

# **Neue reduzierte Halogenide einiger Selten-Erd-Elemente**

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

vorgelegt von

Niels Gerlitzki  
aus Leverkusen

**Köln 2002**

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Meyer  
Prof. Dr. W. Jung

Tag der mündlichen Prüfung: 27.05.2002

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2000 bis März 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Meyer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Meyer danke ich für sein stetes Interesse und die großzügige Förderung und Unterstützung dieser Arbeit.

*Für meinen Vater*

## *Abstract*

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer ternärer Iodide der Selten-Erd-Elemente mit Erdalkalitionen. Durch Reduktion von  $\text{LaI}_3$  mit elementarem Strontium gelang die Synthese des ersten ternären Selten-Erd-Iodids mit einem Erdalkalitionen. In  $\text{SrLaI}_4$  und dem dazu isotypen  $\text{BaLaI}_4$  liegen Stränge flächenverknüpfter quadratischer  $[\text{LaI}_8]$ -Antiprismen vor, die entlang  $[100]$  verlaufen. Eine Ausordnung der Lanthan- und Erdalkalitionen auf kristallographisch verschiedene Lagen kann durch die Existenz eines überschüssigen Elektrons erklärt werden, das sich in einem 5d-Zustand der Lanthan-Ionen befindet. Durch Wechselwirkungen der überschüssigen Elektronen benachbarter Lanthan-Ionen kommt es zur Bildung der  $[\text{LaI}_8]$ -Polyederstränge. Die Erdalkali-Ionen sind ebenfalls quadratisch-antiprismatisch von I-Ionen umgeben und wirken verbrückend zwischen benachbarten  $[\text{LaI}_8]$ -Strängen. Daneben lieferte die Reduktion von  $\text{LaI}_3$  mit Strontium auch  $\text{LaI}_2$ , dessen Kristallstruktur erstmals an Einkristallen bestimmt werden konnte.

In einer Nebenreaktion traten bei der Umsetzung von  $\text{LaI}_3$  mit Barium Kristalle der Zusammensetzung  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  auf. In der Kristallstruktur von  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  treten Ketten transkantenverknüpfter  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder auf, die entlang  $[010]$  über isolierte quadratisch-antiprismatische  $[\text{LaI}_8]$ -Einheiten verbrückt sind.

Reduktion von  $\text{PrI}_3$  mit Barium führt dagegen zur Bildung von  $\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$ . In  $\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$  liegen ebenfalls quadratisch-antiprismatisch koordinierte Praseodym-Ionen vor, die über gemeinsame Flächen zu Strängen zusammengefaßt sind. Diese Stränge sind jedoch so durch leere würfelförmige Polyeder unterbrochen, dass isolierte  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$ -Einheiten vorliegen. Drei kristallographisch unterschiedliche Barium-Ionen, die in Form unregelmäßiger Polyeder koordiniert sind, sorgen für die Verbrückung der Einheiten.

Reduktion von  $\text{PrI}_3$  mit Strontium führte zur Bildung von  $\text{Pr}_2\text{I}_5$ .

Umsetzung von  $\text{ScI}_3$  mit Strontium führte zu  $\text{Sc}_{0,87}\text{I}_2$ , das im  $\text{CdI}_2$ -Typ kristallisiert, dessen Oktaederplätze jedoch nur zu 87% besetzt sind.

Die Reaktion von  $\text{NdI}_3$  mit Strontium führte zu einem Mischkristall der Zusammensetzung  $\text{Sr}_{0,41}\text{Nd}_{0,59}\text{I}_2$ , der in der Kristallstruktur von  $\text{SrI}_2$  kristallisiert.

Erste Versuche zur Synthese eines ternären Selten-Erd-Bromids führten nicht zur erwarteten Verbindung. Es wurden Kristalle der Zusammensetzung  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  erhalten, in denen isolierte  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder vorliegen, die durch vier unterschiedlich koordinierende Bromid-Ionen miteinander verbrückt sind.

Im System  $\text{Dy} / \text{DyI}_3$  konnten durch geeignete Präparation Kristalle von  $\text{DyI}_2$  erhalten werden, dessen Kristallstruktur erstmals anhand von Einkristalldaten aufgeklärt wurde.

Versuche zur Synthese einer Modifikation von  $\text{PrI}_2$  führten zu Kristallen der Modifikationen IV und V, deren Auftreten als abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit zu bezeichnen ist.

## ***Abstract***

The intention of this work was the preparation of new ternary iodides of the rare earth elements with alkaline earth cations. Reduction of  $\text{LaI}_3$  with elemental strontium led to the first compound of a ternary rare earth iodide with an alkaline earth cation. In  $\text{SrLaI}_4$  and the isotypic  $\text{BaLaI}_4$  chains of face sharing  $[\text{LaI}_8]$  square-antiprisms are running parallel to  $[100]$ . The separation of lanthanum and alkaline earth cations in different crystallographic positions can be explained by the existence of a single electron in a 5d-state of the rare earth cation. Interactions between these electrons of adjacent lanthanum ions led to the formation of  $[\text{LaI}_8]$  polyhedral chains. The alkaline earth cations are coordinated in the same way as the  $[\text{LaI}_8]$ -polyhedras by iodide to bridge adjacent chains of  $[\text{LaI}_8]$ -polyhedra. In addition, the reaction of  $\text{LaI}_3$  with elemental strontium yielded in the formation of single crystals of  $\text{LaI}_2$ .

Crystals of  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  have been obtained by a side reaction of  $\text{LaI}_3$  with barium. The crystal structure of  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  exhibits trans-edge connected chains of  $[\text{La}_4\text{O}]$  tetrahedra running along  $[101]$ . Layers of these chains are connected via isolated  $[\text{LaI}_8]$  square-antiprisms along  $[010]$ .

Reduction of  $\text{PrI}_3$  with barium resulted in the formation of  $\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$ . In  $\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$  square-antiprisms of  $[\text{PrI}_8]$  are also found, which are connected in the same way as in  $\text{BaLaI}_4$  and  $\text{SrLaI}_4$ , respectively, but with infinite chains interrupted after every third  $[\text{PrI}_8]$  polyhedron by cubic gaps to form isolated  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$  units. Adjacent  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$  units are connected via three crystallographically different barium cations. By reduction of  $\text{PrI}_3$  with strontium,  $\text{Pr}_2\text{I}_5$  was obtained.

Reaction of  $\text{ScI}_3$  with elemental strontium led to another phase in the system  $\text{Sc} / \text{ScI}_3$ .  $\text{Sc}_{0,87}\text{I}_2$  crystallizes in the  $\text{CdI}_2$ -type of structure where 87% of all octahedral vacancies are filled with scandium cations.

Reduction of  $\text{NdI}_3$  with strontium resulted in the formation of a mixed crystal with a composition according to  $\text{Sr}_{0,41}\text{Nd}_{0,59}\text{I}_2$  crystallizing with the  $\text{SrI}_2$  type of structure.

First investigations of ternary reduced rare earth bromides with alkaline earths did not result in a compound  $\text{BaLaBr}_4$ . Reaction of barium with  $\text{LaBr}_3$  led to  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  which contains isolated  $[\text{La}_4\text{O}]$  tetrahedral units. These units are connected via four crystallographically different bromide ions to form a three-dimensional network.

In the system  $\text{Dy} / \text{DyI}_3$  single crystals of  $\text{DyI}_2$  were obtained, whose crystal structure could be determined for the first time by single crystal diffractometry.

Attempts to synthesize one of the known modifications of  $\text{PrI}_2$  have resulted in a cooling rate dependent crystallization of the modifications IV and V.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Einleitung</b>	1
<b>II. Allgemeine Grundlagen</b>	3
II.1 Apparative Grundlagen	3
II.1.1 Argon-Handschuhbox	3
II.1.2 Lichtbogenschweißanlage	3
II.1.3 Vakuum- und Schutzgasapparatur	3
II.1.4 Sublimationsapparatur	4
II.2 Röntgenographische Methoden	4
II.2.1 Röntgendiffraktometrie an Pulvern	4
II.2.2 Röntgendiffraktometrie an Einkristallen	4
II.3 Präparative Grundlagen	5
II.3.1 Darstellung der Selten-Erd-Triiodide	5
II.3.2 Darstellung der Selten-Erd-Tribromide	6
II.4 Käufliche Chemikalien	6
II.5 Verwendete Computerprogramme	7
<b>III. Spezieller Teil</b>	8
III.1 Offene Fragen: Untersuchungen in den Zweikomponenten- systemen Dy / DyI <sub>3</sub> und Pr / PrI <sub>3</sub>	8
III.1.1 Stand der Forschung	8
III.1.2 Untersuchungen im Zweikomponentensystem Dy / DyI <sub>3</sub>	9
III.1.3 Untersuchungen im Zweikomponentensystem Pr / PrI <sub>3</sub> : Versuche zur gezielten Synthese einer Modifikation	14
III.2 Barium und Strontium als Reduktionsmittel für Selten-Erd- Triiodide: Untersuchungen in den Systemen B / MI <sub>3</sub> (B = Sr, Ba; M = Sc, La, Ce, Pr, Nd)	23
III.2.1 Zielsetzung	23
III.2.2 Darstellung und Kristallstruktur von Sc <sub>0,87</sub> I <sub>2</sub>	26
III.2.3 Mischkristallbildung im System Sr / NdI <sub>3</sub>	31
III.2.4 Ternäre Verbindungen in den Systemen Sr / LaI <sub>3</sub> und Ba / LaI <sub>3</sub> : Eindimensionale Stränge flächenverknüpfter [LaI <sub>8</sub> ]-Polyeder in SrLaI <sub>4</sub> und BaLaI <sub>4</sub>	37
III.2.5 Die Bildung von LaI <sub>2</sub> in System Sr / LaI <sub>3</sub>	47

---

III.2.6 Existiert $\text{SrPrI}_4$ ? Das System $\text{Sr} / \text{PrI}_3$ und die Bildung von $\text{Pr}_2\text{I}_5$	52
III.2.7 Untersuchungen im System $\text{Ba} / \text{PrI}_3$ : Unterbrochene Stränge von flächenverknüpften $[\text{PrI}_8]$ -Polyedern in $\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$	62
III.3 Verbindungen mit $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraedern als strukturgebendem Merkmal	73
III.3.1 Vorbemerkungen	73
III.3.2 Trans-kettenverknüpfte $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder in $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$	75
III.3.3 Erste Versuche zur Reduktion von Selten-Erd-Tribromiden mit Barium: $\text{La}_4\text{OBr}_7$	84
<b>IV. Zusammenfassung und Ausblick</b>	94
<b>V. Literatur</b>	104

## I. Einleitung

In unseren Alltag haben die Selten-Erd-Elemente Zugang mit sehr breitem Anwendungsgebiet gefunden. So finden sich Selten-Erd-Verbindungen als Phosphore in Leuchtstoffröhren, Dioden und Bildschirmen, aber auch der Einsatz als Katalysator oder in Keramiken der Elektronikindustrie sowie in Supraleitern zeigt einen breiten Anwendungsbereich der Elemente La-Lu, Y und Sc, wobei hier nur einige Beispiele genannt sein sollen [1,2].

Reduzierte Selten-Erd-Halogenide haben seit ersten Synthesen, z.B. durch *Döll* und *Klemm* [3], immer wieder durch ihre unterschiedliche Erscheinungsform fasziniert. Dies kann durch das Auftreten von zwei verschiedenen Typen der reduzierten Selten-Erd-Halogenide illustriert werden. Zum einen findet man salzartige Verbindungen, in denen die Selten-Erd-Ionen im zweiwertigen Zustand vorliegen, die zumeist isotyp zu den länger bekannten Verbindungen der Erdalkalimetalle kristallisieren. Die Halogenide des Typs  $AMX_3$  ( $A = \text{Alkali-}$ ,  $M = \text{Selten-Erd-Metall}$ ,  $X = \text{Cl, Br und I}$ ) bilden den Perowskit-Typ oder verwandte Strukturen [4]. Andererseits sind reduzierte Selten-Erd-Verbindungen bekannt, in denen sich das Selten-Erd-Ion nur formal in einer Oxidationsstufe  $< 3$  befindet. Dabei liegt das breite 5d-Band bei tieferer Energie als das schmale 4f-Band, so dass sich die Konfiguration  $4f^n 5d^1$  ergibt. Diese „zusätzlichen“ Elektronen stabilisieren so nicht selten die Verbindung durch Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen. Hier sei nur an die große Vielfalt metallreicher Systeme gedacht, in denen Metallcluster auftreten. Als Beispiele sollen  $Gd_2Cl_3$  [5,6] und  $Ce_{12}I_{17}Mn$  [7] genügen. Aufwendige Präparation erschwert den Zugang zu phasenreinen Substanzproben, an denen physikalische Messungen durchgeführt werden können. Dennoch konnte an Pulverproben von  $GdI_2$  Giant MagnetoResistance (GMR) [8,9] und ein Übergang der magnetischen Ordnung bei Raumtemperatur [10] festgestellt werden.  $LaI_2$  zeigt zweidimensionale metallische Leitfähigkeit [11,12].

Da reduzierte Verbindungen der Systeme Selten-Erd-Halogenid / Alkalimetall in der Vergangenheit bereits eingehend untersucht wurden [13,14], sollten jetzt Arbeiten in den Systemen Selten-Erd-Triiodid / Erdalkalimetall folgen. Hier war zu erwarten, dass unter reduzierenden Bedingungen unterschiedliches Verhalten je nach eingesetztem Selten-Erd-Element auftritt. Bei der Reduktion von Triiodiden der Lanthanide, die salzartige Diiodide mit zweiwertigen Selten-Erd-Kationen bilden, ist Mischkristallbildung in bekannten Strukturen der Erdalkalihalogenide oder der Selten-Erd-Diiodide zu erwarten. Anderes Verhalten sollten Triiodide der Selten-Erd-Elemente La, Ce, Pr, Gd, und Sc zeigen. Diese Elemente bilden Diiodide mit metallischem Charakter, in denen sich ein Elektron im 5d-Zustand befindet. Dieses „überschüssige“ Elektron hat sich für die Diiodide als beeinflussender Faktor für die

---

Kristallstruktur herausgestellt. Alle Diiodide dieser fünf Elemente kristallisieren in Schichtstrukturen, in denen Wechselwirkungen der besetzten 5d-Orbitale miteinander möglich sind, die zur Stabilität beitragen. Es konnte daher erwartet werden, dass bei der Reduktion Verbindungen dargestellt werden können, in denen sich analog zu den Diiodiden ein Elektron des Lanthanid-Ions in einem 5d-Zustand befindet. Wechselwirkungen solcher Elektronen miteinander könnten dafür verantwortlich sein, dass eine Ausordnung von Selten-Erd-Kation und Erdalkaliion in der Kristallstruktur erfolgen kann. Als Folge kann auch hier wieder metallähnliche Leitfähigkeit, in einer oder mehreren Dimensionen, auftreten.

---

## II. Allgemeine Grundlagen

### 1. Apparative Grundlagen

#### 1.1 Argon-Handschuhbox

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit aller im Rahmen dieser Arbeit verwendeten und synthetisierten Substanzen wurde der Großteil der präparativen Arbeiten unter Argon-Atmosphäre in Handschuhboxen (Fa. M.Braun, Garching, D) durchgeführt. Das verwendete Schutzgas Argon wird durch einen permanent betriebenen Umwälzbetrieb über Kupferkatalysatoren und Molekularsiebe geleitet, wo es von  $O_2$ - und  $H_2O$ -Spuren befreit wird (Konzentrationen kleiner 2 bzw. 0,4 ppm). Zur Präparation der Syntheseansätze befindet sich eine Waage (Fa. Sartorius, Göttingen, D) innerhalb der Handschuhbox. Zur Begutachtung der Syntheseprodukte ist in die Plexiglasscheibe der Handschuhbox ein Mikroskop (Fa. Leica, Heerbrugg, CH) eingelassen.

#### 1.2 Lichtbogenschweißapparat

Die Synthesen wurden ausschließlich in verschweißten Tantalampullen durchgeführt, die aus kommerziell erhältlichem Tantalrohr ( $d = 8$  mm, Wandstärke 0,5-1 mm, Fa. Plansee, Reutte, A) angefertigt wurden. Nach Befüllung in der Argon-Handschuhbox wurden die schon einseitig verschweißten Tantalampullen in einer Lichtbogenschweißanlage (Eigenbau, Universität Gießen) verschlossen. Der Schweißvorgang erfolgte unter Heliumatmosphäre (750 mbar) bei einem Arbeitsstrom von 8-10 Ampère.

#### 1.3 Vakuum- und Schutzgasapparat

Die befüllten und verschweißten Tantalampullen wurden zum Schutz vor Oxidation in einseitig verschlossene Kieselglasrohre gegeben, die anschließend zum Verschließen stark verengt mit Hilfe eines Quick-Fit-Ansatzes an der Vakuum- und Schutzgasappatur befestigt wurden. Die Vakuum- und Schutzgasappatur besteht aus zwei durch Hähne getrennten Apparaturen, mit deren Hilfe sich angeschlossene Glasgeräte mit einem Schutzgas (hier: Argon, getrocknet und gereinigt über Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb, Phosphorpentoxid und heißem Titanschwamm) fluten lassen oder die mit Hilfe einer Ölrotationspumpe (Fa. Leybold, Köln, D) evakuiert werden können.

## 1.4 Sublimationsapparatur

Alle im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Selten-Erd-Triiodide wurden zu Reinigungszwecken sublimiert, um überschüssiges Iod, welches bei der Darstellung der Selten-Erd-Triiodide (siehe Abschnitt II. 3.1) verwendet wurde, sowie andere Verunreinigungen zu entfernen.

Die Sublimationsapparatur besteht aus einem Pumpenstand (Drehschieberpumpe mit Öldiffusionspumpe, Typ HP 150B, Fa. Vacuubrand), an dem eine Vakuumapparatur angeschlossen ist, an die sich ein Sublimationsrohr aus Kieselglas mit einem Ofen anbringen läßt. In dieses Sublimationsrohr wird die zu reinigende Substanz in einem zweiten, kleineren Kieselglasrohr eingebracht, in dem sich auch das Sublimat nach erfolgter Reinigung am oberen Ende niederschlägt. Die Sublimationstemperaturen liegen in der Regel etwa 50-80 K unterhalb des Schmelzpunktes der zu reinigenden Substanz.

## 2. Röntgenographische Methoden

### 2.1 Röntgendiffraktometrie an Pulvern

Zur Untersuchung von Kristallpulvern (Edukte sowie Syntheseprodukte) stand ein Transmissions-Diffraktometer STADI P (Fa. Stoe, Darmstadt, D) zur Verfügung, welches mit einem Ge-Primärmonochromator für  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung und einem ortsempfindlichen Proportionalitätsdetektor (PSD) ausgestattet ist, was mit guter Winkelauflösung, zuverlässigen Intensitäten und niedrigem Streustrahlhintergrund einhergeht. Zur Bearbeitung der gewonnenen Meßdaten stand das Programmpaket Visual X<sup>POW</sup> [15] zur Verfügung, mit dem die Meßdaten aufbereitet werden konnten.

Die hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden zur Messung in Glaskapillaren (Durchmesser 0,2 mm, Fa. W.Müller, Berlin, D) eingebracht und abgeschmolzen.

### 2.2 Röntgendiffraktometrie an Einkristallen

Zur Bestimmung von unbekanntem Strukturen sind röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen nötig. Die dazu benötigten Einkristalle werden aus dem Reaktionsansatz mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ausgewählt und in Glaskapillaren ( $d = 0,1-0,3$  mm) eingebracht, die beidseitig abgeschmolzen werden. Zur ersten Prüfung der Kristallqualität können Schwenkaufnahmen, angefertigt mit Hilfe einer Weissenberg-Kamera (Fa. Huber;  $\text{Mo-K}_{\alpha}$ -Strahlung), dienen. Die Messung eines vollständigen Intensitätsdatensatzes erfolgt anschließend auf einem Imaging-Plate-Diffraktometer-System, IPDS, (Fa. Stoe, Darmstadt, D). Die-

ses Gerät ist mit einer Bildplatte ausgestattet, die aus einer Schicht von mit  $\text{Eu}^{2+}$  dotiertem BaClF besteht. Trifft ein am Kristall gebeugter Röntgenstrahl auf diese Bildplatte, so wird ein Elektron in das Leitungsband angeregt. Danach können die so gespeicherten Informationen mit Hilfe eines Helium/Neon-Lasers durch Anregung zur Photonenemission ausgelesen werden. Nach jeder Einzelmessung wird der Kristall um eine Orientierungsachse um  $2^\circ$  gedreht. Zur Strukturbestimmung und -verfeinerung aus den Datensätzen werden Computerprogramme herangezogen, die mit Hilfe *Direkter Methoden* oder einer *Patterson-Synthese* aus den Intensitäten Elektronendichten ermitteln und das gewonnene Strukturbild über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinern (Programme Shelxs-97 [16] und Shelxl-97 [17]). Die Richtigkeit der bestimmten Struktur wird durch Gütefaktoren (R-Werte, GooF) belegt. Der Intensitätsdatensatz wird anschließend nach einer Kristallgestalt-Optimierung einer numerischen Absorptionskorrektur (Programme X-Red [18] und X-Shape[19]) unterworfen.

### 3. Präparative Grundlagen

#### 3.1 Darstellung der Selten-Erd-Triiodide

Die Darstellung der verwendeten Selten-Erd-Triiodide erfolgte ausschließlich aus den Elementen durch Reaktion bei erhöhter Temperatur gemäß:



Die als Reaktionscontainer dienende Kieselglasampulle wurde dazu vorher so aus einem einseitig verschlossenen Kieselglasrohr präpariert, dass in etwa 10 cm Abstand das Rohr stark verjüngt ist. In der Argon-Handschuhbox wird anschließend das Selten-Erd-Metall eingefüllt. Mit Hilfe eines Quick-Fit-Ansatzes wird die Kieselglasampulle an die Schutzgasapparatur angeschlossen und im Argon-Gegenstrom Iod (10 %iger Überschuss) und eine katalytische Menge  $\text{NH}_4\text{I}$  eingebracht. Zum Schließen der Kieselglasampulle wird abschließend die mit flüssigem Stickstoff eingekühlte Kieselglasampulle unter dynamischem Vakuum abgeschmolzen. In einem Röhrenofen wird das Reaktionsgemisch nach einem von *Meyer* [20] angegebenen Temperaturprogramm ( $100^\circ\text{C}$  (1h),  $150^\circ\text{C}$  (1h),  $185^\circ\text{C}$  (12h),  $230^\circ\text{C}$  (6h) und abschließende Abkühlung auf Raumtemperatur) zur Reaktion gebracht. Nach erfolgter Umsetzung wird das überschüssige Iod unter Erwärmung im Vakuum vom gebildeten Selten-Erd-Triiodid entfernt. Das Selten-Erd-Triiodid wird abschließend zur Reinigung sublimiert.

### 3.2 Darstellung von Selten-Erd-Tribromiden

Selten-Erd-Tribromide lassen sich schnell und einfach über die wäßrige Ammoniumbromid-Route in großer Menge darstellen. Dazu wird das Selten-Erd-Oxid (in den meisten Fällen das Sesquioxid  $M_2O_3$ ) in konz. HBr gelöst. Anschließend wird Ammoniumbromid in einem sechsfachen Überschuß (bezogen auf das eingesetzte Selten-Erd-Element) in die Lösung gegeben und zur Trockene eingedampft. Das dabei erhaltene  $(NH_4)_x MBr_{3+x} \cdot yH_2O$  ( $x = 2$  für  $M = La-Nd$ ,  $x = 3$  für  $Sm-Lu, Y, Sc$ ) wird anschließend in einer Zersetzungsapparatur unter kontinuierlichem Pumpenvakuum bei ca. 400-450°C von dem anhaftenden Hydrat-Wasser und Ammoniumbromid befreit. Das so erhaltene  $MBr_3$  wird in der Sublimationsapparatur gereinigt. Eine eingehendere Beschreibung zur Darstellung von Selten-Erd-Tribromiden (und auch -Trichloriden) findet sich bei Meyer und Morss [21].

### 4. Käufliche Chemikalien

---

Iod, doppelt sublimiert	Merck, Darmstadt, D
Strontium (99,9%)	Aldrich, Milwaukee, USA
Barium (99,9%)	Aldrich, Milwaukee, USA
Lanthan (99,9%)	Aldrich, Milwaukee, USA
Cer (99,9%)	Aldrich, Milwaukee, USA
Praseodym (99,9%)	Heraeus, Karlsruhe, D; Strem, Newburyport, USA
Neodym (99,9%)	Aldrich, Milwaukee, USA
Dysprosium (99,9%)	Acros, Geel, Belgien
Scandium (99,9%)	Aldrich, Milwaukee, USA
$NH_4I$ p.a.	Merck, Darmstadt, D
$NH_4Br$ p.a.	Merck, Darmstadt, D
HBr-Lösung (47%ig)	Merck, Darmstadt, D
Tantal-Rohr	Plansee, Reuthe, A
Kieselglasrohr	Merck, Darmstadt, D
Glaskapillaren	Müller, Schönwalde, D

---

---

## 5. Verwendete Computerprogramme

DIAMOND 2.1[22]	Visualisierungsprogramm für Kristallstrukturen
SHELXS-97 [16]	Strukturbestimmung durch Direkte Methoden bzw. Patterson-Synthese
SHELXL-97 [17]	Strukturverfeinerung auf Basis der $F^2$ -Werte mit „non-linear-least-squares“-Methoden
X-RED [18]	Datenreduktion für Einkristalldiffraktometerdaten
X-SHAPE [19]	Kristallgestaltoptimierung
VISUAL X <sup>POW</sup> [20]	Indizierung und Gitterparameterverfeinerung von Pulverdiffraktometerdaten
PLATON [23]	Programmpaket zur geometrischen Auswertung von Strukturdaten

---

## III. Spezieller Teil

### III.1 Offene Fragen: Untersuchungen in den Zweikomponentensystemen Dy/DyI<sub>3</sub> und Pr/PrI<sub>3</sub>

#### 1.1 Stand der Forschung

Vergleicht man die bekannten Diiodide der Selten-Erd-Elemente miteinander, so fällt die Zweiteilung in salzartige und (halb-)metallische Diiodide auf. Während in den salzartigen Diiodiden das Selten-Erd-Metall als echtes zweiwertiges Ion vorliegt, findet man in den (halb-)metallischen Diiodiden das Selten-Erd-Ion im dreiwertigen Zustand. Das überschüssige Elektron befindet sich hier in den 5d-Orbitalen und trägt zum Teil zu bindenden Wechselwirkungen zwischen benachbarten Metallionen in der Kristallstruktur bei.

Diiodide des salzartigen Typs werden von Neodym, Samarium, Europium, Dysprosium, Thulium und Ytterbium gebildet. Sie kristallisieren in einfachen Kristallstrukturen, die meist mit jenen der Erdalkalihalogenide identisch oder zumindest verwandt sind.

Diiodide des „metallischen Typs“ werden von den Elementen Lanthan, Cer, Praseodym, Gadolinium und Scandium gebildet. Sie kristallisieren in schichtartigen Strukturen, die der Ausbildung von Leitungsbändern durch die 5d-Orbitale förderlich sind. Man findet eine starke Überlappung der 5d-Orbitale in den Strukturen. Für diese Diiodide werden metallisch leitende Eigenschaften gefunden, da hier die überschüssigen Elektronen z.T. zweidimensional frei beweglich sind. Yttrium, Terbium, Holmium, Erbium und Lutetium bilden keine Diiodide. Bei genauerer Betrachtung der metallischen Diiodide fällt die Vielfalt der Modifikationen beim PrI<sub>2</sub> auf, die in seiner Art bei den Selten-Erd-Diiodiden bislang einzigartig ist. *Bärnighausen* und *Warkentin* [24] berichten von fünf verschiedenen Modifikationen, konnten jedoch die Bedingungen nicht angeben, unter welchen *eine* bestimmte Modifikation bevorzugt auftritt.

Das Diiodid des Dysprosiums kristallisiert im CdCl<sub>2</sub>-Typ und konnte bislang nur durch Röntgenpulvermessungen charakterisiert werden. Untersuchungen mittels <sup>161</sup>Dy-Mössbauer-Spektroskopie haben die Zweiwertigkeit des Dy-Ions in DyI<sub>2</sub> belegt [25]. Da jedoch die Diiodide der mittleren Selten-Erd-Elemente Nd, Sm und Eu Phasenumwandlungen unter hohem Druck zeigen [26,27,28], stellt sich die Frage, ob auch Hochdruckmodifikationen der Diiodide der späten Selten-Erd-Elemente Dy, Tm und Yb existieren.

## III.1.2 Untersuchungen im Zweikomponentensystem Dy/DyI<sub>3</sub>

### Allgemeines

Dysprosium(II)-Iodid gehört wie NdI<sub>2</sub>, SmI<sub>2</sub>, EuI<sub>2</sub>, TmI<sub>2</sub> und YbI<sub>2</sub> zu den salzartigen Diiodiden der Selten-Erd-Elemente (allgemeine Elektronenkonfiguration: [Xe] 4f<sup>n+1</sup> 5d<sup>0</sup> 6s<sup>0</sup>). Abgesehen von EuI<sub>2</sub> und dem isotypen SmI<sub>2</sub>, welche in einem eigenen Strukturtypen auftreten, kristallisieren die Diiodide in einfachen, lange bekannten Strukturtypen: SrBr<sub>2</sub> für NdI<sub>2</sub> (tetragonal, P 4/n), CdI<sub>2</sub> für TmI<sub>2</sub> und YbI<sub>2</sub> (hexagonal, R  $\bar{3}m$ ) sowie CdCl<sub>2</sub> für DyI<sub>2</sub> (ebenfalls hexagonal, R  $\bar{3}m$ ). Dabei wurde DyI<sub>2</sub> als letztes strukturell anhand von Pulverdaten von *Bärnighausen* und *Warkentin* [29] charakterisiert. Einkristallmessungen sind bislang nicht bekannt geworden.

Für NdI<sub>2</sub> wurde von *Beck* eine druckinduzierte Phasenumwandlung festgestellt [26]. Das zunächst aus NdI<sub>3</sub> und Nd-Metall dargestellte NdI<sub>2</sub> wurde dabei in einer Belt-Apparatur bei einer Temperatur von 500°C einem Druck von 40 kbar ausgesetzt. Auf diese Weise wurde eine metastabile Modifikation des NdI<sub>2</sub> erhalten, die, wie die Diiodide des Lanthans, Cers und des Praseodyms (PrI<sub>2</sub>-I), in der tetragonalen Raumgruppe I4/mmm im CuTi<sub>2</sub>-Typ kristallisiert. Eingehendere Druck-Untersuchungen von *Schuster* und *Beck* [27] an NdI<sub>2</sub> berichten später vom Auftreten einer weiteren Hochdruckmodifikation des NdI<sub>2</sub> im CaF<sub>2</sub>-Typ. Hochdruckversuche an den Diiodiden des Europiums und des Samariums zeigen ebenfalls einen strukturellen Übergang, hier jedoch in eine PbCl<sub>2</sub>-ähnliche Struktur [28].

Druckinduzierte Verringerung des Kation-Kation-Abstandes führt zu einer verbesserten d-Orbital-Überlappung, was zu einer höheren anisotropen Leitfähigkeit führt. In den metallischen Diiodiden muss das Selten-Erd-Kation die Elektronenkonfiguration [Xe] 4f<sup>n</sup> 5d<sup>1</sup> 6s<sup>0</sup> haben, damit eine Delokalisierung in das Leitungsband mit hohem d-Charakter erfolgen kann. Bei den zweiwertigen Selten-Erd-Kationen der salzartigen Diiodide ist dieses Elektron jedoch in den f-Zuständen zu finden. Bei geeigneten Bedingungen läßt sich nun die Ausdehnung und Energie der Orbitale durch Druck so beeinflussen, dass eine Änderung des Abstandes der f- und d-Orbitale zueinander erzwungen werden kann, wodurch der Übergang eines f-Elektrons in den d-Zustand erfolgt. Dies führt dann zu einer Elektronenkonfiguration mit einem Elektron in den d-Zuständen. Dies sollte für alle salzartigen Diiodide der Seltenen-Erden, also auch DyI<sub>2</sub>, möglich sein, wenn auch unter stark variierenden Bedingungen.

Um derartige Untersuchungen in Zukunft möglich zu machen, musste jedoch ein geeignetes Verfahren zur Darstellung oxidiodid- und metallfreier Proben von DyI<sub>2</sub> gefunden werden.

## Experimentelles

*Warkentin* und *Bärnighausen* [29] schlagen zur Darstellung pulverförmiger Proben von  $\text{DyI}_2$  den Weg über die Umsetzung von Dy-Metall mit der stöchiometrischen Menge an  $\text{HgI}_2$  ein. Das zunächst erhaltene Gemisch aus Dy-Metall und  $\text{DyI}_3$  wird nach Entfernen des Quecksilbers anschließend bei 700-800°C getempert, wobei  $\text{DyI}_2$  erhalten wurde. Da der indirekte Weg über  $\text{HgI}_2$  vermieden werden sollte, wurde der Versuch der Synthese aus Dy-Metall und  $\text{DyI}_3$  gewählt. Die Versuchsbedingungen mußten dabei mehrfach variiert werden.

Schwarzviolette, hexagonal geformte Kristalle von  $\text{DyI}_2$  wurden durch Umsetzung von Dysprosium-Metall und  $\text{DyI}_3$  im molares Verhältnis 2,3 : 1 erhalten. Umsetzungen, in denen das Verhältnis 2 : 1 gewählt wurde, führten zu geringen Ausbeuten von  $\text{DyI}_2$ , die durch einen hohen Anteil an  $\text{DyI}_3$  verunreinigt waren. Die Reaktion erfolgte durch Aufschmelzen von  $\text{DyI}_3$  bei 1000°C und langsames Abkühlen (20°C/h) auf 800°C, mit anschließendem Tempern bei dieser Temperatur für 3 Wochen. Daran schloss sich langsames Abkühlen mit 5°C/h auf 750°C und 10°C/h auf Raumtemperatur an. Die Reaktion wurde in einem stehenden Röhrenofen durchgeführt.

Es zeigte sich, dass schöne, schichtartig gewachsene Kristalle von plättchenförmigem Habitus, mit im Auflicht schwarzer Farbe, an der Innenwand der Tantalampulle oberhalb des Schmelzregulus gewachsen waren, die sich gut mit einer Präpariernadel entfernen ließen.  $\text{DyI}_2$  läßt sich scheinbar phasenrein durch Reaktion in einem „stehenden“ Reaktionscontainer erhalten. Die so erhaltene Menge an  $\text{DyI}_2$  reichte jedoch für eine Röntgenpulvermessung nicht aus. Röntgenpulvermessungen an einer Probe des Schmelzregulus zeigten wieder Verunreinigung mit  $\text{DyOI}$  und unumgesetzten  $\text{DyI}_3$ .

Geeignet erscheinende Kristalle wurden aus dem Reaktionsansatz ausgewählt und in Glaskapillaren eingebracht und eingeschmolzen. Die Kristalle wurden röntgenographisch mit Hilfe des IPDS auf ihre Qualität hin untersucht. Anschließend wurde von dem besten Kristall ein Intensitätsdatensatz erstellt.

## Kristallstruktur

Nach Auskunft der Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall kristallisiert  $\text{DyI}_2$  trigonal im  $\text{CdCl}_2$ -Typ mit der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (Nr. 166), wie dies bereits von *Bärnighausen* und *Warkentin* aufgrund von Pulverproben berichtet wurde [29]. Die kristallographischen Daten sowie Meßparameter sind in Tabelle III.1.2.1 angegeben. Die Gitterkonstanten zeigen Übereinstimmung mit den von *Bärnighausen* gefundenen Werten:

eigene Daten

*Bärnighausen et. al. [29]*

a = 462,10(9) pm

461(1) pm

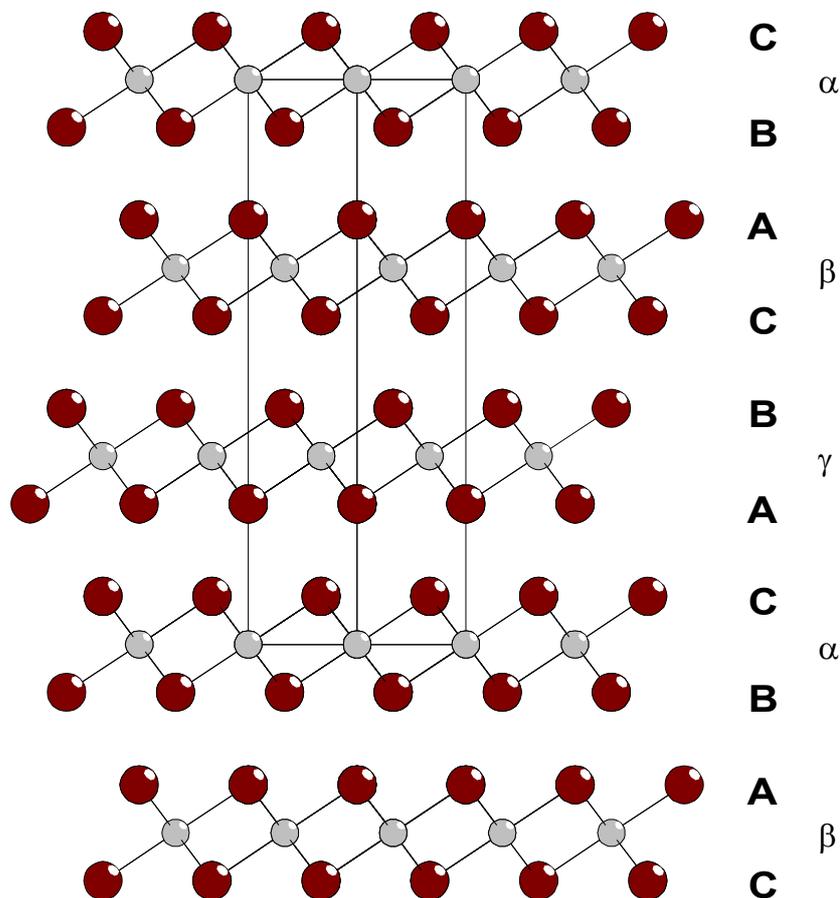
c = 2090,5(7) pm

2086(2) pm

Die Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle III.1.2.2 und III.1.2.3.

In der Kristallstruktur von  $\text{DyI}_2$  sind die  $\text{Dy}^{2+}$ -Ionen oktaedrisch von I-Ionen umgeben. Dabei sind die Iod-Ionen um  $2,31^\circ$  aus der Ideallage ausgelenkt (Winkel I-Dy-I =  $87,69(3)$  bzw.  $92,31(3)^\circ$ ). Der Abstand Dy-I beträgt 320,36(9) pm. Die  $[\text{DyI}_6]$ -Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu Schichten verknüpft.

Die Dysprosium-Ionen besetzen jede zweite Schicht der Oktaederlücken in der kubisch-dichtesten Anordnung der Iod-Ionen (Stapelfolge: ...A $\gamma$ B\_C $\beta$ A\_B $\alpha$ C\_A $\gamma$ B\_C..., Abbildung III.1.2.1).



**Abb. III.1.2.1** Darstellung der Schichtfolgen in  $\text{DyI}_2$  senkrecht auf  $(11\bar{2}0)$ ; Kleine graue Kugeln Dysprosium, große braune Kugeln Iod

**Tab. III.1.2.1** Kristallographische Daten von  $\text{DyI}_2$  und ihre Bestimmung

Summenformel	$\text{DyI}_2$
Molmasse [g/mol]	416,31
Gitterkonstanten [pm]	a = 462,10(9) c = 2090,5(7)
Zellvolumen $\cdot 10^6$ [pm <sup>3</sup> ]	386,6(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$\bar{R}3m$ (Nr. 166)
Meßgerät	Stoe IPDS-I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator) ( $\lambda = 71,073$ pm)
Meßtemperatur	293K
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßbereich	$5,84 < 2\Theta < 56,22$ $-6 < h < 6; -6 < k < 5; -27 < l < 27$
F(000)	172
Absorptionskorrektur	numerisch
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	26,277
Zahl der gemessenen Reflexe	1228
davon symmetrieunabhängig	146
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	130
Daten / Parameter	146 / 6
$R_{\text{int}}$	0,2362
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [16] und SHELXL-97 [17]
Streufaktoren	International Tables Vol. C [30]
goodness of fit	1,171
$R_1$ [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,0509; 0,0590
$wR_2$ [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,1079; 0,1121

**Tab. III.1.2.2** Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}^a$  für  $DyI_2$  [ $pm^2$ ]

	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^a$
<b>Dy</b>	3a	0	0	0	332(6)
<b>I</b>	6c	0,6667	0,3333	0,08485(7)	318(6)

$$^a) U_{eq} = 1/3 [U_{33} + 4/3 (U_{11} + U_{22} - U_{12})] [31]$$

**Tab. III.1.2.3** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}^b$  [ $pm^2$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Dy</b>	205(6)	205(6)	585(11)	0	0	103(3)
<b>I</b>	292(7)	292(7)	369(9)	0	0	146(4)

$$^b) \text{ Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: } \exp[-2\pi(h^2a^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12})] [32]$$

### III.1.3 Untersuchungen im Zweikomponentensystem Pr/PrI<sub>3</sub>: Versuche zur gezielten Synthese einer Modifikation

#### Allgemeines

PrI<sub>2</sub> ist das einzige Diodid der Selten-Erd-Elemente, für das mehrere Modifikationen gefunden wurden [24,33], die nicht unter Hochdruckbedingungen beobachtet wurden. Unter den fünf beschriebenen Modifikationen sticht besonders die Modifikation V hervor, die sich durch das Auftreten von [Pr<sub>4</sub>]-Einheiten von den anderen, schichtartigen Modifikationen unterscheidet. Eine Übersicht der verschiedenen Modifikationen ist in Tab. III.1.3.1 gegeben.

**Tab. III.1.3.1** Von *Warkentin* und *Bärnighausen* gefundene Modifikationen von PrI<sub>2</sub> im System Pr/PrI<sub>3</sub> [24]

Modifikation	Strukturtyp	Raumgruppe	Z	Gitterkonstanten	
				a [pm]	c [pm]
I	MoSi <sub>2</sub>	I4/mmm	2	366,4	1394,0
II	2H <sub>1</sub> -MoS <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	2	418,2	1518
III	3R-MoS <sub>2</sub>	R3m	3	418,2	2276,5
IV	CdCl <sub>2</sub>	R $\bar{3}$ m	3	425	2243
V	eigen	F $\bar{4}$ 3m	16	1236,0	-

Untersuchungen, die zur Klärung der Frage nach dem Auftreten der unterschiedlichen Modifikationen beitragen, fehlen bislang. Von *Warkentin* und *Bärnighausen* [24] wird darauf hingewiesen, dass topotaktische Verwachsungen der Modifikationen IV und V, die ihre Ursache in der strukturellen Verwandtschaft beider Modifikationen haben, dazu führen, dass beide Modifikationen nebeneinander auftreten. In beiden Modifikationen wird eine kubisch-dichteste Packung der I-Ionen gefunden, in denen sich die Praseodym-Ionen in Oktaederlücken befinden. Jedoch unterscheiden sich die beiden Modifikationen durch Variation der Besetzung der Oktaederlücken. Ist in der Modifikation IV jede zweite Oktaederlücken-Schicht voll durch Praseodym-Ionen gemäß dem Formalismus A $\gamma$ B $\bar{C}$  $\beta$ A $\bar{B}$  $\alpha$ C $\bar{A}$ ... besetzt, so wird für die Modifikation V Teilbesetzung aller Oktaederlücken gefunden. Dabei wird jede Schicht zu 3/4

bzw.  $1/4$  mit Praseodym-Ionen besetzt. Der Stapelfolgeformalismus muss daher lauten:



Dem  $[\text{Pr}_4]$ -Cluster in  $\text{PrI}_2$ -V kommen vier Elektronen zu, die für Metall-Metall-Bindungen zur Verfügung stehen. Da aber Cluster mit weniger als 12 Elektronen pro Cluster-Einheit unvollständig besetzte Orbitale für Metall-Metall-Bindungen haben, resultieren daraus unterschiedliche Metall-Metall-Abstände in dem Cluster. Für  $\text{PrI}_2$ -V sollten daraus, bedingt durch eine Jahn-Teller-Verzerrung, unterschiedlich lange Pr-Pr-Abstände resultieren. Die Pr-Pr-Abstände in  $\text{PrI}_2$ -V sind jedoch äquidistant. Dafür können zwei Gründe in Betracht gezogen werden: Eine Möglichkeit besteht in der Anwesenheit eines interstitiellen Atoms, das zur Erhöhung der Elektronenanzahl des Clusters beiträgt. Da jedoch weder in eigenen, noch in vorangegangenen Arbeiten Anzeichen für die Existenz eines interstitiellen Atoms gefunden wurden, muss diese nicht in Betracht gezogen werden. Die andere Möglichkeit erklärt die Stabilität des Clusters durch zusätzliche Wechselwirkungen der Metall-Ionen mit den benachbarten Cluster-Einheiten. Bandstrukturechnungen von Meyer und Meyer [34] für  $\text{PrI}_2$ -V zeigen einen Abfall des Bandes der unteren entarteten d-Orbitale um 0,5 eV bei Berücksichtigung der zum Cluster nächsten 12 Pr-Ionen. Demnach tragen die halbbesetzten entarteten Orbitale sowohl zu Metall-Metall-Bindungen innerhalb der Cluster bei als auch zu stabilisierenden, jedoch schwachen Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Einheiten. Das  $a_1$ -Orbital ist nur für bindende Wechselwirkungen innerhalb des Clusters verantwortlich (Abb. III.1.3.1).

**Abb. III.1.3.1** Schematische Darstellung der Aufspaltung der unteren d-Zustände in einer  $[\text{Pr}_4\text{I}_4]\text{I}_{12}^{8-}$ -Einheit [34]

## Experimentelles

Als geeigneter Syntheseweg zur Darstellung von Kristallen der Modifikation V von  $\text{PrI}_2$  hat sich folgende Vorgehensweise als vorteilhaft gezeigt: In eine Tantalampulle werden sublimiertes  $\text{PrI}_3$  und Pr-Metall im Verhältnis 1,44:1 eingewogen. Ein hoher Überschuß an Pr-Metall ist notwendig, um die Bildung von  $\text{Pr}_2\text{I}_5$  zu unterdrücken. Die verschweißte Ampulle wird mit einem evakuierten Kieselglasmantel umgeben und in einen Röhrenofen gegeben. Die Edukte werden bei  $1050^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen und zehn Stunden bei dieser Temperatur belassen. Es folgt ein Abkühlprozeß mit  $5^\circ\text{C}/\text{h}$  auf  $780^\circ\text{C}$  und  $1^\circ\text{C}/\text{h}$  auf  $740^\circ\text{C}$ . Das Gemenge wird bei dieser Temperatur für drei Wochen belassen. Anschließend folgt langsames Abkühlen auf  $670^\circ\text{C}$  ( $1^\circ\text{C}/\text{h}$ ) mit abschließendem Kühlen auf Raumtemperatur mit  $20^\circ\text{C}/\text{h}$ .  $\text{PrI}_2$ -V läßt sich aus dem Reaktionsansatz als unregelmäßig geformte schwarze Kristalle herausselektieren. Die Kristalle fallen durch ihre vergleichbar große Härte (Kristalle der Modifikationen  $\text{PrI}_2$ -IV und auch von  $\text{Pr}_2\text{I}_5$  sind deutlich weicher) auf und lassen sich gut teilen. Mehrere Individuen wurden in Glaskapillaren präpariert und zur Kontrolle ihrer Qualität mit Hilfe des IPDS röntgenographisch vermessen. Von dem besten Kristall wurde daraufhin ein vollständiger Intensitätsdatensatz ermittelt. Röntgenpulvermessungen ließen keine eindeutige Zuordnung zu einer oder mehreren Modifikationen zu.

Von *Warkentin* und *Bärnighausen* [24] gemachte Beobachtungen, wonach die Bildung von  $\text{PrI}_2$ -V nach einem kinetischen Mechanismus abläuft, werden durch die eigenen Untersuchungen bestätigt. Durch Umsetzungen mit einer Reaktionszeit von drei Wochen bei  $740^\circ\text{C}$  und anschließendem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur, konnte die Bildung der Modifikation V beobachtet werden. Bei einer Umsetzung, bei der das Temperaturprogramm der Ofenreglung durch einen Bruch des Thermoelements unterbrochen wurde, waren vermehrt Kristalle der Modifikation IV im Reaktionsansatz vorhanden. Das sehr schnelle Abkühlen ab  $701^\circ\text{C}$  (ca  $300^\circ\text{C}/\text{h}$ ) scheint die Bildung der Modifikation V zu verhindern. Die Strukturanalyse der erhaltenen Kristalle der Modifikation IV war durchweg mit der Problematik einer starken Restelektronendichte auf der speziellen Lage 3a behaftet. Diffuse Reflexe im reziproken Raum, die auf einen systematischen Stapelfehler der Metallkationen hingewiesen hätten, waren nicht erkennbar, so dass auch keine Elementarzelle mit verlängerter c-Achse bestimmt werden konnte. In diesem Zusammenhang ist eine direkte Verwachsung zweier Individuen diskutierbar.

## Kristallstrukturen von PrI<sub>2</sub>-V und PrI<sub>2</sub>-IV

PrI<sub>2</sub>-V kristallisiert kubisch in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216). Die Kristalldaten und ihre Bestimmung sind in Tab. III.1.3.2 aufgeführt. In der Kristallstruktur sind die Praseodym-Ionen aus der Ideallage der Oktaederlücken ausgelenkt. Dabei rücken jeweils vier Praseodym-Ionen aufeinander zu und lassen sich zu einer Tetraedereinheit zusammenfassen (Abb. III.1.3.2). Diese Tetraedereinheit wird von 16 I-Ionen umgeben, wobei vier I(2)-Ionen jeweils über den Dreiecksflächen des Tetraeders als  $\mu_3$ -Ligand fungieren, während 12 I(1)-Ionen als  $\mu_1$ -Liganden die Verbrückung zu den benachbarten [Pr<sub>4</sub>]-Einheiten bilden. Die [Pr<sub>4</sub>]-Einheit kann unter Berücksichtigung der Liganden als [Pr<sub>4</sub>I<sub>4</sub><sup>i</sup>]I<sub>12/3</sub><sup>a-a</sup>-Einheit beschrieben werden. Die Verknüpfung solcher Einheiten erfolgt zu einem dreidimensionalen Raumnetz. Der Pr-Pr-Abstand ist in PrI<sub>2</sub>-V deutlich kürzer als in der verwandten Schichtstruktur der Modifikation IV (391,3(2) pm in PrI<sub>2</sub>-V; 426,5(1) pm in PrI<sub>2</sub>-IV). Der Pr-I-Abstand beträgt 327,8(1) pm zu I(1) bzw. 313,6(1) pm zu I(2). Das Praseodym-Ion ist sechsfach in Form eines verzerrten Oktaeders von jeweils drei I(1)- und I(2)-Ionen koordiniert.

Ein Kristall der Modifikation IV ließ sich unter Berücksichtigung des oben genannten Problems in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (Nr. 166) befriedigend „lösen“. Die Kristalldaten und ihre Bestimmung sind in Tab. III.1.3.3 zusammengefaßt. PrI<sub>2</sub>-IV kristallisiert isotyp zu DyI<sub>2</sub> in der CdCl<sub>2</sub>-Struktur mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Tab. III.1.3.7 fallen die hohen Werte für die anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  und  $U_{12}$  des Pr-Ions sowie  $U_{33}$  des I-Ions auf, die eine erhöhte Beweglichkeit der Praseodym- und I-Ionen entlang dieser ausgezeichneten Richtungen beschreiben. Handelt es sich bei PrI<sub>2</sub>-IV um eine metastabile Phase, so könnten die erhöhten anisotropen Temperaturfaktoren einen Hinweis auf eine kinetisch gehemmte Umwandlung in die Modifikation V sein.

Kristalle der Modifikationen I-III konnten in zahlreichen Versuchen nicht identifiziert werden.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten der eigenen Arbeiten mit den von *Bärnighausen* und *Warkentin* erhaltenen Daten zeigen gute Übereinstimmungen:

eigene Daten	<i>Bärnighausen</i> et al. [24]
PrI <sub>2</sub> -V	
a = 1239,9(2) pm	a = 1236,0(5) pm
PrI <sub>2</sub> -IV	
a = 426,5(1) pm	a = 425(1) pm
c = 2247,1(8) pm	c = 2243(5)

**Tab. III.1.3.2** Kristallographische Daten von PrI<sub>2</sub>-V und ihre Bestimmung

Summenformel	PrI <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	394,71
Gitterkonstante [pm]	a = 1239,9(2)
Zellvolumen 10 <sup>6</sup> [pm <sup>3</sup> ]	1906,0(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	16
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	F $\bar{4}3$ m (Nr. 216)
Meßgerät	Stoe IPDS
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator) ( $\lambda = 71,073$ pm)
Meßtemperatur	293K
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßbereich	5,7 < 2 $\Theta$ < 55,96 -16 < h < 15; -16 < k < 16; -16 < l < 16
F(000)	165
Absorptionskorrektur	numerisch
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	22,968
Zahl der gemessenen Reflexe	4578
davon symmetrieunabhängig	274
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	244
Daten / Parameter	274 / 11
R <sub>int</sub>	0,0424
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [16] und SHELXL-97 [17]
Streufaktoren	International Tables Vol. C [30]
goodness of fit	1,088
R <sub>1</sub> [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,0196; 0,0225
wR <sub>2</sub> [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,0431; 0,0439

**Tab. III.1.3.3** Kristallographische Daten von PrI<sub>2</sub>-IV und ihre Bestimmung

Summenformel	PrI <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	394,71
Gitterkonstante [pm]	a = 426,5(1) c = 2247,1(8)
Zellvolumen 10 <sup>6</sup> [pm <sup>3</sup> ]	353,9(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ m (Nr. 166)
Meßgerät	Stoe IPDS
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator) ( $\lambda = 71,073$ pm)
Meßtemperatur	293K
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßbereich	5,44 < 2 $\Theta$ < 48,02 -4 < h < 4; -4 < k < 4; -25 < l < 24
F(000)	165
Absorptionskorrektur	numerisch
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	23,190
Zahl der gemessenen Reflexe	737
davon symmetrieunabhängig	95
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	73
Daten / Parameter	95 / 7
R <sub>int</sub>	0,1360
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [16] und SHELXL-97 [17]
Streufaktoren	International Tables Vol. C [30]
goodness of fit	1,682
R <sub>1</sub> [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,0808; 0,0930
wR <sub>2</sub> [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,2140; 0,2263
Restelektronendichte	10,178 auf Position 0,0,0 (3a)

**Tab. III.1.3.4** Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}^a$  für PrI<sub>2</sub>-V [pm<sup>2</sup>]

	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$ [pm <sup>2</sup> ]
<b>Pr</b>	16e	0,88842(5)	0,88842(5)	0,88842(5)	265(2)
<b>I(1)</b>	16e	0,62467(6)	0,87533(6)	0,87533(6)	269(2)
<b>I(2)</b>	16e	0,86153(5)	0,86153(5)	0,13847(5)	309(4)

$$^a)U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33}) [31]$$

**Tab. III.1.3.5** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}^b$  für PrI<sub>2</sub>-V [pm<sup>2</sup>]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Pr</b>	265(2)	265(2)	265(2)	-25(2)	-25(2)	-25(2)
<b>I(1)</b>	269(2)	269(2)	269(2)	8(2)	-8(2)	-8(2)
<b>I(2)</b>	309(4)	309(4)	309(4)	55(3)	55(3)	-55(3)

$$^b) \text{ Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: } \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})] [32]$$

**Tab. III.1.3.6** Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}^a$  für PrI<sub>2</sub>-IV [pm<sup>2</sup>]

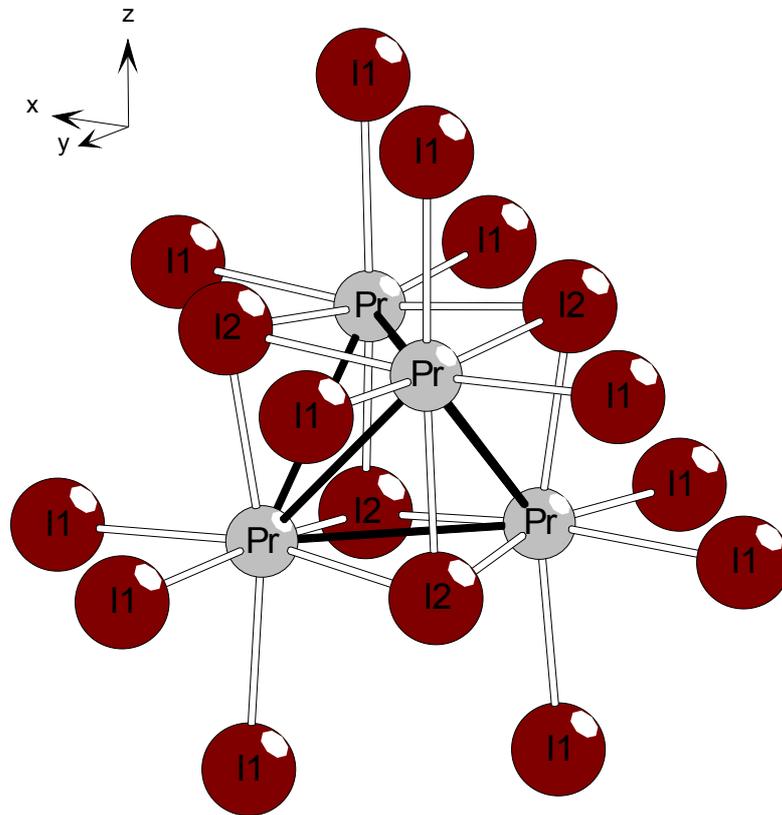
	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$ [pm <sup>2</sup> ]
<b>Pr</b>	3b	0,3333	0,6667	0,1667	700(20)
<b>I</b>	6a	0,6667	0,3333	0,0766(2)	480(20)

$$^a)U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33}) [31]$$

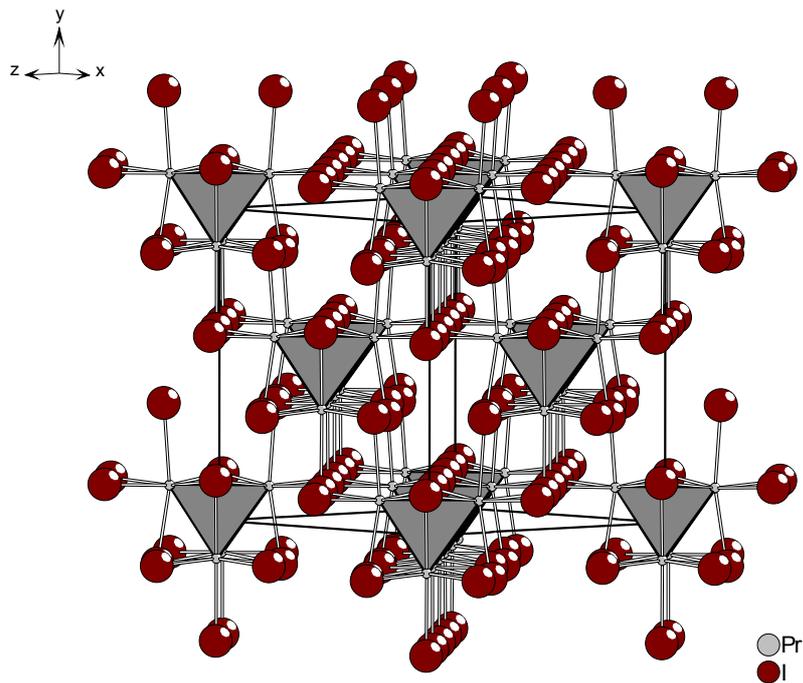
**Tab. III.1.3.7** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}^b$  für PrI<sub>2</sub>-IV [pm<sup>2</sup>]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Pr</b>	900(30)	900(30)	300(30)	0	0	448(16)
<b>I</b>	390(20)	390(20)	650(30)	0	0	195(11)

$$^b) \text{ Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: } \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})] [32]$$



**Abb. III.1.3.2**  $\text{PrI}_2\text{-V}$ : Darstellung der  $[\text{Pr}_4]$ -Tetraedereinheit mit innerer (I(2)) und äußerer (I(1)) Koordination durch Iodid-Ionen



**Abb. III.1.3.3** Blick entlang  $[101]$  auf die Elementarzelle von  $\text{PrI}_2\text{-V}$

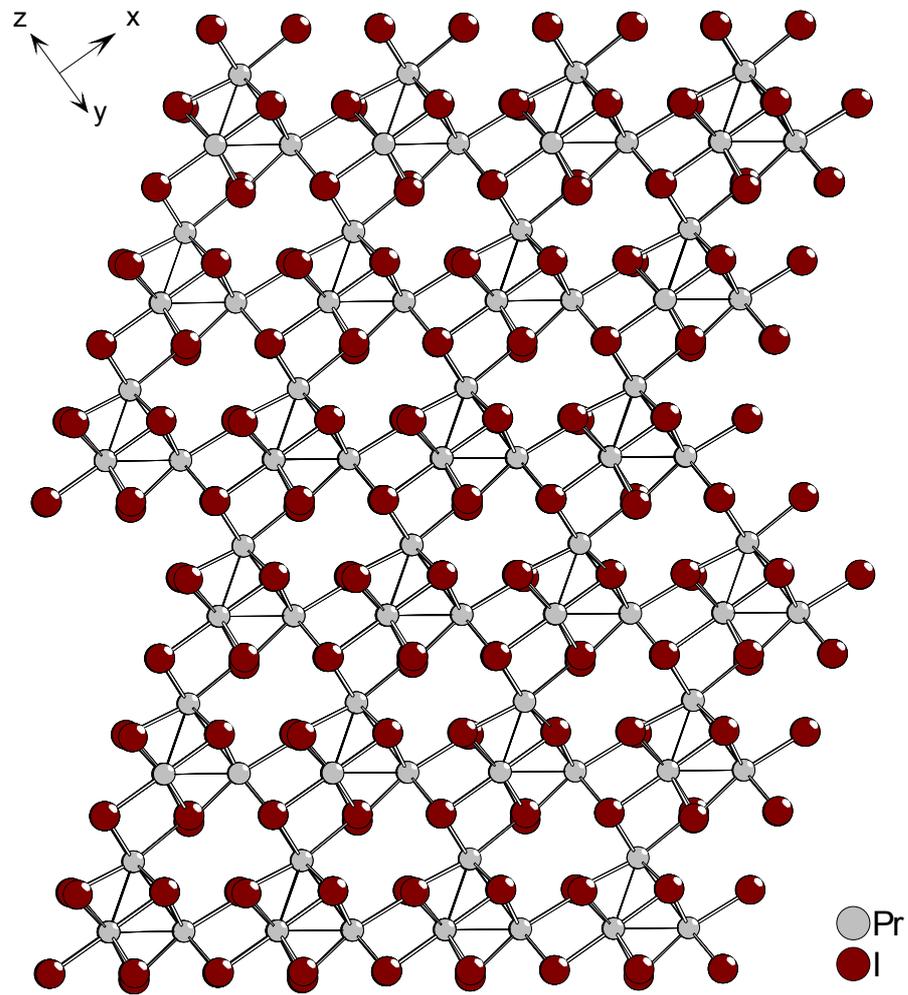


Abb. III.1.3.4 Darstellung der Struktur von  $\text{PrI}_2\text{-V}$  als Schichtstruktur

## III.2 Barium und Strontium als Reduktionsmittel für Selten-Erd-Triiodide: Untersuchungen in den Systemen B / MI<sub>3</sub> (B = Sr, Ba; M = Sc, La, Ce, Pr, Nd)

### 2.1 Zielsetzung

Nach eingehender Prüfung der einschlägigen Literatur stellt man fest, dass reduzierte ternäre Selten-Erd-Halogenide mit Erdalkalimetall-Ionen bislang fast unbekannt sind. Konträr dazu steht jedoch die große Vielfalt reduzierter ternärer Selten-Erd-Halogenide mit Alkalimetallen, die in beträchtlicher Anzahl mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Strukturtypen bekannt sind [4]. So werden alleine für Verbindungen der Zusammensetzung AMX<sub>3</sub> sechs verschiedene Strukturtypen gefunden, die abhängig von der Größe der beteiligten Ionen auftreten. Im Fall von Iodiden der Zusammensetzung AMI<sub>3</sub> sind jedoch nur Verbindungen mit den größeren Alkalimetallen Kalium, Rubidium und Cäsium bekannt. Eine Ausnahme bilden die Triiodoscandate mit Lithium und Natrium (LiScI<sub>3</sub> und Na<sub>0,5</sub>ScI<sub>3</sub> [35,36]).

**Tab. III.2.1.1** Übersicht über die bekannten Verbindungen der Zusammensetzung AMX<sub>3</sub>

	Li	Na	K	Rb	Cs
<b>F</b>	-	-	-	Yb	Eu, Yb
<b>Cl</b>	-	-	Tm, Yb	Sc, Eu, Dy, Tm, Yb	Sc, Sm, Eu, Tm, Yb
<b>Br</b>	-	-	Dy, Tm, Yb	Sc, Dy, Tm, Yb	Sc, Eu, Dy, Tm, Yb
<b>I</b>	Sc	Sc <sup>a)</sup>	Tm, Yb	Eu, Dy, Tm, Yb	Sc, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb
<sup>a)</sup> Hierbei handelt es sich um Na <sub>0,5</sub> ScI <sub>3</sub> [36]					

Verbindungen mit einem größeren Anteil an Selten-Erd-Element, denen die Zusammensetzung AM<sub>2</sub>X<sub>5</sub> zukommt, sind ebenfalls in einer größeren Anzahl bekannt. Auch hier werden verschiedene Strukturtypen in Abhängigkeit von der Größe der beteiligten Ionen gebildet.

Darüberhinaus sind Verbindungen des Typs A<sub>2</sub>MX<sub>4</sub> und A<sub>4</sub>MX<sub>6</sub> bekannt; diese bilden aber mit nur wenigen bekannten Beispielen eher eine Randerscheinung. So sind mit der Zusammensetzung A<sub>2</sub>MX<sub>4</sub> bislang nur drei Vertreter beschrieben worden: K<sub>2</sub>EuCl<sub>4</sub> [37], Cs<sub>2</sub>YbCl<sub>4</sub> [38] sowie Cs<sub>2</sub>TmCl<sub>4</sub> [39]. Die Zusammensetzung A<sub>4</sub>MX<sub>6</sub> ist bislang sogar nur für Rb<sub>4</sub>YbI<sub>6</sub> [40] ge-

funden worden. Darüberhinaus existieren mit den Zusammensetzungen  $AM_2X_6$  [41,42] und  $A_5M_3X_{12}$  [43,44] Vertreter gemischtvalenter Verbindungen. Erstere kristallisieren in einer aufgefüllten Variante des  $UCl_3$ -Typs, in denen die freien Kanäle durch das einwertige Kation gefüllt werden. Für Neodym werden ferner noch zwei Verbindungen genannt, deren Auftreten ebenfalls als singulär zu bezeichnen ist ( $K_3Nd_3Br_{10}$  [45],  $K_8Nd_7I_{25}$  [43]). Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass fast ausnahmslos alle ternären Verbindungen in den Systemen  $AX / MX_2$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs$ ;  $M = La-Lu, Sc, Y$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) für solche Selten-Erd-Elemente gefunden werden, deren Dihalogenide zu den salzartig kristallisierenden Verbindungen gezählt werden. Eine Ausnahme davon stellen die ternären Halogenide des Scandiums dar. Eine Zusammenfassung aller bekannten Verbindungen der Zusammensetzung  $AMX_3$  und  $AM_2X_5$  wird in Tab. III.2.1.1 bzw. Tab. III.2.1.2 gegeben.

**Tab. III.2.1.2** Übersicht über die bekannten Verbindungen des Typs  $AM_2X_5$

	Li	Na	K	Rb	Cs
Cl	Dy, Tm, Yb		Nd, Sm, Eu <sup>a)</sup>	Sm, Eu <sup>a)</sup>	
Br			Nd, Sm	Nd, Sm	
I		Yb	Sm, Eu	Nd, Eu	Sm, Eu
a) Ferner wird für Europium noch von $TlEu_2Cl_5$ berichtet [37]					

Ternäre Selten-Erd-Halogenide mit dreiwertigem Selten-Erd-Ion und Barium sind vor kurzem von *Masselmann* eingehend untersucht worden [46]. Dabei wurde auf Arbeiten von *Wickleder et al.* [47] aufgebaut, in denen hauptsächlich ternäre Verbindungen der kleineren Selten-Erd-Elemente (Gd-Yb, Y) mit Barium und Chlor strukturell untersucht wurden, denen die Zusammensetzung  $Ba_2MCl_7$  zukommt. *Masselmann* konnte Verbindungen des Typs  $BaMCl_5$  ( $M = Eu, Gd, Tb$ ) und eine Reihe von Verbindungen des Typs  $Ba_8[(M_6O)Cl_{32}]$  sowie  $Ba_9[(M_6O)X_{34}]$  ( $X = Cl, Br$ ), die in dreidimensionalen Überstrukturen des  $CaF_2$ -Typs kristallisieren, hinzufügen (vergl. dazu auch [48]). Bei den dreidimensionalen  $CaF_2$ -Überstrukturen konnte dabei mit  $(Ba, Eu^{II})_9[(Eu^{III}O)Cl_{34}]$  [46] eine gemischtvalente Variante erhalten werden. In eigenen Arbeiten konnte mit  $(Ba, Dy^{II})_9[(Dy^{III}O)Cl_{34}]$  eine analoge Verbindung synthetisiert werden [49]. Arbeiten, die zu Verbindungen ternärer Selten-Erd-Iodide sowohl mit zweiwertigen als auch dreiwertigen Selten-Erd-Kationen und Erdalkalimetallen geführt hätten, sind nicht bekannt.

Bei Untersuchungen in den Systemen  $B / MI_3$  ( $B = Sr, Ba$ ;  $M = La-Lu, Sc, Y$ ) tritt das Problem

---

der ähnlichen Ionenradien von zweiwertigen Selten-Erd-Ionen und Erdalkalitionen auf. Daher ist zu erwarten, dass bei der reduktiven Umsetzung von  $\text{NdI}_3$ ,  $\text{SmI}_3$ ,  $\text{TmI}_3$  und  $\text{YbI}_3$  ( $\text{EuI}_3$  existiert nicht) mit Erdalkalimetallen Mischkristalle entstehen, die entweder in der Struktur des Selten-Erd-Diiodids oder des Erdalkaliiodids kristallisieren. Schon bei eigenen Untersuchungen in dem System  $\text{Sr} / \text{YbCl}_3$  [50] zeigte sich, dass eine Mischkristallbildung stark bevorzugt ist, auch wenn der Unterschied im Betrag der Ionenradien annähernd 10% ausmacht ( $r[\text{Sr}^{2+}] = 140 \text{ pm}$ ;  $r[\text{Yb}^{2+}] = 128 \text{ pm}$ ; jeweils für C.N. 8 [51]). Daher lag das Hauptinteresse im Verhalten der Triiodide der Elemente Lanthan, Cer, Praseodym, Gadolinium und Scandium gegenüber Erdalkalimetallen als Reduktionsmittel, da diesen Elementen gemeinsam ist, dass sie als metallisch anzusehende Diiodide mit überschüssigen Elektronen im delokalisierten d-Zustand (Formulierung des Diiodids gemäß  $(\text{Ln}^{3+})(e^-)(\text{I}^-)_2$ ) bilden. Zu klären war hier die Frage, ob Wechselwirkungen der überschüssigen Elektronen miteinander die Struktur beeinflussen können, indem sie zur Ausordnung von Erdalkali- und Selten-Erd-Metall auf verschiedenen kristallographischen Lagen führen.

## III.2.2 Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Sc}_{0.87}\text{I}_2$

### Allgemeines

Scandium gehört, wie Yttrium und Lanthan, zu den drei Selten-Erd-Elementen, die keine 4f-Elektronen besitzen, sondern zu den Übergangselementen mit d-Konfiguration zählen. Mit der Elektronenkonfiguration  $nd^1 (n+1)s^2$  ( $n = 3, 4, 5$ ) sollte sich eine verstärkte Fähigkeit zur Ausbildung der zweiwertigen Oxidationsstufe, besonders bei den kleineren Elementen Scandium und Yttrium, bemerkbar machen, da hier der energetische Abstand der d- und s-Orbitale zueinander größer ist, als beim Lanthan, in dem die d- und s-Orbitale vergleichsweise dicht beieinander liegen.

Die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan zeigen eine starke Tendenz zur Bildung von Clusterverbindungen, die durch interstitielle Atome stabilisiert sind. Als Beispiele seien  $\text{Sc}_4\text{I}_6\text{C}_2$  [52],  $\text{Y}_4\text{Br}_4\text{Os}$  [53] oder  $\text{La}_3\text{I}_3\text{Ir}$  [54] genannt. Von keinem dieser drei Elemente ist ein Dichlorid bekannt. Es werden dagegen die Sesquichloride  $\text{M}_2\text{Cl}_3$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ ) gebildet, in denen es zur Ausbildung von Strängen kantenverknüpfter Metalloktaeder kommt. In diesen Verbindungen liegt das Metall als dreiwertiges Ion vor. Die „überschüssigen“ Elektronen werden für die Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen, Vierzentren-Zweielektronen- und Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen zur Verfügung gestellt [55]. Daneben konnten auch die Sesquibromide  $\text{Sc}_2\text{Br}_3$  [56] und  $\text{Y}_2\text{Br}_3$  [57] dargestellt werden. Von Lanthan sind dagegen  $\text{La}_2\text{Br}_5$  und  $\text{LaBr}_2$  [58] sowie die Iodide  $\text{La}_2\text{I}_5$  und  $\text{LaI}_2$  [33] bekannt.

Neben den Sesquihalogeniden  $\text{Sc}_2\text{Cl}_3$  und  $\text{Sc}_2\text{Br}_3$  wurde von *Corbett* und Mitarbeitern über die Existenz von Verbindungen  $\text{Sc}_5\text{Cl}_8$  [59],  $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$  [60] und  $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$  [61] berichtet, die sich jedoch in weiteren Untersuchungen als durch interstitielle Atome stabilisierte Verbindungen, wie z.B.  $\text{Sc}_5\text{Cl}_8\text{C}$  [62], herausstellten. Wie bei Lanthan ist auch von Scandium ein Diiodid bekannt, dem jedoch größere Aufmerksamkeit entgegen gebracht werden muss, da es sich hierbei nur augenscheinlich um ein reines Diiodid handelt. Schon in den ersten Untersuchungen des Phasendiagramms im System  $\text{Sc} / \text{ScI}_3$  wird die Zusammensetzung der reduzierten Phase mit  $\text{ScI}_{2.17}$  beschrieben [63], die durch Umsetzung von  $\text{ScI}_3$  mit überschüssigem Scandium-Metall erhalten wurde. In späteren Untersuchungen wurde von *Corbett* jedoch festgestellt, dass diese ungewöhnliche Zusammensetzung durch Unterbesetzung der Kationenplätze zustande kommt [64]. Die Formulierung  $\text{Sc}_{0.93}\text{I}_2$  bringt die defizitäre Besetzung der Kationenplätze zu lediglich 93% mit Scandium besser zum Ausdruck.

## Experimentelles

$\text{Sc}_{0,87}\text{I}_2$  wurde bei dem Versuch erhalten, eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{SrScI}_4$  durch metallothermische Reduktion von  $\text{ScI}_3$  mit Strontium-Metall darzustellen. Dazu wurden  $\text{ScI}_3$  und Sr-Metall im Verhältnis 2:1 in eine Tantalampulle eingewogen. Nach dem Verschließen der Tantalampulle im Lichtbogenschweißer und Ummantelung mit einer evakuierten Kieselglasampulle, wurde die Reaktionsmischung in einem Röhrenofen durch Aufschmelzen bei  $1050^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Durch langsames Abkühlen mit  $1^\circ\text{C}/\text{h}$  bis  $400^\circ\text{C}$  und anschließendes Abkühlen mit  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  bis Raumtemperatur wurden schwarze, metallisch glänzende Kristalle erhalten, die schichtartig gewachsen waren. Mit Hilfe eines Skalpell konnte eine dieser Schichten aus dem Gesamtverband abgelöst und kleinere Stücke herauspräpariert werden. Diese Kristallstücke wurden in Glaskapillaren eingebracht, die zum Schutz vor Oxidation abgeschmolzen wurden. Nach röntgenographischer Kontrolle der Kristallqualität mit Hilfe des IPDS wurde von dem am geeignetsten erscheinenden Kristall ein Intensitätsdatensatz erstellt.

## Kristallstruktur

$\text{Sc}_{0,87}\text{I}_2$  kristallisiert hexagonal mit der Raumgruppe  $\overline{\text{P}}3\text{m}1$  im  $\text{CdI}_2$ -Typ. Die kristallographischen Daten und ihre Bestimmung sind in Tab. III.2.2.1 aufgelistet. Die I-Ionen bilden eine hexagonal-dichteste Packung aus, worin die Scandium-Atome jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzen (siehe Abb. III.2.2.2). Analog der Darstellung von  $\text{Sc}_{0,93}\text{I}_2$  durch metallothermische Reduktion von  $\text{ScI}_3$  mit Scandium-Metall durch *Corbett* und Mitarbeiter [64], findet man auch bei der Synthese von  $\text{Sc}_{0,87}\text{I}_2$  durch Reduktion von  $\text{ScI}_3$  mit Strontium eine Unterbesetzung der Kationenplätze. Im vorliegenden Kristall wurden die Kationenplätze lediglich zu 87% besetzt.

Die I-Ionen sind im  $[\text{ScI}_6]$ -Oktaeder, ähnlich wie bei  $\text{DyI}_2$  (vgl. dazu Abschnitt III.1.2), um  $1,46^\circ$  aus der Ideallage ausgelenkt. Der Sc-I-Abstand beträgt  $293,80(9)$  pm. Die  $[\text{ScI}_6]$ -Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu Schichten verknüpft.

**Tab. III.2.2.1** Kristallographische Daten für  $\text{Sc}_{0,87}\text{I}_2$  und ihre Bestimmung

Summenformel	$\text{Sc}_{0,87}\text{I}_2$
Molmasse [g/mol]	292,91
Gitterkonstanten [pm]	a = 410,2(1) c = 696,2(2)
Zellvolumen $10^6$ [pm <sup>3</sup> ]	101,4(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$\overline{P}3m1$ (Nr. 164 )
Meßgerät	Stoe IPDS-I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator) ( $\lambda = 71,073$ pm)
Meßtemperatur	293K
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßbereich	$2,93 < 2\Theta < 56,69$ $-5 < h < 5; -5 < k < 5; -8 < l < 8$
F(000)	124,27
Absorptionskorrektur	numerisch
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	14,670
Zahl der gemessenen Reflexe	891
davon symmetrieunabhängig	108
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	103
Daten / Parameter	108 / 7
$R_{\text{int}}$	0,1885
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [16] und SHELXL-97 [17]
Streufaktoren	International Tables Vol. C [30]
goodness of fit	1,130
$R_1$ [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,0489; 0,0490
$wR_2$ [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,1038; 0,1039

**Tab. III.2.2.2** Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}^{a)}$  für  $Sc_{0,87}I_2$  [ $pm^2$ ]

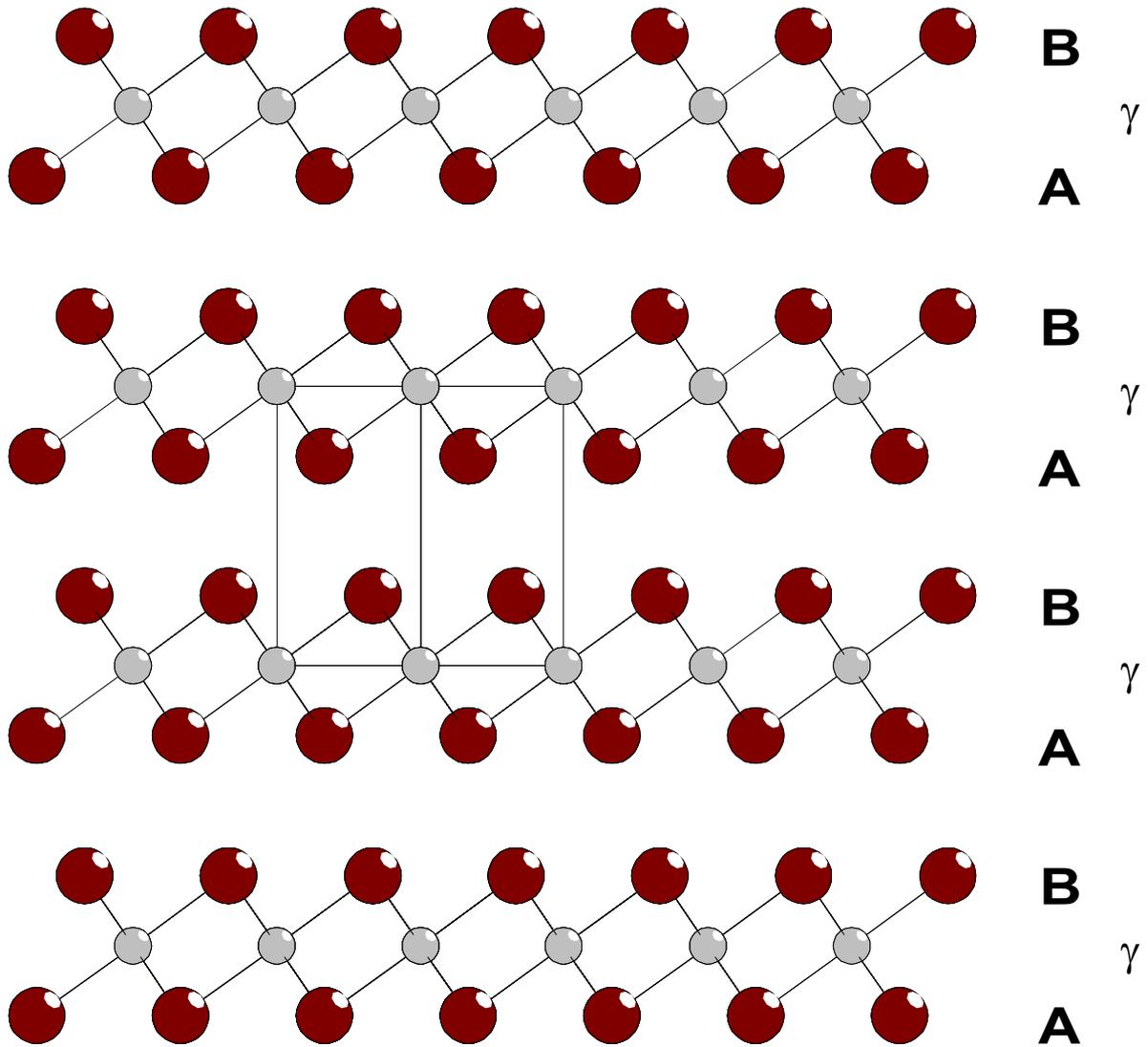
	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^{a)}$	Besetzung
<b>Sc</b>	1a	0	0	0	370(20)	0,87(3)
<b>I</b>	2d	0,3333	0,3333	0,7503(2)	276(6)	

$$^a) U_{eq} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})] \quad [31]$$

**Tab. III.2.2.3** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}^{b)}$  für  $Sc_{0,87}I_2$  [ $pm^2$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Sc</b>	350(30)	350(30)	410(40)	0	0	176(14)
<b>I</b>	196(6)	196(6)	436(9)	0	0	98(3)

$$^b) \text{ Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: } \exp[-2\pi(h^2a^*{}^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12})] \quad [32]$$



**Abb. III.2.2.1** Darstellung der hexagonal-dichtesten Packung der I-Ionen (große braune Kreise). Die Oktaederlücken in der Schicht  $\gamma$  sind zu 87% mit Scandium-Ionen besetzt (kleine graue Kreise). Blick auf  $(11\bar{2}0)$

### III.2.3 Mischkristallbildung im System Sr / NdI<sub>3</sub>

#### Allgemeines

Das System Sr / NdI<sub>3</sub> unterscheidet sich deutlich von den anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen der frühen Selten-Erd-Elemente. Im Gegensatz zu Lanthan, Cer und Praseodym bildet Neodym als erstes der 4f-Elemente ein als salzartig zu bezeichnendes Diiodid, NdI<sub>2</sub>. Diesem liegt ein „echtes“ zweiwertiges Metallkation Nd<sup>2+</sup> zugrunde, während sich bei den als metallisch geltenden Diiodiden LaI<sub>2</sub>, CeI<sub>2</sub> und PrI<sub>2</sub> jeweils ein überschüssiges Elektron im Leitungsband der 5d-Zustände befindet. Dies zeigt sich auch im äußeren Erscheinungsbild der Diiodide: LaI<sub>2</sub>, CeI<sub>2</sub> und PrI<sub>2</sub> zeigen neben einer schwarzen Farbe auch metallischen Glanz, während NdI<sub>2</sub> von schwarzroter Farbe ist und die Kristalle sich im Durchlicht tiefrot transparent zeigen.

Aufgrund der ähnlichen Größe der Ionenradien der zweiwertigen Ionen von Strontium und Neodym ( $r[\text{Sr}^{2+}] = 140 \text{ pm}$ ,  $r[\text{Nd}^{2+}] = 143 \text{ pm}$  [51]; für C.N. 8) läßt sich ein anderes Verhalten von NdI<sub>3</sub> gegenüber Strontium als Reduktionsmittel erwarten, verglichen mit den anderen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen. Da das Nd<sup>2+</sup>-Ion kein Elektron im 5d-Zustand aufweist, welches auch räumlich in die Strukturbildung eingreift (siehe dazu Abschnitt III.2.4), sollte dies nicht zur Ausordnung von Neodym- und Strontium-Lagen in der Kristallstruktur führen. Die Umsetzung von NdI<sub>3</sub> mit Strontium-Metall sollte unter Berücksichtigung dieser beiden Punkte zur Bildung von Mischkristallen der Zusammensetzung Sr<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> führen. Dabei stellt sich jedoch die Frage, welche der beiden möglichen Kristallstrukturen gebildet wird: Eine Möglichkeit ist die Kristallisation isotyp zu NdI<sub>2</sub>, das im SrBr<sub>2</sub>-Typ kristallisiert und eine achtfache Metallionenkoordination zeigt. Andererseits könnte die Kristallstruktur von SrI<sub>2</sub> eingenommen werden, in der eine siebenfache Koordination der Strontiumionen gefunden wird [65].

#### Experimentelles

Die Umsetzung wurde in einer verschweißten Tantalampulle, die zum Schutz vor Oxidation mit einem evakuierten Kieselglasmantel umgeben war, in einem Röhrenofen durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde zum Aufschmelzen auf 800°C erhitzt und für zehn Stunden dort belassen. Langsames Abkühlen (1°C/h) bis 400°C und abschließendes schnelleres Abkühlen (10°C/h) auf Raumtemperatur liefert tiefrote, im Durchlicht transparente Kristalle von unregelmäßigem Habitus. Für die Umsetzung von NdI<sub>3</sub> mit Strontium-Metall wurde ein molares Verhältnis von 2:1 gewählt.

Aus dem Reaktionsansatz wurden mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops geeignet erscheinende Kristalle ausgesucht und anschließend in Glaskapillaren präpariert, die unter Inertgasbedingungen abgeschmolzen wurden. Durch röntgenographische Methoden wurde mit Hilfe des IPDS in einer Vorauswahl der am besten geeignete Kristall ausgesucht. Von diesem wurde dann ein Intensitätsdatensatz erstellt.

## Kristallstruktur

Wie zu erwarten war, konnte aus den oben genannten Gründen eine Bildung von Verbindungen des Typs  $\text{SrNdI}_4$  oder  $\text{Sr}_2\text{NdI}_6$ , in denen den  $\text{Nd}^{2+}$ - und  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen unabhängige kristallographische Lagen zugeordnet werden, können nicht beobachtet werden. Laut Auskunft der Röntgenstrukturanalyse kommt es im System  $\text{Sr} / \text{NdI}_3$  zur Bildung von Mischkristallen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{I}_2$ . Der ausgesuchte Kristall, der im vorliegenden Fall näher untersucht wurde, kristallisiert orthorhombisch mit der Raumgruppe  $\text{Pbca}$  (Nr. 61) isotyp zu  $\text{SrI}_2$ . Die Verfeinerung lieferte einen Besetzungsfaktor von  $k = 0,591(3)$  für Neodym. Aufgrund dessen kann man den Kristall mit der Zusammensetzung  $\text{Sr}_{0,41}\text{Nd}_{0,59}\text{I}_2$  beschreiben. Andere Kristalle im Reaktionsansatz werden vielleicht eine andere Zusammensetzung zeigen, wobei nichts über die Breite der möglichen Zusammensetzung ausgesagt werden kann.

In der Kristallstruktur liegen zwei kristallographisch verschiedene Iod-Positionen vor, die siebenfach koordinierend das  $\text{M}^{2+}$ -Ion umgeben. Diese Koordination erfolgt durch vier  $\text{I}(1)$ -Ionen und drei  $\text{I}(2)$ -Ionen, die sich stark durch ihre eigene Koordinationssphäre unterscheiden.  $\text{I}(1)$  ist verzerrt tetraedrisch von vier  $\text{M}^{2+}$ -Ionen umgeben (Abb. III.2.3.1), während  $\text{I}(2)$  annähernd trigonal-planar koordiniert ist (Abb. III.2.3.2). Aufgrund der geringeren geometrischen Einengung führt das  $\text{I}(2)$ -Atom stärkere Schwingungen aus, die sich in den erhöhten Beträgen der anisotropen Temperaturfaktoren ausdrücken (Tab. III.2.3.3). Dieses Phänomen wird auch von *Bärnighausen* für  $\text{SrI}_2$  gefunden [65]. Der Abstand  $\text{Sr}/\text{Nd}-\text{I}$  variiert von 328,81(9) bis 342,06(8) pm (Tab. III.2.3.4). Der  $[\text{Sr}/\text{NdI}_7]$ -Polyeder kann als leicht verzerrtes einfach bekapptes trigonales Prisma bezeichnet werden (Abb. III.2.3.4). Durch gemeinsame Kanten und Ecken werden die  $[\text{Sr}/\text{NdI}_7]$ -Polyeder dreidimensional miteinander verknüpft.

**Tab. III.2.3.1** Kristallographische Daten für  $\text{Sr}_{0,41}\text{Nd}_{0,59}\text{I}_2$  und ihre Bestimmung

Summenformel	$\text{Sr}_{0,41}\text{Nd}_{0,59}\text{I}_2$
Molmasse [g/mol]	374,8
Gitterkonstanten [pm]	a = 1527,3(1) b = 830,44(8) c = 791,7(2)
Zellvolumen $10^6$ [pm <sup>3</sup> ]	1004,2(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Meßgerät	Stoe IPDS-II
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator) ( $\lambda = 71,073$ pm)
Meßtemperatur	293K
Scan-Modus	180 Bilder in 2°-Schritten 90 Bilder bei $\varphi = 0^\circ$ ; 90 Bilder bei $\varphi = 90^\circ$
Meßbereich	$5,34 < 2\Theta < 48,00$ $-17 < h < 17$ ; $-8 < k < 9$ ; $-9 < l < 9$
F(000)	157
Absorptionskorrektur	numerisch
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	22,632
Zahl der gemessenen Reflexe	9871
davon symmetrieunabhängig	713
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	626
Daten / Parameter	713 / 30
$R_{\text{int}}$	0,0604
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [16] und SHELXL-97 [17]
Streufaktoren	International Tables Vol. C [30]
goodness of fit	1,214
$R_1$ [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,0242; 0,0295
$wR_2$ [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,0514; 0,0523

**Tab. III.2.3.2** Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}^a$  für  $Sr_{0,41}Nd_{0,59}I_2$  [pm<sup>2</sup>]

	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^a$	Besetzung
<b>Sr</b>	8c	0,60951(4)	0,44964(7)	0,22488(7)	269(3)	0,59(1)
<b>Nd</b>	8c	0,60951(4)	0,44964(7)	0,22488(7)	269(3)	0,41(1)
<b>I(1)</b>	8c	0,53509(4)	0,76867(6)	0,00551(7)	263(2)	
<b>I(2)</b>	8c	0,70085(4)	0,39486(7)	0,83467(9)	369(2)	

$$^a) U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33}) [31]$$

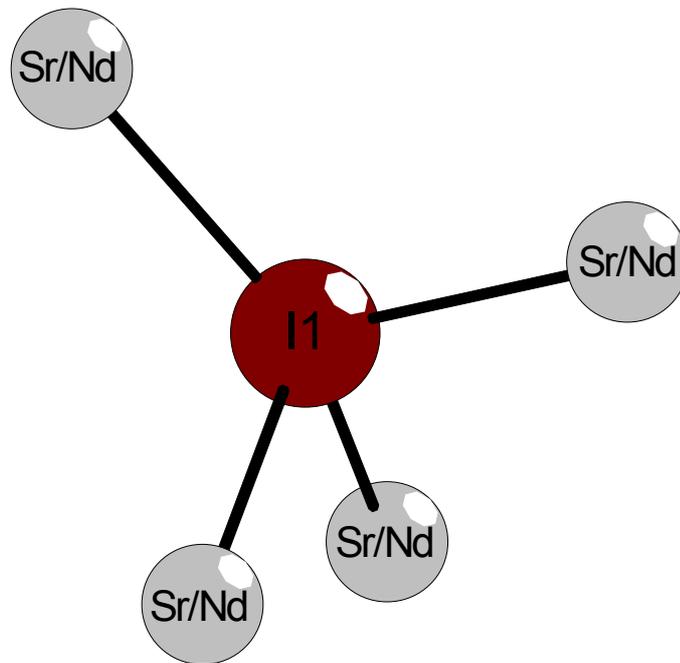
**Tab. III.2.3.3** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}^b$  für  $Sr_{0,41}Nd_{0,59}I_2$  [pm<sup>2</sup>]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Nd/Sr</b>	296(4)	224(4)	287(4)	-3(2)	-13(2)	-3(2)
<b>I(1)</b>	318(3)	232(3)	239(3)	21(2)	14(2)	2(2)
<b>I(2)</b>	347(4)	315(4)	445(4)	-81(3)	112(3)	-102(3)

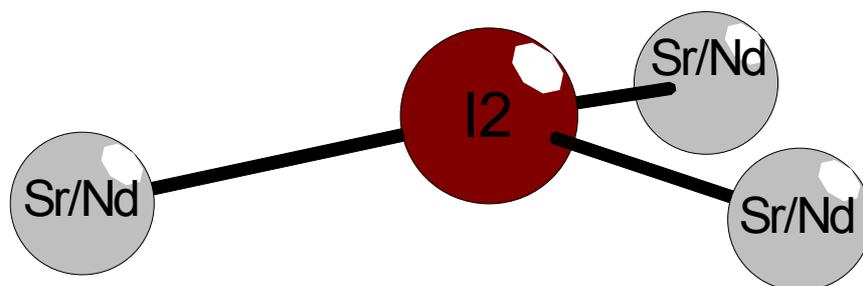
$$^b) \text{ Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: } \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})] [32]$$

**Tab. III.2.3.4** Auflistung der interatomaren Abstände in  $Sr_{0,41}Nd_{0,59}I_2$  [pm]

Abstände [pm]			Abstände [pm]		
Nd/Sr-I(1)	1x	336,56(8)	Nd/Sr-I(2)	1x	328,81(9)
Nd/Sr-I(1)'	1x	338,99(8)	Nd/Sr-I(2)'	1x	329,94(8)
Nd/Sr-I(1)''	1x	341,94(8)	Nd/Sr-I(2)''	1x	340,0(1)
			Nd/Sr-I(2)'''	1x	342,06(8)
mittlerer Abstand	Nd/Sr-I	336,9			



**Abb. III.2.3.1** Darstellung der von Metall-Ionen gebildeten Koordination um I(1)



**Abb. III.2.3.2** Darstellung der von Metall-Ionen gebildeten Koordination um I(2)

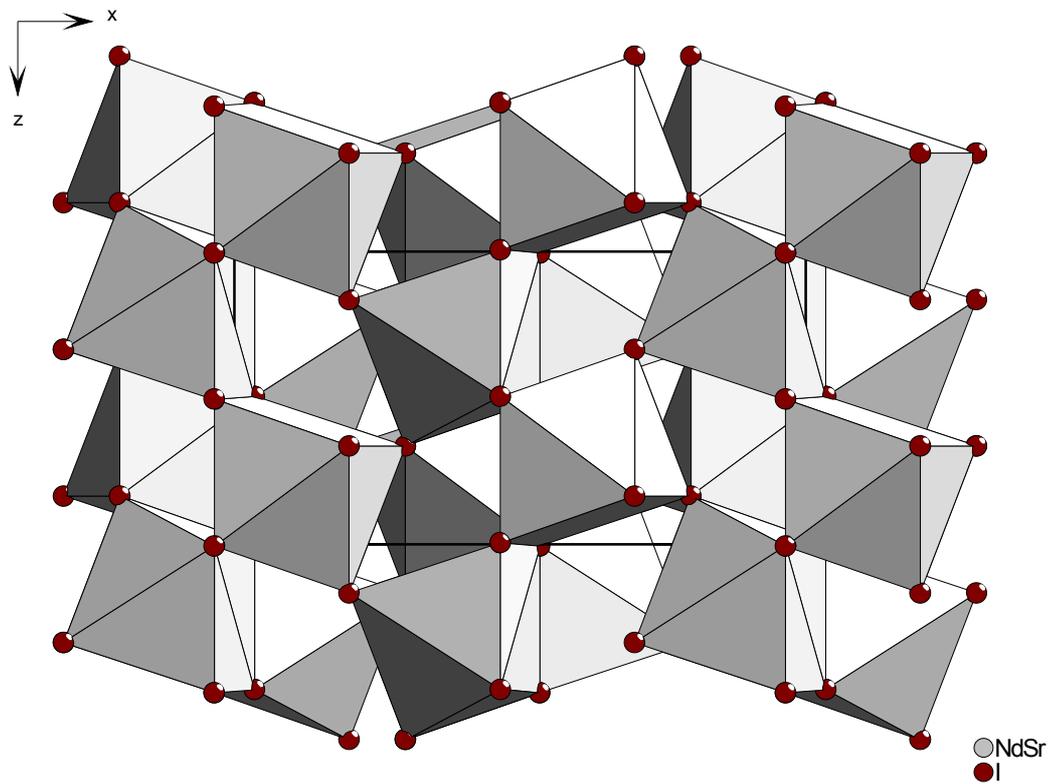


Abb. III.2.3.3 Polyederdarstellung der Struktur von  $\text{Sr}_{0.41}\text{Nd}_{0.59}\text{I}_2$ . Die Elementarzelle ist eingezeichnet

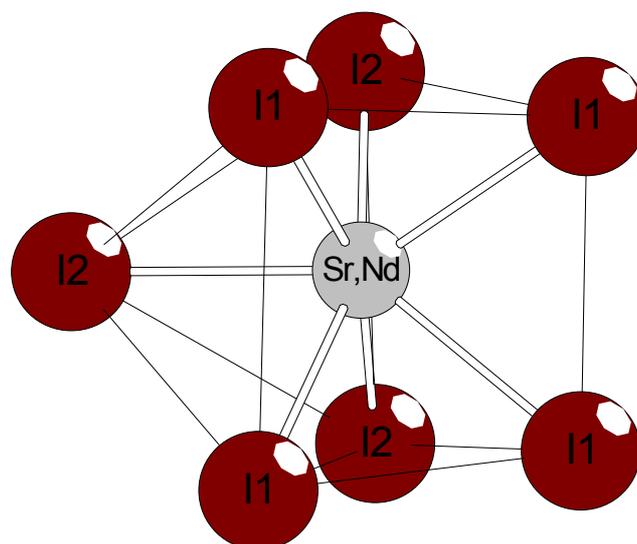


Abb. III.2.3.4 Darstellung des Koordinationspolyeders um das Metall-Ion in  $\text{Sr}_{0.41}\text{Nd}_{0.59}\text{I}_2$

### III.2.4 Ternäre Verbindungen in den Systemen Sr / LaI<sub>3</sub> und Ba / LaI<sub>3</sub>: Eindimensionale Stränge flächenverknüpfter [LaI<sub>8</sub>]-Polyeder in SrLaI<sub>4</sub> und BaLaI<sub>4</sub>

#### Allgemeines

Ternäre reduzierte Iodide der Selten-Erd-Elemente mit den Erdalkalimetallen sind bislang völlig unbekannt. Dies mag zum einen an den Strukturen der Selten-Erd-Iodide liegen, die eine Präparation geeigneter Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse schwierig machen. So kristallisieren sowohl die Selten-Erd-Triiodide (PuBr<sub>3</sub>- und FeCl<sub>3</sub>-Typ) als auch ein Teil der bekannten Diiodide (LaI<sub>2</sub>, CeI<sub>2</sub>, PrI<sub>2</sub>, GdI<sub>2</sub>, DyI<sub>2</sub>, TmI<sub>2</sub>, YbI<sub>2</sub> und auch „ScI<sub>2</sub>“) in Kristallstrukturen mit einem schichtartigen Aufbau (z.B. MoSi<sub>2</sub>-Typ, CdI<sub>2</sub>-Typ oder CdCl<sub>2</sub>-Typ für die Diiodide). Ausnahmen bilden lediglich die Diiodide der Elemente Nd, Sm und Eu, die in dreidimensionalen Netzwerken kristallisieren, wie sie auch für die Halogenide von Strontium gefunden werden (z.B. SrBr<sub>2</sub>-Typ oder SrI<sub>2</sub>-Typ). Der „Einbau“ eines reduzierend auf die Selten-Erd-Elemente wirkenden Erdalkaliions in diese Schichtstrukturen könnte dabei in die Räume zwischen den vorhandenen Schichten stattfinden, was mit einer nicht unbeachtlichen Aufweitung der Struktur einher gehen sollte. Präparative Schwierigkeiten könnten dann die Folge sein, wenn der „Einbau“ der Erdalkali-Ionen selber schichtartig in die Struktur erfolgt und wenig verbrückend wirkt.

Zum anderen stellt sich die oben beschriebene Problematik der ähnlichen Ionenradien von Selten-Erd-Ionen (sowohl drei- als auch zweiwertig) und Erdalkali-Ionen (hier speziell Strontium und Barium). Siehe dazu Kapitel III.2.3.

Lanthan gehört zu der Gruppe der Selten-Erd-Elemente, von denen zwar Diiodide bekannt sind, die aber die interessante Eigenschaft haben, dass ein überschüssiges Elektron in ein d-Band delokalisiert ist, ihnen also die Formulierung (M<sup>3+</sup>)(e<sup>-</sup>)(I<sub>2</sub>) zukommen muss. In diesen Diiodiden kommt es zu konstruktiven Wechselwirkungen der einfach besetzten d-Orbitale der Metall-Ionen, wodurch die Verbindungen metallisch leitende Eigenschaften zeigen. So überlappen in LaI<sub>2</sub> Orbitale mit hohem d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Anteil in a- und b-Richtung [12] (Abb. III.2.4.1 und III.2.4.2), was zu einer Stabilisierung der Verbindung beiträgt. Kann trotz des Einbaus von Erdalkaliionen in eine derartige Struktur eine Überlappung von d-Orbitalen des Selten-Erd-Metalls beibehalten werden, so sollte die Bildung von Verbindungen des Typs BM<sub>4</sub>I<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>MI<sub>6</sub>, BM<sub>2</sub>I<sub>6</sub> etc. möglich sein.

## Darstellung von SrLaI<sub>4</sub>

Die Darstellung von SrLaI<sub>4</sub> gelang durch metallothermische Reduktion von LaI<sub>3</sub> mit elementarem Strontium im Verhältnis 2:1. Die Reaktion wurde in einer Tantalampulle durchgeführt, die zum Schutz vor Oxidation von einer evakuierten Kieselglasampulle ummantelt war und zur Reaktion in einen Röhrenofen gegeben wurde. Die Umsetzung erfolgte durch Aufschmelzen der Edukte bei 850°C und Halten dieser Temperatur für 10 Stunden. Durch einen Abkühlprozess von 1°C/h auf 400°C mit anschließendem schnelleren Abkühlen (10°C/h) auf Raumtemperatur wurden schön gewachsene Kristalle erhalten, die von stäbchenförmigem Habitus und schwarzer, metallisch glänzender Farbe waren. Je nach Ausrichtung der Kristalle zum Licht einer Schwanenhalslampe änderte sich die optische Erscheinung der Kristalle jedoch von schwarzmetallisch zu blau-metallisch glänzend. Mehrere dieser Kristalle wurden in Glaskapillaren präpariert und eingeschmolzen. Eine Überprüfung der Kristallqualität erfolgte auf röntgenographischem Weg. Von dem am besten geeignet erscheinenden Kristall wurde mit Hilfe des IPDS ein vollständiger Intensitätsdatensatz ermittelt. Neben der Titelverbindung enthielt der Reaktionsansatz noch die weiteren Umsatzprodukte LaI<sub>2</sub> und SrI<sub>2</sub>. Möglicherweise kann die Reaktionsführung noch optimiert werden, um zu phasenreinen Proben von SrLaI<sub>4</sub> zu gelangen.

## Darstellung von BaLaI<sub>4</sub>

Die Synthese von BaLaI<sub>4</sub> erfolgte auf gleichem Wege wie für SrLaI<sub>4</sub> im vorherigen Abschnitt beschrieben. Jedoch wurde zur Umsetzung der Edukte in der Schmelze nur auf 800°C aufgeheizt. Der Abkühlprozess erfolgte auf analoge Weise. Kristalle der Zusammensetzung BaLaI<sub>4</sub> zeigen gleiche optische Eigenschaften wie die schwarze metallisch glänzende Farbe, die je nach Orientierung nach blau-metallisch glänzend wechselt, und lassen sich ebenfalls gut von den übrigen Reaktionsprodukten, in der Hauptsache BaI<sub>2</sub> und Lanthandiiodid separieren.

## Kristallstruktur von SrLaI<sub>4</sub> und BaLaI<sub>4</sub>

SrLaI<sub>4</sub> und BaLaI<sub>4</sub> kristallisieren isotyp in einem eigenen Strukturtyp im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe I 2/a (Nr. 15). Die Aufstellung der monoklinen Elementarzelle in der innenzentrierten Metrik folgt der Empfehlung der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), nach der im monoklinen Kristallsystem bei einer c-Zentrierung der Elementarzelle eine Transformation in eine innenzentrierte Aufstellung der Elementarzelle erfolgen soll, wenn dadurch der Betrag des monoklinen Winkels (hier β) stark verringert werden kann. Angaben zu den kristallographischen Daten und ihrer Bestimmung finden sich in

Tab. III.2.4.1. Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. III.2.4.2 und III.2.4.3 aufgelistet.

Hervorstechendes strukturelles Merkmal der Kristallstruktur von  $\text{SrLaI}_4/\text{BaLaI}_4$  bilden Stränge flächenverknüpfter  $[\text{LaI}_8]$ -Polyeder, die entlang  $[100]$  ausgerichtet sind. Die  $[\text{LaI}_8]$ -Polyeder haben die Form leicht verzerrter quadratischer Antiprismen, in deren Zentrum sich das Lanthan-Ion mit einem mittleren Abstand von 334,49 pm ( $\text{SrLaI}_4$ ) bzw. 335,14 pm ( $\text{BaLaI}_4$ ) befindet (Tab. III.2.4.4a und III.2.4.4b). Der Lanthan-Lanthan-Abstand beträgt dabei 371,16(5) pm in  $\text{SrLaI}_4$  bzw. 370,71(5) pm in  $\text{BaLaI}_4$ . Vergleicht man diese Werte mit denjenigen in  $\text{LaI}_2$  und  $\text{LaI}$ , so fällt auf, dass die Lanthan-Lanthan-Abstände in  $\text{SrLaI}_4$  und  $\text{BaLaI}_4$  um etwa 8-9% kürzer sind. Ein Vergleich von Lanthan-Lanthan-Abständen einiger binärer und ternärer Lanthaniodide ist in Tab. III.2.4.1 gegeben, wobei  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  zu sog. Cluster-Verbindungen gezählt werden kann (vergl. dazu Abschnitt III.3).

**Tab. III.2.4.1** Übersicht über Lanthan-Lanthan-Abstände einiger binären und ternären Lanthaniodiden

		<b>d(La-La)</b>	<b>d(La-I)</b>
<b><math>\text{LaI}_2</math></b>	[11,33]	392,2 pm	335 pm
<b><math>\text{LaI}</math></b>	[66]	393 pm	332 pm
<b><math>\text{SrLaI}_4</math></b>	diese Arbeit	<b>371,16(5) pm</b>	330-338,7 pm
<b><math>\text{BaLaI}_4</math></b>	diese Arbeit	<b>370,71(5) pm</b>	333-336,7 pm
<b><math>\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}</math></b>	diese Arbeit	356,1-409,4 pm	328,9-367,9 pm

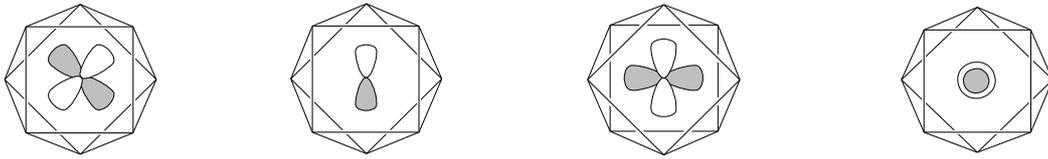
Das  $\text{Sr}^{2+}$ - bzw.  $\text{Ba}^{2+}$ -Ion wird ebenfalls durch acht Iod-Atome in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert (Abb. III.2.4.6). Der mittlere Sr-I- bzw. Ba-I-Abstand beträgt 344,1 bzw. 355,2 pm. Die  $[\text{LaI}_8]$ -Polyeder sind über gemeinsame Dreiecksflächen der quadratischen Antiprismen mit jeweils drei  $[\text{SrI}_8]$ - bzw.  $[\text{BaI}_8]$ -Polyedern verknüpft. Die  $[\text{SrI}_8]$ - bzw.  $[\text{BaI}_8]$ -Polyeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft und bilden ein Halbring um die  $[\text{LaI}_8]$ -Polyeder. Dadurch werden in der Struktur zwischen zwei  $[\text{LaI}_8]$ -Polyeder-Strängen und den umgebenden  $[\text{SrI}_8]$ - bzw.  $[\text{BaI}_8]$ -Polyedern größere Hohlräume gebildet.

Während es bei  $\text{LaI}_2$  zu der in Abb. III.2.4.1 dargestellten Aufspaltung der 5d-Orbitale mit zwei entarteten Orbitalen im energetisch niedrigsten Zustand kommt, sollte die Entartung der 5d-Orbitale in  $\text{SrLaI}_4$  und  $\text{BaLaI}_4$  entsprechend der Punktsymmetrie  $C_2$  des Lanthan-Ions völlig aufgehoben sein.

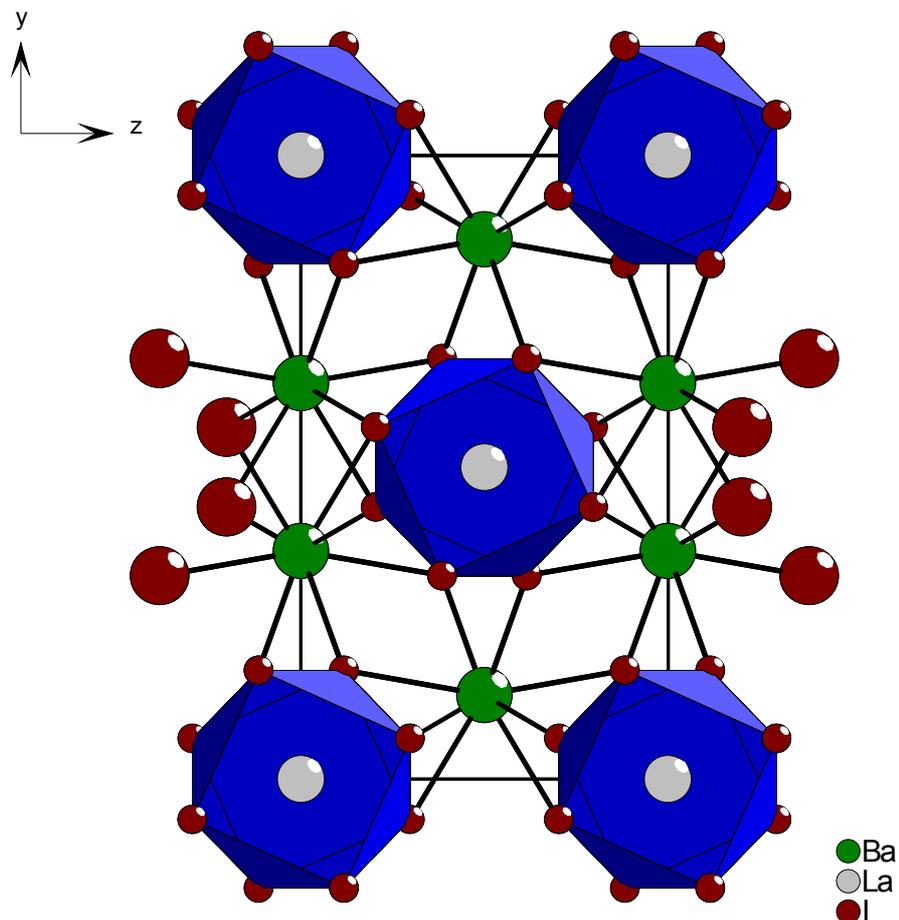
**Abb. III.2.4.1** Aufspaltung der d-Orbitale in trigonal-prismatischer und würfelförmiger Umgebung [12]

Eine Entartung des  $d_{x^2-y^2}$ - und  $d_{z^2}$ -Orbitals sollte nicht gegeben sein, da die Anordnung zweier Würfel­flächen um  $45^\circ$  gegeneinander verdreht ist. Das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital sollte eine Energieerhöhung erfahren, da die Orbitalhanteln mit den bindenden Elektronenpaaren der Liganden verstärkt wechselwirken (Abb. III.2.4.3). Als geeignet für Wechselwirkungen der 5d-Orbitale untereinander erscheint das aufgrund der Elektronenkonfiguration  $4f^n 5d^1 6s^0$  einfach besetzte  $d_{z^2}$ -Orbital mit seiner senkrechten Ausrichtung durch die quadratischen Flächen der  $[\text{LaI}_8]$ -Polyeder. Da die  $[\text{LaI}_8]$ -Polyeder über diese Flächen miteinander verknüpft sind, kommt es zu bindenden Wechselwirkungen, und ein eindimensionales Leitungsband, welches nur halb besetzt ist, wird aufgebaut. Die Elektronen können sich innerhalb dieses Bandes frei bewegen. Genaueres können Bandstruktur­rechnungen und richtungsabhängige Leitfähigkeitsmessungen ergeben. Für letztere sind allerdings größere Einkristalle nötig.

**Abb. III.2.4.2** Orientierung der  $d_{z^2}$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale in einer würfelförmigen Umgebung. Die Liganden des Zentralteilchens sind auf den Ecken des Würfels lokalisiert. Abb. entnommen aus [12]. Die beiden Orbitale stellen die unteren entarteten Orbitale aus Abb. III.2.4.1 dar



**Abb. III.2.4.3** Wahrscheinliche Orientierungen der d-Orbitale in einer quadratisch-antiprismatischen Koordination. Auf den acht Ecken des quadratischen Antiprismas befinden sich die koordinierenden Iod-Ionen. Die  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ -, und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale sollten jedoch geometrisch gehindert und somit energetisch angehoben sein



**Abb. III.2.4.4** Darstellung der Elementarzelle von  $\text{BaLa}_4\text{I}_{12}$  mit Blickrichtung entlang  $[100]$ . Die Struktur von  $\text{SrLa}_4\text{I}_{12}$  ist isotyp. Blaue Polyeder bilden unendliche Stränge entlang  $[100]$

**Tab. III.2.4.1** Kristallographische Daten für SrLaI<sub>4</sub> sowie BaLaI<sub>4</sub> und ihre Bestimmung

Summenformel	SrLaI <sub>4</sub>	BaLaI <sub>4</sub>
Molmasse [g/mol]	734,12	783,84
Gitterkonstanten [pm/grad]	a = 742,3(1) b = 1485,2(3) c = 862,3(1) β = 101,07(2)	a = 741,4(1) b = 1504,0(2) c = 896,8(1) β = 102,28(2)
Zellvolumen 10 <sup>6</sup> [pm <sup>3</sup> ]	933,0(2)	977,1(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	I2/a (Nr. 15)	
Meßgerät	Stoe IPDS-I	
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator) (λ = 71,073 pm)	
Meßtemperatur	293K	
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten	125 Bilder in 2°-Schritten
Meßbereich	5,48 < 2Θ < 56,02	5,38 < 2Θ < 54,00 -8 < h < 8; -19 < k < 19; -11 < l < 11
F(000)	307	325
Absorptionskorrektur	numerisch	
μ[mm <sup>-1</sup> ]	23,376	20,864
Zahl der gemessenen Reflexe	4388	5314
davon symmetrieunabhängig	1063	1010
beobachtete Reflexe [I <sub>0</sub> >2σ(I)]	969	833
Daten / Parameter	1063 / 30	1010 / 30
R <sub>int</sub>	0,0620	0,0379
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [16] und SHELXL-97 [17]	
Streufaktoren	International Tables Vol. C [30]	
goodness of fit	1,084	1,028
R <sub>1</sub> [I <sub>0</sub> >2σ(I); alle Daten]	0,0283; 0,0314	0,0262; 0,0352
wR <sub>2</sub> [I <sub>0</sub> >2σ(I); alle Daten]	0,0685; 0,0699	0,0614; 0,0646

**Tab. III.2.4.2** Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}^{a)}$  für  $SrLaI_4$  und  $BaLaI_4$  [ $pm^2$ ]

	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^{a)}$
<b>Sr</b>	4e	0,25	0,63589(7)	0	335(3)
<b>Ba</b>		0,25	0,63501(7)	0	327(3)
<b>La</b>	4e	0,25	0,49924(3)	0,5	178(2)
<b>La</b>		0,25	0,50022(5)	0,5	167(2)
<b>I(1)</b>	8f	0,03135(7)	0,67699(3)	0,62182(5)	246(2)
<b>I(1)</b>		0,02914(9)	0,67430(4)	0,61587(7)	228(2)
<b>I(2)</b>	8f	0,06979(6)	0,43672(3)	0,80438(5)	226(2)
<b>I(2)</b>		0,07781(9)	0,43526(4)	0,79630(7)	219(2)

$$^a) U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)] [31]$$

**Tab. III.2.4.3** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}^{b)}$  für  $SrLaI_4$  und  $BaLaI_4$  [ $pm^2$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Sr</b>	406(7)	329(6)	283(2)	0	102(4)	0
<b>Ba</b>	428(6)	297(5)	279(5)	0	126(4)	0
<b>La</b>	203(3)	170(3)	159(3)	0	26(2)	0
<b>La</b>	173(4)	168(4)	163(3)	0	40(3)	0
<b>I(1)</b>	287(3)	174(2)	266(3)	-23(2)	29(2)	-14(2)
<b>I(1)</b>	258(4)	168(3)	253(3)	-15(2)	41(2)	-18(2)
<b>I(2)</b>	248(3)	246(3)	180(2)	29(2)	32(2)	-22(2)
<b>I(2)</b>	237(4)	237(3)	184(3)	31(2)	46(2)	-24(2)

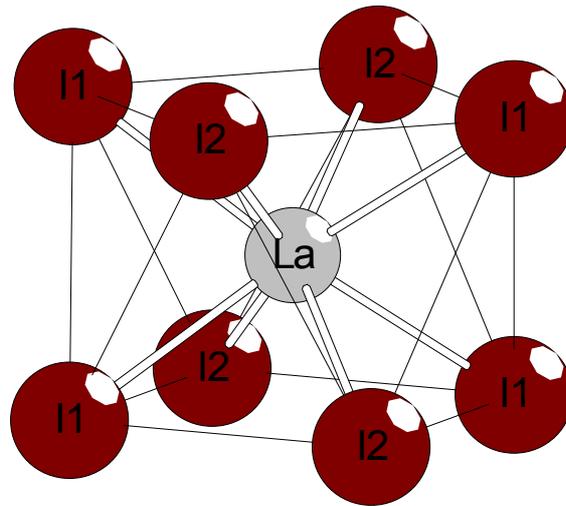
$$^b) \text{ Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: } \exp[-2\pi(h^2a^*2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12})] [32]$$

Tab. III.2.4.4a Interatomare Abstände in BaLaI<sub>4</sub> [pm]

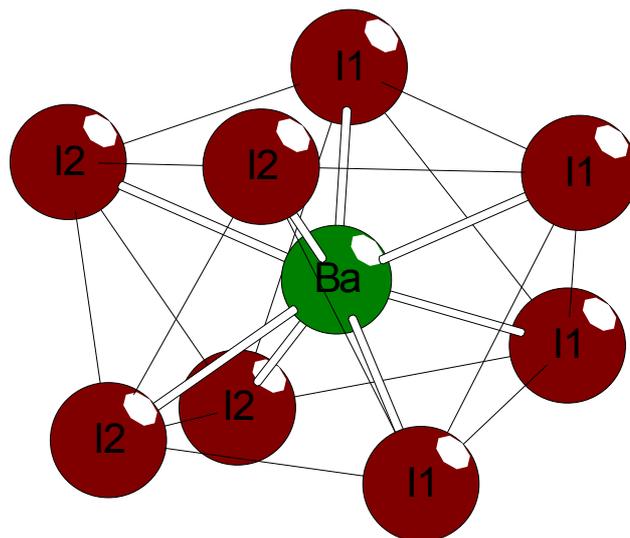
Abstände [pm]			Abstände [pm]		
<b>La-I(1)</b>	2x	336,72(9)	<b>Ba-I(1)</b>	2x	353,53(9)
<b>La-I(1)'</b>	2x	336,74(9)	<b>Ba-I(1)'</b>	2x	356,5(1)
<b>La-I(2)</b>	2x	332,99(8)	<b>Ba-I(2)</b>	2x	350,00(8)
<b>La-I(2)'</b>	2x	334,10(9)	<b>Ba-I(2)'</b>	2x	360,6(1)
<b>mittlerer Abstand La-I</b>		335,14	<b>mittlerer Abstand Ba-I</b>		355,16
<b>La-La</b>	2x	370,71(5)			

Tab. III.2.4.4b Interatomare Abstände in SrLaI<sub>4</sub> [pm]

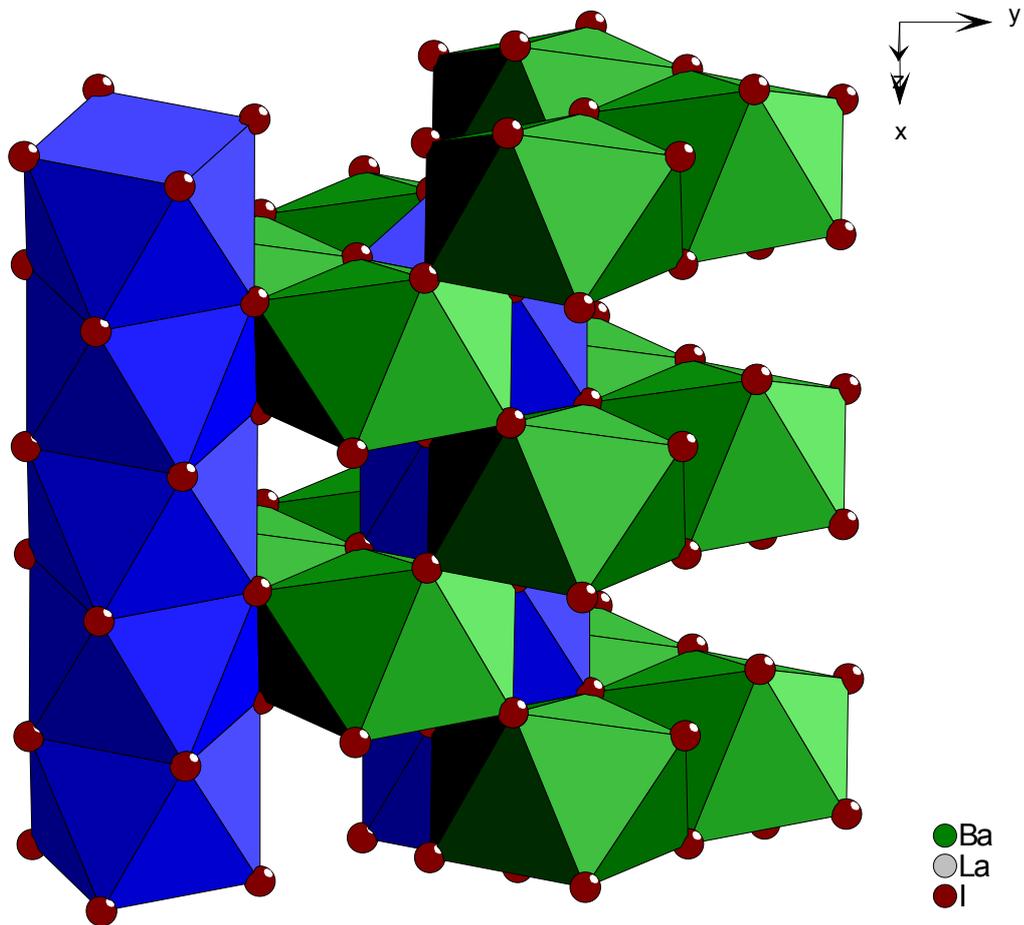
Abstände [pm]			Abstände [pm]		
<b>La-I(1)</b>	2x	337,07(7)	<b>Sr-I(1)</b>	2x	340,71(8)
<b>La-I(1)'</b>	2x	338,72(7)	<b>Sr-I(1)'</b>	2x	348,1(1)
<b>La-I(2)</b>	2x	329,99(6)	<b>Sr-I(2)</b>	2x	334,39(7)
<b>La-I(2)'</b>	2x	332,19(7)	<b>Sr-I(2)'</b>	2x	353,8(1)
<b>mittlerer Abstand La-I</b>		334,49	<b>mittlerer Abstand Sr-I</b>		344,25
<b>La-La</b>	2x	371,16(5)			



**Abb. III.2.4.5** Darstellung des Koordinationspolyeders um das Lanthan-Ion



**Abb. III.2.4.6** Darstellung des Koordinationspolyeders um das Barium- bzw Strontium-Ion



**Abb. III.2.4.7** Darstellung der Verbrückung zweier  $[\text{LaI}_8]$ -Polyeder-Stränge durch  $[\text{BaI}_8]$ -Polyeder. Gut zu erkennen sind die Hohlräume, die durch das Verknüpfungsmuster zwischen  $[\text{LaI}_8]$ - und  $[\text{BaI}_8]$ -Polyedern gebildet werden. Die Verknüpfung von  $[\text{LaI}_8]$ - und  $[\text{BaI}_8]$ -Polyedern erfolgt über gemeinsame Dreiecksflächen. Die  $[\text{BaI}_8]$ -Polyeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft

## III.2.5 Die Bildung von $\text{LaI}_2$ im System Sr / $\text{LaI}_3$

### Allgemeines

Mitte der siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts konnte von *Warkentin* anhand von Pulverdaten die Kristallstruktur von  $\text{LaI}_2$  aufgeklärt werden [33]. Er fand für die Verbindungen  $\text{LaI}_2$ ,  $\text{CeI}_2$  und eine Modifikation des  $\text{PrI}_2$  ( $\text{PrI}_2\text{-I}$ ) eine Übereinstimmung in den Kristallstrukturen, wonach diese Verbindungen in einer Variante des  $\text{MoSi}_2$ -Typs kristallisieren. In diesen Verbindungen liegt kein „echtes“ zweiwertiges Metallkation vor; das Metallkation befindet sich im dreiwertigen Valenzzustand. Das überschüssige Elektron liegt dabei in einem delokalisierten Zustand im 5d-Band vor, was auch durch das schwarze, metallisch glänzende Aussehen der Verbindung in Kristallform unterstützt wird. Die Summenformel muss richtiger  $(\text{La}^{3+})(e^-)(\text{I})_2$  lauten. Aufgrund dieses freien Elektrons stieg daher rasch das Interesse an diesen metallischen Diodiden der großen Selten-Erd-Elemente. Einige Zeit nach der strukturellen Charakterisierung erfolgten Untersuchungen zur Leitfähigkeit und Suszeptibilität, die frühere Untersuchungen korrigierten. *Wilson* und Mitarbeiter [11] fanden für die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur einen ähnlichen Wert wie *Corbett* et al. [67], aber die von letzteren beschriebene Diskontinuität der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit konnte nicht bestätigt werden. Diese Diskontinuität der Leitfähigkeit sollte laut *Corbett* auf einen Phasenübergang bei tiefen Temperaturen, einhergehend mit der Bildung von Metall-Metall-Bindungen, zurückzuführen sein. Unterstützt werden diese Ergebnisse durch theoretische Untersuchungen von *Canadell* und *Whangbo* [12]. In diesen Berechnungen wird der entscheidende Beitrag für das zweidimensional metallische Verhalten dem  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital zugeordnet. Gleiche Ergebnisse werden von *Jepsen* und *Andersen* für  $\text{LaI}_2$  und auch  $\text{CeI}_2$  gefunden [68].

**Abb. III.2.5.1** Wechselwirkungen der  $d_{x^2-y^2}$ - und  $d_{z^2}$ -Orbitale in  $\text{LaI}_2$ . Blick auf eine Schicht flächenverknüpfter  $[\text{LaI}_8]$ -Würfel entlang [001]. Abb. aus [12]

## Experimentelles

$\text{LaI}_2$  wurde als weiteres Produkt neben  $\text{SrLaI}_4$  bei der Umsetzung von Strontium-Metall mit  $\text{LaI}_3$  gefunden. Präparation und Reaktionsbedingungen: siehe Abschnitt III.2.4 „Darstellung von  $\text{SrLaI}_4$ “.

### Zur Kristallstruktur von $\text{LaI}_2$

Wie schon von *Warkentin* berichtet [33], kristallisiert  $\text{LaI}_2$  tetragonal mit der Raumgruppe  $I4/mmm$  (Nr. 139) im  $\text{CuTi}_2$ -Typ. Angaben zu den Kristalldaten und deren Bestimmung finden sich in Tab. III.2.5.1.

$\text{LaI}_2$  gehört zu Verbindungen des Typs  $\text{AB}_2$ , die in einer Schichtstruktur kristallisieren, welche als Variante des  $\text{MoSi}_2$ -Typs anzusehen ist. Die Schichtfolge der Anionen lautet dabei  $\text{ABBAABBA}\dots$ , und die Kationen besetzen die würfelförmigen Lücken der Anionen-Schichten gleicher Zuordnung (Abb. III.2.5.2). Abhängig vom  $c/a$ -Verhältnis der Gitterkonstanten wird zwischen  $\text{CuTi}_2$ - und  $\text{MoSi}_2$ -Typ unterschieden. Bei Vertretern des  $\text{MoSi}_2$ -Typs wird ein Verhältnis von  $c/a \approx 2,6$  gefunden. Der Abstand benachbarter Schichten ist dabei verkürzt, so dass zusätzlich zu der würfelförmigen Koordination zwei Liganden, die entlang der  $c$ -Richtung koordinieren, zur Koordinationssphäre des A-Teilchens gezählt werden können. Im  $\text{CuTi}_2$ -Typ ist der Abstand zwischen den Schichten dagegen aufgeweitet. Das  $c/a$ -Verhältnis beträgt etwa 3,6. Für die Koordination des A-Teilchens wird lediglich eine achtfache Koordination in Form eines Würfels gefunden. Die so ausgebildeten Schichten stellen einen zweidimensionalen Ausschnitt aus der  $\text{CsCl}$ -Struktur dar.

Für  $\text{LaI}_2$  beträgt das  $c/a$ -Verhältnis 3,56.  $\text{LaI}_2$  muss damit dem  $\text{CuTi}_2$ -Typ zugeordnet werden. Der La-I-Abstand beträgt in  $\text{LaI}_2$  336,6(2) pm. Der Lanthan-Lanthan-Abstand beträgt 393,6(1) pm und ist vergleichbar mit dem Lanthan-Lanthan-Abstand in  $\text{LaI}$ , der von *Corbett* mit 393 pm angegeben wird [66]. Der  $[\text{LaI}_8]$ -Würfel ist entlang  $[001]$  um 15 pm gestaucht (Abb. III.2.5.1). Durch Vergleich der gefundenen Werte für die Gitterkonstanten mit den von *Warkentin* angegebenen Daten läßt sich eine gute Übereinstimmung feststellen:

eigene Daten	Warkentin [33]
$a = 393,6(1) \text{ pm}$	392,2(1) pm
$c = 1400,2(7) \text{ pm}$	1397(1) pm

**Tab. III.2.5.1** Kristallographische Daten für  $\text{LaI}_2$  und ihre Bestimmung

Summenformel	$\text{LaI}_2$
Molmasse [g/mol]	392,71
Gitterkonstanten [pm]	a = 393,6(1) c = 1400,2(7)
Zellvolumen $10^6$ [pm <sup>3</sup> ]	216,9(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4/mmm (Nr. 139)
Meßgerät	Stoe IPDS-I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator) ( $\lambda = 71,073$ pm)
Meßtemperatur	293K
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßbereich	5,82 < 2 $\Theta$ < 51,90 -4 < h < 4; -4 < k < 4; -16 < l < 16
F(000)	163
Absorptionskorrektur	numerisch
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	23,844
Zahl der gemessenen Reflexe	935
davon symmetrieunabhängig	88
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	69
Daten / Parameter	88 / 7
$R_{\text{int}}$	0,2041
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [16] und SHELXL-97 [17]
Streufaktoren	International Tables Vol. C [30]
goodness of fit	1,170
$R_1$ [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,0555; 0,0734
$wR_2$ [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,1289; 0,1423

**Tab. III.2.5.2** Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}^a$  für  $LaI_2$  [ $pm^2$ ]

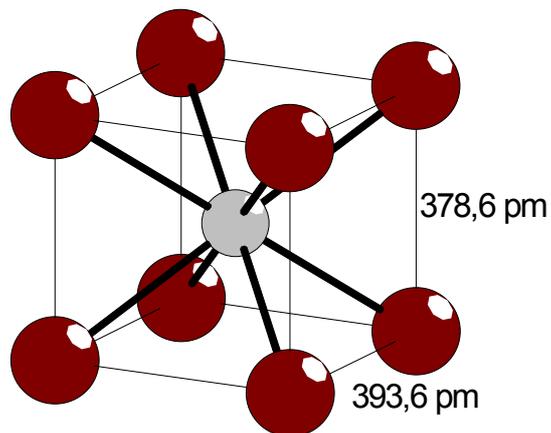
	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^a$
<b>La</b>	2a	0	0	0	156(12)
<b>I</b>	4e	0	0	0,3648(2)	186(12)

$$^a) U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33}) [31]$$

**Tab. III.2.5.3** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}^b$  für  $LaI_2$  [ $pm^2$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>La</b>	78(13)	78(13)	310(20)	0	0	0
<b>I</b>	122(13)	122(13)	310(20)	0	0	0

$$^b) \text{ Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: } \exp[-2\pi(h^2a^2 U_{11} + \dots + 2hka*b* U_{12})] [32]$$

**Abb. III.2.5.2** Darstellung des würfelförmigen  $[LaI_8]$ -Polyeders. Der Würfel ist entlang  $[001]$  gestaucht

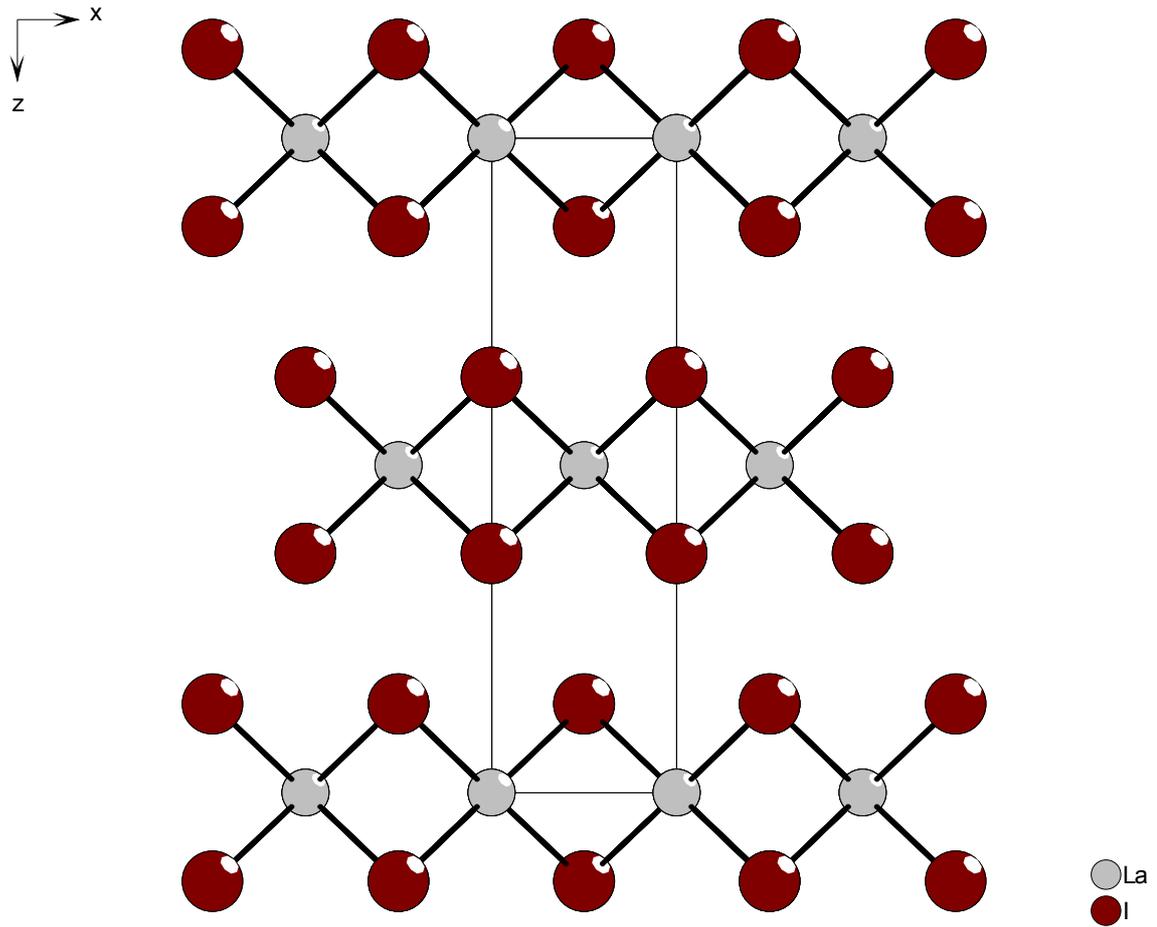


Abb. III.2.5.3 Darstellung der Schichtstruktur von  $\text{LaI}_2$ . Blick auf (101)

### III.2.6 Existiert SrPrI<sub>4</sub>? Das System Sr / PrI<sub>3</sub> und die Bildung von Pr<sub>2</sub>I<sub>5</sub>

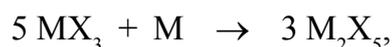
#### Allgemeines

In frühen phasenanalytischen Untersuchungen [62] wurden Linienphasen der Zusammensetzungen  $MI_{2,4-2,5}$  ( $M = \text{La, Ce, Pr}$ ) gefunden, deren Charakterisierung erst später mit Hilfe röntgenographischer Methoden an Einkristallen erfolgte. Demnach handelt es sich bei diesen Phasen um Verbindungen des Typs  $M_2X_5$  ( $M = \text{La, Ce, Pr; X = Br, I}$ ) [69]. In diesen Verbindungen findet man analog zu den Diiodiden der Elemente Lanthan, Cer und Praseodym überschüssige Elektronen im Leitungsband, wonach die Diiodide besser als  $(M^{3+})(e^-)(I)_2$  und die Verbindungen des Typs  $M_2X_5$  als  $(M^{3+})_2(e^-)(I)_5$  formuliert werden müssen. Während bei den Diiodiden ein Elektron innerhalb der  ${}^2_8[MI_8]$ -Schichten (tetragonale Schichtstruktur mit würfelförmig koordinierten Metallatomen) frei beweglich ist und metallische Eigenschaften verursacht, ist in den Verbindungen  $M_2X_5$  das Elektron in einer Einelektron-Dreizentren-Bindung zwischen drei Metallatomen lokalisiert. Aus diesem Grund sind letztere Halbleiter [70], wenn auch die halbleitenden Eigenschaften nur schwach ausgeprägt sind [71]. Die Bandstruktur zeigt zwei eng beieinander liegende d-Bänder, welche sich mehr als 1 eV unterhalb des Pr-d-Blocks befinden und zwei Elektronen enthalten. Dies müsste eigentlich zu metallischem Verhalten führen, wird aber durch eine Lokalisierung der Elektronen verhindert [70].

In anderen halbleitenden Verbindungen, wie z.B.  $Gd_2Cl_3$ , findet man dagegen eine vollkommen andere Situation für die überschüssigen Elektronen, nämlich eine Lokalisierung in Zweizentren- und Vierzentren-Gd-Gd-Bindungen [55].

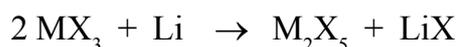
Magnetische Messungen, durchgeführt von *Krämer et al.*, zeigen bei tiefen Temperaturen einen Wechsel im magnetischen Verhalten von  $Pr_2I_5$ . So wird unterhalb 37K eine antiferromagnetische Ordnung festgestellt, die sowohl zwischen den „Schichten“ der Pr-Doppelstränge, als auch zwischen benachbarten Pr-Doppelsträngen innerhalb dieser „Schichten“ auftritt [70].

Für die Synthese dieser Verbindungen werden in der Literatur zwei Methoden beschrieben: Einerseits erfolgt die Synthese aus dem Selten-Erd-Element durch Umsetzung mit dem entsprechenden Triiodid nach



was jedoch mit der gleichzeitigen Bildung von Diiodiden  $MX_2$  einhergeht. Andererseits können die Verbindungen  $M_2X_5$  ( $M = \text{La, Ce, Pr; X = Br, I}$ ) durch Umsetzung der Triiodide mit Lithium als Reduktionsmittel dargestellt werden. Dabei fungiert das anfallende Nebenpro-

dukt LiI bzw. LiBr als „Lösungsmittel“ und kann nach erfolgter Umsetzung optisch von dem gewünschten Produkt unterschieden und somit leicht separiert werden. Die Reaktion läßt sich gemäß



beschreiben. Die Umsetzung von Selten-Erd-Triiodid mit Lithium wurde auch von *Krämer* [69] zur Synthese größerer Mengen der Verbindungen  $\text{M}_2\text{X}_5$  genutzt, um auf diesem Weg Proben für Neutronenbeugungs- und Leitfähigkeitsexperimente phasenrein zu erhalten.

Alle Verbindungen des Typs  $\text{M}_2\text{X}_5$  kristallisieren isotyp in einer eigenen, von *Warkentin* für  $\text{Pr}_2\text{I}_5$  erstmals gefundenen Kristallstruktur [33].

## Experimentelles

Bei der Umsetzung von elementarem Strontium mit  $\text{PrI}_3$  im molaren Verhältnis 1:2 mit dem Ziel der Synthese von  $\text{SrPrI}_4$  wurden metallisch glänzende, je nach Orientierung zur Lichtquelle bronzefarbene bis schwarze Kristalle erhalten. Die Umsetzung erfolgte in einer in der Lichtbogenschweißanlage verschweißten Tantalampulle, die zum Schutz vor Oxidation mit einer evakuierten Kieselglasampulle umgeben war. In einem Röhrenofen wurden die Edukte durch Aufschmelzen bei  $850^\circ\text{C}$  für zehn Stunden zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde die Temperatur mit  $1^\circ\text{C}/\text{h}$  auf  $400^\circ\text{C}$  abgesenkt, um danach mit  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  auf Raumtemperatur erniedrigt zu werden. Das Reaktionsprodukt enthielt neben farblosen Kristallen der Zusammensetzung  $\text{SrI}_2$  metallisch glänzende, im Auflicht bronzefarbene bis schwarze Kristalle, die stark miteinander verwachsen waren. Mit Hilfe eines Skalpell konnten einige geeignet erscheinende Bruchstücke aus diesen Verwachsungen herauspräpariert werden, die in Glaskapillaren eingeschmolzen wurden. Durch röntgenographische Methoden wurden die Kristalle mit Hilfe des IPDS auf ihre Kristallqualität hin geprüft. Von dem Kristall mit der besten Qualität wurde ein Intensitätsdatensatz erstellt.

## Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von  $\text{Pr}_2\text{I}_5$  konnte erstmals von *Warkentin* [33] aufgeklärt werden, wonach die Verbindung übereinstimmend mit den Ergebnissen dieser Arbeit monoklin in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{m}$  (Nr. 11) kristallisiert. Jedoch wird von *Warkentin* eine Elementarzelle angegeben, die um 200 pm in c-Richtung verlängert ist und einen  $\beta$ -Winkel von  $120^\circ$  besitzt. Weitere Angaben zu den kristallographischen Daten und ihrer Bestimmung finden sich in Tab. III.2.6.1. In  $\text{Pr}_2\text{I}_5$  liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Praseodym-Ionen vor, die beide die spezielle Punktlage 2e besetzen. Beide Lagen sind voll besetzt und liegen auf einer Spiegelebene. Pr(1) ist siebenfach von I-Ionen in Form eines einfach bekappten, leicht verzerrten

trigonalen Prismas koordiniert (Abb. III.2.6.5). Alle Pr(1)-I-Abstände liegen im Bereich 315,0-339,9 pm (Tab.III.2.6.4). Der Koordinationspolyeder um Pr(2) besitzt die Form eines verzerrten zweifach bekappten trigonalen Prismas (Abb. III.2.6.6). Pr(2) besitzt die Koordinationszahl 7+1, da der Abstand Pr(2)-I(3)-Abstand (419,1 pm) deutlich länger als der Abstand von Pr(2) zu den anderen I-Ionen ist (321,7-334,4 pm). Dennoch muss dieses I-Ion zur Koordinationssphäre gezählt werden, da ein äquivalentes I-Ion in der Koordination von Pr(1) fehlt.

Die Verknüpfung der Pr-Polyeder miteinander erfolgt auf verschiedene Weise. Die Verknüpfung der einfach bekappten trigonalen Prismen der Pr(1)-Koordination erfolgt untereinander über gemeinsame Kanten (Abb. III.2.6.8), so dass eindimensionale, unendliche Stränge entlang [010] entstehen. Die Pr(2)-Polyeder sind untereinander über gemeinsame Dreiecksflächen ebenfalls zu eindimensionalen, unendlichen Strängen verknüpft. Die Verknüpfung dieser parallel nebeneinander liegenden verschiedenen Stränge erfolgt über gemeinsame Kanten der Polyeder (Abb. III.2.6.8).

Für die Verknüpfung derartiger Doppelstränge in die zweite und dritte Dimension sind die bekappten Iod-Atome zuständig. Das den Pr(1)-Polyeder bekappende I(5)-Ion verknüpft zu einem weiteren Pr(1)-Ion eines benachbarten Doppelstrangs, der zur gleichen „Schicht“ von Pr-Doppelsträngen gehört. Ebenso verknüpft das den Pr(2)-Polyeder bekappende I(4)-Ion innerhalb der gleichen „Schicht“ zu einem weiteren Pr(2)-Ion eines benachbarten Doppelstrangs. I(3), das als einziges Iod-Ion von Praseodym-Ionen in Form eines gleichschenkligen Dreiecks umgeben ist, verknüpft dagegen zwei verschiedene Doppelstränge unterschiedlicher „Schichten“ miteinander (Abb. III.2.6.4).

In den trigonal-prismatischen Lücken zwischen zwei Pr(1)- und einem Pr(2)-Prisma ist das überschüssige Elektron in einem von Praseodym-Ionen aufgespannten Dreieck lokalisiert. Die Lokalisierung lässt sich aus der Aufspaltung der 5d-Orbitale der Praseodym-Ionen erklären, die für unterschiedlich koordinierte Pr<sup>3+</sup>-Ionen mit trigonaler Umgebung deutlich verschieden ist (Abb. III.2.6.1).

**Abb. III.2.6.1** Aufspaltung der d-Orbitale in trigonal-prismatischer, einfach bekappt trigonal-prismatischer und zweifach bekappt trigonal-prismatische Umgebung [71]

Während die Aufspaltung in einem trigonalen Prisma (C.N. = 6) zu drei Energieniveaus führt, erfährt das  $d_z$ -Orbital in einfach bzw. zweifach bekappten trigonalen Prismen eine Stabilisierung. Dies geht mit einer Aufhebung der Entartung der  $d_{x^2-y^2}$ - und  $d_{xy}$ -Orbitale einher [71]. In den Fällen eines einfach bzw. zweifach bekappten trigonalen Prismas sind zwei bzw. ein Orbital aus den nicht bekappten Prismenflächen herausgerichtet [72], was in der Anordnung der drei Praseodym-Prismen in  $\text{Pr}_2\text{I}_5$  zu einer Überlappung von drei Orbitalen im Zentrum des durch drei Praseodym-Ionen aufgespannten Dreiecks führt (Abb. III.2.6.2). Das überschüssige Elektron besitzt seine größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort der Überlappung und ist damit nicht mehr frei beweglich.

**Abb. III.2.6.2** Schematische Darstellung der Überlappung dreier d-Orbitale im Zentrum des durch drei Praseodym-Ionen aufgespannten Dreiecks in  $\text{Pr}_2\text{I}_5$  [72]

Ein Vergleich von Literaturdaten mit den aus eigenen Arbeiten erhaltenen Daten für die Gitterkonstanten zeigt eine deutliche Diskrepanz zwischen den von *Warkentin* [33], *Krämer* [69] und aus eigenen Arbeiten erhaltenen Werte der Gitterkonstanten. Hier muss eine andere Aufstellung von *Warkentin* diskutiert werden.

eigene Arbeiten	<i>Krämer</i> [69] (gemessen bei 50 K)	<i>Warkentin</i> [33]
a = 869,2(3) pm	a = 863,35(3) pm	a = 866(2) pm
b = 432,46(7) pm	b = 431,08(1) pm	b = 431,7(8) pm
c = 1447,6(4) pm	c = 1438,71(3) pm	c = 1680(2) pm
$\beta = 90,64(2)^\circ$	$\beta = 89,456(2)^\circ$	$\beta = 120,5(1)^\circ$

**Tab. III.2.6.1** Kristallographische Daten für Pr<sub>2</sub>I<sub>5</sub> und ihre Bestimmung

Summenformel	Pr <sub>2</sub> I <sub>5</sub>
Molmasse [g/mol]	916,33
Gitterkonstanten [pm/grad]	a = 869,2(3) b = 432,46(7) c = 1447,6(4) β = 90,64(2) °
Zellvolumen 10 <sup>6</sup> [pm <sup>3</sup> ]	543,5(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /m (Nr. 11)
Meßgerät	Stoe IPDS-I
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator) (λ = 71,073 pm)
Meßtemperatur	293K
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßbereich	4,70 < 2Θ < 53,98 -11 < h < 11; -5 < k < 5; -18 < l < 18
F(000)	381
Absorptionskorrektur	numerisch
μ[mm <sup>-1</sup> ]	22,558
Zahl der gemessenen Reflexe	8570
davon symmetrieunabhängig	1354
beobachtete Reflexe [I <sub>0</sub> >2σ(I)]	867
Daten / Parameter	1354 / 44
R <sub>int</sub>	0,1219
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [16] und SHELXL-97 [17]
Streufaktoren	International Tables Vol. C [30]
goodness of fit	0,817
R <sub>1</sub> [I <sub>0</sub> >2σ(I); alle Daten]	0,0363; 0,0695
wR <sub>2</sub> [I <sub>0</sub> >2σ(I); alle Daten]	0,0717; 0,0783

**Tab. III.2.6.2** Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}^{a)}$  für  $Pr_2I_5$  [ $pm^2$ ]

	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$ [ $pm^2$ ]
<b>Pr(1)</b>	2e	0,5836(1)	0,75	0,15875(7)	283(3)
<b>Pr(2)</b>	2e	0,9073(1)	0,25	0,34419(7)	324(3)
<b>I(1)</b>	2e	0,6403(2)	0,75	0,38005(8)	316(3)
<b>I(2)</b>	2e	0,9510(1)	0,75	0,18192(8)	302(3)
<b>I(3)</b>	2e	0,3438(2)	0,25	0,22327(8)	320(3)
<b>I(4)</b>	2e	0,1474(1)	0,75	0,42754(8)	306(3)
<b>I(5)</b>	2e	0,6930(1)	0,25	0,0092888	294(3)

$U_{eq} = 1/3[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{12}\cos\beta)]$  [31]

**Tab. III.2.6.3** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}^{b)}$  für  $Pr_2I_5$  [ $pm^2$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Pr(1)</b>	332(6)	284(6)	230(5)	0	-81(4)	0
<b>Pr(2)</b>	456(6)	249(6)	265(5)	0	-125(4)	0
<b>I(1)</b>	371(7)	315(7)	259(6)	0	-97(5)	0
<b>I(2)</b>	329(6)	329(7)	246(5)	0	-85(5)	0
<b>I(3)</b>	366(7)	271(7)	320(6)	0	-50(5)	0
<b>I(4)</b>	378(7)	303(7)	234(5)	0	-89(5)	0
<b>I(5)</b>	365(7)	280(7)	236(6)	0	-90(5)	0

<sup>b)</sup> Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $\exp[-2\pi(h^2a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12})]$  [32]

Tab. III.2.6.4 Interatomaren Abstände in Pr<sub>2</sub>I<sub>5</sub> [pm]

Abstände [pm]			Abstände [pm]		
<b>Pr(1)-I(1)</b>	1x	323,6(2)	<b>Pr(2)-I(1)</b>	2x	321,7(2)
<b>Pr(1)-I(2)</b>	1x	320,4(2)	<b>Pr(2)-I(2)</b>	2x	321,8(1)
<b>Pr(1)-I(3)</b>	2x	315,0(1)	<b>Pr(2)-I(4)</b>	2x	322,8(1)
<b>Pr(1)-I(5)</b>	2x	321,0(1)	<b>Pr(2)-I(4)'</b>	1x	334,4(2)
<b>Pr(1)-I(5)'</b>	1x	339,9(2)	<b>Pr(2)-I(3)</b>	1x	419,1(3)
<b>mittlerer Abstand Pr(1)-I</b>		322,3	<b>mittlerer Abstand Pr(2)-I<sup>a)</sup></b>		323,9
<b>Pr(1)-Pr(1)</b>		432,5(1)	<b>Pr(2)-Pr(2)</b>		432,5(1)
<b>Pr(1)-Pr(2)</b>		442,9(3)			

<sup>a)</sup> ohne Berücksichtigung von Abstand Pr(2)-I(3)

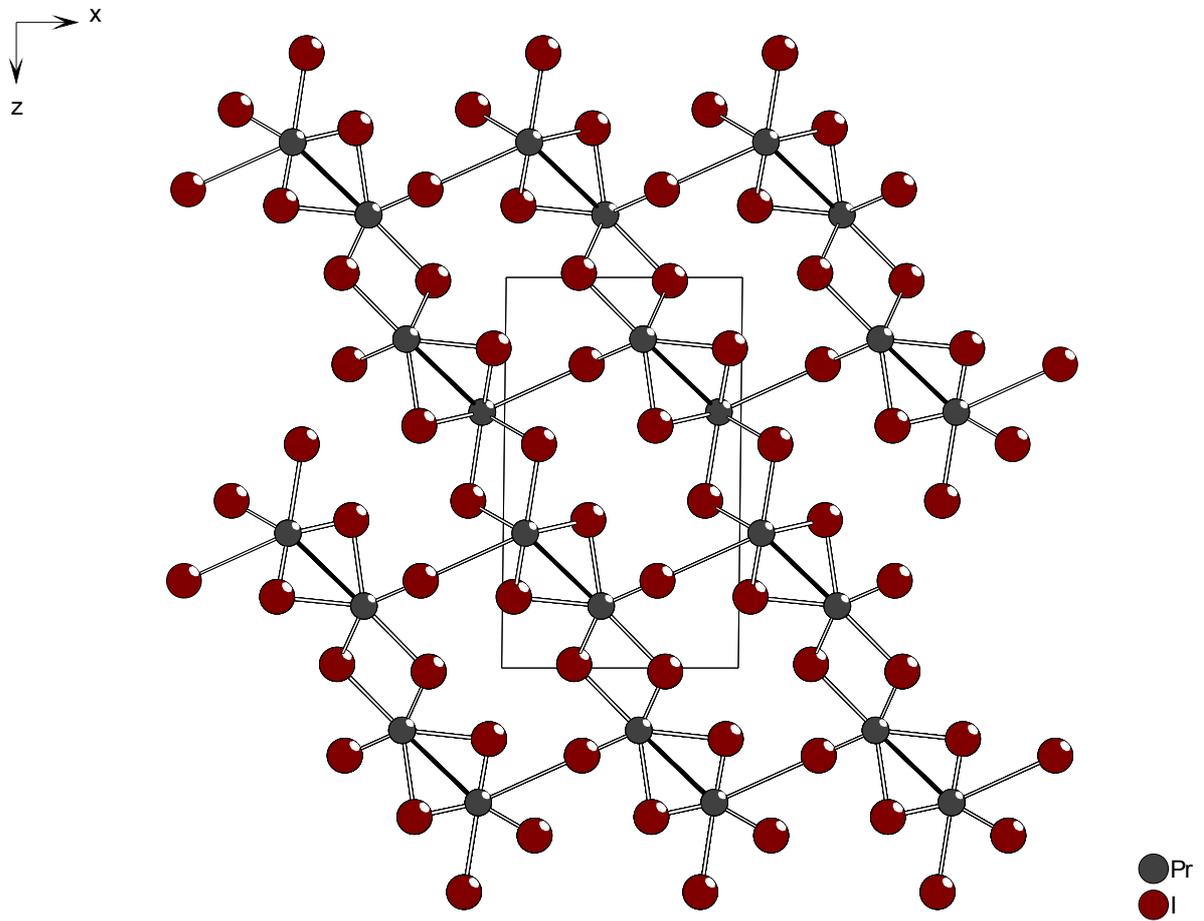


Abb. III.2.6.3 Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Pr}_2\text{I}_5$  mit Blick entlang  $[010]$

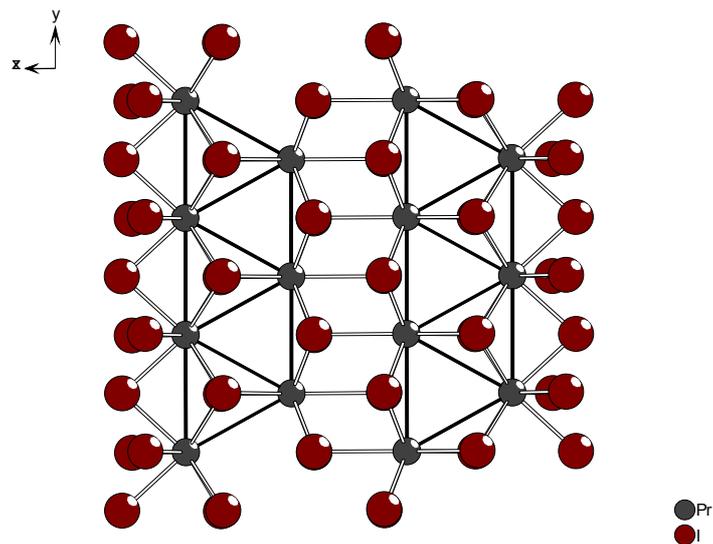
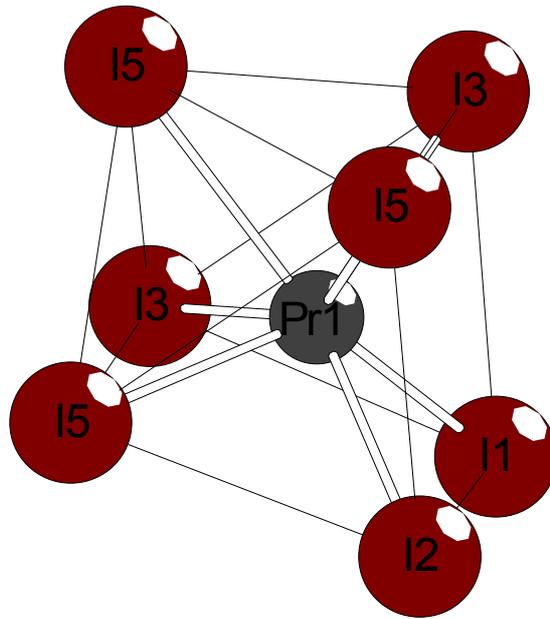
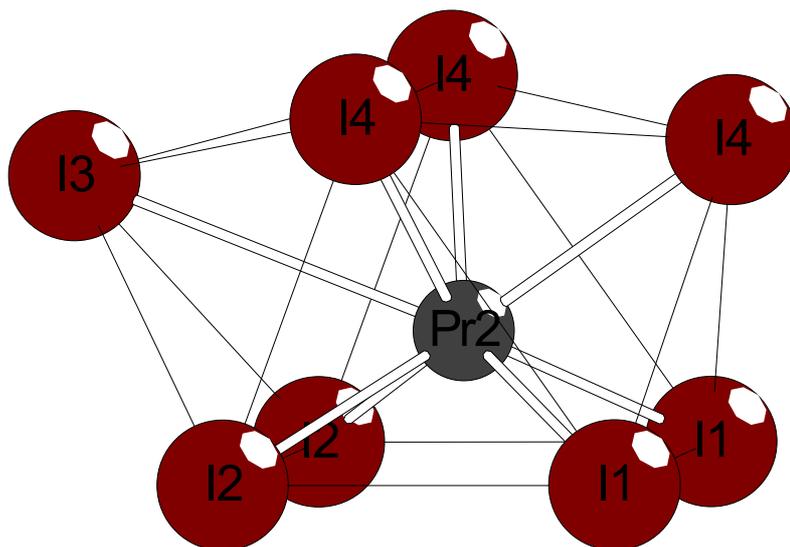


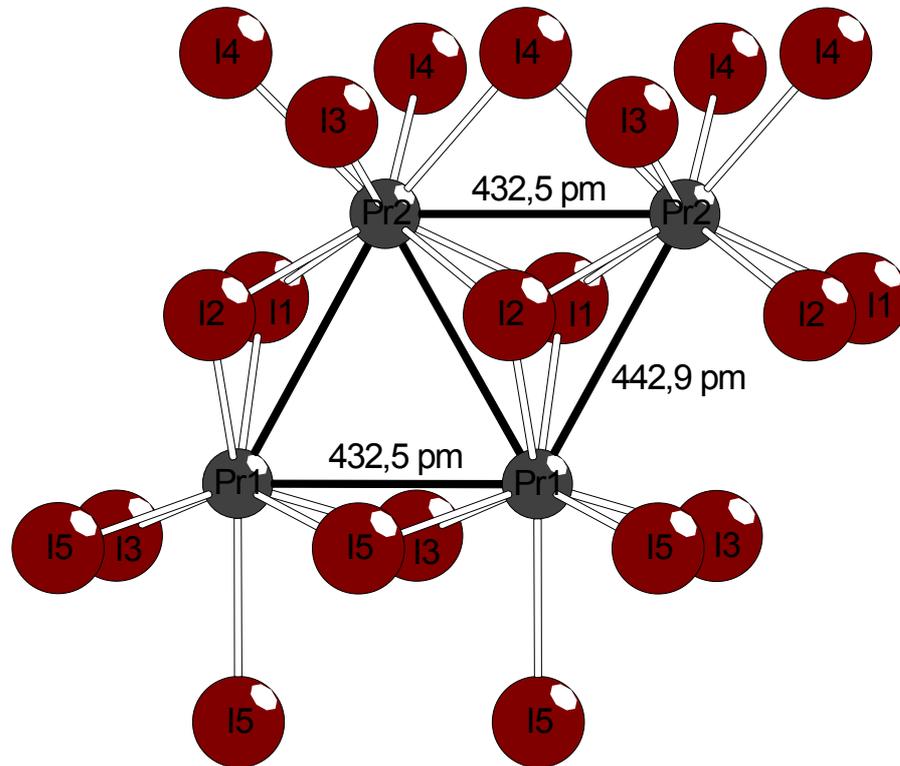
Abb. III.2.6.4 Darstellung der Verknüpfung zweier Doppelstränge



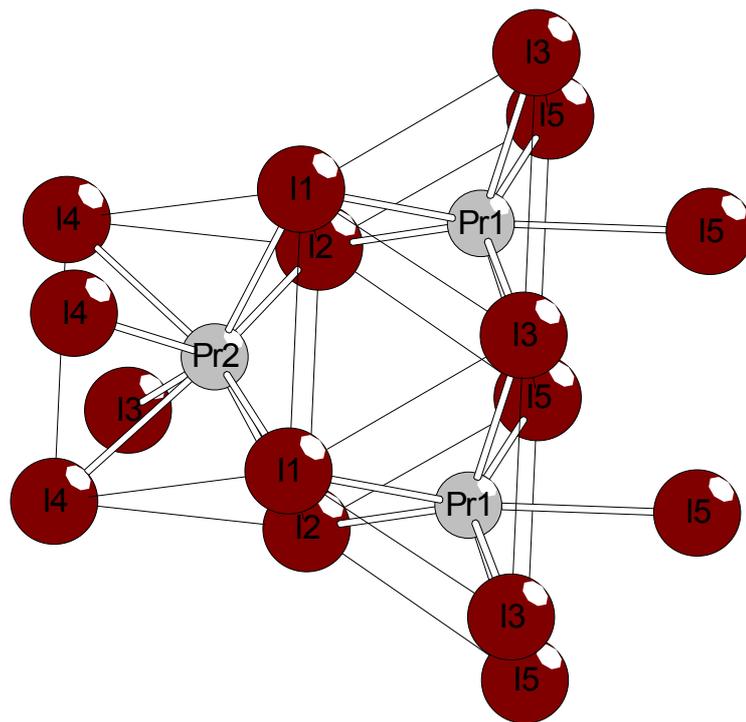
**Abb. III.2.6.5** Darstellung der einfach bekappten trigonal-prismatischen Koordination um Pr(1)



**Abb. III.2.6.6** Darstellung der zweifach bekappten trigonal-prismatischen Koordination um Pr(2)



**Abb. III.2.6.7** Darstellung der Verknüpfung zwischen benachbarten Praseodym-Ionen, indem eine dreieckförmige Anordnung gebildet wird. In der freien Dreiecksfläche hat das überschüssige Elektron seine größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Abb. III.2.6.2)



**Abb. III.2.6.8** Darstellung der Verknüpfung von Pr(1)- und Pr(2)-Polyedern in  $\text{Pr}_2\text{I}_5$

### III.2.7 Untersuchungen im System Ba/PrI<sub>3</sub>: Unterbrochene Stränge von flächenverknüpften [PrI<sub>8</sub>]-Polyedern in Ba<sub>6</sub>Pr<sub>3</sub>I<sub>19</sub>

#### Allgemeines

Mit der Beschreibung der Verbindungen SrLaI<sub>4</sub> und BaLaI<sub>4</sub> als erste Vertreter des Typs BMI<sub>4</sub> (B = Erdalkali-, M = Selten-Erd-Element) stellte sich die Frage, ob und von welchen Selten-Erd-Elementen Verbindungen gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung dargestellt werden können. Dafür kommen, neben Lanthan, die Elemente Cer und Praseodym in Betracht. Diesen drei Elementen ist gemeinsam, dass sie ein Diiodid bilden, welches über ein überschüssiges Elektron pro Formeleinheit verfügt. Hinzu kommt die strukturelle Isotypie der drei Diiodide, die jeweils im CuTi<sub>2</sub>-Typ kristallisieren. In diesem Kapitel wird nun erstmals eine Verbindung des Systems Ba / PrI<sub>3</sub> strukturell beschrieben. Die entsprechenden Experimente im System Ba / CeI<sub>3</sub> führten im Rahmen dieser Arbeit zu keinem Erfolg.

#### Experimentelles

Im Auflicht metallisch glänzende, leicht rosafarbene und nicht transparente Kristalle von Ba<sub>6</sub>Pr<sub>3</sub>I<sub>19</sub> wurden bei der Umsetzung von Barium-Metall mit PrI<sub>3</sub> im molaren Verhältnis 1:2 erhalten. Die Reaktionsedukte wurden in eine einseitig verschweißte Tantalampulle eingewogen. Nach Verschluss der Tantalampulle in der Lichtbogenschweißanlage und Ummantelung mit einer evakuierten Kieselglasampulle wurde das Reaktionsgemenge in einem Röhrenofen bei 780°C zur Reaktion durch Aufschmelzen gebracht. Anschließend erfolgte langsames Abkühlen (bis 400°C mit 1°C/h, dann mit 10°C/h) auf Raumtemperatur. Die Suche nach geeigneten Kristallen erwies sich als sehr schwierig, da die Kristalle aus schichtartigen Aggregaten herauspräpariert werden mußten. Geeignet erscheinende Kristalle wurden in Glaskapillaren eingebracht, verschlossen und zur Überprüfung der Kristallqualität auf dem IPDS röntgenographisch untersucht. Von dem am besten erscheinenden Kristall wurde ein vollständiger Intensitätsdatensatz erstellt.

## Kristallstruktur

$\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$  kristallisiert nach Auskunft der Röntgenstrukturanalyse in einer eigenen Struktur im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere Angaben zu den kristallographischen Daten und deren Bestimmung finden sich in Tab. III.2.7.1.

In  $\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$  findet sich, ähnlich zu  $\text{SrLaI}_4$  und  $\text{BaLaI}_4$ , das Strukturmotiv von Strängen flächenverknüpfter quadratischer Antiprismen, in denen die Praseodym-Ionen die Zentralteilchen darstellen. Diese Stränge sind jedoch durch eine annähernd würfelförmige Lücke zu  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$ -Einheiten unterbrochen (Abb. III.2.7.1, III.2.7.5). Dabei werden diese  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$ -Einheiten durch zwei kristallographisch unterscheidbare Pr-Ionen aufgebaut. Pr(1) liegt auf einer Spiegelebene und ist zu zwei Pr(2)-Ionen, die sich zu Pr(1) in einem Abstand von 356,4(2) pm befinden, benachbart. Der mittlere Pr-I-Abstand beträgt 330,1 pm (Tab. III.2.7.4a). Die  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$ -Einheiten werden durch  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen miteinander verbunden. Es existieren drei kristallographisch unterschiedliche  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen. Ba(1) und Ba(2) sind neunfach in Form eines unregelmäßigen Polyeders von I-Ionen umgeben (Abb. III.2.7.2.c und d). Ba(3) ist achtfach in Form eines stark verzerrten quadratischen Antiprismas umgeben (Abb. III.2.7.2e). Ba(3) verbindet die  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$ -Einheiten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Stränge (Abb. III.2.7.5), während Ba(1) und Ba(2) sowohl verbrückend entlang der Ausbreitungsrichtung der  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$ -Einheiten, als auch senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Stränge vernetzend wirken.

Im vorliegenden Fall kann die Struktur nicht durch 5d-Bänder stabilisiert werden, da der Pr(2)-Pr(2)-Abstand mit 730 pm zu groß für eine Überlappung der  $d_z$ -Orbitale ist. Vielmehr wird eine Stabilisierung hauptsächlich durch die Wechselwirkung der  $d_z$ -Orbitale dreier Pr-Ionen (Pr(2)-Pr(1)-Pr(2)) gegeben sein. Dabei findet man den Fall, derartige Wechselwirkungen auf „molekularer“ Basis untersuchen zu können, wenn man die  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$ -Einheiten isoliert betrachtet. Bandstrukturechnungen der Titelverbindung sowie ab-initio-Rechnungen der  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$ -Einheit sind erforderlich, um das Verständnis von Wechselwirkungen der 5d-Orbitale zu vertiefen. Auch optische Messungen könnten zeigen, dass die  $d_z$ -Orbitale des Pr(1) energetisch tiefer liegen als die von Pr(2). Für diese Untersuchungen müssen jedoch phasenreine Proben hergestellt werden, was bislang noch nicht gelang.

**Tab. III.2.7.1** Kristallographische Daten für Ba<sub>6</sub>Pr<sub>3</sub>I<sub>19</sub> und ihre Bestimmung

Summenformel	Ba <sub>6</sub> Pr <sub>3</sub> I <sub>19</sub>
Molmasse [g/mol]	2971,23
Gitterkonstanten [pm/grad]	a = 1606,2(2) b = 1257,1(2) c = 2263,2(3) β = 95,08(1)
Zellvolumen·10 <sup>6</sup> [pm <sup>3</sup> ]	4551,8(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Meßgerät	Stoe IPDS-I
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator) (λ = 71,073 pm)
Meßtemperatur	293K
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßbereich	3,62 < 2Θ < 48,32 -17 < h < 17; -14 < k < 14; -26 < l < 25
F(000)	1520
Absorptionskorrektur	numerisch
μ[mm <sup>-1</sup> ]	21,132
Zahl der gemessenen Reflexe	14216
davon symmetrieunabhängig	3564
beobachtete Reflexe [I <sub>0</sub> >2σ(I)]	2028
Daten / Parameter	3564 / 128
R <sub>int</sub>	0,0881
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [16] und SHELXL-97 [17]
Streu Faktoren	International Tables Vol. C [30]
goodness of fit	1,055
R <sub>1</sub> [I <sub>0</sub> >2σ(I); alle Daten]	0,0747; 0,1172
wR <sub>2</sub> [I <sub>0</sub> >2σ(I); alle Daten]	0,1876; 0,2011

**Tab. III.2.7.2** Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}^a$  für  $Ba_6Pr_3I_{19}$  [ $pm^2$ ]

Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^a$
<b>Pr(1)</b>	0	0,2467(2)	0,25	169(6)
<b>Pr(2)</b>	0,1193(1)	0,2459(2)	0,12452(8)	195(5)
<b>Ba(1)</b>	0,8387(2)	0,4248(2)	0,0395(1)	305(6)
<b>Ba(2)</b>	0,030782	0,8828(2)	0,3928(1)	310(6)
<b>Ba(3)</b>	0,1830(2)	0,6008(2)	0,2159(1)	270(6)
<b>I(1)</b>	0,0073(2)	0,4539(2)	0,1586(1)	226(6)
<b>I(2)</b>	0,0753(2)	0,1697(2)	0,3845(1)	235(6)
<b>I(3)</b>	0,1128(2)	0,0406(2)	0,2155(1)	245(6)
<b>I(4)</b>	0,1945(2)	0,3302(2)	0,2574(1)	220(6)
<b>I(5)</b>	0,6173(2)	0,5422(2)	0,0346(1)	265(6)
<b>I(6)</b>	0,8114(2)	0,6509(2)	0,1341(1)	294(6)
<b>I(7)</b>	0,0422(2)	0,3440(2)	0,9956(1)	259(6)
<b>I(8)</b>	0,2439(2)	0,4458(2)	0,0990(1)	275(6)
<b>I(9)</b>	0	0,7533(3)	0,25	300(6)
<b>I(10)</b>	0,1723(2)	0,7551(2)	0,0863(1)	306(6)

$$^a) U_{eq} = 1/3[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)] [31]$$

**Tab. III.2.7.3** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}^{b)}$  für  $Ba_6Pr_3I_{19}$  [ $pm^2$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Pr(1)</b>	137(16)	205(14)	169(13)	0	29(10)	0
<b>Pr(2)</b>	165(12)	235(11)	190(10)	-3(8)	43(8)	0(9)
<b>Ba(1)</b>	286(15)	323(13)	307(13)	-33(10)	28(10)	-55(11)
<b>Ba(2)</b>	307(16)	331(13)	283(12)	-36(10)	-15(10)	-68(12)
<b>Ba(3)</b>	243(14)	240(12)	313(12)	19(9)	-54(10)	-21(10)
<b>I(1)</b>	190(14)	220(12)	258(12)	10(10)	-30(10)	9(10)
<b>I(2)</b>	180(15)	245(12)	276(13)	23(10)	-3(10)	25(10)
<b>I(3)</b>	204(15)	228(12)	300(13)	0(10)	12(10)	15(10)
<b>I(4)</b>	171(14)	225(12)	257(12)	17(9)	-21(10)	1(10)
<b>I(5)</b>	278(16)	295(14)	225(12)	-19(10)	40(10)	19(11)
<b>I(6)</b>	212(15)	376(15)	300(13)	-36(11)	52(11)	67(12)
<b>I(7)</b>	271(16)	275(13)	234(12)	22(10)	39(10)	-16(11)
<b>I(8)</b>	227(15)	305(14)	300(13)	38(11)	61(10)	-34(12)
<b>I(9)</b>	280(20)	261(19)	341(19)	0	-71(15)	0
<b>I(10)</b>	262(15)	281(14)	360(14)	18(11)	-67(11)	10(12)

<sup>b)</sup> Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $\exp[-2\pi(h^2a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12})]$  [32]

---

**Tab. III.2.7.4a** Interatomare Abstände in Ba<sub>6</sub>Pr<sub>3</sub>I<sub>19</sub> [pm]

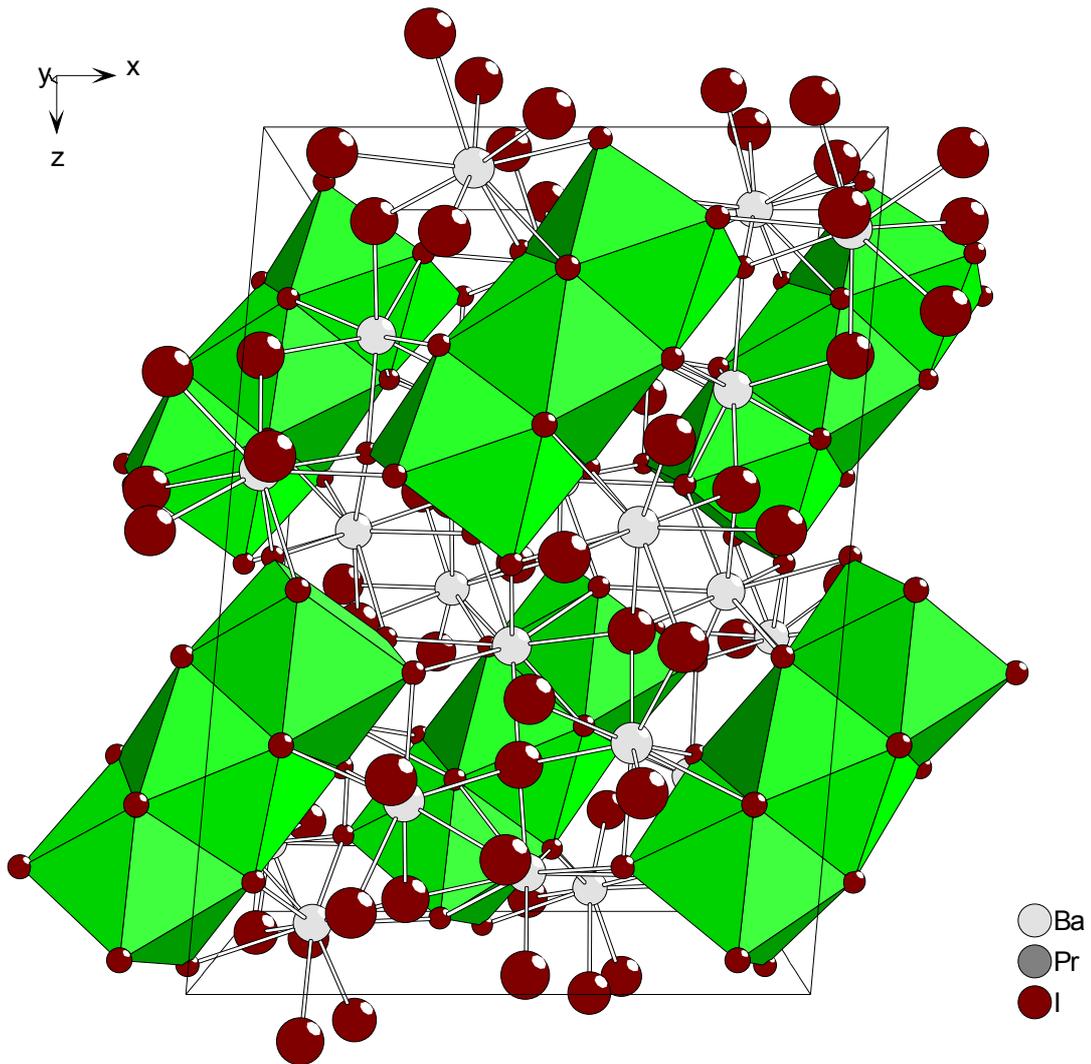
---

Abstände [pm]			Abstände [pm]	
<b>Pr(1)-I(1)</b>	2x	333,4(3)	<b>Ba(1)-I(1)</b>	366,6(3)
<b>Pr(1)-I(2)</b>	2x	331,7(2)	<b>Ba(1)-I(2)</b>	383,9(4)
<b>Pr(1)-I(3)</b>	2x	329,5(3)	<b>Ba(1)-I(5)</b>	384,2(2)
<b>Pr(1)-I(4)</b>	2x	328,6(3)	<b>Ba(1)-I(6)</b>	360,8(4)
			<b>Ba(1)-I(7)</b>	360,6(4)
<b>mittlerer Abstand Pr(1)-I</b>		330,8	<b>Ba(1)-I(7)'</b>	364,6(4)
			<b>Ba(1)-I(8)</b>	367,5(4)
<b>Pr(2)-I(1)</b>		330,3(3)	<b>Ba(1)-I(10)</b>	362,9(4)
<b>Pr(2)-I(2)</b>		325,7(3)	<b>Ba(1)-I(10)'</b>	365,0(4)
<b>Pr(2)-I(3)</b>		330,9(3)		
<b>Pr(2)-I(4)</b>		331,4(3)	<b>mittlerer Abstand Ba(1)-I</b>	368,5
<b>Pr(2)-I(5)</b>		326,9(3)		
<b>Pr(2)-I(6)</b>		329,8(3)		
<b>Pr(2)-I(7)</b>		330,6(3)		
<b>Pr(2)-I(8)</b>		329,5(3)		
<b>mittlerer Abstand Pr(2)-I</b>		329,4		
<b>Pr(1)-Pr(2)</b>	2x	356,4(2)		

---

**Tab. III.2.7.4b** Interatomare Abstände in Ba<sub>6</sub>Pr<sub>3</sub>I<sub>19</sub> [pm]

Abstände [pm]		Abstände [pm]	
<b>Ba(2)-I(2)</b>	368,4(4)	<b>Ba(3)-I(1)</b>	352,1(3)
<b>Ba(2)-I(3)</b>	377,4(4)	<b>Ba(3)-I(3)</b>	358,4(4)
<b>Ba(2)-I(5)</b>	351,3(3)	<b>Ba(3)-I(4)</b>	351,3(3)
<b>Ba(2)-I(5)'</b>	361,5(4)	<b>Ba(3)-I(4)'</b>	353,0(3)
<b>Ba(2)-I(6)</b>	394,7(4)	<b>Ba(3)-I(6)</b>	344,5(3)
<b>Ba(2)-I(7)</b>	367,5(4)	<b>Ba(3)-I(8)</b>	349,5(4)
<b>Ba(2)-I(8)</b>	369,4(4)	<b>Ba(3)-I(9)</b>	2x 364,8(3)
<b>Ba(2)-I(9)</b>	2x 361,3(4)		
<b>Ba(2)-I(10)</b>	370,3(4)		
		<b>mittlerer Abstand Ba(3)-I</b>	354,8
<b>mittlerer Abstand Ba(2)-I</b>	368,3		



**Abb. III.2.7.1** Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$ .  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$ -Einheiten sind als grüne Polyeder dargestellt

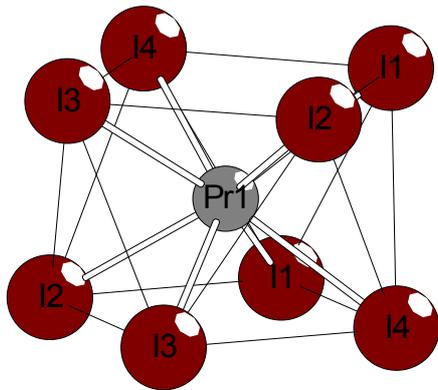


Abb. III.2.7.2a

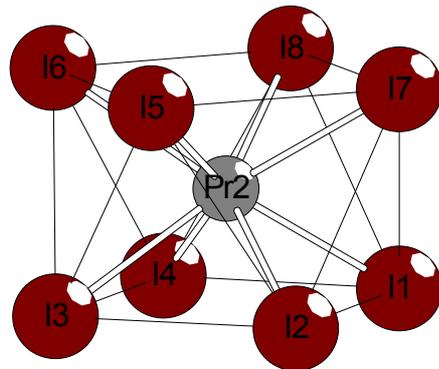


Abb. III.2.7.2b

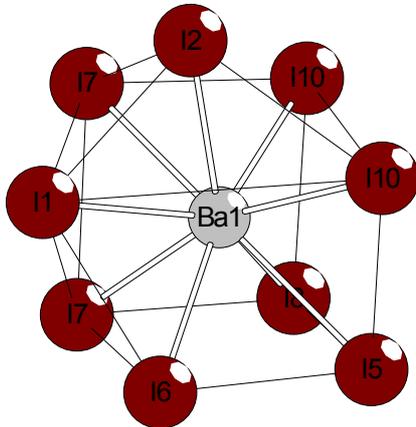


Abb. III.2.7.2c

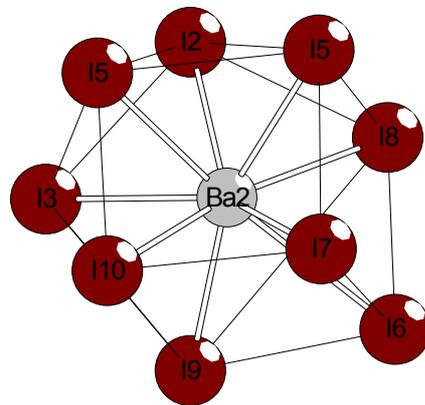


Abb. III.2.7.2d

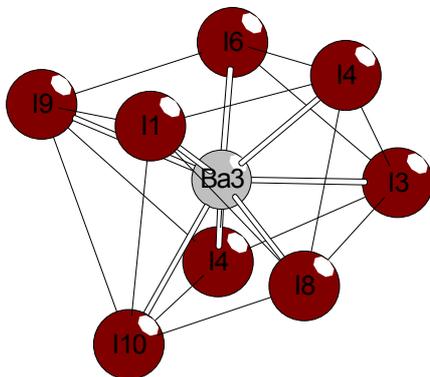


Abb. III.2.7.2e

Abb. III.2.7.2a-e Darstellung der Koordinationspolyeder um Pr(1), Pr(2), Ba(1), Ba(2) und Ba(3)

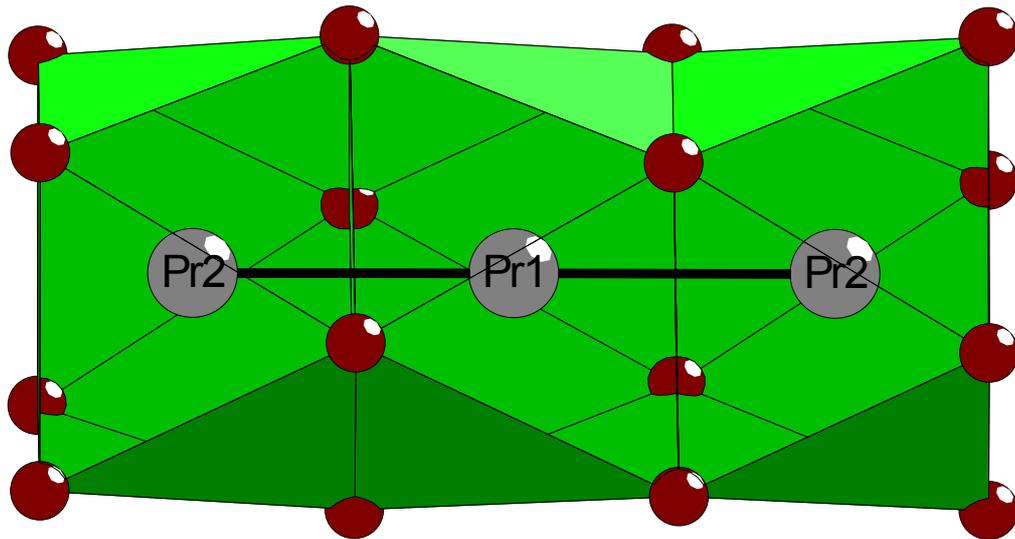


Abb. III.2.7.3 Darstellung der  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$ -Einheit. Der Pr(2)-Pr(2)-Abstand beträgt 356,4 pm

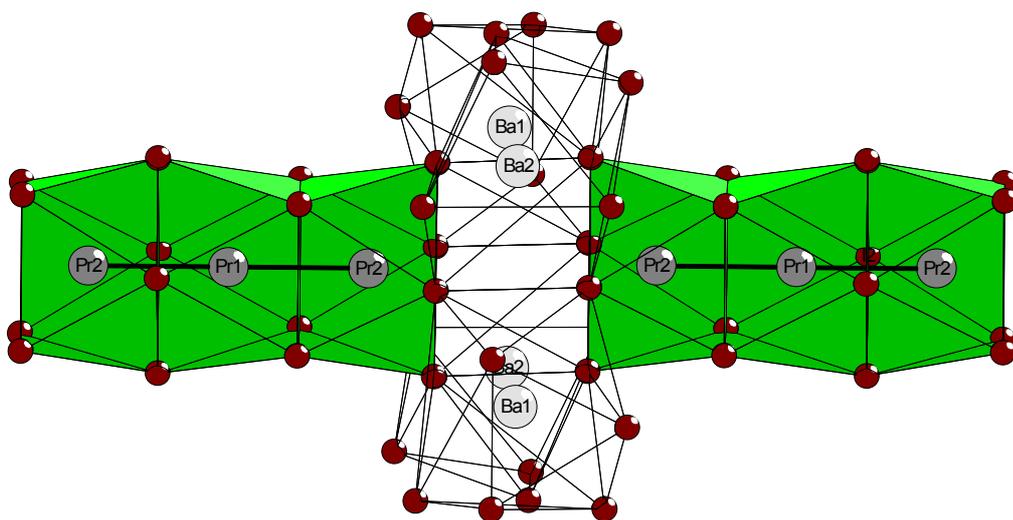


Abb. III.2.7.4 Darstellung zweier  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$ -Einheiten mit verbrückenden Ba(1)- und Ba(2)-Polyedern. Der Abstand Pr(2)-Pr(2) beträgt 730 pm

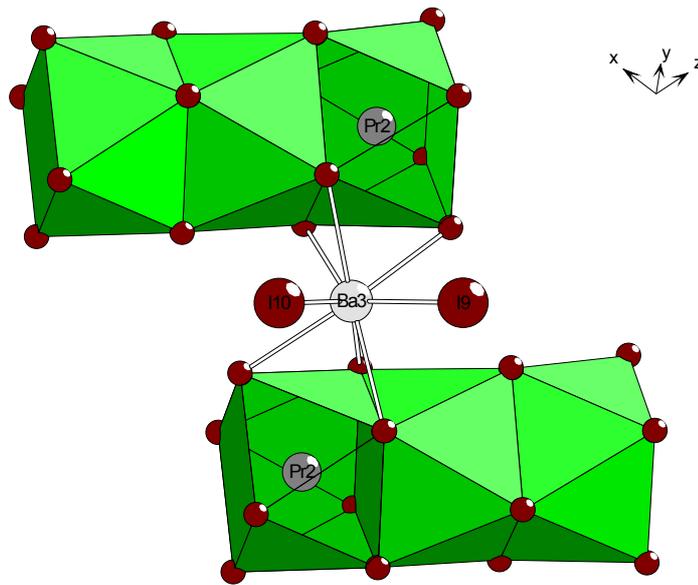


Abb. III.2.7.5 Darstellung der Verbrückung zweier  $[\text{Pr}_3\text{I}_{16}]$ -Einheiten über ein  $\text{Ba}(3)$ -Polyeder

## III.3 Verbindungen mit $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraedern als strukturgebendem Merkmal

### III.3.1 Vorbemerkungen

Bei Arbeiten zur Synthese von reduzierten Selten-Erd-Halogeniden ist ein sauerstoff- und feuchtigkeitsfreies Arbeiten nötig, da die Bildung der Oxidhalogenide der Selten-Erd-Elemente thermodynamisch sehr stark begünstigt ist. Jedoch läßt sich nicht immer ausschließen, das geringste Spuren an Sauerstoff z.B. an der Ampulleninnenwand nach der Reinigung der Ampulle zurückbleiben. Die Reinigung der verwendeten Tantalampullen erfolgt durch Verwendung eines Gemisches aus 25% konz.  $\text{HNO}_3$ , 25% HF (40%ig) und 50% konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dieses Säuregemisch entfernt die Oxidschicht des Ampullenmaterials, die an der Oberfläche haftet. Dabei wird jedoch auch das Ampullenmaterial selber angegriffen, was zu einer vollständigen Auflösung des Materials führt, wenn man den Reinigungsprozeß nicht rechtzeitig abbricht. Bei sehr dünner Wandstärke des Ampullenmaterials besteht nun die Gefahr, dass die Oxidschicht durch zu kurze Behandlung nicht vollständig entfernt wird. Eine weitere Sauerstoffquelle stellen die eingesetzten Selten-Erd-Trihalogenide dar. Ist die Reinigung der Selten-Erd-Trihalogenide nicht sorgfältig genug durchgeführt worden, kann das verwendete Sublimat nach der Reinigung noch Oxidhalogenidanteile enthalten. Ähnliches gilt für die eingesetzten Metalle, die als Reduktionsmittel dienen. Durch die hohen Reaktionstemperaturen und die hohe Oxophilie der Selten-Erd-Elemente kann der Sauerstoff in das Reaktionsgeschehen eingreifen, was zur Bildung von Oxidhalogeniden der Selten-Erd-Elemente führt. Ist jedoch das Verhältnis des Sauerstoffs zu den Edukten gering, kann es zur Bildung von sauerstoffzentrierten Clusterverbindungen kommen, deren Existenz stark von der Konzentration des Sauerstoffs im Reaktionsgemisch abhängig ist.

Als Cluster-Verbindungen bezeichnet man Verbindungen, in denen eine Anhäufung gleichartiger Metallatome gefunden wird [73]. Clusterverbindungen der Selten-Erd-Elemente mit Brom und in der überwiegenden Mehrzahl mit Iod sind in einem breiten Spektrum bekannt. Gemeinsam ist diesen Cluster-Verbindungen, dass sie durch ein interstitielles Atom stabilisiert werden. Dieses interstitielle Atom ist in der Regel ein Vertreter der zweiten Periode (z.B. Bor, Kohlenstoff oder Stickstoff) oder ein Übergangsmetall. Von *Simon* und Mitarbeitern konnten einige interessante Clusterverbindungen der Elemente Lanthan, Cer, Praseodym und Gadolinium synthetisiert werden. So wird eine Reihe von Vertretern der Zusammensetzung  $\text{M}_4\text{X}_5\text{B}_4$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}$ ;  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) beschrieben [74], die sogar in sehr guten Ausbeuten erhältlich sind. Überraschend dabei ist die Existenz der Verbindung  $\text{Nd}_4\text{I}_5\text{B}_4$ , da für Neodym

gewöhnlich eine „echte“ zweiwertige Valenz angenommen wird und dieses ein vollkommen anderes Verhalten zeigt als die Elemente La, Ce und Pr. Als weitere Verbindungen seien  $\text{Ce}_{15}\text{N}_7\text{I}_{24}$  [75],  $\text{La}_3\text{Br}_6\text{N}$  [76] oder auch  $\text{La}_2\text{C}_2\text{Br}_2$  [77] u.a. genannt.

Selten-Erd-Clusterverbindungen mit Übergangsmetallen als interstitiellem Atom sind von *Corbett* et al. in einer Vielzahl beschrieben worden. So sind Clusterverbindungen der Elemente Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym und Gadolinium synthetisiert worden. Ein häufig gefundenes Strukturmerkmal ist das  $[\text{M}_6\text{Z}]$ -Oktaeder, wobei durch Variation der Verknüpfung der  $[\text{M}_6\text{Z}]$ -Oktaeder über gemeinsame I-Ionen unterschiedlichste Zusammensetzungen erreicht werden. Als Beispiele seien Verbindungen des Typs  $\text{M}_7\text{I}_{12}\text{Z}$  [78],  $\text{M}_6\text{I}_{10}\text{Z}$  [79],  $\text{M}_4\text{I}_5\text{Z}$  [80] oder  $\text{M}_3\text{I}_3\text{Z}$  [54] genannt ( $\text{M} = \text{Y, La, Pr, Gd}$ ;  $\text{Z} = \text{Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Ir, Os, Pt}$ ). In  $\text{Gd}_3\text{I}_3\text{Mn}$  dagegen werden Doppelketten von  $[\text{Gd}_5]$ -Pyramiden gefunden, die über eine Zickzack-Kette von Mn-Ionen verknüpft werden [81]. Größere Clustereinheiten werden dagegen in  $\text{Y}_4\text{Ru}_4\text{I}_5$  gefunden [82], wo analog zu  $\text{Y}_{16}\text{Ru}_4\text{Br}_{20}$  und  $\text{Y}_{16}\text{Ir}_4\text{Br}_{24}$  [83] Einheiten von  $[\text{Y}_{16}\text{Z}_4]$ -Clustern gefunden werden, die sich durch Kondensation zweier kantenverknüpfter Oktaederdoppel beschreiben lassen (Abb. III.3.1.1).

**Abb. III.3.1.1** Lage der Vierzentren-Zweielektronen- und Zweizentren-Zweielektronen-Bindung in  $\text{Gd}_2\text{Cl}_3$  innerhalb der kondensierten Metalloctaeder. Abb. aus [35]

### III.3.2 Trans-Kettenverknüpfte $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder in $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$

#### Allgemeines

Cluster des Lanthans mit Iod sind in einer großen Anzahl mit Übergangsmetallen, Bor, Kohlenstoff oder Stickstoff als interstitiellem Atom bekannt (siehe Abschnitt III.3.1). Sauerstoffzentrierte Cluster des Lanthans sind bislang nicht geschrieben worden, obwohl alle Selten-Erd-Elemente aufgrund ihrer hohen Oxophilie zur Bildung von Oxidhalogeniden neigen. Eine gezielte Synthese erscheint daher schwierig.

#### Experimentelles

$\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  wurde als Nebenprodukt bei der Umsetzung von  $\text{LaI}_3$  mit Barium-Metall, welche zur Synthese von  $\text{BaLaI}_4$  führte, erhalten. Reaktionsführung und -bedingungen sind in Abschnitt III.2.4 beschrieben. Bei der Begutachtung der Reaktionsprodukte fielen, neben den säulenförmig gewachsenen schwarzbläulich, metallisch glänzenden Kristallen von  $\text{BaLaI}_4$ , kleine unregelmäßig geformte Kristalle von schwarzer Farbe auf, bei denen der metallische Glanz nur schwach ausgeprägt war. Einige geeignet erscheinende Kristalle wurden in Glaskapillaren präpariert, die unter Schutzgas verschlossen wurden. Eine Überprüfung der Kristallqualität erfolgte auf röntgenographischem Wege durch Anfertigung einiger Aufnahmen auf dem IPDS. Von dem geeignetsten Kristall wurde anschließend ein vollständiger Intensitätsdatensatz auf dem IPDS erstellt.

Um einen Gehalt der Verbindungen an Barium auszuschließen, wurde eine EDX-Messung durchgeführt. Das Ergebnis zeigte einen vernachlässigbar geringen Anteil an Barium in dem gemessenen Kristall (Barium-Gehalt  $< 3\text{Atom-\%}$ ).

#### Kristallstruktur von $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$

$\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  kristallisiert orthorhombisch mit der Raumgruppe Fddd (Nr. 70) in einer eigenen Kristallstruktur. Die Kristalldaten und ihre Bestimmung sind in Tab. III.3.2.2 aufgelistet. Das dominierende strukturelle Merkmal von  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  sind Ketten trans-kantenverknüpfter  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder, die alternierend entlang der Flächendiagonalen  $[101]$  bzw.  $[-101]$  verlaufen (Abb. III.3.2.1 und III.3.2.5). Eine ähnliche Anordnung einer anti- $\text{SiS}_2$ -analogen Kette liegt in  $\text{Na}_2[\text{Pr}_4\text{O}_2]\text{Cl}_9$  vor [84]. Die Tetraeder werden durch zwei kristallographisch unterschiedliche La-Ionen (La(1) und La(2)) gebildet und sind leicht gestreckt. Diese Ketten werden durch  $[\text{LaI}_8]$ -Polyeder entlang  $[010]$  miteinander verbrückt (Abb. III.3.2.5). Dieser Polyeder mit La(3)

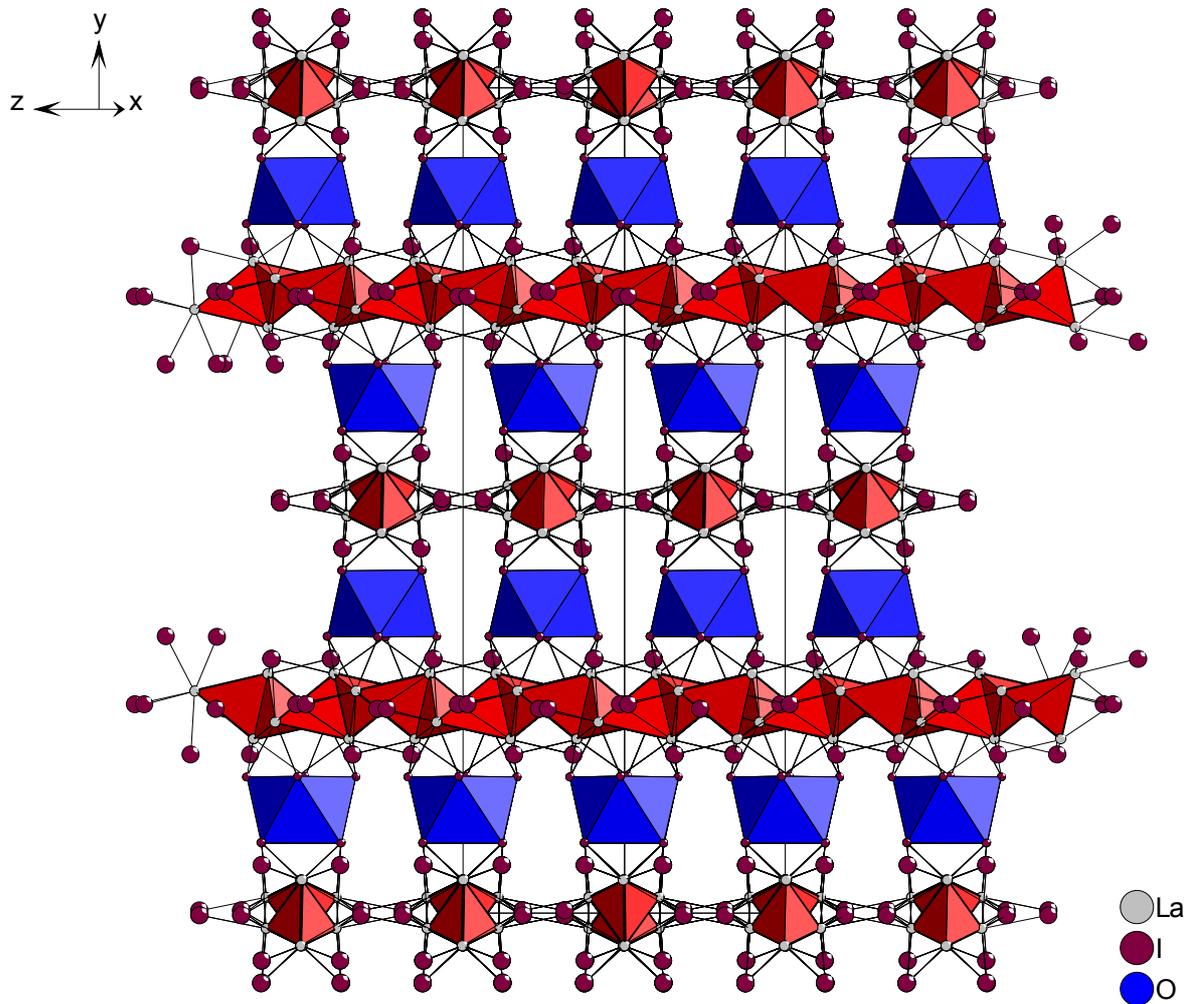
als Zentralatom hat die Form eines leicht verzerrten quadratischen Antiprismas, wodurch die  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder-Ketten um  $45^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Die  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder-Ketten werden innerhalb der (001)-Ebene durch I(4)-Ionen miteinander verbrückt (Abb. III.3.2.4). I(1) und I(2) bilden die Verbrückung zwischen den  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder-Ketten und den  $[\text{LaI}_8]$ -Polyedern. I(3) befindet sich über den Lücken, die zwischen zwei Tetraedern eines Stranges gebildet werden. Die Motive der gegenseitigen Zuordnung sind in Tab. III.3.2.1 aufgelistet.

**Tab. III.3.2.1** Motive der gegenseitigen Zuordnung [85] in  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$

	I(1)	I(2)	I(3)	I(4)	O	C.N.
<b>La(1)</b>	1/1	1/1	2/2	2/2	2/2	8
<b>La(2)</b>	1/1	1/1	1/1	3/3	2/2	8
<b>La(3)</b>	4/1	4/1	-	-	-	8
<b>C.N.</b>	3	3	3	5	4	

Ein Vergleich der  $[\text{M}_4\text{O}]$ -Stränge in  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  und  $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$  zeigt einige Unterschiede in der Verknüpfung. Die  $[\text{M}_4\text{O}]$ -Tetraeder werden in  $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$  durch drei kristallographisch unterscheidbare Pr-Ionen aufgebaut, während in  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  nur zwei kristallographisch verschiedene La-Ionen die  $[\text{M}_4\text{O}]$ -Tetraeder aufbauen. Als erstes fällt auf, dass in beiden Verbindungen die  $[\text{M}_4\text{O}]$ -trans-Ketten unterschiedlich miteinander verknüpft sind. Während in  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  die  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraederstränge nur entlang einer Richtung innerhalb der (001)-Ebene miteinander über gemeinsame Iod-Ionen, I(4), verbrückt sind, kommt es in  $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$  in zwei Richtungen zur Verbrückung über gemeinsame Chlorid-Ionen Cl(3) und Cl(4) (vergl. dazu Abb. III.3.2.6 und Abb. III.3.2.7). Vergleicht man die  $[\text{M}_4\text{O}]$ -Tetraeder in  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  und  $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ , so fällt die ähnliche Koordination auf. Die Pr-Lagen Pr(1) und Pr(2) sind mit der La(2)-Lage in  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  vergleichbar und haben das gleich Koordinationsmuster, wenn man Cl(3) und Cl(5) mit I(4) in  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  gleichsetzt. Pr(3) jedoch, welches aufgrund seiner Position im  $[\text{M}_4\text{O}]$ -Tetraeder mit La(1) vergleichbar ist, verfügt über ein zusätzliches Chlorid, Cl(4), als weiteren Liganden, welches der weiteren Verbückung zu benachbarten  $[\text{M}_4\text{O}]$ -Strängen dient (Abb. III.3.2.1 und III.3.2.2). In beiden Verbindungen sind die Abstände der Metallionen untereinander verschieden. So ist in  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  der La(1)-La(1)- und der La(2)-La(2)-Abstand gegenüber den Abständen La(1)-La(2) sehr kurz:  $d[\text{La}(1)\text{-La}(1)] = 356,1 \text{ pm}$ ;  $d[\text{La}(2)\text{-La}(2)] = 363,3 \text{ pm}$ ;  $d[\text{La}(1)\text{-La}(2)] = 401,4 \text{ bzw } 402,9 \text{ pm}$ . Ähnliche Verhältnisse sind in  $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$  zu finden:  $d[\text{Pr}(1)\text{-Pr}(2)] = 365,8 \text{ pm}$ ;  $d[\text{Pr}(1)\text{-Pr}(3)] = 390,5 \text{ bzw } 391,3 \text{ pm}$ ;  $d[\text{Pr}(2)\text{-Pr}(2)] = 391,5 \text{ bzw } 392,1 \text{ pm}$ ;  $d[\text{Pr}(3)\text{-Pr}(3)] = 360,2 \text{ pm}$  [84].

In  $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$  wird eine Raumfüllung der Struktur dadurch erreicht, dass die Lücken zwischen den  $[\text{Pr}_4\text{O}]$ -Tetraedersträngen mit Natrium-Ionen gefüllt sind, während in  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  die Lücken zwischen den  $[\text{LaI}_8]$ -Polyedern unbesetzt bleiben.



**Abb. III.3.2.1** Darstellung der Elementarzelle von  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  mit Blick entlang  $[101]$

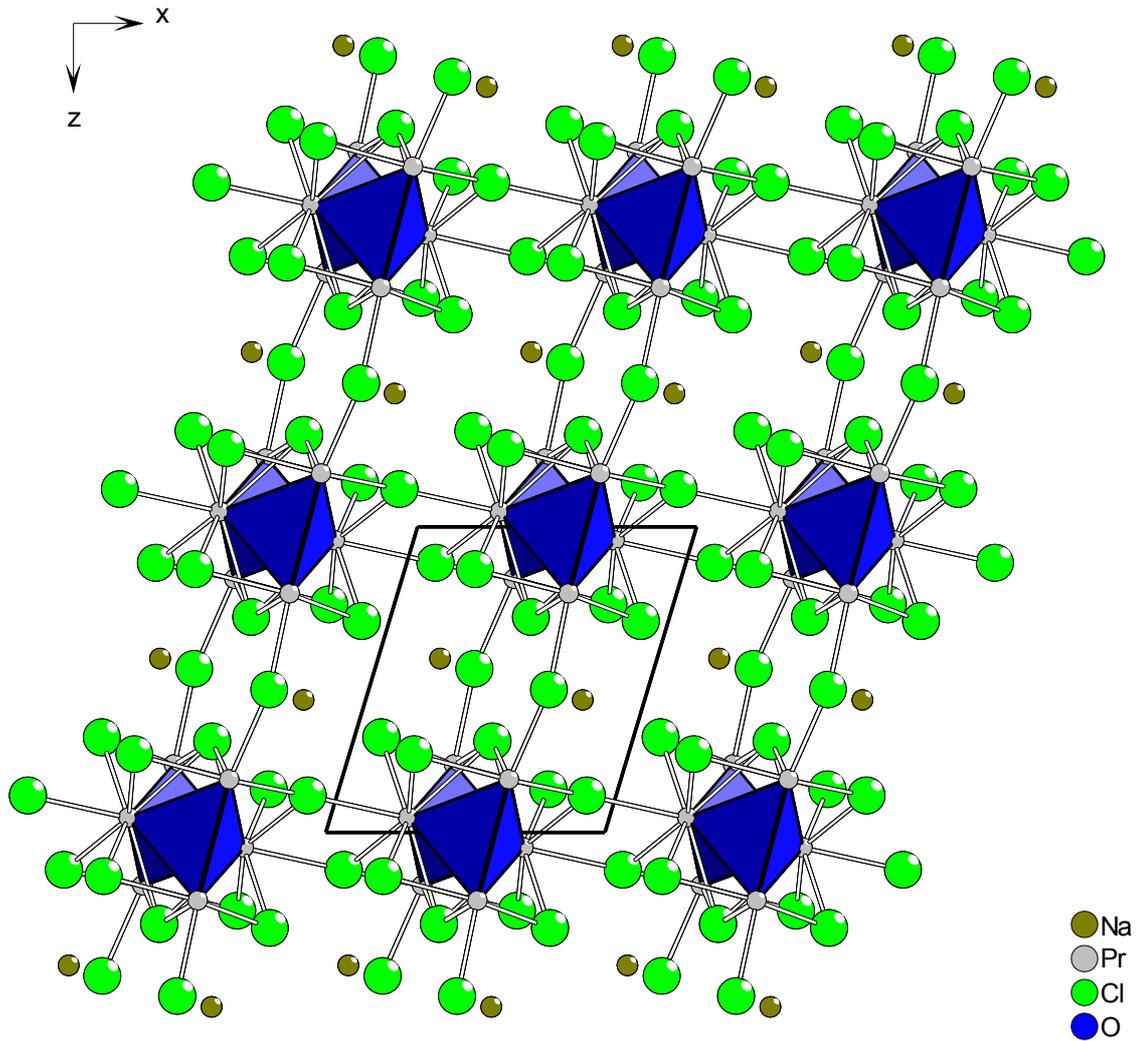


Abb. III.3.2.2 Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ , mit Blick entlang  $[101]$

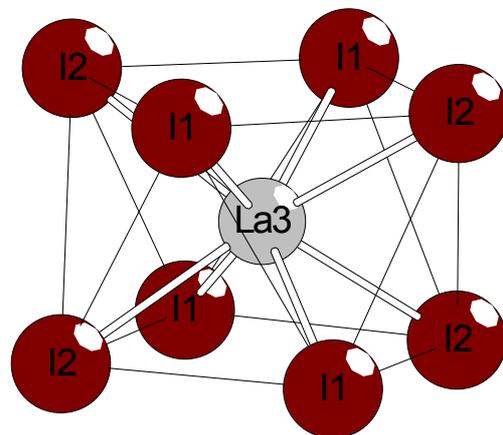


Abb. III.3.2.3 Darstellung des Koordinationspolyeders um  $\text{La}(3)$  in  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$

**Tab. III.3.2.1** Kristallographische Daten und ihre Bestimmung für  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$ 

Summenformel	$\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$
Molmasse [g/mol]	3428,66
Gitterkonstanten [pm]	a = 2289,3(3) b = 4315,6(6) c = 898,8(1)
Zellvolumen $10^6$ [pm <sup>3</sup> ]	8880(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Fddd (Nr. 70 )
Meßgerät	Stoe IPDS-I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator) ( $\lambda = 71,073$ pm)
Meßtemperatur	293K
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßbereich	$2,90 < 2\Theta < 53,98$ $-25 < h < 25; -49 < k < 49; -10 < l < 10$
F(000)	1393
Absorptionskorrektur	numerisch
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	21,270
Zahl der gemessenen Reflexe	13401
davon symmetrieunabhängig	1766
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	1498
Daten / Parameter	1766 / 68
$R_{\text{int}}$	0,0631
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [16] und SHELXL-97 [17]
Streufaktoren	International Tables Vol. C [30]
goodness of fit	1,077
$R_1$ [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,0259; 0,0338
$wR_2$ [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,0642; 0,0663

**Tab. III.3.2.3** Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}^a$  für  $La_9O_4I_{16}$  [ $pm^2$ ]

	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^a$
<b>La(1)</b>	32h	0,27045(3)	0,03947(1)	0,27480(6)	213(2)
<b>La(2)</b>	32h	0,09657(3)	0,01884(1)	0,31367(6)	209(2)
<b>La(3)</b>	8a	0,125	0,125	0,125	248(3)
<b>I(1)</b>	32h	0,17000(3)	0,08518(2)	0,41725(8)	277(2)
<b>I(2)</b>	32h	0,01345(3)	0,08443(2)	0,25950(8)	288(2)
<b>I(3)</b>	32h	0,09541(3)	0,94209(2)	0,33836(7)	271(2)
<b>I(4)</b>	32h	0,20373(3)	0,00285(2)	0,57440(7)	264(2)
<b>O</b>	32h	0,1865(3)	0,0110(2)	0,1876(8)	329(2)

$$^a) U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33}) [31]$$

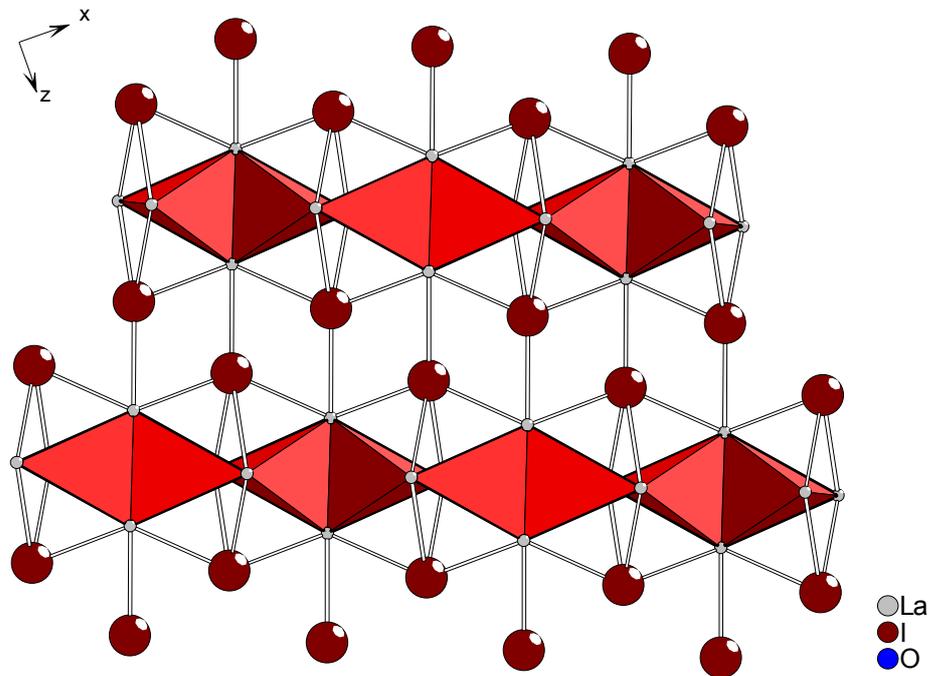
**Tab. III.3.2.4** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}^b$  für  $La_9O_4I_{16}$  [ $pm^2$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>La(1)</b>	220(3)	195(3)	224(3)	5(2)	1(2)	-2(2)
<b>La(2)</b>	215(3)	238(3)	172(3)	-1(2)	15(2)	-4(2)
<b>La(3)</b>	262(7)	254(4)	230(6)	0	0	0
<b>I(1)</b>	309(4)	234(4)	287(4)	4(3)	15(3)	43(3)
<b>I(2)</b>	301(4)	259(4)	303(4)	-43(3)	8(3)	-35(3)
<b>I(3)</b>	256(4)	282(4)	276(4)	43(3)	5(3)	-8(3)
<b>I(4)</b>	210(4)	364(4)	217(3)	36(3)	2(3)	12(3)
<b>O</b>	310(40)	400(40)	280(40)	30(30)	-10(30)	-10(30)

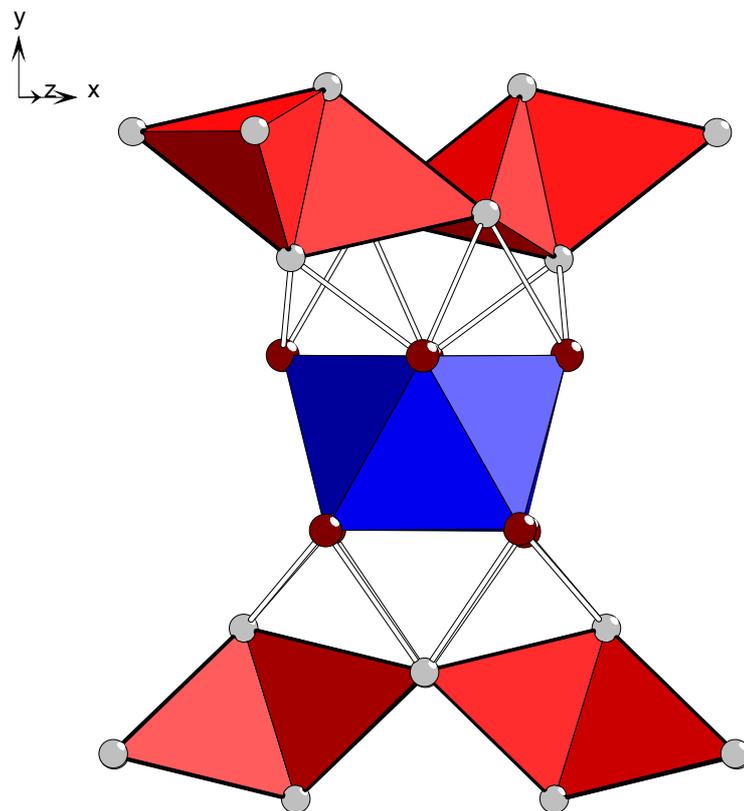
$$^b) \text{ Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: } \exp[-2\pi(h^2a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12})] [32]$$

Tab. III.3.2.5 Interatomare Abstände für  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  [pm]

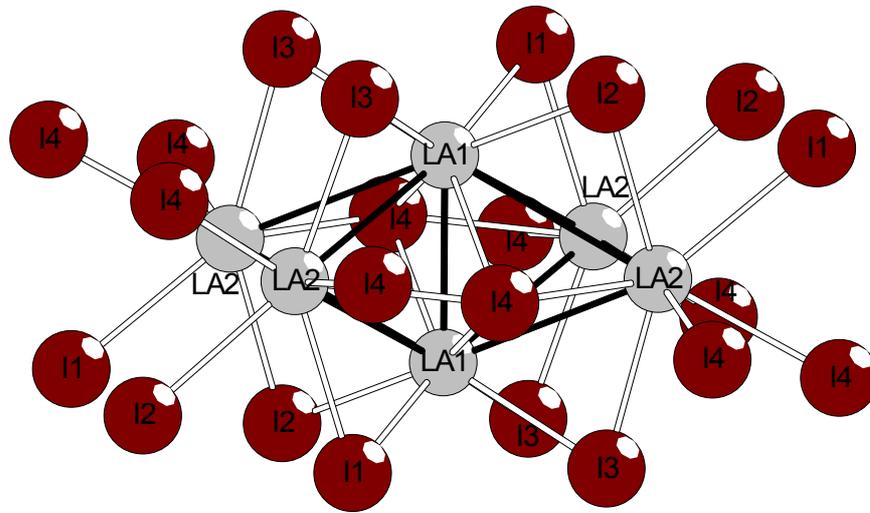
Abstände [pm]		Abstände [pm]		
<b>La(1)-O</b>	241,2(8)	<b>La(2)-O</b>		237,4(8)
<b>La(1)-O'</b>	241,5(8)	<b>La(2)-O'</b>		240,6(7)
<b>La(1)-I(1)</b>	328,91(9)	<b>La(2)-I(1)</b>		344,7(1)
<b>La(1)-I(2)</b>	330,10(9)	<b>La(2)-I(2)</b>		344,54(9)
<b>La(1)-I(3)</b>	333,1(1)	<b>La(2)-I(3)</b>		332,0(1)
<b>La(1)-I(3)'</b>	339,43(9)	<b>La(2)-I(4)</b>		340,3(1)
<b>La(1)-I(4)</b>	347,59(9)	<b>La(2)-I(4)'</b>		346,20(9)
<b>La(1)-I(4)'</b>	367,94(9)	<b>La(2)-I(4)''</b>		351,92(9)
<b>La(1)-La(1)</b>	356,1(1)	<b>La(2)-La(2)</b>		363,3(1)
<b>La(1)-La(2)</b>	401,41(9)			
<b>La(1)-La(2)'</b>	402,93(9)	<b>La(3)-I(1)</b>	4x	330,37(7)
<b>La(1)-La(2)''</b>	409,4(1)	<b>La(3)-I(2)</b>	4x	332,39(7)
<b>La-O</b>	239,3	<b>La(2)-I</b>		343,3
<b>La(1)-I</b>	314,2	<b>La(3)-I</b>		331,4



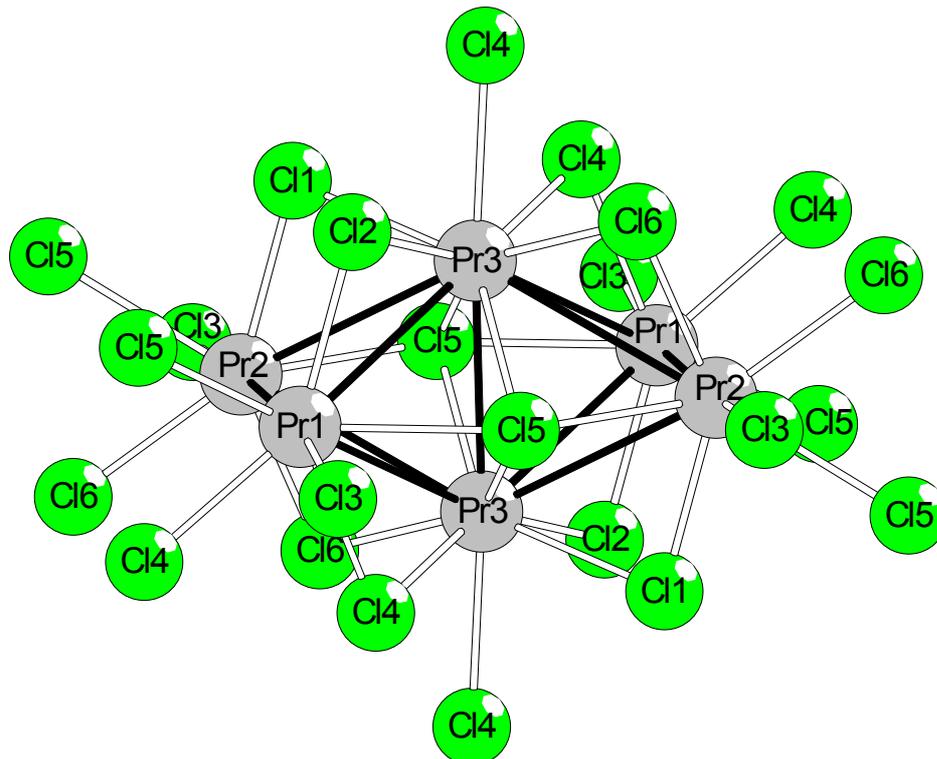
**Abb. III.3.2.4** Darstellung eines Ausschnitts aus dem Verbrückungsmuster zwischen zwei benachbarten  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraedersträngen. Die Verbrückung in (101) zwischen den Strängen erfolgt ausschließlich durch gemeinsame  $\text{I}(4)$ -Ionen



**Abb. III.3.2.5** Darstellung der Verbrückung zweier  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraederstränge entlang  $[010]$  über eine  $[\text{La}(3)\text{I}_8]$ -Polyeder-Einheit



**Abb. III.3.2.6** Darstellung zweier kantenverknüpfter  $[La_4O]$ -Tetraeder in  $La_9O_4I_{16}$  mit koordinierenden Iodid-Ionen. Die Sauerstoff-Ionen innerhalb der Tetraeder sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen



**Abb. III.3.2.7** Darstellung zweier kantenverknüpfter  $[Pr_4O]$ -Tetraeder in  $Na_2Pr_4O_2Cl_9$  mit koordinierenden Chlorid-Ionen. Die Sauerstoff-Ionen innerhalb der Tetraeder sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen

### III.3.3 Erste Versuche zur Reduktion von Selten-Erd-Tribromiden mit Barium: $\text{La}_4\text{OBr}_7$

#### Allgemeines

Clusterverbindungen der Selten-Erd-Elemente mit Brom sind weitaus seltener beschrieben worden, als Verbindungen mit Iod, mit denen ein reichhaltiges Spektrum bekannt ist. Gemeinsam ist diesen Verbindungen, dass interstitielle Atome zur Stabilität der Cluster beitragen. Von *Simon* und Mitarbeitern wurden gezielt Verbindungen untersucht, die als dritte Komponente Elemente der zweiten Periode, wie z.B. Bor, Kohlenstoff oder auch Stickstoff, enthalten. Als Beispiele mögen hier  $\text{La}_2\text{C}_2\text{Br}_2$  [77],  $\text{La}_4\text{X}_5\text{B}_4$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) [74] oder auch  $\text{Ce}_{15}\text{N}_7\text{I}_{24}$  [75] aufgeführt sein, die sowohl interessante strukturelle als auch elektronische Eigenschaften besitzen. Über Cluster mit interstitiellem Sauerstoff ist bislang wenig bekannt. *Corbett* und Mitarbeiter haben sich in den vergangenen Jahren der Synthese von Clusterverbindungen der Elemente Lanthan, Cer, Praseodym und Gadolinium verschrieben, die Übergangsmetalle, vorwiegend Edelmetalle, als interstitielles Atom innerhalb der Metallcluster enthalten (siehe Abschnitt III.3.1). Allerdings ist mit  $\text{Eu}_4\text{OBr}_6$  ein Oxidhalogenid bekannt [86], in dem  $[\text{Eu}_4\text{O}]$ -Tetraeder vorliegen, die jedoch nur aufgrund ihrer räumlichen Anordnung als Cluster bezeichnet werden können. Aktive Wechselwirkung von Elektronen der Metall-Ionen sind nicht möglich, da sich keine Elektronen in d-Zuständen befinden.

#### Experimentelles

Schwarze Einkristalle von  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  wurden bei dem Versuch erhalten, eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{BaLaBr}_4$  darzustellen. Dazu wurden  $\text{LaBr}_3$  und Barium-Metall im molaren Verhältnis 2:1 in eine Tantalampulle eingewogen, die im Lichtbogenschweißer verschlossen und anschließend mit einem evakuierten Kieselglasmantel umgeben wurde. Die Edukte wurden in einem Röhrenofen bei  $850^\circ\text{C}$  zur Schmelze gebracht. Diese Temperatur wurde zur Umsetzung für zehn Stunden beibehalten, bevor die Temperatur mit  $1^\circ\text{C}/\text{h}$  auf  $400^\circ\text{C}$  abgesenkt wurde. Auf Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz schließlich mit  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  abgekühlt.

Bei der Begutachtung der Reaktionsprodukte fielen lediglich nur wenige kleine schwarze Kristalle auf, wohingegen das Hauptprodukt unumgesetztes  $\text{LaBr}_3$  bzw. wenig  $\text{BaBr}_2$  darstellten. Von den schwarzen Kristallen wurden geeignet erscheinende Exemplare in Glaskapillaren eingebracht, die zum Schutz vor Oxidation abgeschmolzen wurden. Nach Überprüfung der Kristallqualität mit Hilfe des IPDS wurden von dem geeignetsten Kristall ein vollständiger Intensitätsdatensatz erstellt.

## Kristallstruktur

$\text{La}_4\text{OBr}_7$  kristallisiert orthorhombisch mit der Raumgruppe  $\text{Pnma}$  (Nr. 62). In der Kristallstruktur liegen analog zu dem hexagonal kristallisierenden  $\text{Eu}_4\text{OBr}_6$  und isotypen Oxidchloriden der Elemente Ca, Sr, Ba Sm, Eu und Yb [86], isolierte  $[\text{M}_4]$ -Tetraeder vor, in deren Zentrum sich interstitiell gebundener Sauerstoff befindet. Während in  $\text{Eu}_4\text{OBr}_6$  der  $[\text{Eu}_4]$ -Tetraeder nur leicht von der Idealform, bedingt durch den Aufbau aus nur zwei kristallographisch unterscheidbaren Europium-Lagen (1x Eu(1) und 3x Eu(2)), abweicht, ist der  $[\text{La}_4]$ -Tetraeder in  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  stärker verzerrt. Im  $[\text{La}_4]$ -Tetraeder von  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  finden sich drei kristallographisch zu unterscheidene Lagen für die Lanthan-Ionen. Dabei treten zwischen den vier Lanthan-Ionen zwei kurze (Abstände La(1)-La(1): 375,92 pm und La(2)-La(3): 372,55 pm) und zwei deutlich längere (Abstände La(1)-La(2): 396,54 pm und La(1)-La(3): 396,98 pm) Lanthan-Lanthan-Abstände auf. Das  $\text{O}^{2-}$ -Ion innerhalb des Tetraeders ist leicht aus dem geometrischen Zentrum ausgelenkt. Dabei ist der Abstand La(2)-O mit 244,1 pm wiederum deutlich größer als die Abstände La(1)-O (236,9 pm) und La(3)-O (236,2 pm) (Tab. III.3.3.5).

Jedes Lanthan-Ion des  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeders ist siebenfach von Bromid-Ionen koordiniert. Insgesamt umgeben 19 Bromid-Ionen den  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder (Abb. III.3.3.2), wobei sieben Bromid-Ionen zur inneren und zwölf zur äußeren Koordinationssphäre der Tetraeder-Einheit gezählt werden müssen. Zur inneren Koordinationssphäre gehören zwei Br(4)-Ionen, die als  $\mu_3$ -Br-Liganden über die durch La(1)-La(2)-La(3) aufgespannten Dreiecksflächen positioniert sind, sowie fünf  $\mu_2$ -Br-Liganden, die sich über den Kanten des  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeders befinden: Ein Br(3)-Ion, sowie jeweils zwei Br(1)- und Br(2)-Ionen befindet sich als  $\mu_2$ -Br-Liganden über den Tetraederkanten. In Abb. III.3.3.7 ist die innere Koordination der  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder dargestellt. Alle Bromid-Ionen in der Kristallstruktur von  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  tragen zur dreidimensionalen Verknüpfung der  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder bei. Dabei werden jedoch verschiedene Verbrückungsmuster ausgebildet: Br(1) ist dreifach von Lanthan-Ionen in Form einer verzerrten trigonalen Pyramide koordiniert, wobei Br(1) die Spitze dieser Pyramide bildet. Die Lanthan-Ionen gehören zu zwei verschiedenen  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraedern (Abb. III.3.3.3). Br(2) und Br(3) sind jeweils vierfach, stark verzerrt tetraedrisch von Lanthan-Ionen koordiniert (Abb. Abb. III.3.3.4 und Abb. III.3.3.5) und wirken verknüpfend zwischen drei  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Einheiten. Br(1), Br(2) und Br(3) wirken dabei bei jeweils einem  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder als  $\mu_2$ -Br-Ligand. Br(4) ist hingegen unregelmäßig fünffach von Lanthan koordiniert (Abb. Abb. III.3.3.6), verknüpft aber ebenfalls, wie Br(2) und Br(3), drei benachbarte  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder-Einheiten, wobei es bei einer Tetraeder-Einheit als  $\mu_3$ -Br-Ligand wirkt.

Obwohl die Lanthan-Atome z.T. stark aufeinander zugerückt sind und die interatomaren Abstände La(1)-La(1) und La(2)-La(3) mit 375,9 pm bzw. 372,6 pm deutlich kürzer sind als in

binären Lanthanhalogeniden wie  $\text{LaI}$ ,  $\text{LaI}_2$  oder  $\text{LaI}_3$  (vgl. hierzu auch Tab. III.2.4.1), kann bei  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  nicht von einer klassischen Cluster-Verbindung ausgegangen werden. Der Begriff Cluster kann bei  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  lediglich auf die räumliche Anordnung der Metallatome bezogen werden, da für „echte“ Metall-Metall-Bindungen nicht genug Elektronen zur Verfügung stehen. Ausgehend von dreiwertigem Lanthan stehen gemäß  $[(\text{La}^{3+})_4(\text{e}^-)_3(\text{O}^{2-})(\text{Br}^-)_7]$  nur drei Elektronen für Metall-Metall-Bindungen zur Verfügung, was einem halben Elektron pro Tetraederkante und somit relativ schwachen La-La-Bindungen entsprechen würde. Vermutungen liegen nahe, dass die Lanthan-Ionen aufgrund der, im Vergleich zu den Lanthan-Bromid-Abständen, kürzeren Abstände zum interstitiellen  $\text{O}^{2-}$ -Ion aufeinanderzurücken. Wechselwirkungen zwischen den überschüssigen Elektronen finden daher verstärkt zwischen La(1)-La(1) und zwischen La(2)-La(3) statt, während zwischen La(1)-La(2) bzw. La(1)-La(3) nur schwache Wechselwirkungen zu finden sind.

Vergleicht man die Strukturen von  $\text{Eu}_4\text{OBr}_6$  und  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  miteinander, so fällt bei beiden Verbindungen das Vorhandensein einer isolierten  $[\text{M}_4\text{O}]$ -Einheit auf. Beiden  $[\text{M}_4\text{O}]$ -Einheiten ist auch eine ähnlich Koordination durch die Bromid-Ionen gemeinsam (Abb III.3.3.7 und III.3.3.8). Während jedoch in  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  alle Lanthan-Ionen siebenfach durch Bromid koordiniert sind, wird das Eu(1)-Ion in  $\text{Eu}_4\text{OBr}_6$  von neun, die Eu(2)-Ionen von sieben Bromid-Ionen umgeben. Es kommt zu einer engeren Verknüpfung der  $[\text{M}_4\text{O}]$ -Einheiten in  $\text{Eu}_4\text{OBr}_6$ . Jede  $[\text{M}_4\text{O}]$ -Einheit in  $\text{Eu}_4\text{OBr}_6$  wird durch ihre Bromid-Liganden mit vierzehn weiteren  $[\text{M}_4\text{O}]$ -Einheiten verbrückt, während in  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  nur zwölf weitere  $[\text{M}_4\text{O}]$ -Einheiten erreicht werden. Die Motive der gegenseitigen Zuordnung in  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  sind in Tab. III.3.3.1 angegeben.

**Tab. III.3.3.1** Motive der gegenseitigen Zuordnung [85] in  $\text{La}_4\text{OBr}_7$

	<b>Br(1)</b>	<b>Br(2)</b>	<b>Br(3)</b>	<b>Br(4)</b>	<b>O</b>	<b>C.N.</b>
<b>La(1)</b>	1/1	2/2	1/2	3/3	1/2	8
<b>La(2)</b>	2/1	2/1	1/1	2/1	1/1	8
<b>La(3)</b>	2/1	2/1	1/1	2/1	1/1	8
<b>C.N.</b>	3	4	4	5	4	

**Tab. III.3.3.1** Kristallographische Daten und ihre Bestimmung für  $\text{La}_4\text{OBr}_7$ 

Summenformel	$\text{La}_4\text{OBr}_7$
Molmasse [g/mol]	1130,94
Gitterkonstanten [pm]	a = 1212,4(1) b = 1404,8(2) c = 804,7(1)
Zellvolumen $10^6$ [pm <sup>3</sup> ]	1370,5(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Meßgerät	Stoe IPDS-I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator) ( $\lambda = 71,073$ pm)
Meßtemperatur	293K
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßbereich	2,90 < 2 $\Theta$ < 53,98 -13 < h < 13; -17 < k < 17; -10 < l < 10
F(000)	481
Absorptionskorrektur	numerisch
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	32,582
Zahl der gemessenen Reflexe	11126
davon symmetrieunabhängig	1370
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	1112
Daten / Parameter	1370 / 62
$R_{\text{int}}$	0,0732
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [16] und SHELXL-97 [17]
Streufaktoren	International Tables Vol. C [30]
goodness of fit	1,057
$R_1$ [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,0278; 0,0373
$wR_2$ [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ; alle Daten]	0,0632; 0,0657

**Tab. III.3.3.3** Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}^a$  für  $La_4OBr_7$  [ $pm^2$ ]

	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^a$
<b>La(1)</b>	8d	0,33996(4)	0,11620(3)	0,88193(6)	168(1)
<b>La(2)</b>	4c	0,16648(6)	0,25	0,53558(8)	154(2)
<b>La(3)</b>	4c	0,55732(6)	0,25	0,53164(8)	167(2)
<b>Br(1)</b>	8d	0,36847(7)	0,11232(5)	0,5137(1)	189(2)
<b>Br(2)</b>	8d	0,67166(8)	0,38998(6)	0,3036(1)	206(2)
<b>Br(3)</b>	4c	0,4398(1)	0,25	0,1452(1)	199(3)
<b>Br(4)</b>	8d	0,08996(8)	0,05244(6)	0,6623(1)	231(2)
<b>O</b>	4c	0,7272(8)	0,25	0,675(1)	290(20)

$$^a) U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33}) [31]$$

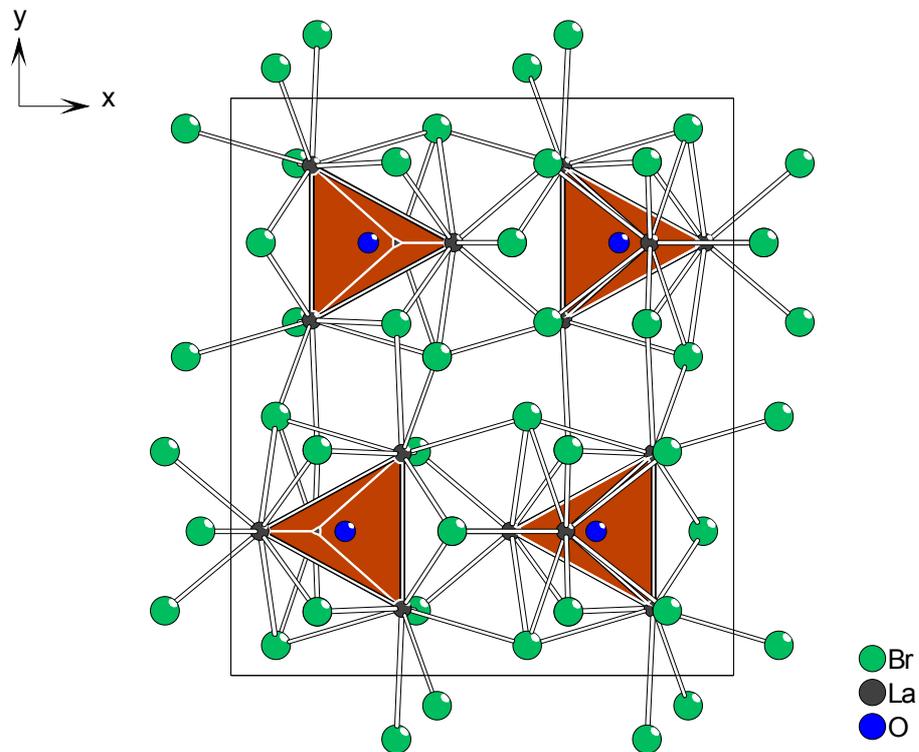
**Tab. III.3.3.4** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}^b$  für  $La_4OBr_7$  [ $pm^2$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>La(1)</b>	178(3)	174(2)	151(2)	10(2)	5(2)	24(2)
<b>La(2)</b>	163(4)	167(3)	133(3)	0	-16(2)	0
<b>La(3)</b>	139(4)	207(3)	157(3)	0	1(2)	0
<b>Br(1)</b>	201(5)	202(4)	164(4)	-5(3)	9(3)	-4(3)
<b>Br(2)</b>	225(5)	196(4)	198(4)	8(3)	11(3)	-22(3)
<b>Br(3)</b>	168(7)	271(6)	159(5)	0	-6(4)	0
<b>Br(4)</b>	197(5)	203(4)	293(5)	37(3)	23(3)	5(3)
<b>O</b>	90(50)	530(60)	240(4)	0	30(30)	0

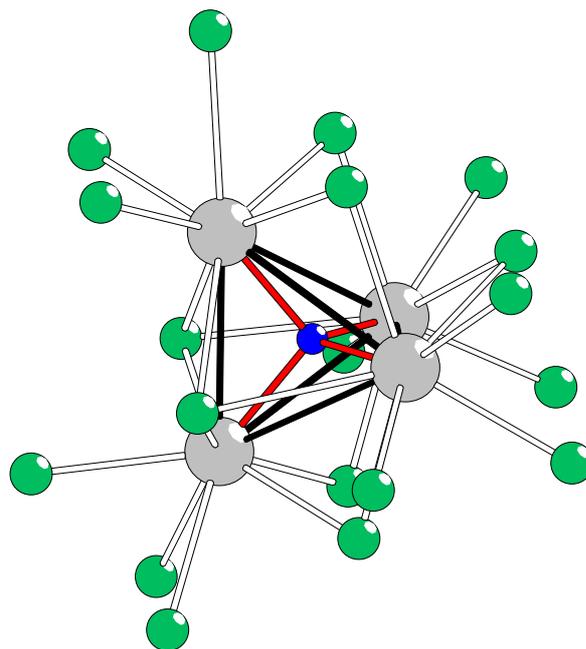
$$^b) \text{ Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: } \exp[-2\pi(h^2a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12})] [32]$$

Tab. III.3.3.5 Interatomare Abstände in  $\text{La}_4\text{OBr}_7$ 

Abstände [pm]		Abstände [pm]		
<b>La(1)-O</b>	236,9(6)	<b>La(2)-O</b>		244,1(9)
<b>La(1)-Br(1)</b>	298,4(1)	<b>La(2)-Br(1)</b>	2x	312,6(1)
<b>La(1)-Br(2)</b>	325,2(1)	<b>La(2)-Br(2)</b>	2x	336,5(1)
<b>La(1)-Br(2)'</b>	351,4(1)	<b>La(2)-Br(3)</b>		310,9(1)
<b>La(1)-Br(3)</b>	308,0(1)	<b>La(2)-Br(4)</b>	2x	309,87(9)
<b>La(1)-Br(4)</b>	318,0(1)			
<b>La(1)-Br(4)'</b>	338,0(1)	<b>La(3)-O</b>		236(1)
		<b>La(3)-Br(1)</b>	2x	300,1(1)
<b>La(1)-La(1)</b>	375,9(1)	<b>La(3)-Br(2)</b>	2x	302,6(1)
<b>La(1)-La(2)</b>	396,54(8)	<b>La(3)-Br(3)</b>		342,0(1)
<b>La(1)-La(3)</b>	396,98(8)			
<b>La(2)-La(3)</b>	372,6(1)	<b>La(1)-Br</b>		323,2
		<b>La(2)-Br</b>		318,4
<b>La-O</b>	238,5	<b>La(3)-Br</b>		309,5



**Abb. III.3.3.1** Darstellung der Elementarzelle von  $\text{La}_4\text{OBr}_7$ . Die  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder sind orange hervorgehoben



**Abb. III.3.3.2**  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder mit allen koordinierenden Bromid-Ionen

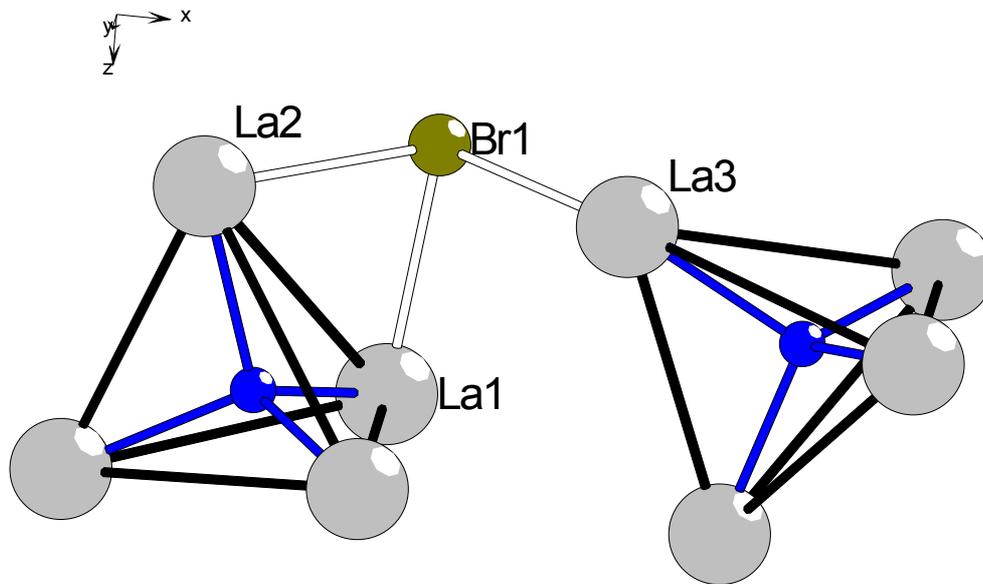


Abb. III.3.3.3 Koordinationssphäre von Br(1)

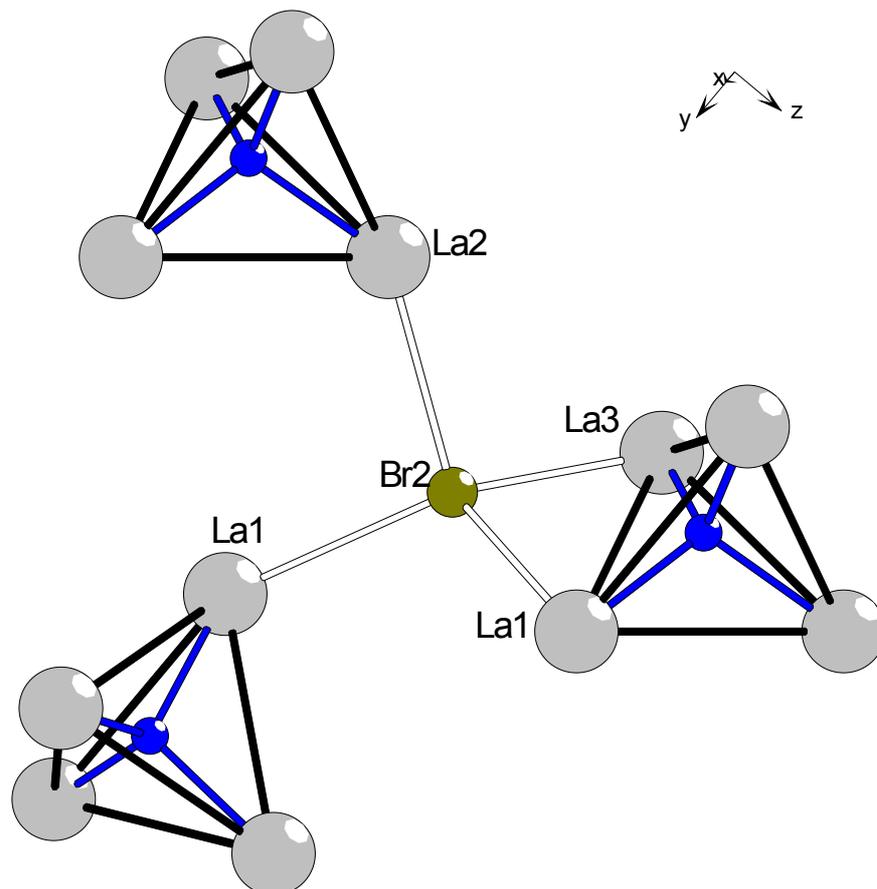


Abb. III.3.3.4 Koordinationssphäre von Br(2)

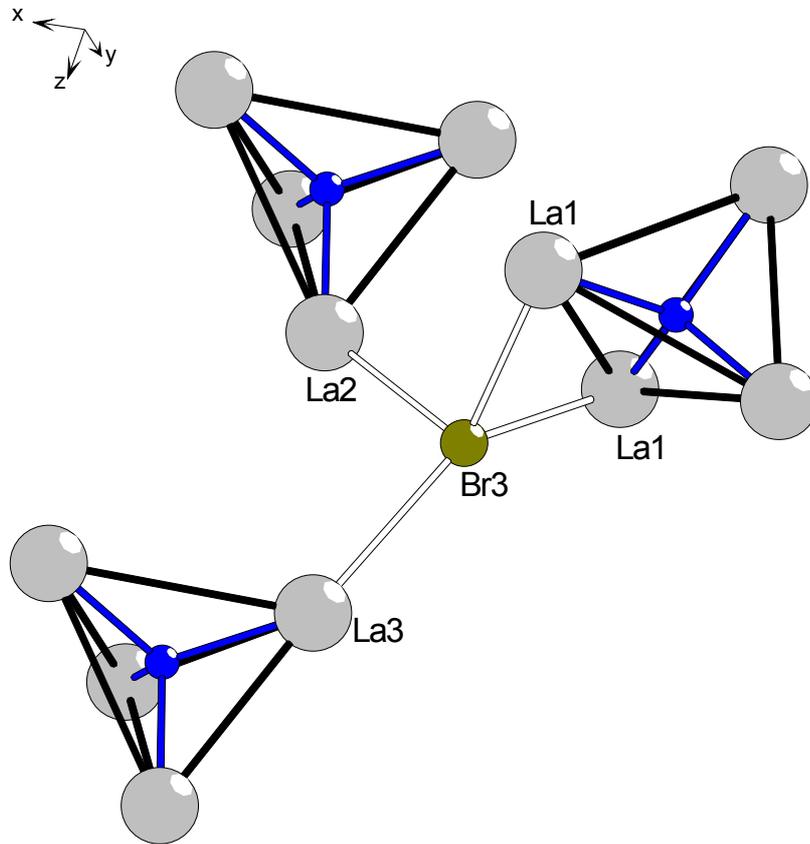


Abb. III.3.3.5 Koordinationssphäre von Br(3)

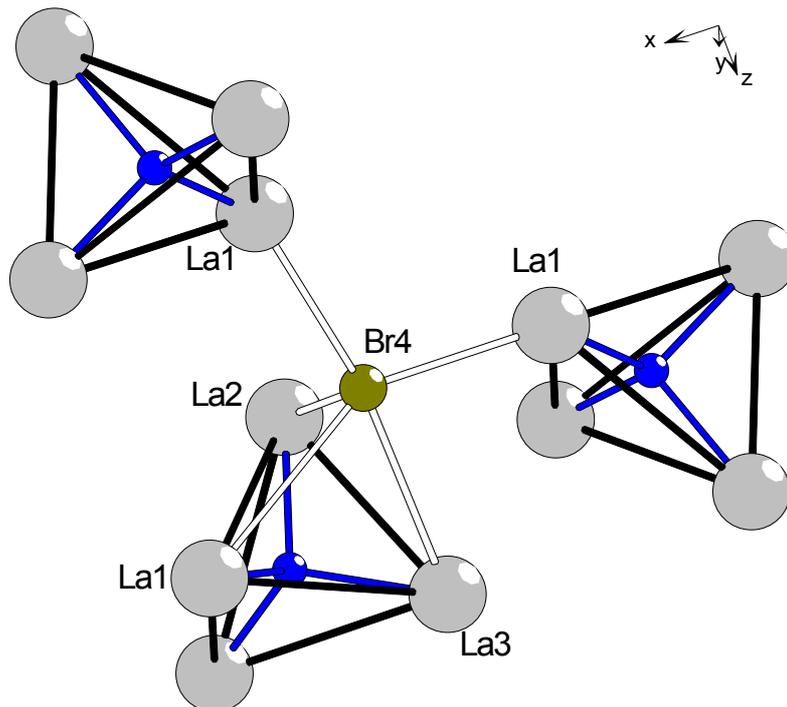
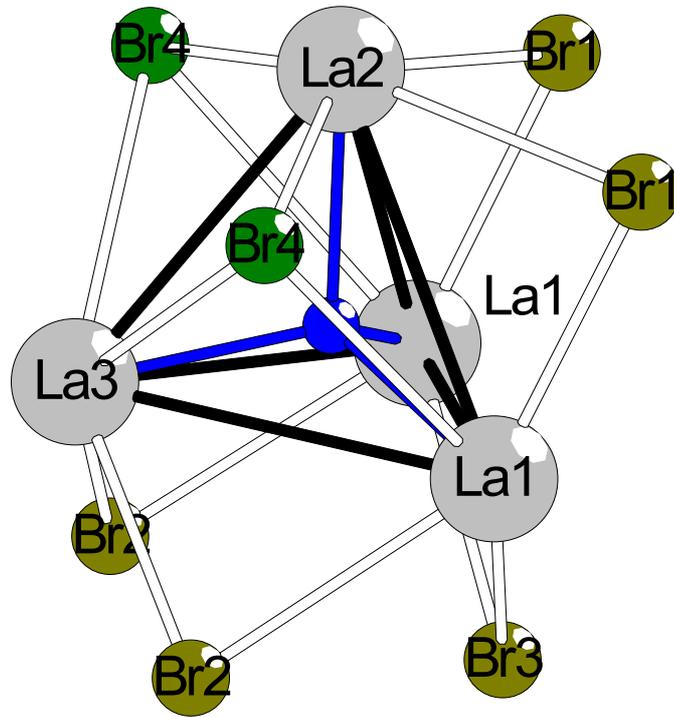
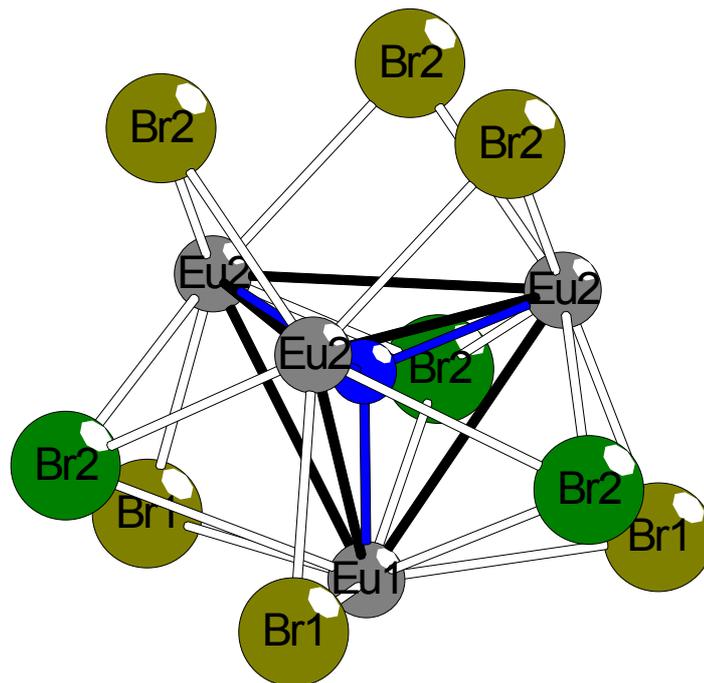


Abb. III.3.3.6 Koordinationssphäre von Br(4)



**Abb. III.3.3.7** Darstellung des  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeders in  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  mit Bromid-Ionen der inneren Koordinationssphäre. Br(1), Br(2) und Br(3) stellen  $\mu_2$ -Liganden dar, während Br(4) einen  $\mu_3$ -Liganden darstellt

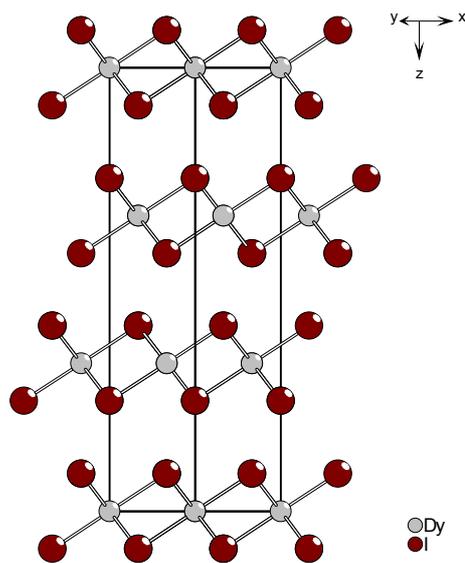


**Abb. III.3.3.8** Darstellung des  $[\text{Eu}_4\text{O}]$ -Tetraeders in  $\text{Eu}_4\text{OBr}_6$  mit Bromid-Ionen der inneren Koordinationssphäre.  $\mu_2$ -Liganden  $\mu_3$ -Liganden sind farblich verschieden dargestellt

## IV. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war in erster Linie die Synthese neuer ternärer Selten-Erd-Iodide mit den Erdalkalielelementen Strontium und Barium, in denen dem Selten-Erd-Element eine Oxidationsstufe kleiner drei zukommt. Des weiteren erfolgten Untersuchungen in den Systemen Dy / DyI<sub>3</sub> und Pr / PrI<sub>3</sub> mit dem Ziel, neue Kenntnisse zur Synthese phasenreiner Proben von DyI<sub>2</sub> und der verschiedenen Modifikationen von PrI<sub>2</sub> zu erhalten.

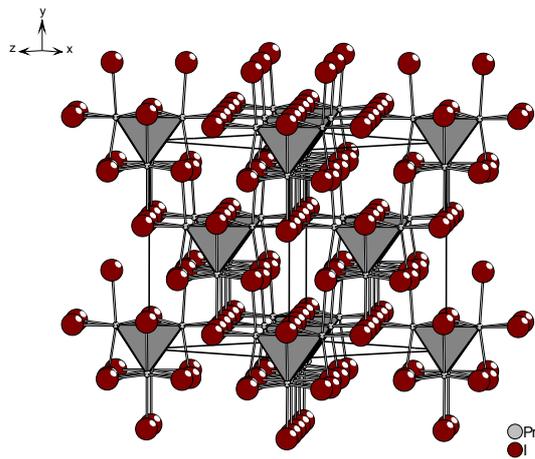
Die Kristallstruktur von DyI<sub>2</sub> konnte erstmals anhand von Einkristalldaten gelöst werden. Vorhergehende Untersuchungen von *Bärnighausen* und *Warkentin* an Pulverproben [29] werden durch die eigenen Arbeiten bestätigt, wonach DyI<sub>2</sub> hexagonal in der Raumgruppe R $\bar{3}m$  (Nr. 166) in der CdCl<sub>2</sub>-Struktur kristallisiert. Schön gewachsene, schwarzviolette Kristalle von plättchenförmigem Habitus konnten durch Umsetzung von Dy-Metall mit DyI<sub>3</sub> im Verhältnis 2,3:1 durch Aufschmelzen bei 1000°C und dreiwöchigem Tempern bei 800°C erhalten werden. Eine gute Trennung der DyI<sub>2</sub>-Kristalle von unumgesetzten und überschüssigen Edukten kann erreicht werden, in dem das Reaktionsgefäß hochkant in einen stehenden Röhrenofen eingebracht wird.



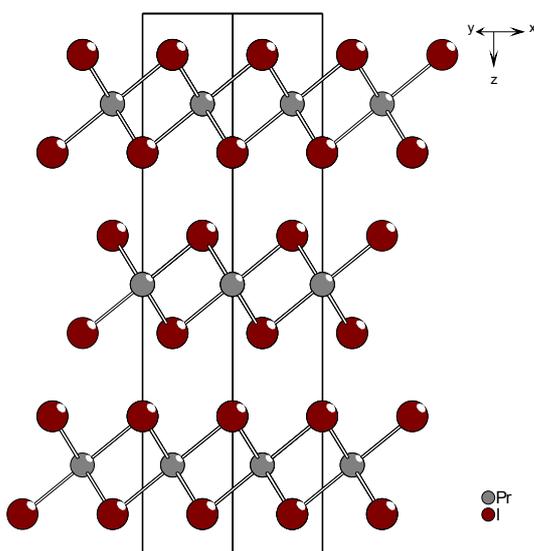
Summenformel	DyI <sub>2</sub>
Raumgruppe	R $\bar{3}m$ (Nr 166)
Kristallsystem	hexagonal
Gitterkonstanten	a = 462,10(9) pm c = 2090,5(7) pm
Zellvolumen	V = 386,6(2) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 3
R <sub>int</sub>	0,2362
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> [I <sub>0</sub> >2σ(I)]	0,0509; 0,1079

Im System Pr / PrI<sub>3</sub> sollten Untersuchungen erfolgen, die die Abhängigkeit des Auftretens einer der fünf Modifikationen von PrI<sub>2</sub> von den Reaktionsbedingungen aufklären. Bei Umsetzungen, in denen die Edukte Pr-Metall und PrI<sub>3</sub> im Verhältnis 1,44:1 vorlagen, wurden als Reaktionsprodukte immer die Modifikationen IV und V gefunden. Deren Mengenverhältnis

zueinander war dabei bestimmt durch die Abkühlrate nach der Umsetzung durch Aufschmelzen und dreiwöchigem Tempern bei 740°C. Wurde das Reaktionsgemisch langsam mit 1°C/h von 700°C bis ca. 400°C abgekühlt (danach 10°C bis Raumtemperatur), wurden in der überwiegenden Mehrheit Kristalle vom **PrI<sub>2</sub>-V** gefunden. Wurde jedoch das Reaktionsgemenge schlagartig auf Raumtemperatur abgekühlt, so wurden mehrheitlich Kristalle der Modifikation IV erhalten. Diese Kristalle waren jedoch durchweg dadurch gekennzeichnet, dass ihnen die Verwachsung verschiedener Individuen anhaftete. Eine zufriedenstellende Lösung der Kristallstruktur gelang dabei nicht, da immer eine hohe Restelektronendichte auf der Lage 3a zu finden war. Als mögliche Erklärung kann eine kinetisch gehemmte Umwandlung der Modifikation IV in die thermodynamisch stabilere Modifikation V angenommen werden.



Summenformel	PrI <sub>2</sub> -V
Raumgruppe	F $\bar{4}3m$ (Nr. 216)
Kristallsystem	kubisch
Gitterkonstanten	$a = 1239,9(2)$ pm
Zellvolumen	$V = 1906,0(4) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 16$
$R_{\text{int}}$	0,0424
$R_1; wR_2[I_0 > 2\sigma(I)]$	0,0196; 0,0431



Summenformel	PrI <sub>2</sub> -IV
Raumgruppe	R $\bar{3}m$ (Nr. 166)
Kristallsystem	hexagonal
Gitterkonstanten	$a = 426,5(1)$ pm $c = 2247,1(8)$ pm
Zellvolumen	$V = 353,9(2) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 3$
$R_{\text{int}}$	0,1360
$R_1; wR_2[I_0 > 2\sigma(I)]$	0,0808; 0,2140

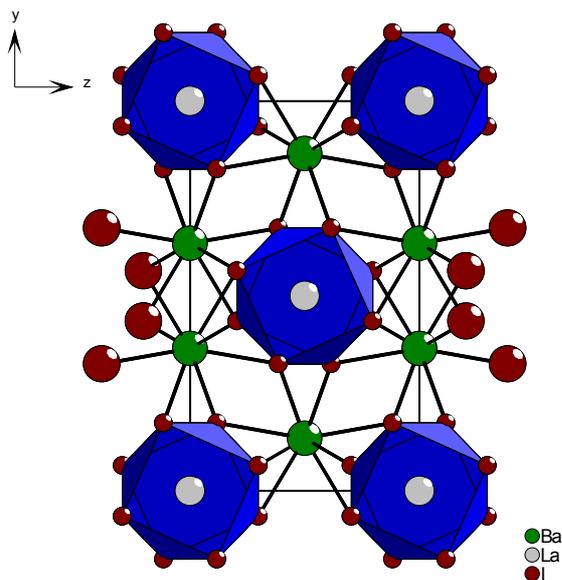
Das Hauptanliegen dieser Arbeit bestand in der Synthese neuer ternärer Selten-Erd-Iodide mit Erdalkalimetallen. Die Umsetzung erfolgt durch Reduktion der Selten-Erd-Triiodide mit elementarem Strontium oder Barium unter den in Tab. IV.1 angegebenen Bedingungen. Dabei konnten neben schon bekannten neue Verbindungen synthetisiert werden. In einigen Systemen erfolgte keine Umsetzung unter den gewählten Bedingungen.

**Tab. IV.1** Übersicht über die erfolgten Umsetzungen in den Systemen B / MI<sub>3</sub>

MI <sub>3</sub>	B	Bedingungen	Ergebnis
ScI <sub>3</sub>	Sr	1050°C (10h), 1°C/h auf 400°C, 10°C/h auf RT	Sc <sub>0,87</sub> I <sub>2</sub>
	Ba	1000°C (10h), 1°C/h auf 400°C, 10°C/h auf RT	?
LaI <sub>3</sub>	Sr	850°C (10h), 1°C/h auf 400°C, 10°C/h auf RT	SrLaI <sub>4</sub> , LaI <sub>2</sub>
	Ba	800°C (10h), 1°C/h auf 400°C, 10°C/h auf RT	BaLaI <sub>4</sub>
CeI <sub>3</sub>	Sr	800°C (10h), 1°C/h auf 400°C, 10°C/h auf RT	?
	Ba	800°C (10h), 1°C/h auf 400°C, 10°C/h auf RT	?
PrI <sub>3</sub>	Sr	850°C (10h), 1°C/h auf 400°C, 10°C/h auf RT	Pr <sub>2</sub> I <sub>5</sub>
	Ba	780°C (10h), 1°C/h auf 400°C, 10°C/h auf RT	Ba <sub>6</sub> Pr <sub>3</sub> I <sub>19</sub>
NdI <sub>3</sub>	Sr	800°C (10h), 1°C/h auf 400°C, 10°C/h auf RT	Mischkristalle (Sr,Nd)I <sub>2</sub>
	Ba	800°C (10h), 1°C/h auf 400°C, 10°C/h auf RT	BaI <sub>2</sub> , NdI <sub>2</sub> ?
GdI <sub>3</sub>	Sr	1050°C (10h), 1°C/h auf 400°C, 10°C/h auf RT	?
	Ba	1050°C (10h), 1°C/h auf 400°C, 10°C/h auf RT	?

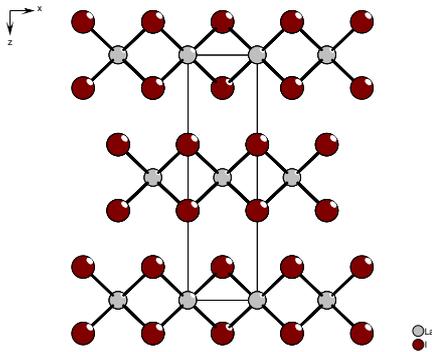
## Verbindungen in den Systemen B / MI<sub>3</sub> (B = Sr, Ba; M = La, Pr, Nd und Sc)

In den Systemen Sr / LaI<sub>3</sub> und Ba / LaI<sub>3</sub> konnten mit **SrLaI<sub>4</sub>** und **BaLaI<sub>4</sub>** die ersten ternären Selten-Erd-Iodide mit einem Erdalkalium dargestellt werden. SrLaI<sub>4</sub> und BaLaI<sub>4</sub> kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe I2/a (Nr. 15). In der Kristallstruktur liegen unendliche Stränge flächenverknüpfter quadratischer [LaI<sub>8</sub>]-Antiprismen vor, die entlang der a-Richtung ausgerichtet sind. Die Erdalkali-Ionen sind ebenfalls quadratisch-antiprismatisch von Iodid koordiniert und bilden die Verbrückung zwischen den Strängen der [LaI<sub>8</sub>]-Polyeder. Lanthan gehört zu den Selten-Erd-Elementen, die einen reduzierten Zustand dadurch erreichen, dass sie f-Elektronen in 5d-Zustände promovieren. Dadurch läßt sich erklären, dass die Positionen von Lanthan- und Erdalkalium in SrLaI<sub>4</sub> und BaLaI<sub>4</sub> ausgeordnet sind. Es sollte hier zu positiven Wechselwirkungen der Elektronen im untersten besetzten 5d-Zustand benachbarter Lanthan-Ionen kommen, die in vergleichsweise kurzen La-La-Abständen resultieren. Der Lanthan-Lanthan-Abstand beträgt 371,16(5) pm in SrLaI<sub>4</sub> und 370,71(5) pm in BaLaI<sub>4</sub> und ist damit deutlich kürzer als in LaI<sub>2</sub> und LaI.



Summenformel	BaLaI <sub>4</sub> / SrLaI <sub>4</sub>
Raumgruppe	I2/a (Nr. 15)
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten	a = 741,4(1) pm a = 742,3(1) pm b = 1504,0(2) pm b = 1485,2(3) pm c = 896,8(1) pm c = 862,3(1) pm β = 102,28(2) ° β = 101,07(2) °
Zellvolumen	V = 977,1(2) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> V = 933,0(2) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4
R <sub>int</sub>	0,0379 / 0,0620
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> [I <sub>0</sub> >2σ(I)]	0,0262; 0,0614 0,0283; 0,0685

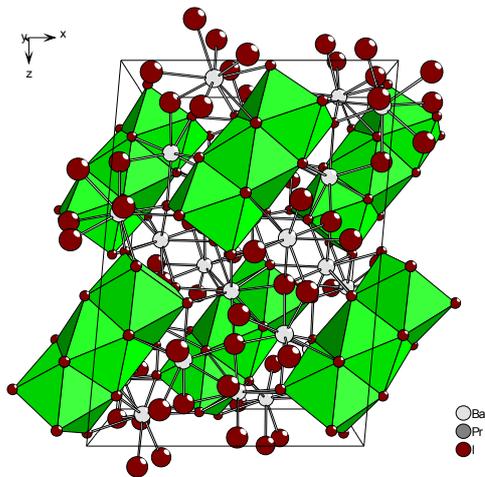
Neben  $\text{SrLaI}_4$  wurde auch  $\text{LaI}_2$  im System  $\text{Sr} / \text{LaI}_3$  bei gleichen Bedingungen erhalten, von dem erstmals die Kristallstruktur anhand einer Einkristallmessung aufgeklärt werden konnte.  $\text{LaI}_2$  kristallisiert im  $\text{CuTi}_2$ -Typ, in dem Schichten von zweidimensional flächenverknüpften  $[\text{LaI}_8]$ -Polyedern in Würfelform vorliegen. Die würfelförmigen  $[\text{LaI}_8]$ -Polyeder sind entlang  $[001]$  gestaucht.



Summenformel	$\text{LaI}_2$
Raumgruppe	$I4/mmm$ (Nr. 139)
Kristallsystem	tetragonal
Gitterkonstanten	$a = 393,6(1) \text{ pm}$ $c = 1400,2(7) \text{ pm}$
Zellvolumen	$V = 216,9(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 2$
$R_{\text{int}}$	0,2041
$R_1; wR_2[I_0 > 2\sigma(I)]$	0,0555; 0,12,89

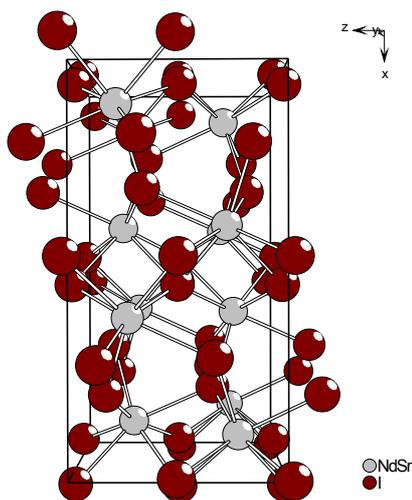
Kristalle von  $\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$  konnten durch Umsetzung von Barium-Metall und  $\text{PrI}_3$  im Verhältnis 1:2 erhalten werden. Die Kristalle ändern ihr farbliches Erscheinungsbild je nach Orientierung zum auftreffenden Licht von schwarz-metallisch zu violett-metallisch glänzend.

In der Kristallstruktur  $\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$  liegen, ähnlich wie bei  $\text{BaLaI}_4$  und  $\text{SrLaI}_4$ , Stränge von flächenverknüpften  $[\text{PrI}_8]$ -Polyedern vor, in denen das Praseodym-Ion quadratisch-antiprismatisch von Iodid umgeben ist. Die Stränge sind jedoch nach jedem dritten  $[\text{PrI}_8]$ -Polyeder durch eine leicht verzerrte, würfelförmige Lücke unterbrochen. Die Barium-Ionen wirken verbrückend zwischen den  $[\text{PrI}_8]$ -Polyedersträngen und sind in Form unregelmäßiger Polyeder von Iodid umgeben. Für  $\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$  müssen ähnliche elektronische Verhältnisse aufgrund der analogen Umgebung des Selten-Erd-Kations angenommen werden, wie sie auch für  $\text{BaLaI}_4$  bzw.  $\text{SrLaI}_4$  diskutiert wurden.



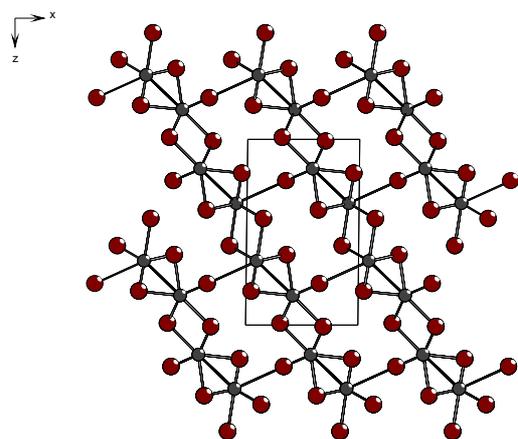
Summenformel	$\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten	$a = 1606,2(2) \text{ pm}$ $b = 1257,1(2) \text{ pm}$ $c = 2263,2(3) \text{ pm}$ $\beta = 95,09(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 4551,8(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$
$R_{\text{int}}$	0,0881
$R_1; wR_2[I_0 > 2\sigma(I)]$	0,0747; 0,1876

Bei der Reduktion von  $\text{NdI}_3$  mit Strontium wurde wie erwartet Mischkristallbildung beobachtet. Der untersuchte Kristall wies die Zusammensetzung  $\text{Sr}_{0,41}\text{Nd}_{0,59}\text{I}_2$  auf und kristallisiert in der Raumgruppe Pbcn im  $\text{SrI}_2$ -Typ.



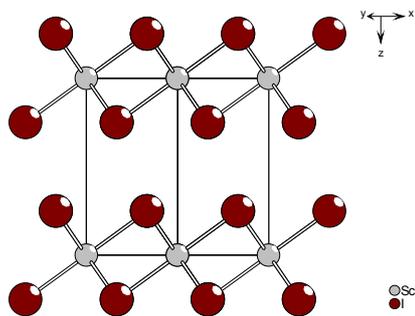
Summenformel	$\text{Sr}_{0,41}\text{Nd}_{0,59}\text{I}_2$
Raumgruppe	Pbcn (Nr. 61)
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterkonstanten	$a = 1527,3(1) \text{ pm}$ $b = 830,44(8) \text{ pm}$ $c = 791,7(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$V = 1004,2(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 8$
$R_{\text{int}}$	0,0604
$R_1; wR_2[I_0 > 2\sigma(I)]$	0,0242; 0,0514

Bei der Reduktion von  $\text{PrI}_3$  mit Strontium-Metall wurden schwarze, metallisch glänzende Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Pr}_2\text{I}_5$  ( $= (\text{Pr}^{3+})_2(\text{e}^-)(\text{I}^-)_5$ ) erhalten. In der Kristallstruktur liegen Doppelstränge von Praseodym-Ionen vor, zwischen denen in dreieckförmigen Freiräumen das überschüssige Elektron seine größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat.



Summenformel	$\text{Pr}_2\text{I}_5$
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten	$a = 869,2(3) \text{ pm}$ $b = 432,46(7) \text{ pm}$ $c = 1447,6(4) \text{ pm}$ $\beta = 90,64(4)^\circ$
Zellvolumen	$V = 543,5(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 2$
$R_{\text{int}}$	0,1219
$R_1; wR_2[\text{I}_0 > 2\sigma(\text{I})]$	0,0363; 0,0717

Bei der Reduktion von  $\text{ScI}_3$  mit elementarem Strontium wurden Kristalle von „ $\text{ScI}_2$ “ gefunden. Vergleichbar mit Arbeiten von *Corbett* et al. wurde hier auch eine Unterbesetzung der Sc-Lage gefunden [63]. Die Rechnungen ergaben, dass die Sc-Lage nur zu 87% mit Scandium besetzt ist. Der Verbindung kommt also die Zusammensetzung  $\text{Sc}_{0,87}\text{I}_2$  zu. Die Kristalle sind von schwarzer Farbe und zeigen metallischen Glanz. Deutlich zu erkennen ist die Schichtstruktur schon bei der Begutachtung der Kristalle mit Hilfe des Mikroskops. Größere Einheiten der Kristalle sind schichtartig in Terrassenform gewachsen.

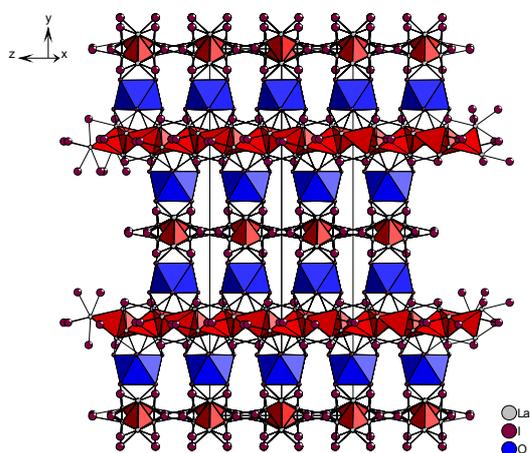


Summenformel	$\text{Sc}_{0,87}\text{I}_2$
Raumgruppe	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$ (Nr. 164)
Kristallsystem	hexagonal
Gitterkonstanten	$a = 410,2(1) \text{ pm}$ $c = 696,2(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$V = 101,4(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 3$
$R_{\text{int}}$	0,1885
$R_1; wR_2[I_0 > 2\sigma(I)]$	0,0489; 0,1038

### Verbindungen mit $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraedern

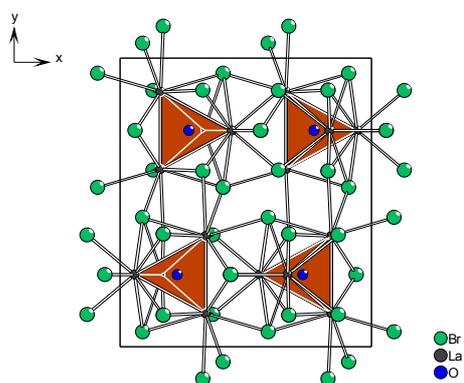
Als Nebenprodukt wurden wenige Kristalle der Zusammensetzung  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  bei der Umsetzung von  $\text{LaI}_3$  mit Barium-Metall erhalten. Als mögliche Sauerstoffquellen sind die Edukte oder das Ampullenmaterial in Betracht zu ziehen.

In  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  liegen Stränge trans-kantenverknüpfter  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder vor, die entlang  $[101]$  verlaufen und über gemeinsame Iodid-Ionen ( $\text{I}(4)$ ) zu Schichten verbrückt sind. Entlang  $[010]$  sind diese Stränge über isolierte  $[\text{LaI}_8]$ -Polyeder, welche die Form eines quadratischen Antiprismas besitzen, verbrückt. Die  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Tetraeder werden durch zwei kristallographisch verschiedene Lanthan-Ionen aufgebaut, wobei sehr kurz Lanthan-Lanthan-Abstände zwischen gleichen Lanthan-Ionen auftreten (Abstand:  $\text{La}(1)\text{-La}(1) = 356,1(1) \text{ pm}$ ;  $\text{La}(2)\text{-La}(2) = 363,3(1) \text{ pm}$ ).



Summenformel	$\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$
Raumgruppe	$\text{Fddd}$ (Nr. 70)
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterkonstanten	$a = 2289,3(3) \text{ pm}$ $b = 4315,6(6) \text{ pm}$ $c = 898,8(1) \text{ pm}$
Zellvolumen	$V = 8880(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 8$
$R_{\text{int}}$	0,0631
$R_1; wR_2[I_0 > 2\sigma(I)]$	0,0259; 0,0642

Bei ersten Versuchen zur Synthese von  $\text{BaLaBr}_4$  durch Reduktion von  $\text{LaBr}_3$  mit Barium-Metall wurde die gewünschte Verbindung nicht erhalten. Schwarze Kristalle, die im Reaktionsansatz gefunden wurden, stellten sich als  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  heraus. In  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  liegen isolierte  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Einheiten mit drei kristallographisch unterscheidbaren Lanthan-Ionen in gestreckter Tetraederform vor, wobei zwei kurze Lanthan-Lanthan-Abstände enthalten sind (Abstand:  $\text{La}(1)\text{-La}(1) = 375,9(1) \text{ pm}$ ;  $\text{La}(2)\text{-La}(3) = 372,6(1) \text{ pm}$ ). Die  $[\text{La}_4\text{O}]$ -Einheit ist von 19 Bromid-Ionen umgeben, wobei fünf zur inneren und zwölf zur äußeren Koordinationssphäre zu zählen sind.



Summenformel	$\text{La}_4\text{OBr}_7$
Raumgruppe	$\text{Pnma}$ (Nr. 62)
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterkonstanten	$a = 1212,4(1) \text{ pm}$ $b = 1404,8(2) \text{ pm}$ $c = 804,7(7) \text{ pm}$
Zellvolumen	$V = 1370,5(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$
$R_{\text{int}}$	0,0732
$R_1; wR_2[I_0 > 2\sigma(I)]$	0,0278; 0,0632

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit lassen sich mehrere Ziele für zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet der ternären Selten-Erd-Iodide mit Erdalkalitionen ableiten. Zum einen müssen  $\text{SrLaI}_4$ ,  $\text{BaLaI}_4$  und  $\text{Ba}_6\text{Pr}_3\text{I}_{19}$  phasenrein dargestellt werden, damit u.a. Leitfähigkeitsmessungen Klarheit über die elektronischen Verhältnisse dieser Verbindungen liefern. Dies kann über zwei mögliche Wege erfolgen: Durch Umsetzung von Triiodiden der Selten-Erd-Elemente mit dem gewünschten Erdalkalimetall, oder möglicherweise durch Umsatz des Erdalkaliiodids mit dem vorher in einem separaten Schritt hergestellten Selten-Erd-Diiodid. Letzteres muss erst in einigen Vorversuchen geklärt werden. Parallel dazu sollten Berechnungen der Bandstruktur dieser Verbindungen die gewonnenen praktischen Erkenntnisse theoretisch untermauern. Zum anderen lassen die Untersuchungen dieser Arbeit nur erahnen, dass ein breites Spektrum neuer Phasen durch Umsetzung von Erdalkalimetallen mit Selten-Erd-Iodiden erhältlich ist. So sind z.B. auch Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{B}_2\text{MI}_6$ ,  $\text{BM}_2\text{I}_6$  o.ä. ( $\text{B} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}$ ), sowie gemischtvalente Zusammensetzungen denkbar. Die Synthese von  $\text{SrCeI}_4$  und  $\text{BaCeI}_4$  kann dabei nur ein erstes Ziel sein. Weitere Versuche zur Reduktion von Selten-Erd-Triiodiden sollten auch mit Calcium erfolgen, um zu sehen, wel-

chen strukturellen Einfluss die Größe des Erdalalkalions hat.

Desweiteren fehlen immer noch Arbeiten zur Synthese von ternären Selten-Erd-Iodiden mit Erdalkalitionen, in denen das Selten-Erd-Ion dreiwertig ist. Arbeiten von *Masselmann* [46] und *Wickleder et al.*[47] waren auf dem Gebiet der Chloride richtungweisend und lassen auch für die Iodide einigen Erfolg erhoffen.

Auch scheint es lohnenswert, Verbindungen wie  $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$  oder  $\text{La}_4\text{OBr}_7$  in größerer Menge phasenrein darzustellen, um auch an diesen Verbindungen physikalische Messungen durchzuführen, die Aufklärung über elektronische Verhältnisse in deren Strukturen liefern.

Die Chemie der Selten-Erd-Halogenide bleibt eine Spielwiese für Chemiker.

## V. Literaturverzeichnis

- [1] K. Reinhardt: *Chemie in unserer Zeit*, **18** (1984), 24.
- [2] L. Smart, E. Moore: *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg, Braunschweig, 1995.
- [3] W. Döll, W. Klemm; *Z. anorg. allg. Chem.* **241** (1939) 239.
- [4] G. Meyer, M.S. Wickleder: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 28*, Elsevier Science Publishers, New York, 1998.
- [5] J.E. Mee, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **4** (1965) 88.
- [6] A. Simon, N. Holzer, Hj. Mattausch: *Z. anorg. allg. Chem.* **456** (1979) 207.
- [7] M. Lulei, J.D. Martin, J.D. Corbett: *J. Solid State Chem.* **125** (1996) 249.
- [8] C. Felser, K. Ahn, R.K. Kremer, R. Seshadri, A. Simon: *J. Solid State Chem.* **147** (1999) 19.
- [9] K. Ahn, C. Felser, R. Seshadri, R.K. Kremer, A. Simon: *J. Alloys Compounds* **303** (2000) 252.
- [10] A. Kasten, P.H. Müller, M. Schienle: *Solid State Commun.* **51** (1984) 919.
- [11] J.H. Burrow, C.H. Maule, P. Strange, J.N. Tothill, J.A. Wilson: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** (1987) 4115.
- [12] E. Canadell, M.-H. Whangbo: *Inorg. Chem.* **33** (1994) 287.
- [13] G. Meyer, Th. Schleid: in G. Meyer, L.R. Morss (Ed.): *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, S. 175 ff.
- [14] G. Schilling: *Dissertation*, Universität Hannover, 1994.
- [15] Stoe & Cie: VISUAL X<sup>POW</sup> 1.03, Darmstadt, 1997.
- [16] G. Sheldrick: SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal structures, Göttingen, 1997.
- [17] G. Sheldrick: SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal structures, Göttingen, 1997.
- [18] Stoe & Cie: X-RED 1.01, Darmstadt, 1996.
- [19] Stoe & Cie: X-SHAPE 1.01, Darmstadt, 1996.
- [20] G. Meyer: in G. Meyer, L.R. Morss (Ed.): *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, S. 140 ff.
- [21] G. Meyer: in G. Meyer, L.R. Morss (Ed.): *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, S. 135 ff.
- [22] G. Bergerhoff: DIAMOND 2.1c, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn, 1999.
- [23] A.L. Spek: Platon - A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2000.

- 
- [24] E. Warkentin, H. Bärnighausen: *Z. anorg. allg. Chem.* **459** (1979) 187.
- [25] J.M. Friedt, J. MacCordick, J.P. Sanchez: *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2910.
- [26] H.P. Beck: *Z. Naturforsch.* **316** (1976) 1548.
- [27] H.P. Beck, M. Schuster: *J. Solid State Chem.* **100** (1992) 301.
- [28] H.P. Beck: *Z. anorg. allg. Chem.* **459** (1979) 81.
- [29] H. Bärnighausen, E. Warkentin: *Rev. Chim. Miner.* **10** (1973) 141
- [30] A.J.C. Wilson (Ed.): *International Tables for X-Ray Crystallography Vol. C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [31] R.X. Fischer, E. Tillmanns: *Acta Cryst.* **C44** (1988) 775.
- [32] C. Giacovazzo (Ed.): *Fundamentals of Crystallography*, Oxford Science Publications, Oxford, 1992.
- [33] E. Warkentin: *Dissertation*, Universität Karlsruhe, 1977.
- [34] G. Meyer, H.-J. Meyer: *Chem. Mater.* **4** (1992) 1157.
- [35] P.K. Dorhout, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3326.
- [36] A. Lachgar, D.S. Dudis, P.K. Dorhout, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3321.
- [37] H. Fink, H.J. Seifert: *Z. anorg. allg. Chem.* **451** (1979) 73.
- [38] H.-Chr. Gaebell, G. Meyer: *Z. anorg. allg. Chem.* **515** (1984) 133.
- [39] G. Meyer: *J. Less-Common Met.* **507** (1983) 371.
- [40] G. Schilling, C. Kunert, Th. Schleid, G. Meyer: *Z. anorg. allg. Chem.* **618**(1992) 7.
- [41] Th. Schleid, G. Meyer: *Inorg. Chim. Acta* **140** (1987) 113.
- [42] F. Lissner, K. Krämer, Z. Hu, G. Kaindl, G. Meyer: *Z. anorg. allg. Chem.*
- [43] C. Hohnstedt: *Dissertation*, Universität Hannover, 1993.
- [44] M. Böcker: *Dissertation*, Universität Hannover, 1996.
- [45] Th. Schleid, G. Meyer: *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28** (1991) 591.
- [46] S. Masselmann: *Dissertation*, Universität zu Köln, 1998.
- [47] M.S. Wickleder, P. Egger, T. Riedener, N. Furer, H.U. Güdel: *Chem. Mater.* **8** (1996) 2828.
- [48] G. Meyer, S. Masselmann: *Chem. Mater.* **10** (1998) 2994.
- [49] N. Gerlitzki, G. Meyer: „*XIV. Tage der Seltenen Erden*“, München, 2001.
- [50] N. Gerlitzki, G. Meyer: unveröffentlichte Ergebnisse.
- [51] R.D. Shannon: *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [52] D.S. Dudis, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1933.
- [53] P.K. Dorhout, J.D. Corbett: *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 1697.
- [54] P.K. Dorhout, M.W. Payne, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1933.
- [55] K.A. Yee, T. Hughbanks: *Inorg. Chem.* **31** (1992) 1620.
- [56] B. McCollum, M.J. Camp, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **12** (1987) 778.

- 
- [57] Hj. Mattausch, J.B. Hendriks, R. Eger, J.D. Corbett, A. Simon: *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2128.
- [59] K.R. Poeppelmeier, J.D. Corbett: *J. Am Chem. Soc.* **100** (1978) 5039.
- [60] K.R. Poeppelmeier, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1107.
- [61] J.D. Corbett, K.R. Poeppelmeier, R.L. Daake: *Z. anorg. allg. Chem.* **491** (1982) 51.
- [62] S.-J. Hwu, D.S. Dudis, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **26** (1987) 469.
- [63] Gmelin: *Handbuch der Anorganischen Chemie*, System Nr. 39, Band C6, Springer, Berlin, 1982.
- [64] B.C. McCollum, D.S. Dudis, A. Lachgar, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2030.
- [65] E.Th. Rietschel, H. Bärnighausen: *Z. anorg. allg. Chem.* **368** (1969) 62.
- [66] J.D. Martin, J.D. Corbett: *Angew. Chem.* **107** (1995) 234.
- [67] J.D. Corbett, R.A. Sallach, D.A. Lokken: *Adv. Chem.* **71** (1967) 56.
- [68] O. Jepsen, O.K. Andersen: *Z. Phys. B* **97** (1995) 35.
- [69] K. Krämer: *Dissertation*, Universität Gießen, 1991.
- [70] K. Krämer, G. Meyer, P. Fischer, A.W. Hewat, H.U. Güdel: *J. Solid State Chem.* **95** (1991) 1.
- [71] H.-J. Meyer, R. Hoffmann: *J. Solid State Chem.* **95** (1991) 14.
- [72] Y. Tian, T. Hughbanks: *Inorg. Chem.* **32** (1992) 400.
- [73] H.-J. Meyer in: E. Riedel (Ed.): *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1999.
- [74] Hj. Mattausch, A. Simon, C. Felser: *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 9951.
- [75] Hj. Mattausch, R.K. Kremer, A. Simon: *Z. anorg. allg. Chem.* **622** (1996) 649.
- [76] M. Lulei: *Inorg. Chem.* **37** (1998) 777.
- [77] K. Ahn, Hj. Mattausch, A. Simon: *Z. anorg. allg. Chem.* **624** (1998) 175.
- [78] M.W. Payne, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2246.
- [79] T. Hughbanks, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **28** (1989) 631.
- [80] M.W. Payne, P.K. Dorhout, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **30** (1990) 1467.
- [81] M. Ebihara, J.D. Martin, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **33** (1994) 2079.
- [82] M.W. Payne, M. Ebihara, J.D. Corbett: *Angew. Chem.* **103** (1991) 842.
- [83] S.J. Steinwand, J.D. Corbett: *Inorg. Chem.* **35** (1996) 7056.
- [84] H. Mattfeld, G. Meyer: *Z. anorg. allg. Chem.* **620** (1994) 85.
- [85] R. Hoppe: *Angew. Chem.* **92** (1980) 106.
- [86] Th. Schleid: *Dissertation*, Universität Gießen, 1988.



## Erklärung

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

Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. G. Meyer betreut worden.

Köln, April 2002

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

N. Gerlitzki, G. Meyer: Action of Alkaline Earth Metals on Lanthanum Triiodide: Unusually Short La-La Distances in  $\text{SrLaI}_4$  and  $\text{BaLaI}_4$ , *Z. anorg. allg. Chem.* **628** (2002), 915.

Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen dieser Arbeit können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe folgender CSD-Nummern angefordert werden:

	CSD-Nummer
$\text{SrLaI}_4$	412275
$\text{BaLaI}_4$	412276

---

## Dank

An dieser Stelle soll all jenen Menschen ein Wort des Dankes zukommen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Zunächst gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. G. Meyer, der durch gewährten Freiraum, permanente Diskussions- und Hilfsbereitschaft und Bereitstellung dieses Themas sowie aller benötigten Materialien sehr angenehme Arbeitsbedingungen schuf.

Herrn Prof. Dr. W. Jung danke ich die Übernahme des Korreferats.

Frau Dr. Claudia Wickleder und Herrn Privatdozent Dr. Mathias Wickleder danke ich für viele Anregungen, Tipps und Hilfen sowie die Diskussionsbereitschaft rund um die Chemie. Ferner sei ihnen für viele nette gemeinsam verbrachte Feiern und Abende gedankt. Ein spezieller Dank geht zusätzlich an Claudia.

Meinen Laborkollegen Dr. Dirk Göbbels und Dr. Abdeljalil Assoud (Knut) möchte ich für die angenehme Atmosphäre in „415“ danken. Mit ihnen und den Kollegen Peter A., Stefan, Ina, Sven, Klaus MB., Catharina, Daniel und Patrick war das Feiern doppelt so schön.

Frau Privatdozentin Dr. Angela Möller sei für viele gewährte Hilfen und Hinweise gedankt.

Frau Ingrid Müller möchte ich für die Hilfe bei der Synthese der benötigten Edukte, den guten Wein und zusammen mit Dr. Ingo Pantenburg für den gewährten Freiraum an den IPDS-Geräten sowie den Messungen danken.

Horst Schumacher gilt mein Dank für die Anfertigung diverser Messungen an den Röntgenpulverdiffraktometern sowie für die Durchführung von EDX-Messungen.

Dem Ehepaar Sulitzky danke ich für jede gewährte Hilfe. Besonders für das gute Essen an so manchem Sonntag und die Versorgung mit Bienenstich.

Claudia danke ich für alle Dinge neben der Chemie und das moralische Aufbauen, wenn es mit der Chemie mal nicht so klappte.

Meine Eltern danke ich dafür, dass sie es möglich machten.

---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Niels Gerlitzki  
Geburtstag: 08.03.1973  
Geburtsort: Leverkusen  
Eltern: Hans und Theresia Gerlitzki, geb. Dumanski  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### Schule

1979-1981 Grundschule Masurenstraße, Leverkusen  
1981-1983 Gemeinschaftsgrundschule Schildgen, Berg. Gladbach  
1983-1992 Integrierte Gesamtschule Paffrath, Berg. Gladbach  
Abschluss: Abitur

### Wehrdienst

07/1992-06/1993 Grundwehrdienst in Leer (Ostfriesland) und Köln

### Studium

10/1993-01/2000 Chemie an der Universität zu Köln  
05/1997 Vordiplom  
01/2000 Diplom

### Promotion

seit 02/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln