperaturprogramm unterworfen (beheizbares Platinband), wobei bei bestimmten Temperaturen Pulverdiffraktogramme aufgenommen werden können. Um die Edukte und Produkte vor Feuchtigkeit zu schützen, ist die Anlage in eine Schutzgasbox integriert.

Zusätzlich kann die Bühlerkammer mit reaktiven Gasen, in diesem Fall Ammoniak, durchströmt werden.

In Folge der Kamerageometrie des Diffraktometers werden Reflexe hoher Beugungswinkel mit zunehmend größerem Fehler des  $2\theta$ -Wertes detektiert. Zusätzlich ist mit zunehmender Temperatur eine Verschiebung der Reflexlage zu



niedrigeren Beugungswinkeln zu beobachten. Ein weiterer Einfluß auf Reflexlage und -Intensität resultiert aus sich ändernden Schichtdicken und Oberflächenstrukturen der Pulvermischung durch Temperaturänderung und Reaktion der beteiligten Substanzen.

In dieser Arbeit wurde diese Methode benutzt, um Reaktionen binärer Halogenide mit Ammoniak zu verfolgen bzw. um ternäre Verbindungen unter Ammoniak abzubauen.

## 6.8 Materialien und Geräte

Angaben zu den verwendeten Computerprogrammen, Geräten und Substanzen sind in den Tabelle 90, Tabelle 91 und Tabelle 92 zusammengefasst.

Tabelle 90: Angaben über die verwendeten Computerprogramme

Programm	Verwendung
SHELXS-97 [72]	Kristallstrukturbestimmung mittels Direkter Methoden
SHELXL-97 [73]	Kristallstrukturverfeinerung auf Basis von $F^2$ -Werten mittels „no-linear-least-squares“-Methoden
STOE WinXPOW v. 1.07 [75]	Indizierung und Gitterparameterverfeinerung von Pulver-diffraktometermessungen, Berechnung von theoretischen Spektren
MAPLE 4.0 [76]	Berechnung von interatomaren Abständen, Winkeln, ECoN- und MAPLE-Werten aus Strukturparametern
X-SHAPE [83]	Kristallgestalt-Optimierung
X-RED [84]	Datenreduktion für Einkristalldiffraktometerdaten
Diamond 2.1e [85]	Zeichenprogramm für Kristallstrukturen

Tabelle 91: Angaben zu den verwendeten Geräten.

Gerät	Modell und Hersteller
Argon-Glove-Box	MB 200 B, Fa. Braun, Garching, D lab master 130, Fa. Braun, Garching, D
Weissenberg-Kamera	102-183, Fa. Huber, Rimstiegl, D 102032, Fa. Seifert, Ahrensburg, D
Pulverdiffraktometer	STADI P (⊖ / 2 ⊕), Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, D ⊕ / ⊕, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, D
Bühler-Kamera	Guinier, G645, Fa. Huber, Rimstiegl, D
IPDS I, Einkreisdiffraktometer	HDK2.4, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, D
IPDS II, Zweikreisdiffraktometer	S/N 48029, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, D
Ampullenschweißer	S/N 49007, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, D
Atomabsorptionsspektrometer	Schutzgasschweißgerät, Eigenbau
DTA	AA6, Fa. Varian, AU
REM	TA1, Fa. Mettler, Zürich, CH
EDAX	SEM 55, Fa. Philips, Eindhoven, NL
UV-VIS-Spektrometer	ECON IVPV9900-26, EDAX-International Inc.
SQUID-Magnetometer	Cary 5E, Fa. Varian, AU
EPR-Spektrometer	Cryogenic S 600X
Mößbauerspektrometer	X-Band ( $\nu = 9,47$ GHz) Spektrometer ER 200
IR-Spektrometer	Bruker, Rheinstetten, D
	Standardspektrometer
	IFS 66v/S, Bruker, Rheinstetten, D

Tabelle 92: Angaben über die verwendeten Substanzen

Substanz	Bezugsquelle
Al (Folie) 99,999%	Chempur Feinchemikalien, Karlsruhe
Ga (Granalien) 99,99%	Cerac Inorganic Chemicals, Milwaukee, USA
In (Granalien) 99,99%	Johnson Matthey Chemicals, Widmark, UK
Fe (Pulver) reinst	Merck, Darmstadt
Fe (Stab)	GoodFellow, Cambridge, UK
NH <sub>4</sub> Cl reinst (sublimiert)	Merck, Darmstadt
NH <sub>4</sub> Br p.a. (sublimiert)	Acros Organics, New Jersey, USA
AlCl <sub>3</sub> p.a. (sublimiert)	Merck, Darmstadt
InCl <sub>3</sub>	eigene Herstellung
InBr <sub>3</sub> 99,99+% (sublimiert)	Chempur Feinchemikalien, Karlsruhe
FeCl <sub>3</sub>	eigene Herstellung
FeCl <sub>2</sub>	eigene Herstellung
NH <sub>3</sub> 6.0	Linde AG, Hannover
He 4.6	Linde AG, Hannover
N <sub>2</sub> 5.0	Linde AG, Hannover
Ar 4.8	Linde AG, Hannover

## 7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neben der Darstellung und Charakterisierung neuer Verbindungen auch deren Bildungsmechanismen aufzuklären. Als Schwierigkeit stellte sich dabei heraus, dass ein großer Teil der aus den binären Halogeniden unter Ammoniak gebildeten Ammoniakaten röntgenamorph auftritt, so dass erst bei höheren Temperaturen Aussagen aus der *In-situ*-Pulverdiffraktometrie unter  $\text{NH}_3$  gemacht werden können. Daher wurden in einigen Fällen die aus der thermischen Analyse folgenden Abbaustufen gezielt dargestellt, indem das Temperaturprogramm bei der entsprechenden Temperatur angehalten wurde und rasch unter evakuieren abgekühlt wurde; die Charakterisierung erfolgte durch IR-Spektroskopie.

Daneben konnten einige Zwischenstufen der thermischen Abbauten anhand von in Ampullenreaktionen einkristallin dargestellten neuen Verbindungen aufgeklärt werden.

Als weitere Schwierigkeit der *in-situ*-pulverdiffraktometrischen Untersuchungen unter Ammoniak stellte sich die unter Kupfer-Strahlung auftretende Röntgenfluoreszenz des Eisens heraus.

Im folgenden soll nun eine Auflistung der dargestellten Verbindungen und eine Beschreibung ihrer Charakterisierung erfolgen.

**$(\text{NH}_4)_3[\text{InCl}_6]$**  konnte durch Umsetzung von  $\text{InCl}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 3 dargestellt werden. Aus diesem Ansatz konnten Einkristalle von zwei Modifikationen isoliert werden. Die Raumtemperaturmodifikation kristallisiert im  $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ -Typ in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/a$ , die Hochtemperaturmodifikation im  $\text{Cs}_3[\text{BiCl}_6]$ -Typ in der Raumgruppe  $\text{C}2/c$ . Die Phasenumwandlung konnte auf einem Einkristalldiffraktometer (IPDS I) bei  $170^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Temperatur aufgelöste Pulverdiffraktometrie an phasenreinem Pulver der Raumtemperaturmodifikation ergab, dass sich die Umwandlung über einen weiten Temperaturbereich erstreckt. Die Umwandlung von der Hoch- zur Raumtemperaturmodifikation erfolgt bei  $0^\circ\text{C}$ .

**$\text{NH}_4[\text{MCl}_4]$**  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) konnte durch Umsetzungen von  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{InCl}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 1 bei  $350^\circ\text{C}$  im Falle von  $\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$  bzw.  $275^\circ\text{C}$  für

$\text{NH}_4[\text{AlCl}_4]$  synthetisiert werden.  $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$  konnte aus Ga und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 6 bei  $300^\circ\text{C}$  erhalten werden.

$\text{NH}_4[\text{AlCl}_4]$  und  $\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$  kristallisieren im Baryt-Typ,  $\text{NH}_4[\text{InCl}_4]$  im Scheelit-Typ.

**$\text{NH}_4[\text{FeCl}_3]$**  konnte durch Reaktionen von  $\text{FeCl}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 1 bzw. 1 : 3 zwischen  $400$  und  $450^\circ\text{C}$  synthetisiert werden;  **$\text{NH}_4[\text{NiCl}_3]$**  entstand bei einer Umsetzung von  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in einer Monelampulle, aus deren Wand Nickel oxidiert wurde, bei  $275^\circ\text{C}$ .

Kristallstrukturen vom Erythrosiderit-Typ  **$(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$**  konnten auf verschiedenen Wegen in folgender Zusammensetzung erhalten werden:

Produkt	Edukte	Verhältnis	Temperatur
$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	In : $\text{NH}_4\text{Cl}$	1 : 5	$400^\circ\text{C}$
$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$	InBr <sub>3</sub> : $\text{NH}_4\text{Br}$	1 : 3	$300^\circ\text{C}$
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	$\text{FeCl}_3$ : $\text{NH}_4\text{Cl}$	1 : 1	$350^\circ\text{C}$
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$	Fe : $\text{NH}_4\text{Br}$	1 : 1	$350^\circ\text{C}$
$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,32}\text{Cl}_{2,68}]$	InBr <sub>3</sub> : $\text{NH}_4\text{Cl}$	1 : 3	$400^\circ\text{C}$
$(\text{NH}_4)_2[\text{In}(\text{NH}_3)\text{Br}_{2,37}\text{Cl}_{2,63}]$	InCl <sub>3</sub> : $\text{NH}_4\text{Br}$	1 : 3	$400^\circ\text{C}$

$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  konnte nur in mikrokristalliner Form erhalten werden. Es liegen isolierte verzerrt oktaedrische komplexe Anionen  $[\text{M}(\text{NH}_3)\text{X}_5]^{2-}$  und  $\text{NH}_4^+$  Ionen vor.

**$[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2][\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$**  (M = Al, In; X = Cl, Br) wurde aus Ansätzen von Al bzw. In mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 4 und aus In mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  im Verhältnis 1 : 1 – 1 : 4 isoliert. Der Temperaturbereich erstreckt sich von  $275$  bis  $350^\circ\text{C}$ .

Hier liegen isolierte komplexe Kationen vom Typ  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^+$  und komplexe Anionen  $[\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]^-$  vor.

Als mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aufgeweitete Struktur von  **$[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2][\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$**  kann  $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2][\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]\text{Cl}_2$  angesehen werden, welches aus  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 3 – 1 : 6 bei  $275^\circ\text{C}$  entsteht.

Setzt man Aluminium oder Gallium mit Ammoniumbromid (Gallium auch mit Ammoniumchlorid im Verhältnis 1 : 3 um, so erhält man eine dem Erythrosiderit-Typ inverse Struktur  **$[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$**  (M = Al, Ga; X = Cl, Br), wobei dies streng genommen nur für  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$  und  $[\text{Ga}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$  gilt, denn  $[\text{Ga}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  kristallisiert in der Raumgruppe Cmc<sub>2</sub>m und nicht in Pnma wie der Erythrosiderit-Typ.

Setzt man Fe oder FeCl<sub>3</sub> mit NH<sub>4</sub>Cl im Verhältnis 1 : 3 bei 450°C um, so erhält man **Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**. Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisiert im Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Typ in der Raumgruppe Cmmm. Es liegen über Chloratome kantenverknüpfte Oktaederstränge vor. Axialständig sind NH<sub>3</sub>-Gruppen angeordnet. Die phasenreine Darstellung gelingt durch Ammonolyse von FeCl<sub>2</sub> unter NH<sub>3</sub>. An Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden auch spektroskopische, magnetische und EPR- Messungen durchgeführt. Mit Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnte ein d<sup>6</sup>-Komplex untersucht werden, der ein EPR-Signal zeigt und damit, wie auch aus Berechnungen folgt, einen zweifach entarteten Grundzustand aufweist.

**Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>** kristallisiert im Mg(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Typ in der Raumgruppe Pbam. Auch hier liegen Oktaederstränge vor, die aber gegeneinander verkippt sind.

Als gemischtvalente Verbindung mit Eisen in den Oxidationsstufen +I und +II konnte **[Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>[Fe<sub>8</sub>Br<sub>14</sub>]** aus Eisen und Ammoniumbromid bei 500°C dargestellt werden. Neben [Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> Oktaedern liegen in der Kristallstruktur Cluster-Anionen, [Fe<sub>8</sub>Br<sub>14</sub>]<sup>6-</sup> vor. Fe<sup>+I</sup> ist verzerrt tetraedrisch von Br koordiniert, wobei die Eisenatome sich würfelförmig anordnen. Die Ecken des durch Eisen-Atome gebildeten Würfels, werden terminal durch Bromatome koordiniert, und alle Flächen sind mit Brom-Liganden überkappt. Betrachtet man die Eisenatome und die über den Flächen angeordneten Bromatome, so ergibt sich ein fast reguläres Dodekaeder. Diese clusteranalogen Anionen besetzen die Ecken der Elementarzelle, sowie deren Zentrum.

Zum Abschluss bleibt zu sagen, dass gerade im Bereich der Ammoniakate der 3d-Metallhalogenide, obwohl sich die Anorganische Chemie schon sehr lange (vgl. Kap. 2) mit diesem Thema auseinandersetzt, noch viel zu erforschen bleibt, damit ein umfassendes Verständnis dieser Chemie erreicht werden kann. Damit bleibt auch die Chemie der Metallhalogenid-Ammoniakate „ein weites Feld“.

## 8 Literatur

- [1] M. Faraday, *Quart. J. Sci.* 5, **1818**, 76.
- [2] A.W.F. Rogstadius, *J. prakt. Chem.* 86, **1862**, 310.
- [3] W. Biltz, *Z. Anorg. Chem.* 148, **1925**, 147-149.
- [4] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* 3, **1893**, 267.
- [5] W. Biltz, H.G. Grimm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 164, **1925**, 63-87.
- [6] R. Essmann, G. Kreiner, A. Niemann, D. Rechenbach, A. Schmieding, Th. Sichla, U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622, **1996**, 1161-1166.
- [7] H. Jacobs, B. Nöcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 619, **1993**, 73-76.
- [8] H. Jacobs, B. Nöcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 614, **1992**, 25-29.
- [9] M. Roos, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625, **1999**, 1-6.
- [10] G. Meyer, P. Nockemann, *J. Solid State Chem.* 162, **2001**, 254-259.
- [11] H. Jacobs, *persönliche Mitteilung*, **2000**.
- [12] M. Roos, *Dissertation*, Köln, **1999**.
- [13] M. Strecker, *Dissertation*, Hannover, **1994**.
- [14] G. Meyer, E. Garcia, J.D. Corbett, *Inorg. Synth.* 25, **1989**, 146.
- [15] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* B25, 1969, 925 – 946.  
R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32, **1976**, 751- 767.
- [16] G. Meyer, *Adv. Synth. React. Solids* 2, **1994**, 1.
- [17] L. Pauling *J. Am. Chem. Soc.* 46, **1924**, 2738-2751.
- [18] J.L. Fourquet, F. Plet, G. Courbion, A. Bulou, R. de Pape, *Rev. Chim. Min.* 16, **1979**, 490-500.

- 
- [19] M. Roos, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625, **1999**, 1129.
- [20] H. Jacobs, B. Nöcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 619, **1993**, 73-76.
- [21] R.W. Berg, *Acta Chem. Scand.* 51, **1997**, 455-461.
- [22] A. Lornaux-Rubens, J.P. Wignacourt, M. Drache, F. Wallart, *J. Chim. Phys. e. d. Phys.-Chim. Biol.* 88, **1991**, 2041-2055.
- [23] M. Amit, A. Horowitz, E. Ron, J. Makovsky, *Israel J. Chem.* 11, **1973**, 749-763.
- [24] M. Amit, A. Zodekivitz, J. Mokovsky, *Israel J. Chem.* 8, **1970**, 737-740.
- [25] R.R. Richards, N.W. Gregory, *J. Phys. Chem.* 69, **1965**, 239-244.
- [26] J. Cerisier, C.Gulliot, P. Palvadeau, J. Rouxel, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 25, **1988**, 35-52.
- [27] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 436, **1977**, 87-94.
- [28] M. Amit, A. Zodekivitz, J. Makovsky, *Israel J. Chem.* 8, **1970**, 737-740.
- [29] A. Leineweber, M.W: Friedriszik, H. Jacobs, R. Essmann, G. Böttger, F. Fauth, P. Fischer, *Z. Krist. Suppl.* 16 Leipzig, **1999**, 46.
- [30] H. Mattfeld, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 618, **1992**, 13-17.
- [31] S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 96, **1984**, 886-887.
- [32] W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 152, **1926**, 252.
- [33] W. Kangro, E Petersen., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 261, **1950**.
- [34] H. Bode, E. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1957, 290, 1-16.
- [35] R. Burnus, D.J. Hinz, G. Meyer, *Z. Krist.* 209, **1994**, 686.
- [36] M. Schmidt, *Dissertation*, Köln, **1999**.
- [37] Z. Amilius, B. van Laar, H.M. Rietveld, *Acta Cryst. B* 25, **1969**, 400-402.

- 
- [38] F. Benachenhou, G. Mairesse, G. Nowogrocki, D. Thomas, *J. Solid State Chem.* 65, **1986**, 13-26.
- [39] H. Mattfeld, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 618, **1992**, 13-17.
- [40] G. Mairesse, P. Barbier, J-P. Wignacourt, *Can. J. Chem.* 56, **1978**, 764-771.
- [41] R.G. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* 42, **1920**, 85-93.
- [42] G. Meyer, Indium(I, s<sup>2</sup>; II, s<sup>1</sup>; III, s<sup>0</sup>)-Halogenide und Analoga in: Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente. DFG-Forschungsbericht, Weinheim VCH **1991**, 306.
- [43] A.W. Atkinson, B.O. Field, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, **1970**, 2615.
- [44] K.B. Harvey, N.R. McQuaker, *J. Chem. Phys.* 55, **1971**, 4390.
- [45] J.T.R. Dunsmuir, A.P. Lane, *Spectrochim. Acta* 28, **1972**, 45-50.
- [46] MAPLE Vergleiche:
- RbCl H. Ott, *Z. Krist.* 63, **1926**, 222.
- KCl H. Ott, *Z. Krist.* 63, **1926**, 222.
- KBr H. Ott, *Z. Krist.* 63, **1926**, 222.
- InBr<sub>3</sub> T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 563, **1988**, 27.
- InCl<sub>3</sub> S. Sadiadi, M. Vitse, *J. Appl. Crystallogr.* 292, 1978, 11.
- [47] M. Miyalke, I. Minato, H. Morikawa, S.I. Iwai, *Am. Mineral.* 63, **1978**, 506-510.
- [48] Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, (1953), 59.
- [49] A. Bellanca, *Periodico di Mineralogia* 17, **1947**, 59 – 72.
- [50] F.J. Ewing, L. Pauling *Z. Krist.* 68, **1928**, 223 – 230.
- [51] D. Klein, *Diplomarbeit*, Köln 2001.
- [52] N. Böhmer, *Dissertation*, Köln 2001.
- [53] B. Nöcker, *Dissertation*, Dortmund **1991**; H. Jacobs, B. Nöcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 614, **1992**, 25 sowie 619, **1993**, 73.
- [54] F.O. Schröder, *Dissertation*, Dortmund **1993**.



- 
- [55] H. Bärnighausen, *MATCH*, 9, **1980**, 139-175.
- [56] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leipzig, **1934**.
- [57] B. Morosin, E.J. Graeber, *J. Chem. Phys.* 42, **1965**, 898-901.
- [58] C.H. MacGillavry, J.M. Bijvoet, *Z. Krist.* 94, **1936**, 231-245.
- [59] A. Leineweber, H. Jacobs, P. Fischer, G. Böttger, *J. Solid State Chem.* 156, **2001**, 487-499.
- [60] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, Berlin, New York, **1999**, S. 391.
- [61] C.E. Schäfer, C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 9, **1965**, 401.
- [62] D.A. Cruse, J.E. Davis, M. Gerloch, J.H. Harding, D.J. Mackey, R.F., McMeecking, CAMMAG, a FORTRAN computing package, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, **1979**.
- [63] S.Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 96, **1984**, 886.
- [64] S.C. Lee, R.H. Holm, *Angew. Chem.* 102, **1990**, 868-885.
- [65] R.X.Fischer, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr.* C44, **1988**, 775.
- [66] G.H.Stout, L.H.Jensen, *X-Ray Structure Determination*, Macmillan Publ., New York, 4. Aufl. **1968**.
- [67] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 515, **1984**, 127-132.
- [68] R. Essmann, G. Kreiner, A. Niemann, D. Rechenbach, A. Schmieding, T. Sichla, U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622, **1996**, 1161.
- [69] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, New York, London, **1971**, 115.
- [70] C. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. Ser 3* 46, **1992**, 10086-97.
- [71] A.F. Wright, J.S. Nelson, *Phys. Rev. Ser. 3*, 51, **1995**, 7866-69.
- [72] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen **1997**.

- [73] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen **1997**.
- [74] G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-Ray Structure Determination*, Wiley, New York, **1989**.
- [75] STOE & Cie GmbH: Win XPOW Vers. 1.07, Darmstadt **2000**.
- [76] R. Hübenthal, MAPLE 4.0, Gießen **1993**.
- [77] R. Hoppe, *Angew. Chem.*, **78**,**1966**, 52; *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, **1966**, 95; *Angew. Chem. In. Ed.* **9**, **1970**, 25; *Adv. Fluorine Chem.* **6**, **1970**, 387; *Izvj. Jugoslav. Centr. Krist.* **8**, **1973**, 21; *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*, Amsterdam **1975**, S. 127.
- [78] R. Hoppe, *Z. Krist.* **150**, **1979**, 23.
- [79] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **82** **1970**, 7.
- [80] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnik, Schwingungsspektroskopie, 2. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1988**.
- [81] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra and Coordination Compounds*, 3. Edition, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, **1978**.
- [82] J. Wittrock, *Dissertation*, Köln **1997**.
- [83] STOE & Cie GmbH, X-SHAPE Vers. 1.02, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Darmstadt **1993**.
- [84] STOE & Cie GmbH: X-RED Vers. 1.08a, STOE Data Reduction Program, Darmstadt 1996.
- [85] K. Brandenburg, Diamond v. 2.1e, © 1996-2001 Crystal Impact GbR **2001**.

## Danksagung

Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer, meinem Doktorvater, für das immervorhandene Interesse an dieser Arbeit, für viel von seiner knappen Zeit, die er mir in den letzten Jahren gewidmet hat, für viele gute Gespräche über Chemie, Politik, Theologie und das Leben an sich, für das Vertrauen ein nicht nur für diese Arbeit wichtiges Gerät, den Mettler TA1, betreuen zu dürfen, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen in seiner Arbeitsgruppe, in der alles vorhanden ist, was der Mensch in der Festkörperchemie so braucht, und nicht zu letzt für die Ermöglichung der Promotion in Chemie „trotz Theologie“.

Mein Dank gilt weiterhin den Kollegen aus Labor 407 Matthias, Norbert, Peter, Peter und Angi für Hilfe in allen Lebenslagen, für nette gemeinsame Abende, für Diskussionen über die Chemie im allgemeinen und speziellen, für Anregungen und Ideen auch wenn der TA1 mal wieder nicht heizt....Das gleiche gilt natürlich auch für die KollegInnen aus 415, Diana, Dirk, Knut (Jalil) und Niels.

Frau Priv-Doz. Dr. Angela Möller (nochmal Angi) für ihr Interesse an meiner Arbeit, für viel Hilfe bei der Strukturlösung, der Spektroskopie und dem Magnetismus.

Dem Team an den Einkristalldiffraktometern, Ingo, Ingrid, und Wicky für die hervorragende Arbeit, egal ob an guten oder schlechten Kristallen und die vielen kleinen Nettigkeiten in Labor 406 und 412.

Dirk (H-H), Dirk (der Gobbolator) und Horst für Tipps, Tricks und Messungen in Sachen Pulverdiffs und Bühlerkammer.

Frau Dr. Meike Roos für ihren Intensivkurs in Sachen Ammoniumfluorid Chemie, zum Beginn dieser Arbeit.

Dem II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln für magnetische, EPR und Mößbauer Messungen, besonders Herrn Prof. Mohsen Abd-Elmeguid und Herrn Dr. Vladic Kataev.

Catharina für ihre Hilfe in der fremdländischen Zunge.

Herrn Dr. Jörg Wittrock für die Einführung in die Eigenheiten des TA1 und viele Ratschläge in Sachen Thermoanalyse.

Herrn Dr. Axel Czybulka für seine Hilfe und die vielen Tipps am TA1, bei Elektronik- und Computerproblemen aller Art.

Dem Werkstattteam um Herrn Plingen für die vielen kleinen und großen Reparaturen in Sachen TA1 und die hervorragende Ausführung aller sonstigen Arbeiten.

Frau Schulze für IR-Messungen sowie Messungen auf der Netzsch.

Und natürlich auch dem Rest der KollegInnen für das gute Klima in der Arbeitsgruppe.

Weiterhin gilt mein Dank meiner gesamten Familie für ihre Unterstützung, ganz besonders natürlich meiner Frau Miriam, die immer für mich da ist.

## Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt habe, 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 den angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmung der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

- [1] S. Bremm, G. Meyer, Metallampullen als Miniautoklaven: Synthese und Kristallstrukturen der Ammoniakate  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  und  $(\text{NH}_4)_2[\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627, **2001**, 407-410.
- [2] S. Bremm, G. Meyer, Die Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6$ , *Z. Kristallogr. Suppl.* 18, **2001**, 131.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Stephan Bremm  
Geburtstag: 2. September 1970  
Geburtsort: Köln  
Anschrift: Im Marienfried 28, 53773 Hennef  
Eltern: Diethelm Bremm und Ingrid Bremm, geb. Grubert  
Nationalität: deutsch  
Familienstand: verheiratet seit 21. August 1998  
mit Miriam Bremm, geb. Ernst

## Schulbesuch:

1977 - 1981 Don-Bosco Grundschule in Köln-Porz  
1981 - 1990 Städt. Gymnasium Porz in Köln Porz

## Zivildienst

1990 - 1991 Kath. Jugendbildungsstätte Haus Altenberg in Odenthal

## Studium

WS 1991/92  
- WS 1992/93 Studiengang Chemie  
SS 1993  
- WS 1998/99 Lehramtsstudiengang Chemie und Kath. Theologie  
SS 1999 1. Staatsexamensarbeit über „Die Korrosion von Stahl in Beton durch Chlorid“  
SS 1999 Abschluss 1. Staatsexamen  
seit Januar 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln