Platin und Palladium mit und in komplexen Anionen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines **Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)** angenommene

Dissertation

von

Annika Arndt

geboren am 7. Mai 1980 in Buxtehude

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2004 bis Oktober 2007 am Institut für Reine und Angewandte Chemie der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* unter Anleitung von *Herrn Prof. Dr. Mathias S. Wickleder* angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. M. S. Wickleder Zweitgutachter: Prof. Dr. R. Beckhaus Tag der Disputation: 16.11.2007

Für meine Eltern

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen der Edelmetalle Platin und Palladium. Im Vordergrund stehen dabei die Entwicklung neuer Synthesestrategien zum Aufbau von Verbindungen mit Oxo-Anionen und die Untersuchungen ihrer thermischen Eigenschaften.

Die Umsetzung von Nitraten bzw. Chloriden der Selten-Erd-Elemente mit Platinsäuren lieferte die ersten Vertreter der neuen Substanzklasse der Lanthanoid-Chloroplatinate. Die gebildeten Hexachloroplatinate enthalten, bei Einsatz von Nitraten als Edukt, NO_3^- -Gruppen in der Kristallstruktur, die in Abhängigkeit vom SE³⁺-Ionenradius als Liganden oder freie Ionen fungieren. Im Falle der Tetrachloroplatinate konnte neben dem Auftreten monomerer [PtCl₄]²⁻-Ionen erstmalig das cyclische [Pt₃Cl₉]³⁻-Anion beobachtet werden. Darüber hinaus konnte eine gemischtvalente Pt^{2+/4+}-Spezies im Falle von [Er(H₂O)₈]₂[PtCl₄]₂[PtCl₆] · 2H₂O erhalten werden. Erste Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen werden vorgestellt.

Bei der Reaktion von $[Gd(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$ mit konzentrierter Schwefelsäure bei 320 °C wird das Lanthanoid-Platin(III)-Sulfat $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$ erhalten, in dem erstmalig das $[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2]^{4-}$ Anion beobachtet wird, welches die für Pt^{3+} -Ionen typische Pt_2^{6+} -Hantel enthält. Die Baueinheiten liegen in der Kristallstruktur isoliert voneinander vor und werden ausschließlich über die Gegenkationen miteinander verknüpft. Eine thermische Analyse der Verbindung macht das Potential als Precursorverbindung zur Erzeugung von Platinpartikeln in einer Gd_2O_3 -Matrix deutlich.

Bei der Umsetzung von elementarem Palladium mit Selensäure in einer geschlossenen Glasampulle bei 350 °C kann das schichtartig aufgebaute Pd(SeO₃) dargestellt werden. Setzt man die Selensäure im Überschuss ein, wird bei gleichen Reaktionsbedingungen das dreidimensional vernetzte Pd(SeO₄) synthetisiert. Wird zu der Reaktionsmischung Selentrioxid hinzu gegeben, kann bei 250 °C die Bildung von Pd(Se₂O₅) beobachtet werden, das ebenfalls aus Schichten aufgebaut ist. In den Kristallstrukturen von Pd(SeO₃) und Pd(Se₂O₅) wird eine ausgeprägte stereochemische Aktivität der freien Elektronenpaare beobachtet. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um die ersten Oxo-Selenate(IV/VI) des Palladiums und, neben Pd(SO₄), um die ersten strukturell charakterisierten binären Verbindungen mit komplexen Oxo-Anionen.

Summary

This work deals with the synthesis and structural characterization of new compounds of the precious metals platinum and palladium. The investigations concentrate on the development of novel preparative routes to synthesize compounds with complex oxo-anions and emphasize their thermal behavior.

The reaction of nitrates and chlorides of the rare earth elements with platinic and platinous acid, respectively, afford the first representatives of a new class of compounds, namely hexachloroplatinates and tetrachloroplatinates of the rare earth elements. When nitrates are used as starting materials the compounds obtained usually contain nitrate groups. Depending on the SE^{3+} ionic radius, the nitrate group acts as a ligand or a free ion. Besides the appearance of monomeric $[PtCl_4]^{2-}$ anions, the cyclic $[Pt_3Cl_9]^{3-}$ anion is observed for the first time in the structures of the three isotypic tetrachloroplatinates. Furthermore, a mixed-valent Pt^{2+}/Pt^{4+} species has been obtained in form of the erbium compound $[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$. First results of the thermal properties are shown.

The reaction of $[Gd(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$ with concentrated sulfuric acid in a sealed glass ampoule yields the rare earth platinum(III)sulfate $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$. This compound exhibits a $[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2]^{4-}$ anion which contains the typical dumbbell shaped Pt_2^{6+} ion. The complex anions are separated from each other and are only connected via the gadolinium cations. The thermal decomposition of $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$ reveals its interesting potential to function as a single source precursor for the preparation of platinum particles dispersed in a Gd_2O_3 matrix.

The oxidation of elemental palladium with selenic acid in a sealed glass ampoule at 350 °C leads to the layer type selenate(IV) Pd(SeO₃). Furthermore, the three-dimensional selenate(VI) Pd(SeO₄) can be obtained by using H₂SeO₄ in excess. If SeO₃ is added to the reaction mixture at 250 °C the layer type diselenate(IV) Pd(Se₂O₅) will be obtained. In the crystal structures of Pd(SeO₃) and Pd(Se₂O₅) a distinct stereochemical activity of the lone pairs can be observed. These compounds are the first oxo-selenates of palladium known so far and besides Pd(SO₄), the first structurally characterized binary palladium compounds with complex oxo-anions.

Inhaltsverzeichnis

Ι	Einleitung1
Π	Allgemeiner Teil
	1 Arbeitstechniken: Solvothermalsynthese3
	2 Röntgendiffraktometrie4
	2.1 Einkristalldiffraktometrie4
	2.2 Pulverdiffraktometrie4
	3 Infrarotspektroskopie5
	4 Thermische Analyse6
	5 Verwendete Computerprogramme6
	6 Verwendete Geräte und Chemikalien8
	7 Synthese verwendeter Edukte9
	7.1 H ₂ PtCl ₆ 9
	7.2 H ₂ PtCl ₄
	7.3 H ₂ SeO ₄ 9
	7.4 SeO ₃ 10
Ш	Spezieller Teil11
	1 Chloroplatinate der Lanthanoide11
	1.1 Allgemeines11
	1.2 Hexachloroplatinate11
	1.2.1 Synthese der Hexachloroplatinate12
	1.2.2 Kristallstruktur von $[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O13$
	1.2.2.1 Thermischer Abbau von $[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O15$
	1.2.3 Kristallstruktur von $[Er(H_2O)_8]$ [PtCl ₆](NO ₃) · 4H ₂ O16
	1.2.4 Kristallstruktur von $[Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O19$
	1.2.5 Kristallstrukturen von $[SE(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$ (SE = Gd, Dy)21
	1.2.6 Kristallstrukturen von $[SE(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ (SE = Pr, Nd)23
	1.2.7 Thermischer Abbau von der Hexachloroplatinate
	1.3 Tetrachloroplatinate28
	1.3.1 Das monomere [PtCl ₄] ²⁻ -Anion in [Ce(H ₂ O) ₉] ₂ [PtCl ₄] ₃ 28
	1.3.1.1 Synthese von $[Ce(H_2O)_9]_2[PtCl_4]_3$
	1.3.1.2 Kristallstruktur von [Ce(H ₂ O) ₉] ₂ [PtCl ₄] ₃ 28
	1.3.1.3 Thermischer Abbau von [Ce(H ₂ O) ₉] ₂ [PtCl ₄] ₃ 30

	1.3.2 Das cyclische [Pt ₃ Cl ₉] ³⁻ -Anion in	
	$[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9] (SE = Pr, Nd, Sm)$	34
	1.3.2.1 Synthese von [SE(H ₂ O) ₉][Pt ₃ Cl ₉] (SE = Pr, Nd, Sm)	34
	1.3.2.2 Kristallstrukturen von $[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ (SE = Pr, Nd, Sm)	
	1.3.2.3 Thermischer Abbau von [Pr(H ₂ O) ₉][Pt ₃ Cl ₉]	
	2 Umsetzung von Gadolinium-Hexachloroplatinat mit Mineralsäuren	40
	2.1 Allgemeines	40
	2.2 Gadolinium-Platin(III)-Sulfat Gd ₂ [Pt ₂ (SO ₄) ₄ (HSO ₄) ₂](HSO ₄) ₂	41
	2.2.1 Synthese von $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$	41
	2.2.2 Kristallstruktur von Gd ₂ [Pt ₂ (SO ₄) ₄ (HSO ₄) ₂](HSO ₄) ₂	41
	2.2.3 Thermischer Abbau von Gd ₂ [Pt ₂ (SO ₄) ₄ (HSO ₄) ₂](HSO ₄) ₂	45
	2.2.4 Schwingungsspektrum von Gd ₂ [Pt ₂ (SO ₄) ₄ (HSO ₄) ₂](HSO ₄) ₂	46
	3 Palladium (IV/VI)–Selenate	49
	3.1 Allgemeines	49
	3.2 Pd(SeO ₃)	50
	3.2.1 Synthese von Pd(SeO ₃)	50
	3.2.2 Kristallstruktur von Pd(SeO ₃)	50
	3.2.3 Schwingungsspektrum von Pd(SeO ₃)	54
	3.3 Pd(SeO ₄)	55
	3.3.1 Synthese von Pd(SeO ₄)	55
	3.3.2 Kristallstruktur von Pd(SeO ₄)	56
	3.3.3 Schwingungsspektrum von Pd(SeO ₄)	
	3.4 Pd(Se ₂ O ₅)	60
	3.4.1 Synthese von Pd(Se ₂ O ₅)	60
	3.4.2 Zwillingsverfeinerung	60
	3.4.3 Kristallstruktur von Pd(Se ₂ O ₅)	61
	3.4.4 Schwingungsspektrum von Pd(Se ₂ O ₅)	64
IV	Zusammenfassung	66
V	Ausblick	77
VI	Literatur	79
VII	Anhang	84
	1 Daten aus den Einkristallstrukturbestimmungen	84
	1.1 $[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$	
	1.2 $[Er(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$	
		-

1.3	[Yb(H ₂ O) ₈][PtCl ₆](NO ₃) · 4H ₂ O	90
1.4	$[SE(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O (SE = Gd, Dy)$	93
1.5	$[SE(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O (SE = Pr, Nd)$	97
1.6	[Ce(H ₂ O) ₉] ₂ [PtCl ₄] ₃	101
1.7	$[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9] (SE = Pr, Nd, Sm)$	104
1.8	Gd ₂ [Pt ₂ (SO ₄) ₄ (HSO ₄) ₂](HSO ₄) ₂	109
1.9	Pd(SeO ₃)	112
1.10	Pd(SeO ₄)	114
1.11	Pd(Se ₂ O ₅)	116
VIII Danks	sagung	118

I Einleitung

Die Gruppe der Platinmetalle unterteilt sich in die Gruppe der "leichten Platinmetalle" zu der Ruthenium, Rhodium und Palladium gehören, sowie in die Gruppe der "schweren Platinmetalle" mit den Elementen Osmium, Iridium und Platin. Dabei sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Edelmetalle besonders ähnlich, die im Periodensystem direkt untereinander stehen. Verbindungen des Rutheniums und Osmiums liegen meistens in den Oxidationsstufen +3 und +4 vor, es wird aber auch die maximale Oxidationsstufe von acht erreicht. Die häufigste Oxidationsstufe für Rhodium und Iridium beträgt +3. Palladium und Platin gehen hauptsächliche zwei- und vierwertige Verbindungen ein.

Von großem Interesse sind die Edelmetalle hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften. Sie finden als fein verteilte Metallnanopartikel sowohl in der homogenen als auch in der heterogenen Katalyse Einsatz. Die Suche nach geeigneten Precursor-Materialien zur Abscheidung von nanokristallinen Metallpartikeln ist daher von großer Bedeutung.^[1,2] Umso erstaunlicher ist es, dass die Strukturchemie dieser Metalle, insbesondere der Verbindungen mit komplexen Oxo-Anionen, weitgehend unerforscht ist.

In dieser Arbeit werden Verbindungen der, im Vergleich zu ihren Gruppennachbarn, deutlich reaktiveren Edelmetalle Palladium und Platin untersucht und beschrieben. Die Arbeiten knüpfen dabei direkt an die bereits im Arbeitskreis Wickleder erzielten Ergebnisse in der Chemie des dreiwertigen Platins an. Es konnte gezeigt werden, dass Platin oder Platin(II)-Verbindungen mit Schwefelsäure zu Platin(III)-Sulfaten oxidiert werden können. Neben den Reaktionsbedingungen ist die Wahl der Ausgangsverbindungen entscheidend, welches Produkt gebildet wird; z.B. werden die sauren Sulfate A[Pt₂(HSO₄)(SO₄)₃] (A = Rb, Cs) erhalten, wenn die entsprechenden Chloride A₂[PtCl₄] als Edukte gewählt werden.^[3] Das Oxid-Sulfat A₄[Pt₁₂O₈(SO₄)₁₂] (A = NH₄, K) mit dem beispielslosen Clusteranion [Pt₁₂O₈(SO₄)₁₂]⁴⁻ wird gebildet, wenn die entsprechenden Nitrate A₂[Pt(NO₂)₄] eingesetzt werden.^[4,5] Setzt man das Platin(III)-Sulfat K₂[Pt₂(SO₄)₄(H₂O)₂] als Ausgangsverbindung ein, entsteht K₃[Pt₂(SO₄)₄H(HSO₄)₂] und es findet keine Oxidation während der Reaktion statt.^[6]

Mit dem Ziel neue geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese von weiteren Platin(III)-Sulfaten zu finden, wurden die Untersuchungen zu den Chloroplatinaten auf die dreiwertigen Lanthanidionen ausgeweitet. Neben der strukturellen Charakterisierung der Verbindungen, steht die thermische Untersuchung im Vordergrund. Hier erscheint, durch Thermolyse geeigneter Vorläuferverbindungen, die Abscheidung von Metallpartikeln auf einer oxidischen Selten-Erd-Oxid- oder Selten-Erd-Oxid-Chlorid-Matrix von Interesse zu

sein. Trägermaterialien auf der Basis von Selten-Erd-Oxiden finden bereits Einsatz in der Katalyse.^[7-10]

Für Palladium ist bereits seit dem Jahr 1994 das binäre Palladiumsulfat Pd(SO₄) bekannt.^[11] Das Interesse an übergangmetallhaltigen Seleniten ist seit einigen Jahren sehr groß.^[12] Viele neue festkörperchemische Materialien wurden dabei durch hydrothermale Synthesen dargestellt.^[13,14] Die Reaktionstechnik eröffnet die Möglichkeit, metastabile Produkte darzustellen, die sich durch neue Strukturen und ungewöhnliche Eigenschaften auszeichnen.^[14] Oxo-Selenate(IV) wurden aufgrund ihrer hohen Verknüpfungsvielfalt in der Literatur schon vielfach untersucht, insbesondere für die Selten-Erd-Elemente.^[15,16] Dabei hat die "stereochemische Aktivität" des freien Elektronenpaars am Selenatom in der Regel einen großen Einfluss auf die gebildeten Kristallstrukturen, das "lone-pair" fungiert als quasi "unsichtbarer Ligand".^[17,18] Im Bereich der Edelmetalle hat *Derbisher* Reaktionen der Selensäure sowie Kaliumseleniten mit Chloroplatinaten untersucht.^[19] Selensäure vermag bereits bei Raumtemperatur die PtCl4²⁻-Einheit zu PtCl6²⁻ zu oxidieren. Mit K₂PtCl6 bildet Selensäure keine Oxo-Selenate. Die Reaktion von Kaliumselenit mit PtCl6²⁻ ergibt jedoch die Verbindungen K₃[Pt(SeO₃)₂(OH)₃H₂O] · 2H₂O und H[PtSeO₃(OH)₃H₂O].^[19]

Mit dem Ziel binäre Oxo-Selenate des Palladiums zu synthetisieren, wurden Umsetzungen mit Selensäure und Selentrioxid durchgeführt. Hierbei wurde ausgehend von den Arbeiten, die im Arbeitskreis Wickleder zu den Oxo-Selenaten des Goldes begonnen wurden, unter solvothermalen Synthesen gearbeitet.^[20,21] Dabei konnte im Jahr 2004 durch Umsetzung von Gold mit Selensäure in einem Stahlmantelautoklaven das Au₂(SeO₃)₂(SeO₄) charakterisiert werden.^[20] Die Au³⁺-Ionen werden über die SeO₃²⁻-Einheiten zu Doppelsträngen der Zusammensetzung $\frac{1}{\infty}$ [Au(SeO₃)_{3/3}]⁺ verknüpft, welche dann über die SeO₄²⁻-Gruppen zu aufeinander gestapelten $\frac{2}{\infty}$ [Au(SeO₃)_{3/3}(SeO₄)_{1/2}]-Schichten verbunden werden.

Die vorliegende Arbeit ist in drei Bereiche unterteilt. Im ersten Teil wird ein kurzer Einblick in die Arbeitstechniken gegeben, sowie die verwendeten Geräte, Chemikalien und Edukte vorgestellt. Der zweite Teil, der Hauptbereich, beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung, sowie mit den thermischen Eigenschaften der Verbindungen. Im dritten Bereich werden in einer Zusammenfassung die Ergebnisse wieder gegeben und ein Ausblick angeschlossen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die kristallographischen Daten der Strukturlösung in tabellarischer Form im Anhang aufgelistet.

II Allgemeiner Teil

1 Arbeitstechniken: Solvothermalsynthese

Unter einer solvothermalen Synthese versteht man die Umsetzung von Verbindungen in abgeschlossenen Systemen in einem Lösungsmittel. Man spricht von hydrothermalen Bedingungen, wenn es sich bei dem Lösungsmittel um Wasser handelt. Die Reaktionstemperatur liegt hierbei über dem Siedepunkt der jeweiligen Lösungsmittel. Die dabei gebildeten hohen Drücke innerhalb der Systeme haben einen großen Einfluss auf die Reaktionen, und machen diese oftmals überhaupt erst möglich.

Man kann je nach Reaktionsbedingungen auf verschiedene Reaktionsgefäße zurückgreifen. Arbeitet man in einem Temperaturbereich unter 250 °C können so genannte Säureaufschlussbomben verwendet werden. Diese bestehen aus einem Stahlmantelautoklaven und einem eingesetzten Teflonbehälter. Liegen die gewünschten Reaktionstemperaturen oberhalb von 250 °C haben sich Duran®Glasampullen als geeignet erwiesen. Diese können leicht aus Glasröhren mit einer Wanddicke von zwei Millimetern hergestellt werden. Eine Vorreaktion der befüllten Ampullen im Trockenschrank bei gemäßigten Temperaturen ist empfehlenswert, um eventuell entstehende Gase wie Sauerstoff oder Wasserstoff entweichen zu lassen, damit der Druck in der Ampulle nicht unnötig groß wird. Mithilfe eines so genannten Quickfits werden die Ampullen an einer Abschmelzapparatur im Vakuum mittels eines Erdgas-Sauerstoff-Brenners zugeschmolzen und in einem programmierbaren Blockthermostaten auf die gewünschte Temperatur erhitzt (Abb. 1.1).Wichtig hierbei ist, dass man eine langsame Abkühlrate (3°/h) wählt, um das Wachstum von Kristallen zu fördern. Die Glasampullen können dann mithilfe eines Glasschneiders angeritzt und, aufgrund von Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen, in der Handschuhbox geöffnet werden.



Abb. 1.1: Duran®Glasampullen mit und ohne Quickfit (links), Duran®Glasampulle an der Abschmelzapparatur (mitte), Duran®Glasampullen im Blockthermostat (rechts).

2 Röntgendiffraktometrie

2.1 Einkristalldiffrakometrie^[22]

Mithilfe von Einkristalluntersuchungen lässt sich die Struktur einer Verbindung sehr genau bestimmen. Dafür wird ein geeigneter Einkristall mit etwas perfluoriertem Inertöl an einer Glaskapillare befestigt und diese dann auf dem Goniometerkopf befestigt. Beim Abkühlen härtet der Öltropfen aus und der Kristall wird fixiert.

Für die Einkristalldiffraktometrie werden heutzutage sogenannte "Flächendetektoren", wie z.B. das Image Plate Diffraction System (IPDS) eingesetzt. Die Bildplatte mit der die Reflexe gemessen werden, ist mit einer Schicht aus Eu^{2+} dotiertem BaBrF belegt. Wenn Röntgenstrahlen auf die Platte treffen, bilden sich durch strahlungsinduzierte Oxidation von Eu^{2+} zu Eu^{3+} Farbzentren. Nach Belichtung kann die Platte mit einem Laser abgetastet werden, wodurch eine Rekombination der Farbzentren unter Rückbildung von Eu^{2+} -Ionen ausgelöst wird. Dieses ist mit einer Emission von Photonen verbunden, deren Intensität mittels eines Photoelektronenvervielfacher gemessen wird. Die Platte wird anschließend durch Bestrahlung mit weißem Halogenlicht gelöscht. Der Kristall wird dann um einen gewissen Winkel gedreht, so dass eine neue Aufnahme gemacht werden kann. In Abb. 2.1 ist ein solches Einkristalldiffraktometer zu sehen.



Abb. 2.1: Image-Plate-Diffraction System (IPDS I)

2.2 Pulverdiffraktometrie^[23]

Bei der Pulverdiffraktometrie wird eine fein kristalline Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung untersucht. An denjenigen Netzebenen, die die Braggsche Gleichung exakt erfüllen, wird der Röntgenstrahl gebeugt. Da ein Pulver aus vielen Netzebenen unterschiedlicher Orientierung besteht, sollte die Reflexionsbedingung, statistisch gesehen, für jede Netzebene erfüllt sein. Zur Aufnahme eines Pulverdiagramms wird die Probe fein verrieben. Sie kann entweder auf einen so genannten Flächenträger aufgebracht werden oder, bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen in eine dünne Glaskapillare eingeschmolzen werden.

Die Reflexe werden dann mithilfe eines Zählrohres registriert. Hierbei befindet sich die Probe im Mittelpunkt eines Messkreises. Während der Messung wird die Probe um ihre eigene Achse gedreht und nimmt dabei verschiedene Winkel zum einfallenden Röntgenstrahl ein.

Die Pulverdiffraktometrie ist in erster Linie eine Methode zur Überprüfung der Phasenreinheit einer Probe. Jedes kristallines Pulver zeigt ein charakteristisches Pulverdiagramm, das zur Identifikation benutzt werden kann. Eine Strukturbestimmung aus Pulverdaten ist für einfache, hochsymmetrische Kristalle ebenfalls möglich. Mit abnehmender Symmetrie steigt die Reflexzahl und eine Indizierung wird erschwert. Abb. 2.2 zeigt ein solches Pulverdiffraktometer.



Abb. 2.2: Pulverdiffraktometer

3 Infrarotspektroskopie^[24]

Bei der Infrarotspektrokopie wird eine Probe mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt und die Intensität der Absorption gemessen. Diese Absorption führt zur Anregung von Schwingungszuständen. Nur solche Zustände sind IR-aktiv, die mit einer Änderung des Dipolmoments verbunden sind. Daher sind zentrosymmetrische Schwingungszustände IR-inaktiv.

Die Infrarotspektroskopie kann zur Identifizierung von funktionellen Gruppen eingesetzt werden. In Festkörpern treten besonders dort starke IR-Banden auf, wo kovalente Bindungen vorliegen, wie z.B. in komplexen Anionen. Die Lage der Absorptionsbanden liefert Informationen über Bindungsverhältnisse innerhalb der Atomgruppen.

Zur Aufnahme eines IR-Spektrums wird die Substanz mit der 5-10 fachen Menge an KBr verrieben und mithilfe einer hydraulischen Presse zusammengepresst.

4 Thermische Analyse^[24]

Mithilfe der thermischen Analyse können physikalische und chemische Eigenschaften von Substanzen, wie z.B. die Enthalpie und die Wärmekapazität als Funktion der Temperatur gemessen werden.

Es werden zwei Methoden unterschieden: Die Thermogravimetrie (TG) nimmt die Massenänderung der Probe gegen die Temperatur auf. Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur bestimmt.

Mit einer SDTA/TG-Apparatur (Abb. 4.1) ist es möglich, DTA- und TG-Messungen simultan in einem Gerät durchzuführen. Dieses Messgerät kommt ohne eine Referenzprobe aus. Das DTA-Signal wird hier durch die Temperaturdifferenz zwischen der Ofentemperatur (Soll-Temperatur) und der Probentemperatur (Ist-Temperatur) gemessen. Verändert sich die Temperatur, erfährt die Probe einen thermodynamischen Prozess, wie z.B. ein Aufschmelzen, eine Zersetzung oder eine Phasenumwandlung. Dafür werden 10-30 mg einer Probe in einen Tiegel gefüllt und auf den Wägearm aufgesetzt. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen kann die Messung unter Schutzgasdurchfluss durchgeführt werden.



Abb. 4.1: SDTA/TG-Apparatur

5 Verwendete Computerprogramme

STOE X-RED^[25]

Programm zur Datenreduktion einschließlich Absorptionskorrektur.

SHELXS-86/-97 [26]

Programm zur Berechnung eines Strukturvorschlages aus Einkristalldaten unter Verwendung von direkten oder Pattersonmethoden.

SHELXL-93/-97 [27]

Programm zur Strukturverfeinerung durch Differenz-Fourier-Synthesen, least-squares Berechnungen und Wichtungsfunktion.

STOE X-SHAPE ^[28]

Programm zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen und anschließender Absorptionskorrektur.

DIAMOND 3.0^[29]

Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen.

PLATON^[30]

Programm zur Überprüfung von Symmetrie in Kristallstrukturen.

STOE WIN X-POW^[31]

Programm zur graphischen Darstellung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen.

METTLER TOLEDO STAR^E Software 8.1 [32]

Programm zur Steuerung von SDTA/TG Geräten und zur graphischen Darstellung und Auswertung von Daten aus der thermischen Analyse.

ORIGIN 4.0^[33]

Graphische Auswerteprogramm zur Bearbeitung von Pulverdiffraktogrammen und Daten aus der thermischen Analyse.

CHEMDRAW ULTRA 8.0^[34]

Graphisches Programm zur Darstellung von chemischen Formeln.

C-DESIGN 3.0f^[35]

Chemisches Zeichenprogramm, dient der Darstellung von Reaktionsapparaturen.

6 Verwendete Geräte und Chemikalien

Bezeichnung	Тур	Herkunft
Image-Plate-Diffraction System	IPDS I	Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland
Pulverdiffraktometer	STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland
Stickstoff-Handschuhbox	Unilab	Braun, Garching, Deutschland
SDTA/TG	TGA/SDTA 851 ^E	Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz
IR-Spektrometer	Vektor 22	Bruker, Karlsruhe, Deutschland
Rasterelektronenmikroskop/ EDX	DSM 940	Carl Zeiss AG, Deutschland
Polarisationsmikroskop	KL 1500	Schott, Deutschland
Blockthermostat	Gefran 800 P	Liebisch, Bielefeld, Deutschland
Glasampullen	Duran®Glas	Lenz Laborglas GmbH & Co KG, Wertheim, Deutschland

Tabelle 6.1: Verwendete Geräte

Tabelle 6.2: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Reinheit	Herkunft
Platinmetall	99,99 %	Heraeus, Hanau, Deutschland
Palladiummetall	99,99 %	Heraeus, Hanau, Deutschland
SeO ₂	99,8 %	Acros Organics BVBA, Geel, Belgien
$N_2H_4 \cdot H_2O$	80 %	Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Deutschland
HNO ₃ (rauchend)	99,5 %	Merck, Darmstadt, Deutschland
HCl	37 %	Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland
H_2O_2	35 %	Acros Organics BVBA, Geel, Belgien
P_2O_5	98,5 %	Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland
H_2SO_4	97 %	Büfa, Oldenburg, Deutschland
$CeCl_3 \cdot 5H_2O$	99,9 %	Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9 %	Merck, Darmstadt, Deutschland
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9 %	Merck, Darmstadt, Deutschland
Sm_2O_3	99,9 %	Chempur, Karlsruhe, Deutschland
Gd_2O_3	99,9 %	Chempur, Karlsruhe, Deutschland
Dy ₂ O ₃	99,9 %	Chempur, Karlsruhe, Deutschland
Er ₂ O ₃	99,9 %	Chempur, Karlsruhe, Deutschland
Yb ₂ O ₃	99,9 %	Chempur, Karlsruhe, Deutschland

7 Synthese verwendeter Edukte

7.1 H₂PtCl₆^[36]

10 g elementares Platin werden in einer Mischung aus 50 ml rauchender Salpetersäure und 150 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und zum Sieden erhitzt. Die Lösung wir mehrmals auf 50 ml eingeengt und anschließend wieder mit Salzsäure aufgenommen, um das gebildete PtCl₄·NOCl zu zerstören. Wenn bei der Wiederaufnahme mit Salzsäure keine Stickoxide entweichen, ist die Reaktion beendet und die Lösung kann in ein geschlossenes Gefäß überführt werden.

$$Pt_{(s)} + 4 \text{ NOCl}_{(aq)} + 2 \text{ HCl}_{(aq)} \rightarrow H_2 PtCl_{6(aq)} + 4 \text{ NO}_{(g)}$$

7.2 H₂PtCl₄^[36]

Zu 100 ml der H₂PtCl₆-Lösung werden in der Siedehitze 1,6 ml 80 %ige N₂H₄·H₂O-Lösung tropfenweise hinzu gegeben. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei unter Gasentwicklung von orange nach rot. Die Lösung wird so lange weiter erhitzt, bis die Gasentwicklung nachlässt. Geringe Mengen von ausgeschiedenem Platin müssen abfiltriert werden. Die Lösung wird in ein geschlossenes Gefäß überführt und auf genau 100 ml mit dest. Wasser aufgefüllt. H₂PtCl₄ ist nur in Lösung beständig und zersetzt sich beim Eindampfen zu PtCl₂.

$$H_2PtCl_{6(aq)} + \frac{1}{2} N_2H_4 \cdot H_2O_{(aq)} \rightarrow H_2PtCl_{4(aq)} + \frac{1}{2} N_2(g) + 2 HCl_{(aq)}$$

7.3 H₂SeO₄^[37]

In einem 1L-Dreihalskolben, versehen mit einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem Gaseinleitungsrohr (Abb. 7.1), werden 150 g reines SeO₂ in 100 ml dest. Wasser gelöst. Unter Rühren werden langsam 500 g einer 30% igen H₂O₂-Lösung zugetropft. Die Mischung wird für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein steter Sauerstoffstrom durch die Lösung geleitet wird. Die gebildete Selensäure enthält noch Spuren von H₂SeO₃. Zur Konzentrierung der Selensäure wird das Wasser im Membranpumpen-Vakuum abdestilliert. Die so erhaltene Selensäure ist nach Literaturangaben 85-90% ig, kann aber durch Trocknen im Hochvakuum in fester Form (100%) erhalten werden.



Abb. 7.1: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Selensäuredarstellung

4.4 SeO₃^[38]

In einer Vakuumsublimationsapparatur (Abb. 7.2), bestehend aus einem Reaktionsgefäß und einem Kühler, werden 5 g P_2O_5 und 5 g der gemäß Kap. 7.3 erhaltenen Selensäure vorgelegt und im Vakuum auf 110 °C erhitzt. Dabei entfärbt sich die Lösung und es steigen Gasbläschen auf. Am unteren Teil des Kühlers, der mit kaltem Wasser durchspühlt wird, setzen sich farblose Kristalle ab. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 160-170 °C wird die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsprodukt in einen Kolben überführt. SeO₃ kann in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.



Abb. 7.2: Vakuumsublimationsapparatur

III Spezieller Teil

1 Chloroplatinate der Lanthanoide

1.1 Allgemeines

Eine der wichtigsten Platinverbindungen ist die so genannte Hexachloroplatinsäure, die durch Auflösen von elementarem Platin in Königswasser gewonnen wird. Die Säure kann mit unterschiedlichem Wassergehalt erhalten werden, strukturell charakterisiert ist jedoch nur das Dihydrat, das gemäß (H₃O)₂PtCl₆ zu formulieren ist.^[39] Die Hexachloroplatinsäure dient als Ausgangsverbindung vieler Platin(IV)-Verbindungen und somit auch den Hexachloroplatinaten.^[36] Sie dient ebenfalls als Quelle für die Synthese von Tetra-chloroplatinaten, die üblicherweise durch Reduktion mit Hydrazin dargestellt werden.^[36] Die Tetra-chloroplatinsäure konnte bisher noch nicht strukturell charakterisiert werden.

Die hier erstmals beschriebenen Verbindungen zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Kristallwasser sowie an das Lathanoidkation koordinierendes Wasser aus. Durch thermische Untersuchungen soll geklärt werden, ob eine vollständige Entwässerung dieser Verbindungen möglich ist. Da jedoch die Bindung der Selten-Erd-Ionen an die Sauerstoffatome besonders stark ist, lässt sich hier eher die Bildung von Selten-Erd-Oxiden oder Selten-Erd-Oxid-Chloriden vermuten.^[40] Ausgangsverbindung sowohl für die Pt(II)- als auch für die Pt(IV)-Verbindungen war die Tetrachloroplatinsäure. Durch den Einsatz von Nitraten als Selten-Erd-Ausgangsverbindungen kommt es vermutlich zur partiellen Oxidation von Pt²⁺ zu Pt⁴⁺ und somit zur Bildung von [PtCl₆]-Einheiten.

1.2 Hexachloroplatinate

Trotz ihrer Bedeutung, sind nur wenige Hexachloroplatinate bekannt. Strukturell charakterisiert wurden bisher nur einige Alkalimetallverbindungen sowie Ammoniumhexachloroplatinat.^[41,42] Bereits 1978 wurden erstmals Hexachloroplatinate des Yttriums und des Samariums beschrieben, die durch Umsetzung von Hexachloroplatinsäure mit den jeweiligen Oxiden dargestellt wurden.^[43] Eine strukturelle Charakterisierung dieser Verbindungen steht jedoch bis heute aus. In dieser Arbeit werden die ersten Chloroplatinate der Lanthanoide vorgestellt. In Abhängigkeit von der Lanthanoidquelle sowie den Ionenradien der Kationen kommt es bei einigen Verbindungen zum Einbau von Nitratgruppen. Größere Ionenradien und damit verbundene höhere Koordinationszahlen begünstigen den Einbau von chelatisierenden Nitratgruppen in die Koordinationssphäre der Selten-Erd-Ionen. Kleinere Ionen bevorzugen eher die reine Koordination durch Wassermoleküle oder den Einbau einer freien Nitratgruppe in die Kristallstrukturen. Die Lanthanoidionen haben je nach Ionenradius Koordinationszahlen zwischen acht und zehn, wie es für die Lanthanoide üblich ist.^[44] Dabei werden die hohen Koordinationszahlen für die größeren Ionen wie Praseodym und Neodym beobachtet, die Koordinationszahl acht findet man bevorzugt für die kleineren Ionen, z.B. Erbium und Ytterbium.

1.2.1 Synthese der Hexachloroplatinate

Die Hexachloroplatinate der Selten-Erd-Metalle können durch Umsetzung von Tetrachloroplatinsäure H₂PtCl₄ mit Nitraten bzw.Chloriden der Selten-Erd-Elemente erhalten werden. Dazu werden je 2 g der Selten-Erd-Oxide SE_2O_3 (SE = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) in der minimal erforderlichen Menge Salpetersäure gelöst und bei 60 °C isotherm bis zur Trockne eingedampft. Entsprechend werden 2 g des Erbiumoxids in der minimal erforderlichen Menge Salzsäure gelöst und bei 60 °C isotherm abgedampft. Die daraus entstandenen Selten-Erd-Nitrate und das entsprechende Erbiumchlorid werden dann in wenig Wasser gelöst und in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:3 mit einer Lösung von H₂PtCl₄ umgesetzt. Die Lösungen werden dann isotherm bei Raumtemperatur eingedampft. Nach einigen Tagen kristallisieren die Verbindungen in gelben nadelförmigen Kristallen aus. Diese sind sehr hygroskopisch und verwittern aufgrund ihres hohen Wassergehalts mit der Zeit an der Luft. Unter perfluoriertem Inertöl ist es jedoch möglich, geeignete Einkristalle zu präparieren und eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.

Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1.1 für die jeweiligen Selten-Erd-Verbindungen angegeben.

Edukt	Einwaage [mg]	H ₂ PtCl ₄ [ml]	[mg] bezogen auf Pt	Produkt
$ErCl_3 \cdot 6H_2O$	484	2	390	$[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6]\cdot 2H_2O$
$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	590	2	390	$[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{PtCl}_6](\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	597	2	390	$[Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$
$Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	576	2	390	$[Gd(H_2O)_7(NO_3)][PtCl_6] \cdot 4H_2O$

 Tabelle 1.1: Synthese der Hexachloroplatinate

Edukt	Einwaage [mg]	H ₂ PtCl ₄ [ml]	[mg] bezogen auf Pt	Produkt
Dy(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	583	2	390	$[Dy(H_2O)_7(NO_3)][PtCl_6] \cdot 4H_2O$
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	713	5,75	500	$[Pr(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	718	5,75	500	$[Nd(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6]\cdot 2H_2O$

Tabelle 1.1: Fortsetzung

1.2.2 Kristallstruktur von [Er(H₂O)₈]₂[PtCl₄]₂[PtCl₆] · 2H₂O

 $[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*T mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle (Tabelle 1.2). Es liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Platin-Lagen und eine Erbium-Lage vor. Die Platinatome Pt1 und Pt2 liegen nicht nur auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen (Wyckoff-Lagen 1*a* bzw. 2*i*) sondern unterscheiden sich auch bezüglich ihrer Oxidationsstufe und damit verbunden mit ihrer Koordinationssphäre. Das Atom Pt1 liegt in der Oxidationsstufe +4 vor und ist in Form eines Oktaeders von den Chloridionen koordiniert. Das Atom Pt2 liegt in der Oxidationsstufe +2 vor (d⁸-System) und hat erwartungsgemäß eine quadratisch-planare Koordination (Abb. 1.1). Es handelt sich bei dieser Verbindung um eine gemischtvalente Verbindung, die der Robin und Day Klasse I zuzuordnen ist.^[45] Das bedeutet, die Ladung ist an den jeweiligen Metallzentren der unterschiedlichen Oxidationsstufen lokalisiert und es findet keine elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Platinspezies statt.



Abb. 1.1: Koordination des Pt^{4+} -Ions (links) und des Pt^{2+} -Ions (rechts) in der Kristallstruktur von [Er(H₂O)₈]₂[PtCl₄]₂[PtCl₆] · 2H₂O

Die Abstände für Pt1-Cl liegen in einem engen Bereich zwischen 232,5(2) pm und 233,3(2) pm. Die beobachteten Werte sind damit nur unwesentlich kürzer, als die in der Literatur angegebenen Werte für andere Hexachloroplatinate.^[41] Auch die Winkel geben mit $89,95^{\circ}(7)$; $90,15^{\circ}(7)$ und $180,0^{\circ}(1)$ eine nahezu ideale O_h-Symmetrie eines Oktaeders wieder. Mit Werten zwischen 230,1(2) pm und 232,1(2) pm liegen die Abstände Pt2-Cl im literaturbekannten Bereich für solche [PtCl₄]-Einheiten.^[42,46,47] Die Winkel in Pt2 weichen weniger als 1° von dem idealen 90°-Winkel ab.

Der Ladungsausgleich wird durch die komplexen $[Er(H_2O)_8]^{3^+}$ -Kationen erreicht, in denen an die Erbiumatome ausschließlich acht Wassermolekülen koordiniert sind, so dass es zu einer verzerrt antiprismatischen Koordination kommt (Abb. 1.2). Das ist eine für $[ErO_8]$ -Einheiten typische Polyedergestalt, wie sie z.B. auch in $Er_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ zu beobachten ist.^[48] Bei einer achtfachen Koordination durch Wassermoleküle sollte das quadratische Antiprisma neben dem Dodekaeder eine begünstigte Konformation darstellen.^[49] Leichte Abweichungen von einem idealen Antiprisma sind dabei nicht ungewöhnlich und z. T. auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen.^[49] Die Abstände Er-O liegen in einem Bereich von 229,1(6) pm bis 238,4(5) pm. Diese decken sich gut mit denen für Er(HSO₄)₃ gefundenen Er-O-Bindungslängen von 225 pm bis 239 pm.^[50]

06

Tabelle 1.2: $[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$

Kristallographische Daten		04
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 1(Nr. 2)	
Gitterkonstanten	a = 826,07(5) pm	C^2 Er1 O^3
	b = 925,08(7) pm	
	c = 1333,34(9) pm	
	$\alpha = 91,753^{\circ}(8)$	
	$\beta = 100,846^{\circ}(7)$	05 07
	$\gamma = 109,542^{\circ}(7)$	08
Zellvolumen	938,2(1) Å ³	Abb. 1.2: Koordination der Er^{3+} -Ionen in der
Zahl der Formeleinheiten	1	Kristallstruktur von $[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6]$
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0258; 0,0640	21120

In der Gesamtstruktur wechseln sich entlang [100] die anionischen Schichten mit Schichten bestehend aus komplexen $[Er(H_2O)_8]^{3+}$ -Kationen ab. Die anionischen Schichten setzen sich dabei alternierend aus $[PtCl_4]^{2-}$ und $[PtCl_6]^{2-}$ -Einheiten zusammen. Zusätzlich befinden sich zwei nicht koordinierende Wassermoleküle in der Elementarzelle (Abb. 1.3). Die Struktur wird im Wesentlichen durch Coulomb-Wechselwirkungen zusammengehalten. Kürzeste

Donor-Akzeptor-Abstände von 273 pm zwischen den Sauerstoffatomen sprechen für das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen.



Abb. 1.3: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ entlang [010]

1.2.2.1 Thermischer Abbau von [Er(H₂O)₈]₂[PtCl₄]₂[PtCl₆] · 2H₂O

Die thermische Analyse dieser Verbindung wurde mit einer Heizrate von 10 °C/min bis zu einer Endtemperatur von 1100 °C durchgeführt. In Abb. 1.4. sowie in Tabelle 1.3 sind die Ergebnisse der Messung zu sehen. Der thermische Abbau ist in mehrere nicht klar voneinander zu trennende Stufen unterteilt. Mithilfe der ersten Ableitung (DTG) der TG-Kurve (TG = Thermogravimetrie) ist es möglich, die einzelnen Stufen sichtbar zu machen. Aufgrund der schlechten Auflösung der DTA-Kurve (DTA = Differenzthermoanalyse) wurde für die Auswertung die DTG-Kurve herangezogen. Als finales Abbauprodukt bildet sich elementares Platin und ErOCl. Die Bildung des ErOCl wurde ebenfalls bei der thermischen Zersetzung von $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ beobachtet.^[40] Die ersten Stufen beginnend bei 60 °C und bis zu einer Temperatur von 220 °C sind mit dem Verlust von 16 Wassermolekülen verbunden. Es ist allerdings nicht möglich zwischen Kristallwasser und koordinierenden Wassermolekülen zu differenzieren. Es kommt hier jedoch nicht zur Abgabe aller Wassermoleküle und damit nicht zur vollständigen Entwässerung der Substanz. Oberhalb von 220 °C verläuft der thermische Abbau parallel zu der in der Literatur beschriebenen Zersetzung von PtCl4.^[39] Es ist also anzunehmen, dass $PtCl_4$ als Zwischenprodukt gebildet wird und im Laufe der Abbaureaktion auch die niedrigeren Platinchloride $PtCl_3$ (= $Pt^{II}Pt^{IV}Cl_6$) und $PtCl_2$ gebildet werden. Ab 500 °C zersetzt sich schließlich das $PtCl_2$ unter Bildung von elementarem Platin. Es ist anzunehmen, dass die Bildung von ErOCl schon bis zu einer Temperatur von 220 °C abgeschlossen ist.



Abb. 1.4: Thermischer Abbau von [Er(H₂O)₈]₂[PtCl₄]₂[PtCl₆] · 2H₂O: TG-Kurve, DTA-Kurve und 1. Ableitung der TG-Kurve (DTG)

Tabelle 1.3: Ergebnisse der TG/DTA-Untersuchungen an $[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$

Mäglicheg Drodult	Temperaturbereich			erlust / %
Mogneties Flodukt	$T_{\text{Beginn}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{Ende}(^{\circ}C)$	beob.	berech.
3 $PtCl_4 + 2 ErOCl$	61	220	19,4	16,5
3 Pt + 2 ErOCl	220	1000	22,8	26,5
			Σ 42,2	Σ 43,0

1.2.3 Kristallstruktur von [Er(H₂O)₈][PtCl₆](NO₃) · 4H₂O

 $[Er(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$ kristallisiert triklin mit der Raumgruppe $P\overline{1}$ und es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tabelle 1.4). Es gibt zwei kristallographisch unterscheidbare Platinatome Pt1 und Pt2, die auf den speziellen Wyckoff-Lagen 1*e* und 1*a* liegen. Die Abstände Pt-Cl nehmen Werte zwischen 230,6(1) pm und 232,8(1) pm an und sind damit etwas kürzer als die der zuvor beschriebenen Erbiumverbindung. Das Er1-Atom besetzt eine allgemeine Lage dieser Raumgruppe. Das Erbiumatom wird wieder von acht Wassermolekülen koordiniert, diesmal jedoch in Form eines trigonalen Prismas, das über . 11

zwei der drei Vierecksflächen überkappt ist (Abb. 1.5). Innerhalb des Prismas liegen die Er-O-Abstände in einem Bereich zwischen 229,7(4) pm bis 234,3(4) pm. Die beiden überkappenden Sauerstoffatome O2 und O6 liegen in einem etwas weiteren Abstand von 237,3(4) pm bzw. 243,3(4) pm vom Erbiumatom entfernt.

Tabelle 1.4: $[Er(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$

Kristallographische Daten		•
Kristallsystem	triklin	02
Raumgruppe	<i>P</i> 1(Nr. 2)	
Gitterkonstanten	a = 954,07(5) pm	
	b = 1032,79(7) pm	Erl
	c = 1276,34(8) pm	
	$\alpha = 111,089^{\circ}(7)$	
	$\beta = 111,200^{\circ}(7)$	05 08 07 01
	$\gamma = 92,767^{\circ}(7)$	
Zellvolumen	1070,8(1) Å ³	Abb. 1.5: Koordination der Er^{3+} -Ionen in der
Zahl der Formeleinheiten	2	Kristallstruktur von $[Er(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$
R1; wR2 $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,0228; 0,0509	

Die Koordination in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas ist für dreiwertige Lanthanoidionen nicht ungewöhnlich.^[51] Abb. 1.6 zeigt den Übergang von der häufig vorkommenden quadratisch antiprismatischen Anordnung zu der Koordination eines zweifach überkappten trigonalen Prismas.



Abb. 1.6: Übergang der Koordination von einem quadratischen Antiprisma zu einem zweifach überkappten trigonalen Prisma^[51]

Der Ladungsausgleich findet hier durch eine oktaedrische [PtCl₆]²⁻-Einheit sowie durch eine freie Nitratgruppe statt. Das Stickstoffatom N2 der Nitratgruppe liegt auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 2i. Die Sauerstoffatome O21 und O22 haben mit 127,3(6) pm bzw. 126,7(6) pm einen deutlich längeren Abstand zum Stickstoffatom als das Sauerstoffatom O23 (121,9(7) pm). Das beruht darauf, dass die Atome O21 und O22 an Wasserstoffbrückenwechselwirkungen zu einigen Sauerstoffatomen der koordinierenden Wassermoleküle

<u>O</u>3

beteiligt sind (Abb. 1.7). Der kürzeste Donor-Akzeptor-Abstand beträgt 268 pm. Die N-O-Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen O21 und O22 liegen damit näher an dem Wert für eine N-O-Einfachbindung von 136 pm, die Bindung N2-O23 näher an dem N-O-Doppelbindungswert von 116 pm.^[52]



Abb. 1.7: Wechselwirkung zwischen der Nitratgruppe und den $[Er(H_2O)_8]^{3+}$ -Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von $[Er(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$

In der Gesamtstruktur bilden sich entlang [010] Schichten aus $[PtCl_6]^{2-}$ -Einheiten, die sich in Richtung [001] mit den kationischen Schichten der $[Er(H_2O)_8]^{3+}$ -Einheiten aufeinander stapeln (Abb. 1.8). Zwischen diesen Schichten befinden sich pro Formeleinheit vier kristallographisch äquivalente, nicht-koordinierende Wassermoleküle. Die freien Nitratgruppen liegen in der kationischen Schicht, wo sie durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen gehalten werden. Die Schichten untereinander werden vorwiegend durch Coulomb-Wechselwirkungen zusammengehalten.



Abb. 1.8: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von [Er(H₂O)₈][PtCl₆](NO₃) · 4H₂O entlang [100]

1.2.4 Kristallstruktur von [Yb(H₂O)₈][PtCl₆](NO₃) · 4H₂O

 $[Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$ hat die gleiche Summenformel wie die zuvor beschriebene Erbiumverbindung; es handelt sich jedoch nicht um eine isotype Verbindung. $[Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$ kristallisiert in der höhersymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe *Cmca* (Tabelle 1.5). In der Elementarzelle befinden sich acht Formeleinheiten. Das Yb³⁺-Ion liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage 8*d* und ist quadratisch antiprismatisch von acht Wassermolekülen koordiniert (Abb. 1.9). Das gleiche Koordinationsmuster wurde schon für die Erbiumverbindung sowie für andere [SEO_8]-Einheiten gefunden.^[48,53] Das Atom Pt1 liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage 8*f* und ist von sechs Chloridionen in Form eines Oktaeders umgeben, mit Abständen Pt-Cl von 230,6(2) pm bis 233,4(5) pm.

Tabelle 1.5: $[Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$

Kristallographische Daten

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmca</i> (Nr. 64)
Gitterkonstanten	a = 2112,9(1) pm
	b = 1409,4(1) pm
	c = 1477,21(7) pm
Zellvolumen	4399,3(5) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	8
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0402; 0,0932



Abb. 1.9: Koordination der Yb^{3+} -Ionen in der Kristallstruktur von $[Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$

Genau wie bei der Erbiumverbindung wird das Yb³⁺-Ion ausschließlich von Wassermolekülen koordiniert. Die Yb-O-Abstände liegen in einem Bereich zwischen 229,8(6) pm und 234,0(6) pm, ähnlich den in der Erbiumverbindung beobachteten Werten. Das deckt sich auch mit den in der Literatur angegebenen Bindungslängen, z.B. für Yb(NO₃)₃· 5H₂O.^[54] Es befindet sich ebenfalls eine freie Nitratgruppe in der Elementarzelle. Das Stickstoffatom N1 liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage 8*e* und ist von zwei kristallographisch unterscheidbaren Sauerstoffatomen umgeben. Das Sauerstoffatom O11, das an den ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist, hat mit 126,8(8) pm einen deutlich längeren Abstand zum Stickstoffatom als das Sauerstoffatom O12 (123(1) pm) (Abb. 1.10). Der kürzeste Abstand innerhalb dieses Wasserstoffbrückenbindungssystems zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen beträgt 275 pm.



Abb. 1.10: Wechselwirkung zwischen der Nitratgruppe und den $[Yb(H_2O)_8]^{3+}$ -Einheiten in der Kristallstruktur von $[Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$ über Wasserstoffbrückenbindungen

Die Gesamtstruktur setzt sich aus übereinander gestapelten kationischen und anionischen Schichten zusammen (Abb. 1.11). Zwischen diesen Schichten befinden sich die ungebundenen Wassermoleküle, von denen es vier pro Formeleinheit gibt. Die Nitratgruppe liegt wie in der Erbiumverbindung innerhalb der Schichten, die sich aus den $[Yb(H_2O)_8]^{3+}$ -Kationen zusammensetzen. Neben den Coulomb-Kräften wirken WasserstoffbrückenWechselwirkungen mit kürzesten Donor-Akzeptor-Abständen von 279 pm zwischen den Schichten.



Abb. 1.11: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von [Yb(H₂O)₈][PtCl₆](NO₃) · 4H₂O entlang [001]

1.2.5 Kristallstrukturen von $[SE(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$ (SE = Gd, Dy)

Die Verbindungen $[Gd(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$ und $[Dy(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$ kristallisieren im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$ und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tabelle 1.6). Alle Atome in der Elementarzelle liegen auf allgemeinen Wyckoff-Lagen. Die Gd³⁺- bzw. Dy³⁺-Ionen haben eine Koordinationszahl von neun. Zur Koordinationssphäre gehören sechs Wassermoleküle sowie eine chelatisierend angreifende Nitratgruppe. Das Koordinationspolyeder kann als trigonales Prisma beschrieben werden, das über zwei der drei Rechtecksflächen sowie über einer Kante des Prismas überkappt ist. Dass die Nitratgruppe hier in die Koordinationssphäre der Gd³⁺ bzw. Dy³⁺-Kationen eingebaut wird liegt vermutlich an ihrer Größe. Aufgrund der Lanthanoiden-Kontraktion haben Gd³⁺ und Dy³⁺ im Vergleich zum Er³⁺ und Yb³⁺ größere Ionenradien. Die Bindungslängen Gd1-O zu den Wassermolekülen liegen in einem Bereich zwischen 238,7(6) pm bis 243,6(6) pm, der Abstand zu den Sauerstoffatomen der Nitratgruppe beträgt 251,7(6) pm bzw. 256,6(6) pm. Dies steht in gutem Einklang zu den Gd-O-Abständen in Gd(NO₃)₃ · 5H₂O, die in einem Bereich von 238 pm bis 254 pm liegen.^[55] Die durchschnittlichen Bindungslängen für Dysprosium sind mit Werten zwischen 236,2(5) pm und 241,0(5) pm etwas kürzer, wie man es auch aufgrund des etwas kleineren Ionenradius erwartet. Für die Gd-Verbindung gibt es innerhalb der Nitratgruppe jeweils einen kurzen und zwei etwas längere N-O-Abstände. Wie in Abb. 1.12 gezeigt, gehört der kürzere Abstand zu dem unkoordinierten Sauerstoffatom, die zwei längeren zu den chelatisierenden, wie man es auch erwarten würde und aus der Literatur kennt.^[52] In der Dysprosiumverbindung liegen zwei kurze (124,2(7) pm und 124,6(7) pm) und eine lange (127,0(7) pm) N-O-Bindung vor.



Abb. 1.12: Koordination der SE³⁺-Ionen (links) und der NO₃⁻-Ionen (rechts) in der Kristallstruktur von $[SE(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$ (SE = Gd, Dy) am Beispiel von $[Gd(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$

In der Gesamtstruktur wechseln sich entlang [010] Schichten von anionschen $[PtCl_6]^{2-}$ Einheiten und kationischen $[SE(NO_3)(H_2O)_7]^{2+}$ -Komplexen (SE = Gd, Dy) ab (Abb. 1.13). Zwischen den einzelnen Schichten liegen jeweils die nicht koordinierenden Wassermoleküle, die über Wasserstoffbrücken mit den benachbarten Schichten mit Donor-Akzeptor-Abständen in einem Bereich von 270 pm bis 290 pm wechselwirken. In der Elementarzelle gibt es jeweils zwei kationische bzw. anionische Schichten, die sich in ihrer Orientierung unterscheiden. Deutlich wird dieses an der Ausrichtung der Nitratgruppe. Hier lässt sich bereits direkt in der Kristallstruktur das Vorhandensein eines Symmetriezentrums ablesen.



Abb. 1.13: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $[SE(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$ (SE = Gd, Dy) entlang [001]

Tabelle 1.6:	$[SE(NO_3)]$	$(H_2O)_7][PtCl_6]$	$\cdot 4H_2O$	(SE =	Gd, Dy)
--------------	--------------	---------------------	---------------	-------	---------

		<i>is see _ j)</i>
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n(Nr. 14)$	
Gitterkonstanten	a = 838,72(3) pm	a = 838,40(2) pm
	<i>b</i> = 2131,98(6) pm	b = 2139,50(7) pm
	c = 1142,63(3) pm	c = 1143, 10(3) pm
	$\beta = 95,670^{\circ}(4)$	$\beta = 95,698^{\circ}(3)$
Zellvolumen	2033,2(1) Å ³	2040,3(1) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	4	
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0384; 0,0870	0,0295; 0,0810

Kristallographische Daten (links SE = Gd, rechts SE = Dy)

1.2.6 Kristallstrukturen von $[SE(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ (SE = Pr, Nd)

Die isotypen Verbindungen $[Pr(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ und $[Nd(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ und mit zwei Formeleinheiten in jeder Elementarzelle (Tabelle 1.7). Das Atom Pt1 liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage 2*a*, alle weiteren Atome der Elementarzelle liegen auf allgemeinen Lagen. Die Pt-Cl-Abstände liegen in einem engen Bereich zwischen 231,3(8) pm bis 233,5(3) pm. Auch die Cl-Pt-Cl-

Winkel innerhalb der Oktaeder weichen nur um 1° von der idealen Symmetrie ab. Die SE³⁺-Kationen (SE = Pr, Nd) sind hier von zwei chelatisierend angreifenden Nitratgruppen sowie sechs Wassermolekülen koordiniert, so dass es zu einer Koordinationszahl von zehn kommt (Abb. 1.14). Die höhere Koordinationsfähigkeit sowie die Tatsache, dass hier zwei Nitratgruppen eingebaut werden, kann wieder auf die zunehmende Größe der Ionen zurückgeführt werden. Die Abstände zu den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle umfassen für die Pr³⁺-Ionen sowie für die Nd³⁺-Ionen einen sehr ähnlichen Bereich von 247 pm bis 275 pm, wobei die längeren Abstände jeweils zu den Sauerstoffatomen der chelatisierenden Nitratgruppen gehören. Für Pr(NO₃)₃ · 6H₂O und Nd(NO₃)₃ · 6H₂O werden Bindungslängen von 245 pm bis 264 pm diskutiert.^[56,57]



Abb. 1.14: Koordination der SE⁺-Ionen in der Kristallstruktur von [SE(NO₃)₂(H₂O)₆]₂[PtCl₆] \cdot 2H₂O (SE = Pr, Nd)

Das gebildete Koordinationspolyeder lässt sich als ein verzerrt trigonales Prisma beschreiben, dass über allen Vierecksflächen sowie über einer Kante überkappt ist. Das Sauerstoffatom, welches über der Kante liegt, gehört zu einer der Nitratgruppen.

Es liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Stickstoffatome, N1 und N2, vor, die sich aber anhand ihrer Koordination und Bindungslängen kaum unterscheiden (Abb. 1.15). In beiden Nitratgruppen gibt es jeweils einen etwas kürzeren N-O-Abstand, der zu dem unkoordinierenden Sauerstoffatom gehört und zwei etwas elongierte Abstände zu den, an das Lanthanoidatom koordinierenden Sauerstoffatomen. Dieselbe Bindungssituation ist bereits für den anionischen Komplex [$Pr(H_2O)_4Cl_2(NO_3)_2$]⁻ in der Kristallstruktur von $PrCl_2(NO_3) \cdot 5H_2O$ beschrieben worden.^[58]



Abb. 1.15: Koordination der NO₃⁻-Anionen in der Kristallstruktur von [SE(NO₃)₂(H₂O)₆]₂[PtCl₆] \cdot 2H₂O (SE = Pr, Nd) am Beispiel von [Pr(NO₃)₂(H₂O)₆][PtCl₆] \cdot 2H₂O

Der Aufbau der Gesamtstruktur ähnelt den vorherigen. Sie setzt sich aus einer Abfolge von komplexen $[SE(NO_3)_2(H_2O)_6]^+$ -Ionen (SE = Pr, Nd) und anionischen $[PtCl_6]^2$ -Oktaedern entlang [100] zusammen (Abb. 1.16). Zu der Elementarzelle gehören zusätzlich zwei kristallographisch äquivalente Wassermoleküle, die über Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur gehalten werden. Der kürzeste Donor-Akzeptor-Abstand beträgt 259 pm.



Abb. 1.16: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $[SE(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ (SE = Pr, Nd) entlang [100]
Kristallsystem	monoklin					
Raumgruppe	$P2_{1}/c$ (Nr. 14)					
Gitterkonstanten	a = 695, 5(1) pm	a = 693,01(4) pm				
	b = 1652, 5(2) pm	b = 1649,5(1) pm				
	c = 1318,5(3) pm	c = 1308,36(8) pm				
	$\beta = 93,93^{\circ}(2)$	$\beta = 94,004^{\circ}(7)$				
Zellvolumen	1511,8(5) Å ³	1491,9(2) Å ³				
Zahl der Formeleinheiten		2				
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0610; 0,1312	0,1032; 0,2239				

Tabelle 1.7: $[SE(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ (SE = Pr, Nd)

Kristallographische Daten

1.2.7 Thermischer Abbau der Hexachloroplatinate

thermische Abbau der Hexachloroplatinate $[Er(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3)$ · Der 4H₂O. $[Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O, [Gd(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O, [Dy(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot$ $4H_2O$, $[Pr(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ wird hier zusammenfassend beschrieben. Aufgrund der hohen Komplexität der Verbindungen ist eine genaue Zuordnung und Separation der einzelnen Stufen nicht möglich. Eine Zuordnung der Stufen zu einem definierten Abbauprodukt gestaltet sich ebenfalls schwierig. Es können nur einige Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede beschrieben werden. Wie schon aufgrund ihrer Oxophilie vermutet, bilden alle Hexachloroplatinate als Zersetzungsrückstand elementares Platin und das jeweilige Selten-Erd-Oxid-Chlorid SEOCl. In Abb. 1.17 sind der Anschaulichkeit halber nur die TG-Kurven der fünf Verbindungen aufgetragen. Von der Nd-Verbindung war keine ausreichend große Menge für eine thermische Analyse in phasenreiner Form zu erhalten. Die Er- sowie die Yb-Verbindung wurden bis 800 °C bei einer Heizrate von 5 °C/min gemessen, die übrigen Substanzen bei derselben Heizrate bis 1100 °C. Der Bereich zwischen 400 °C und 600 °C ist mit der Zersetzung des zwischenzeitlich gebildeten Platinchlorids verbunden. Dieser deckt sich mit dem in der Literatur beschriebenen Bereich.^[39] In einem Temperaturbereich zwischen 60 °C und 400 °C werden somit die jeweiligen Selten-Erd-Oxid-Chloride gebildet. Diese Vermutungen müssen allerdings noch mittels Pulverdiffraktometrie an den Zersetzungsrückständen bestätigt werden. Eine Übersicht der Ergebnisse der thermischen Untersuchungen ist in Tabelle 1.8 zu finden.



Abb. 1.17: Thermischer Abbau von $[Er(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O, [Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O, [Gd(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O, [Dy(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O, Pr(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$

SE	Mäglighag Drodult	Temperat	urbereich	Massenv	Massenverlust / %	
3E	Wiogliches Produkt	$T_{\text{Beginn}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{Ende}(^{\circ}C)$	beob.	berech.	
Pr:		63	464	35,4		
	Pt + 2 PrOCl	464	946	15.6	51,2	
				Σ 51,0	Σ 51,2	
Gd:		62	413	33,6		
	Pt + GdOCl	413	983	18,6	51,2	
				Σ 52,2	Σ 51,2	
Dy:		61	398	33,1		
	Pt + DyOCl	398	663	17,6	50,8	
	-			Σ 50,7	Σ 50,8	
Er:		52	396	34,0		
	Pt + ErOCl	396	656	17,8	51,5	
				Σ 51,8	Σ 51,5	
Yb:		60	387	34,9		
	Pt + YbOCl	387	693	16,6	51,4	
				Σ 51,5	Σ 51,4	
Yb:	Pt + YbOCl	60 387	387 693	2 51,8 34,9 <u>16,6</u> Σ 51,5	<u>51,4</u> Σ 51,4	

Tabelle 1.8: Ergebnisse der TG/DTA-Untersuchungen an den Hexachloroplatinaten

1.3 Tetrachloroplatinate

1.3.1 Das monomere [PtCl₄]²⁻-Anion in [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃

Strukturell charakterisierte Tetrachloroplatinate sind bisher für die Alkalimetalle und das NH₄⁺-Ion bekannt.^[42,46,47] Tetrachloroplatinate der Lanthanoide haben bisher in der Literatur keine Erwähnung gefunden. Der Einsatz eines Selten-Erd-Chlorids führt hier zur Bildung eines reinen Tetrachloroplatinats mit monomeren [PtCl₄]-Einheiten.

1.3.1.1 Synthese von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃

Zur Darstellung von $[Ce(H_2O)_9]_2[PtCl_4]_3$ wurden 1,154 g CeCl₃ · 5H₂O in Wasser gelöst und in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:3 mit einer Lösung von H₂PtCl₄ umgesetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur isotherm eingedampft und nach einigen Tagen bildeten sich rote plättchenförmige Kristalle aus. Diese sind ebenfalls sehr hygroskopisch, konnten aber unter perfluoriertem Inertöl präpariert und röntgenographisch untersucht werden.

1.3.1.2 Kristallstruktur von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃

 $[Ce(H_2O)_9]_2[PtCl_4]_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle (Tabelle 1.9). Es existieren zwei kristallographisch unterscheidbare Platin(II)-Ionen, die aber beide in gleicher d.h. quadratisch-planarer Koordination vorliegen. Das Atom Pt1 liegt auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 2*i*, das Pt2-Atom auf der speziellen Wyckoff-Lage 1*a* (Abb. 1.18).



Abb. 1.18: Koordination des $Pt(1)^{2+}$ -Ions (links) und des $Pt(2)^{2+}$ -Ions (rechts) in der Kristallstruktur von $[Ce(H_2O)_9]_2[PtCl_4]_3$

Die Pt-Cl-Abstände liegen in einem engen Bereich zwischen 229,4(2) pm und 230,6(2) pm, was sich gut mit den Literaturwerten deckt.^[42,46,47] Es liegt eine nahezu ideale D_{4h} -Symmetrie vor, da die Winkel nur um weniger als 1° von dem idealen 90°-Winkel abweichen.

Die Verbindung enthält neun kristallographisch unterschiedliche Sauerstoffatome, die alle an der Koordination des Ceratoms beteiligt sind. Jedes dieser Sauerstoffatome gehört zu einem Wassermolekül. Es bildet sich ein dreifach überkapptes trigonales Prisma mit Ce-O-Bindungslängen in einem Bereich zwischen 247,4(7) pm und 257,5(6) pm (Abb. 1.19). Das stimmt gut mit dem in der Literatur diskutierten Bindungslängenbereich von 248 pm bis 260 pm für CeCl₃ · 7H₂O überein.^[59] Das Strukturmotiv eines dreifach überkappten trigonalen Prismas ist das häufigste für ein [SEO₉]-Polyeder, insbesondere für eine reine Koordination mit Wassermolekülen. Berechnungen zu Folge ist diese Anordnung die energieärmste Konformation für die Sauerstoffatome.^[44,49] Dabei sollten die überkappenden Sauerstoffatome einen etwas längeren Abstand zum Zentralatom aufweisen als die dem Prisma zugehörigen. Dieses kann für die Cerverbindung jedoch nicht beobachtet werden. Eine leichte Abweichung von der idealen D_{3h}-Symmetrie kann damit erklärt werden, dass es in der Gesamtstruktur durch die Ausbildung von möglichst optimalen Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Verzerrung kommt.^[49]

Tabelle 1.9: [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃

Kristallographische Daten		•
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P1(Nr. 2)	
Gitterkonstanten	a = 875,85(8) pm	06 04
	b = 989,54(9) pm	Cel
	c = 1215,8(1) pm	X
	$\alpha = 81,26^{\circ}(1)$	
	$\beta = 73,72^{\circ}(1)$	Ω^2
	$\gamma = 65,147^{\circ}(9)$	05008
Zellvolumen	917,1(1) Å ³	Abb. 1.19: Koordination der Ce^{3+} -Ionen in der
Zahl der Formeleinheiten	1	Kristallstruktur von $[Ce(H_2O)_9]_2[PtCl_4]_3$
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0306 ; 0,0653	

In der Gesamtstruktur ordnen sich die komplexen $[Ce(H_2O)_9]^{3+}$ -Kationen und $[PtCl_4]^{2-}$ -Anionen wie in Abb. 1.20 gezeigt an. Zusammengehalten werden diese Einheiten durch Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle als Donor und den Chloridionen als Akzeptor ausbilden. Die kürzesten Donor-Akzeptor-Abstände liegen hier in einem Bereich von 310 pm bis 335 pm.



Abb. 1.20: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃ entlang [100]

1.3.1.3 Thermischer Abbau von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃

Der thermische Abbau von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃ wurde mit einer Heizrate von 5 °C/min bis 1100 °C aufgenommen und ist in mehrere Stufen unterteilt. Es sind mindestens sieben einzelne Schritte deutlich zu erkennen (Abb. 1.21, Tabelle 1.10). Als Endabbauprodukt wird hier erneut die Bildung von elementarem Platin und dem Selten-Erd-Oxid vermutet. Die ersten drei Peaks, die sich über einen Temperaturbereich von 100 °C bis 230 °C erstrecken, sind mit der Abgabe von insgesamt 16 Wassermolekülen verbunden. Den nächsten Schritten kann kein definiertes Intermediat zugeordnet werden. Es lässt sich jedoch vermuten, dass sich als Zwischenprodukt wieder PtCl₂ bildet, welches sich in einem bekannten Temperaturbereich von ca. 500 °C zu elementarem Platin zersetzt. Dieser Temperaturbereich stimmt gut mit den Befunden aus der Literatur überein.^[39] Im weiteren Verlauf nimmt die Masse kontinuierlich ab; es ist nicht möglich einzelne Stufen zu differenzieren. Bei 788 °C tritt ein scharfes endothermes Signal auf, was auf einen Phasenübergang oder einen Schmelzpeak hindeuten könnte.



Abb. 1.21: Thermischer Abbau von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃: TG-Kurve, DTA-Kurve und 1. Ableitung der TG-Kurve

Mägliches Produkt	T_{-} (°C)	T_{-} , (°C)	T_{c} (°C)	Massenverlust / %	
	I Beginn (C)	$I_{Ende}(C)$	$I_{Max}(C)$	beob.	. berech.
$Ce_2[PtCl_4]_3$ · 7H ₂ O	104	142	131	4,1	4,5
$Ce_2[PtCl_4]_3$ · 5H ₂ O	142	169	159	4,3	4,5
$Ce_2[PtCl_4]_3$ · $2H_2O$	169	232	186	8,9	8,9
Unbekanntes Intermediat + 3 PtCl ₂	232 273	273 334	249 301	2,8 3,3	
Unbekanntes Intermediat + 3 Pt	334	523	503	13,1	
2 CeOCl + 3 Pt	523	799	788	$\frac{4,0}{\Sigma 40.2}$	22,0 <u> </u>
				2 70,2	<u> </u>

Tabelle 1.10: Ergebnisse der TG/DTA-Untersuchungen an [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃

Zur Aufklärung wurden Pulverdiffraktogramme der Rückstände bei Temperaturen vor und nach dem genannten Peak aufgenommen. Abb. 1.22 zeigt die Messung bei 600 °C.

Es liegt ein reflexarmes Spektrum vor, in dem eine Zuordnung für alle Banden nicht möglich ist. Sehr gut zu sehen ist jedoch, dass sich bei dieser Temperatur bereits elementares Platin gebildet haben muss. Die aus Einkristalldaten simulierten Peaks finden sich in Anzahl und Intensität in dem beobachteten Spektrum wieder.^[60]



Abb. 1.22: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃ bei 600 °C

Das Pulverdiagramm in Abb. 1.23, das bei einer Endtemperatur von 1100 °C aufgenommen wurde, unterscheidet sich deutlich von dem bei 600 °C. Vergleicht man die beobachteten Reflexe mit denen aus Einkristalldaten für Platin und für ein Selten-Erd-Oxid-Chlorid simulierten, so lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung finden.^[60,61] Es wurde hier zum Vergleich das LaOCl herangezogen, da es isotyp zu CeOCl ist und hierfür zufriedenstellende Einkristalldaten vorliegen.



Abb. 1.23: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von [Ce(H2O)9]2[PtCl4]3 bei 1100 °C

Die pulverröntgenographischen Untersuchungen konnten somit nicht klären, wodurch der endotherme Peak bei 788 °C entstanden ist. Es können jedoch bestätigende Aussagen getroffen werden, dass sich schon bei einer Temperatur unterhalb 600 °C elementares Platin bildet und dass das Endprodukt der thermischen Zersetzung von $[Ce(H_2O)_9]_2[PtCl_4]_3$ aus CeOCl sowie Platin besteht. Hierin lässt sich auch ein potentieller Einsatz als Precursorverbindung sehen. Es besteht hier die Möglichkeit, Platinpartikel in einem Schritt in einer CeOCl-Matrix abzuscheiden. Idealer Weise sollten die Metallpartikel in nanokristalliner Form vorliegen, um so ein möglichst hohes katalytisches Potential zu entwickeln. Solche Verbindungen, die sowohl das Metall als auch das Substrat enthalten, werden als Single-Source-Precursor bezeichnet. Solche Single-Source-Precursor wurden erstmals von *Verbeek* sowie *Yajima et al.* Untersucht.^[62-65]

Um Aussagen über die Partikelgröße treffen zu können, wurde von dem Zersetzungsrückstand bei 1100 °C eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme sowie eine EDX-Messung (Energiedispersive Röntgenanalyse) aufgenommen. Die Probe wurde dafür auf einem Kohleklebepad vermessen, das auf einem Aluminiumteller in den Elektronenstrahl gebracht wurde. In Abb. 1.24 ist die REM Aufnahme des Zersetzungsrückstandes von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃ bei unterschiedlichen Vergrößerungen zu sehen. Wie auf den Aufnahmen zu erkennen ist, sind die Partikel in ihrer Form und Größe sehr inhomogen. Wie schon aus den Pulverdaten zu vermuten war, kann man hier nicht von Nanopartikeln sprechen. Es liegen Partikelgrößen zwischen 100 nm und 1000 nm vor. Es besteht keine Möglichkeit zwischen Metallpartikeln und CeOCl-Matrix zu unterscheiden. Dafür wäre es erforderlich eine Transmission-Elektronenmikroskopie durchzuführen. Die Ergebnisse der EDX-Analyse lassen keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Rückstandes zu. Es lassen sich hauptsächlich die Elemente Platin, Cer und Sauerstoff nachweisen. Anhand der prozentualen Verteilung lassen sich jedoch keine Rückschlüsse auf eine mögliche Summenformel bzw. Zusammensetzung ziehen. Um diese Verbindung als Single-Source-Precursor nutzen zu können, wäre es daher erforderlich weitere thermische Untersuchungen unter Variation der Bedingungen durchzuführen und dadurch eine Möglichkeit finden, die Metallpartikel in katalytisch aktiver nanokristalliner Form zu erhalten.



Abb. 1.24: REM Aufnahme des Zersetzungsrückstandes von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃ bei 1000 facher (links) und 10.000 facher (rechts) Vergrößerung

1.3.2 Das cyclische $[Pt_3Cl_9]^{3-}$ -Anion in $[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ (SE = Pr, Nd, Sm)

Das [Pt₃Cl₉]³⁻-Anion, das sich aus drei kondensierten [PtCl₄]-Einheiten zusammensetzt, wird in dieser Arbeit erstmalig beschrieben. Eine ähnliche Verknüpfung von drei Platinatomen Literatur über Chloridionen wurde in der bereits in der Verbindung [{PtCl₂[HN=C(OH)C(CH₃)₃]}₃] beobachtet.^[66] Es handelt sich hierbei um einen über drei Chloridbrücken zusammengehaltenen trinuklearen Platin(II)-Komplex. Das Strukturmotiv ist in beiden Fällen identisch, der Unterschied liegt in den an das Platin koordinierenden Liganden. Bei der beschriebenen Verbindung handelt es sich um eine rein anorganische Verbindung, in der die Platinatome ausschließlich von Chloridionen umgeben sind.

1.3.2.1 Synthese von [SE(H₂O)₉][Pt₃Cl₉] (SE = Pr, Nd, Sm)

Die Synthese dieser Verbindungen gelang parallel zu der oben beschriebenen Darstellung für die Hexachloroplatinate. Die $[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ -Kristalle (SE = Pr, Nd, Sm) entstanden aus den gleichen Ansätzen, aus denen auch die Hexachloroplatinate hervorgegangen sind. Die Umsetzung von Sm(NO₃)₃ · 6H₂O mit der H₂PtCl₄-Lösung lieferte zwar auch ein entsprechendes Hexachloroplatinat, die Kristalle waren jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Die Verbindungen $[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ (SE = Pr, Nd, Sm) kristallisieren in roten plättchenförmigen Kristallen aus. In der nachfolgenden Tabelle 1.11 sind die eingesetzten Mengen der verwendeten Substanzen angegeben.

Edukt	Einwaage [mg]	H ₂ PtCl ₄ [ml]	[mg] bezogen auf Pt	Produkt
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	713	5,75	500	[Pr(H ₂ O) ₉][Pt ₃ Cl ₉]
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	718	5,75	500	$[Nd(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	576	2	390	[Sm(H ₂ O) ₉][Pt ₃ Cl ₉]

Tabelle 1.11.: Synthese von $[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ (SE = Pr, Nd, Sm)

1.3.2.2 Kristallstrukturen von [SE(H₂O)₉][Pt₃Cl₉] (SE = Pr, Nd, Sm)

Die isotypen Verbindungen [Pr(H₂O)₉][Pt₃Cl₉], [Nd(H₂O)₉][Pt₃Cl₉] und [Sm(H₂O)₉][Pt₃Cl₉] kristallisieren in dem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe *Pbcm* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 1.12). Die SE³⁺-Kationen (SE = Pr, Nd, Sm)

liegen auf einer Spiegelebene (Wyckoff-Lage 4*d*), ebenso die Sauerstoffatome O1, O3 und O5. Die Kationen werden von neun Wassermolekülen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert (Abb. 1.25). Dieses Strukturmotiv konnte bereits für $[Ce(H_2O)_9]_2[PtCl_4]_3$ beobachtet werden (vgl. 1.3.1). Aber auch in anderen Verbindungsklassen, wie z.B. den Perchloraten und Amidosulfaten lässt sich eine solche Koordination in der Literatur wieder finden.^[53,67-69]

Für die Praseodymverbindung liegen die Pr-O-Abstände in einem Bereich zwischen 248(1) pm und 254,4(9) pm. Mit abnehmendem Ionenradius werden die Bindungslängen kürzer, was auf die Lanthanoiden-Kontraktion zurückzuführen ist. Für SE = Nd liegen die Abstände in einem Bereich von 246,2(9) pm bis 253,3(7) pm und für die Samariumverbindung zwischen 240,9(8) pm und 249,9(8) pm. Diese kurzen Bindungslängen bis zu 240 pm werden auch für Sm(NO₃)₃ · 6H₂O gefunden.^[70]



Abb. 1.25: Koordination der SE³⁺-Ionen in der Kristallstruktur von $[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ (SE = Pr, Nd, Sm)

In der Kristallstruktur liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Platinatome vor, von denen eines auf der speziellen Wyckoff-Lage 4*d* liegt und somit auf einer Spiegelebene und das andere eine allgemeine Lage besetzt. Die Platinatome liegen in der Oxidationsstufe +2 vor und sind quadratisch-planar von vier Chloridionen umgeben. Anders als bei den bisher beschriebenen Verbindungen kommt es hier zur Kondensation der einzelnen [PtCl₄]-Einheiten. Es bildet sich aus drei Monomeren das bisher beispiellose [Pt₃Cl₉]³⁻-Anion (Abb. 1.26). Die Abweichung der idealen D_{4h}-Symmetrie ist für beide Platinatome mit weniger als 1° sehr gering. Die Abstände Pt-Cl der verbrückenden Chloridionen liegen in einem Bereich zwischen 231,5(2) pm und 232,2(2) pm für alle drei Verbindungen. Die in der Literatur für meist zweikernige Pt(II)-Komplexe mit verbrückenden Chloridionen angegebenen Bindungslängen variieren von 232 pm bis zu Werten von 247 pm.^[66,71-78] Die terminal koordinierenden Chloridionen haben einen deutlich kürzeren Abstand von

228,9(2) pm bis 229,8(3) pm. Ähnliche Unterschiede in den Bindungslängen zwischen verbrückenden und terminalen Chloridionen werden auch für [$\{PtCl_2[HN=C(OH)C(CH_3)_3]\}_3$] sowie in anderen chloridverbrückten Platinverbindungen beobachtet.^[66,71,78]



Abb. 1.26: Koordination der $[Pt_3Cl_9]^{3-}$ -Ionen in der Kristallstruktur von $[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9](SE = Pr, Nd, Sm)$ am Beispiel von $[Pr(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$

Der Abknickwinkel zwischen der [Pt(2)Cl₄]-Einheit und der Ebene, die aus je zwei Atomen Pt1,Cl2 und Cl4 aufgespannt wird, beträgt ca. 102° für alle drei isotypen Verbindungen. Der Winkel in $[{PtCl_2[HN=C(OH)C(CH_3)_3]}_3]$ liegt bei nur 97,7°(2), was möglicherweise auf den sterischen Einfluss der organischen Liganden zurückzuführen ist.^[66] Auch der Winkel für dinukleare Platinverbindungen liegt bei Werten um 96°.^[71-78] Man kann die [Pt₃Cl₉]³⁻-Einheit als einen Ausschnitt aus der β -PtCl₂-Struktur ansehen.^[79] Die β -PtCl₂-Struktur setzt sich aus hexameren Molekülen [PtCl₂]₆ zusammen (Abb. 1.27). Man kann diesen Strukturtyp mit dem ZrI₂-Typ vergleichen, der einen M₆X₁₂-Cluster beschreibt, in dem sechs Metallatome die Ecken eines Oktaeders und die zwölf Halogenatome die Plätze über den Oktaederkanten besetzen.^[80] Im Unterschied zu den Clusterverbindungen liegen in der β -PtCl₂-Struktur keine Metall-Metall-Bindungen vor, was anhand von quantenchemischen Berechnungen belegt werden konnte.^[79] Innerhalb des Trimers wird ein Abstand zwischen den Platinatomen Pt1 und Pt2 von 361 pm beobachtet und ein Abstand von 368 pm zwischen zwei benachbarten Pt1-Atomen. In [{PtCl₂[HN=C(OH)C(CH₃)₃]}₃] kommen sich die Platinatome, bedingt durch den kleineren Abknickwinkel, etwas näher. Hier liegt ein Pt-Pt-Abstand von 352,7(1) pm vor.^[56] Die Abstände sind damit fast 30 pm länger als in β -PtCl₂ und liegen deutlich über dem doppelten Van-der-Waals-Radius (350 pm). Somit kann hier auch nicht von einer bindenden Wechselwirkung zwischen den Platinatomen ausgegangen werden.



Abb. 1.27: $[Pt_3Cl_9]^{3-}$ -Einheit (links) im Vergleich zu der β -PtCl₂-Struktur

In der Gesamtstruktur lagern sich die negativen $[Pt_3Cl_9]^3$ -Einheiten und die komplexen $[SE(H_2O)_9]^{3+}$ -Kationen (SE = Pr, Nd, Sm) wie in Abb. 1.28 gezeigt in der Elementarzelle an. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle als Donor und den Chloridionen als Akzeptor kann angenommen werden. Der kürzeste Donor-Akzeptor-Abstand liegt bei 319 pm. Ähnliche Donor-Akzeptor-Abstände werden auch in der Literatur für O[…]H[…]Cl-Wechselwirkungen angegeben.^[81,82]



Abb. 1.28: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von [SE(H₂O)₉][Pt₃Cl₉] (SE = Pr, Nd, Sm) entlang [001]

Tabelle 1.12:	$[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9] (SE$	= Pr, Nd,	Sm)
---------------	------------------------------	-----------	-----

Kristallographische Daten

Kristallsystem		orthorhombisch	
Raumgruppe		<i>Pbcm</i> (Nr. 57)	
Gitterkonstanten	a = 863,90(4) pm	a = 860,52(4) pm	a = 855,80(3) pm
	b = 1931,74(8) pm	b = 1930,9(1) pm	b = 1930,4(1) pm
	c = 1295,00(5) pm	c = 1289,81(5) pm	c = 1286,49(5) pm
Zellvolumen	2161,1(2) Å ³	2143,1(2) Å ³	2125,4(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten		4	
R1; wR2 $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,0352; 0,0715	0,0241; 0,0492	0,0268; 0,0619

1.3.2.3 Thermischer Abbau von [Pr(H₂O)₉][Pt₃Cl₉]

Der thermische Abbau dieser Verbindungsklasse wird hier exemplarisch am Beispiel von [Pr(H₂O)₉][Pt₃Cl₉] beschrieben. Die Verbindung wurde bis 1100 °C mit 5 °C/min erhitzt. Die Zersetzung verläuft in drei Stufen (Abb. 1.29). Der erste Peak kann mit der Abgabe von zwei zusätzlich anhaftenden Wassermolekülen erklärt werden. Die eigentliche Zersetzung der Verbindung beginnt dann bei einer Temperatur von 139 °C. Die nächsten zwei Schritte sind mit einem Massenverlust von 13,1% verbunden und sind mit der Bildung von PtCl₂ sowie einem unbekannten Intermediat zu erklären. Die TG-Kurve zeigt in dem Temperaturbereich zwischen 246 °C und 562 °C einen einstufigen Abbau; in der DTG-Kurve ist jedoch eine Aufspaltung des Peaks zu sehen. Einem dieser Peaks kann so vermutlich die bekannte Zersetzung des Platinchlorids zugeordnet werden.^[39] Als Abbauprodukt wird PrOCl und elementares Platin gebildet. Eine pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes sowie REM-Aufnahmen stehen hier noch aus. Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen sind in Tabelle 1.13 zusammengefasst.



Abb. 1.29: Thermischer Abbau von [Pr(H₂O)₉][Pt₃Cl₉]: TG-Kurve, DTA-Kurve und 1.Ableitung der TG-Kurve

Mögliches Produkt	T _{Beginn} (°C)	T_{Ende} (°C)	T_{Max} (°C)	Massenverlust / %	
	-			beob.	berech.
	139	212	193	11,1	
Unbekanntes Intermediat + 3 PtCl ₂	212	246	228	2,0	
PrOCl + 3 Pt	246	562	522	22,1	34,4
				Σ 35,2	Σ 34,4

 Tabelle 1.13: Ergebnisse der TG/DTA-Untersuchungen an [Pr(H₂O)₉][Pt₃Cl₉]

2 Umsetzung von Gadolinium-Hexachloroplatinat mit Mineralsäuren

2.1 Allgemeines

Eine Pt2⁶⁺-Hantel als Verknüpfung aus zwei Pt³⁺-Ionen wurde erstmals von *Muraveiskaya* in der Kristallstruktur von K₂[Pt₂(SO₄)₄(H₂O)₂] beschrieben.^[83] Die zwei Platinatome sind von vier chelatisierenden Sulfatgruppen koordiniert und die terminalen Positionen der Hantel sind hierbei durch Wassermoleküle besetzt. Dieses Strukturmotiv wurde in der Folgezeit durch Arbeiten von Cotton und weiteren Arbeitsgruppen variiert, in dem z.B. chelatisierende Hydrogenphosphatgruppen eingeführt, sowie die Wassermoleküle durch andere Donorliganden ersetzt wurden.^[84-91] In dem in unserer Arbeitsgruppe dargestellten Pt₂(HSO₄)₂(SO₄)₂ werden die terminalen Positionen erstmals nicht durch neutrale Liganden ersetzt sondern durch einzähnig koordinierende Sulfatgruppen.^[92] Zwei der chelatisierenden Liganden und die terminalen Tetraeder verknüpfen die Hanteln zu Schichten der Zusammensetzung $\frac{2}{2}$ [Pt₂(SO₄)_{4/2}(HSO₄)_{2/1}]. Der gleiche Schichttyp wurde auch für Cs[Pt₂(HSO₄)(SO₄)₃] beobachtet.^[3] In K₄[Pt₂(SO₄)₅] konnte gezeigt werden, dass der Grad der Verknüpfung durch den vermehrten Einbau von tetraedrischen Anionen erniedrigt werden kann.^[3] Hier werden die $[Pt_2(SO_4)_4]$ -Einheiten zu Ketten der Zusammensetzung $\frac{1}{2} [Pt_2(SO_4)_{2/2}(SO_4)_{4/1}]^{4-}$ verknüpft, in denen nur zwei der sechs Anionen an der Verknüpfung beteiligt sind. Führt man diese Überlegung fort, so ist auch eine monomere Struktureinheit denkbar, in der keines der Anionen eine Verknüpfung der Pt₂-Hanteln hervorruft. Das würde zu einer Zusammensetzung A₆[Pt₂(SO₄)₆] führen. Bezieht man auch Hydrogensulfatgruppen mit in die Betrachtung ein, sollten Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel

 $A_{6-x}[Pt_2(SO_4)_{6-x}(HSO_4)_x]$ denkbar sein. $K_3[Pt_2(SO_4)_4H(HSO_4)_2]$ stellt im Prinzip den ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse mit x = 3 dar, enthält jedoch statt drei Hydrogensulfatgruppen eine [H(HSO_4)_2]⁻Einheit.^[6]

Durch Erweiterung dieser Arbeiten auf die höher geladenen Lanthanoidionen konnte nun erstmals das $[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2]^{4}$ -Anion in der Kristallstruktur von $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$ stabilisiert werden. Es handelt sich bei dieser Verbindung um das erste strukturell charakterisierte Lanthanoid-Platin(III)-Sulfat, das im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verbindungen durch Reduktion einer Platin(IV)-Verbindung und nicht durch Oxidation einer Pt(0)- oder Pt(II)-Spezies entstanden ist. Die terminal gebundenen Hydrogensulfatgruppen der Pt₂⁶⁺-Hantel koordinieren ausschließlich an die Gegenkationen und nicht an weitere Pt₂-Hanteln.

2.2 Gadolinium-Platin(III)-Sulfat Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂

2.2.1 Synthese von Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂

 $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$ konnte durch Umsetzung von $[Gd(H_2O)_7(NO_3)][PtCl_6] \cdot 4H_2O$ und konzentrierter Schwefelsäure in einer geschlossenen Glasampulle bei 320 °C dargestellt werden. Die Ampulle wurde in die Handschuhbox überführt und dort unter Schutzgasatmosphäre geöffnet. So konnten quantitativ rote Kristalle isoliert und unter perfluoriertem Inertöl für die Röntgenstrukturanalyse präpariert werden. Ein geeigneter Einkristall wurde anschließend röntgenographisch untersucht. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

$[Gd(H_2O)_7(NO_3)][PtCl_6] \cdot 4H_2O$ $[mg/mmol]$	H ₂ SO ₄	Heizrate	Zieltemperatur	Haltezeit	Abkühlrate
	[ml/mol]	[°C/h]	[°C]	[h]	[°C]
15/0,18	1/0,18	30	320	1	3

2.2.2 Kristallstruktur von Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂

 $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$ kristallisiert triklin mit der Raumgruppe $P\overline{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle (Tabelle 2.2). Alle Atome befinden sich auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 2i. Je zwei kristallographisch identische Pt³⁺-Ionen bilden eine Pt2⁶⁺-Hantel aus. In der Mitte der Bindung befindet sich somit das Inversionszentrum. Koordiniert wird diese Hantel von vier chelatisierenden Sulfatgruppen und zwei terminalen, einfach gebundenen Hydrogensulfatgruppen (Abb. 2.1). In dem [Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂]⁴⁻Anion beträgt der Abstand zwischen den beiden Platinatomen 248,90(6) pm. Ein Vergleich mit den bisherigen Platinhanteln liefert eine gute Übereinstimmung. Der Wert für den internuklearen Pt-Pt-Abstand liegt nur um 1-2 pm oberhalb der bisher gefunden Werte, und damit deutlich unter dem Abstand, der für den A₄[Pt₁₂O₈(SO₄)₁₂]-Cluster (A = K, NH₄) beobachtet wurde (253,2 pm).^[3,4,6,83,92] Die Pt-O-Abstände zu den chelatisierenden Sulfatgruppen liegen in einem Bereich von 198,8(6) pm und 201,9(5) pm, der Abstand zu den terminalen Hydrogensulfatgruppen (Schwefelatom S4) beträgt 217,5(6) pm. Dieser Wert ist wie erwartet signifikant länger, was auf den Einfluss des *trans*-Effektes zurückzuführen ist.^[93,94] Der Pt-Pt-O43-Winkel liegt mit 178,4°(2) nahe an dem erwarteten Wert von 180°. Diese leichte Abweichung konnte schon bei den Verbindungen $K_4[Pt_2(SO_4)_5]$ und $K_3[Pt_2(SO_4)_4H(HSO_4)_2]$ beobachtet werden.^[3,6] Da auch die O-Pt-O-Winkel nur leicht von dem idealen 90°-Winkel abweichen, kann man hier von einer nahezu idealen D_{4h} -Symmetrie für die [Pt₂O₈]-Einheit sprechen.

Tabelle 2.2: Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂

Kristallographische Daten

Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\overline{1}(Nr. 2)$	
Gitterkonstanten	a = 844,02(9) pm	×
	b = 908,50(9) pm	0
	c = 939,49(8) pm	
	$\alpha = 107,73^{\circ}(1)$	
	$\beta = 112, 10^{\circ}(1)$	
	$\gamma = 103,53^{\circ}(1)$	
Zellvolumen	584,1(1) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	1	
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0263 ; 0,0625	Abb. 2 Kristall



Abb. 2.1: Das $[Pt_2(SO_4)4(HSO_4)_2]^{4-}$ -Anion in der Kristallstruktur von $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$

Es gibt vier kristallographisch unterscheidbare Schwefelatome, die zu zwei Sulfatgruppen (S1 und S3) und zwei Hydrogensulfatgruppen (S2 und S4) gehören, und sich jeweils in ihrem Verknüpfungsmuster unterscheiden (Abb. 2.2). Innerhalb der Sulfatgruppen liegen die S-O-Abstände in einem Bereich zwischen 144,5(7) pm und 153,0(6) pm. Die Sauerstoffatome (O13, O14, O33, O34), die an die Platinatome chelatisierend gebunden sind haben dabei einen um 7-8 pm längeren S-O-Abstand als die Sauerstoffatome, die an die Gadoliniumatome koordinieren. Innerhalb der zwei Hydrogensulfatgruppen liegen jeweils drei kürzere und eine lange S-O-Bindungslänge vor. Die Hydrogensulfatgruppe (Schwefelatom S4), die einzähnig an die Platinhantel gebunden ist, zeigt S-O-Abstände von 144,5(7) pm und 145,7(6) pm zu den beiden Sauerstoffatomen, die an die Gd-Atome koordinieren und einen etwas längeren Abstand von 147,9(5) pm zu O43, das an das Pt-Atom gebunden ist. Das Sauerstoffatom O44 hat eine S-O-Bindungslänge von 153,9(5) pm und ist an keines der Kationen koordiniert. Dieses ist eine typische S-OH-Bindungslänge, wie sie z.B. in $K_3[Pt_2(SO_4)_4H(HSO_4)_2]$ beschrieben ist.^[6] Dieses Sauerstoffatom kann somit der OH-Gruppe der HSO4-Einheit zugeordnet werden. Es konnte außerdem ein Wasserstoffatom in der Koordinationssphäre von O44 gefunden werden. Die Hydrogensulfatgruppe (Schwefelatom S2) ist nicht an die Platinhantel, sondern ausschließlich an das Gadoliniumion koordiniert. Es gibt zwei S-O-Abstände von 143,9(7) pm und 144,8(6) pm zu den Sauerstoffatomen, die an je ein Gd-Atom koordinieren und einen etwas längeren Abstand von 147,0(6) pm zu einem nichtkoordinierenden Sauerstoffatom (O21). Das Sauerstoffatom O24 hat dann mit 155,8(7) pm einen nochmals deutlich längeren Abstand zum Schwefelatom, so dass O24 somit als Bestandteil der OH-Gruppe angesehen werden kann. Ein weiteres Indiz hierfür ist das Vorhandensein eines Wasserstoffatoms in bindender Umgebung zu O24.



Abb. 2.2: Koordination der Sulfatgruppen (oben) und der Hydrogensulfatgruppen (unten) in der Kristallstruktur von Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂

Die Bindungswinkel zwischen den an das Platin koordinierenden Sauerstoffatomen und den Schwefelatomen liegen mit 108,1°(3) bzw. 109,8°(3) nahe an dem idealen Tetraederwinkel. Der O-S-O-Winkel, der an die Gadoliniumatome gebundenen Sauerstoffatome liegt in einem Bereich von 112,6°(4) bis 115,3°(4) und weicht damit stärker vom Tetraederwinkel ab.

Der Ladungsausgleich der $[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2]^{4}$ -Anionen findet durch die Gd^{3+} -Ionen statt. Eine Verknüpfung findet dabei über die Sulfat- bzw. die Hydrogensulfatgruppen statt (Abb. 2.3). Die Gadoliniumionen sind achtfach von Sauerstoffatomen koordiniert, die zu vier Sulfatgruppen und vier Hydrogensulfatgruppen gehören (Abb. 2.3). Die Gd-O-Abstände liegen in einem Bereich von 229,6(6) pm und 247,1(5) pm und das [GdO_8]-Polyeder kann als ein leicht verzerrtes quadratisches Antiprisma angesehen werden. Wie schon beschrieben, ist das quadratische Antiprisma eine übliche Polyedergestalt für die Lanthanoidchemie.^[49,51] Die Hydrogensulfatgruppe $HS(2)O_4^-$, die nur an das Gd-Atom gebunden ist, liefert die noch benötigten zwei negativen Ladungen, so dass es zu der gewählten Schreibweise $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$ für die Summenformel kommt.



Abb. 2.3: Verknüpfung des $[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2]^{4-}$ Anions an die Gd^{3+} -Ionen (links) und Koordination der Gd^{3+} -Ionen (rechts) in der Kristallstruktur von $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$

In der Gesamtstruktur stapeln sich die $[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2]$ -Einheiten und die $[Gd(SO_4)_4(HSO_4)_4]$ -Einheiten in aufeinander folgende Schichten übereinander, wie es in Abb. 2.4 gezeigt ist.



Abb. 2.4: Projektion der Kristallstruktur von Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂ auf (110)

Dass es sich hierbei im Gegensatz zu $Pt_2(HSO_4)_2(SO_4)_2$ und $Cs[Pt_2(SO_4)_3(HSO_4)]$ um ausschließlich monomere Einheiten handelt, wird einmal mehr deutlich, wenn man sich die Kristallstruktur entlang [100] anschaut (Abb. 2.5).^[92,3] Die einzelnen Platinhanteln liegen separiert voneinander vor und werden nur über die Gadoliniumatome miteinander verknüpft.



Abb. 2.5: Projektion der Kristallstruktur von Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂ auf (100)

2.2.3 Thermischer Abbau von Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂

Die thermische Analyse wurde bei einer Heizrate von 10 °C/min bis zu einer Endtemperatur von 1100 °C durchgeführt. In der TG-Kurve sowie in der DTG-Kurve sind vier gut definierte Stufen zu erkennen (Abb. 2.6). Die DTA-Kurve ist vermutlich aufgrund der sehr kleinen Probenmenge nicht sehr aussagekräftig. Zur Auswertung wurde daher die DTG-Kurve herangezogen. Der erste Schritt beginnt bei 151 °C, hat sein Peakmaximum bei 221 °C und endet schließlich bei 224 °C. Diesem Schritt kann die Abgabe von zwei anhaftenden Molekülen Schwefelsäure zugeordnet werden. Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂ ist bis zu einer Temperatur von 466 °C stabil und zersetzt sich anschließend in einem endothermen Schritt, welcher mit einem Massenverlust von 30% verbunden ist, zu Gd₂(SO₄)₃ und elementarem Platin (Tabelle 2.3). Die letzten zwei Stufen (Massenverlust von 10% und 4,7%) entsprechen der thermischen Zersetzung von Gd₂(SO₄)₃, wie sie in der Literatur beschrieben wird.^[95] Die Zersetzung beginnt bei einer Temperatur von 608 °C und endet bei 826 °C mit der Bildung von Gd₂O₂(SO₄). Das beobachtete Maximum liegt hier bei 805 °C. Der letzte Peak hat sein Peakmaximum bei 1067 °C und endet bei 1085 °C. Der verbleibende Rückstand besteht aus

Gd₂O₃ und elementarem Platin. Hierin besteht auch ein interessantes Potential dieser Verbindung als möglicher Single-Source-Precursor. Es besteht die direkte Möglichkeit, Platinpartikel in einer oxidischen Gd₂O₃-Matrix zu präparieren. Da zu wenig Substanz zurück blieb, war es nicht möglich, den Rückstand einer pulverdiffraktometrischen Untersuchung sowie einer REM- und EDX-Messung zu unterziehen, um damit die angestellten Vermutungen zu bestätigen. Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.



Abb. 2.6: Thermischer Abbau von Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂: TG-Kurve, DTA-Kurve und 1. Ableitung der TG-Kurve

Mögliches Produkt	T _{Beginn} (°C)	T_{Ende} (°C)	T _{Max} (°C)	Massenv	verlust / %
	4/7	(00	57.4	20.0	20.0
$Gd_2(SO_4)_3 + 2$ Pt	467	609	574	29,9	28,9
$Gd_2O_2(SO_4) + 2 Pt$	609	826	806	10,1	9,6
$Gd_2O_3 + 2 Pt$	826	1086	1067	4.7	4,8
				Σ 44,7	Σ 43,3

Tabelle 2.3: Ergebnisse der TG/DTA-Untersuchungen an Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂

2.2.4 Schwingungsspektrum von Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂

Die Sulfatgruppe hat im Grundzustand T_d-Symmetrie. Durch die Koordination weiterer Atome kommt es zur Erniedrigung der Punktsymmetrie (Abb. 2.7). Die Sulfat- bzw. Hydrogensulfatgruppen in $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$ haben somit eine C₁-Symmetrie.



Abb. 2.7: Veränderung der Punktsymmetrie einer Sulfatgruppe in Abhängigkeit der Koordination

Für ein fünfatomiges Molekül mit C₁-Symmetrie sind alle neun Normalschwingungen IRaktiv. Im beobachteten IR-Spektrum (Abb. 2.8) werden die für chelatisierende Sulfatgruppen typischen Banden wieder gefunden.^[96] Es kommt hier, anders als bei einem unverzerrten Sulfation, zu einer Aufspaltung der IR-Banden, die besonders stark bei den Streckschwingungen v_s und v_{as} zu beobachten ist. Es ist daher schwierig, eine genaue Unterscheidung zwischen Hydrogensulfat- und Sulfatgruppe vorzunehmen. Dieses Phänomen wurde schon bei K₄[Pt₂(SO₄)₅] und (NH₄)₄[Pt₁₂O₈(SO₄)₁₂] beobachtet.^[3,4] Die Streckschwingung ist hier zu kleineren Wellenzahlen verschoben, als die normalerweise für Sulfatgruppen gefundene. Dies kann als Hinweis auf die Anwesenheit von Hydrogensulfatgruppen gesehen werden, für die Streckschwingung bei 3484 cm⁻¹ lässt ebenfalls auf das Vorhandensein einer Hydrogensulfatgruppe schließen. Eine Zuordnung der Banden wurde in Tabelle 2.4 vorgenommen.^[96]



Abb. 2.8: IR-Spektrum von Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂

	0 0		,	
Schwingungsformen		Literatur (SO ₄ ²⁻)	beobachtet	
ν		(O-H)		3484 (st)
ν_{as}	(F ₂)	(S-O)	1105	1319 (s), 1284 (st), 1224 (s), 1176 (st)
ν_{s}	(A ₁)	(S-O)	983	1070 (st), 1006 (m), 885 (st), 875 (s), 850 (st)
δ_{as}	(F ₂)	(SO ₄)	611	663 (m), 613 (m), 590 (s), 576 (st)
δ_{s}	(E)	(SO ₄)	450	455 (m), 431 (schw), 405 (schw)

Tabelle 2.4.: Bandenzuordnung für $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$ (Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹)

st = stark, m = mittel, s = Schulter, schw = schwach

3 Palladium(IV/VI)-Selenate

3.1 Allgemeines

Binäre Palladiumverbindungen mit komplexen Oxo-Anionen sind bisher nur unzureichend charakterisiert worden. Zwei strukturell charakterisierte Verbindungen dieser Art werden in der Literatur beschrieben. Im Jahr 1994 wurde $Pd(SO_4)$ in einkristalliner Form erhalten und schon drei Jahre zuvor wurde $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ pulverdiffraktometrisch charakterisiert.^[11,99] Außerdem wurde von IR-Untersuchungen einiger Palladiumperchlorate berichtet.^[100] Untersuchungen in dem System Palladium/Selensäure haben in der Literatur bisher noch keine Erwähnung gefunden.

Oxo-Selenate(IV/VI) sind in der Edelmetallchemie jedoch für die Elemente Silber und Gold bekannt. Für Silber sind zwei binäre Verbindungen bekannt, denn sowohl das Selenit Ag₂(SeO₃) als auch das Selenat Ag₂(SeO₄) konnten charakterisiert werden.^[101,102] Für das zum Pd²⁺ isoelektronische Au³⁺-Ion sind keine einfachen binären Verbindungen bekannt. Es wurden jedoch bisher zwei Goldverbindungen charakterisiert, in denen jeweils zwei Oxo-Selenat-Spezies stabilisiert werden konnten: Bereits 1981 wurde durch Reaktion von elementarem Gold mit Selensäure in einer geschlossenen Glasampulle Au₂(SeO₃)₂(Se₂O₅) dargestellt.^[103] Die Goldatome werden in der Verbindung entlang einer Raumrichtung ausschließlich über die Se₂O₅²⁻-Einheiten verknüpft, in die zwei anderen Raumrichtungen über die SeO_3^{2-} -Gruppen, so dass es zur Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur kommt. Im Jahr 2004 konnte durch Umsetzung von Gold mit Selensäure in einem Stahlmantelautoklaven Au₂(SeO₃)₂(SeO₄) gewonnen werden.^[20] Die Goldatome werden hier über die SeO₃²⁻-Einheiten zu Doppelsträngen der Zusammensetzung $\frac{1}{\infty}$ [Au(SeO₃)_{3/3}]⁺ über die SeO₄²⁻-Gruppen zu aufeinander gestapelten verknüpft, welche dann $_{\infty}^{2}$ [Au(SeO₃)_{3/3}(SeO₄)_{1/2}]-Schichten verbunden werden.

Bei der Reaktion von Palladium mit Selensäure konnten nun die ersten binären Oxo-Selenate dieses Elements, Pd(SeO₃) und Pd(SeO₄), gewonnen werden. Die Wahl der Reaktionsbedingungen spielt bei der Bildung der Verbindungen eine entscheidende Rolle: Die Selensäure oxidiert das Metall bei einer Temperatur von 350 °C und es bildet sich Pd(SeO₃). Setzt man Selensäure im Überschuss ein, erhält man Pd(SeO₄). Bei der Umsetzung von Palladiummetall mit einer Mischung aus Selensäure und Selentrioxid konnte erstmals Pd(Se₂O₅) als ein weiterer Vertreter der Oxo-Selenate(IV) dargestellt und charakterisiert werden. Die Strukturchemie der Oxo-Selenate(IV) ist geprägt durch die Anwesenheit des freien Elektronenpaars am Selenatom. Durch die *pseudo*-tetraedrische Gestalt, kann sich das so genannte "lone-pair" als "unsichtbarer Ligand" auf die Struktur der Verbindungen auswirken. Diese Erscheinung wird auch als "stereochemische Aktivität" des freien Elektronenpaars bezeichnet.^[17,18] In den Kristallstrukturen können auf diese Weise Hohlräume oder Tunnel entstehen. Sehr häufig kommt es zum Aufbau von schichtartigen Strukturen.

3.2 Pd(SeO₃)

3.2.1 Synthese von Pd(SeO₃)

Palladiumoxoselenat(IV) konnte durch Umsetzung von elementarem Palladium und konzentrierter Selensäure gewonnen werden. Hierzu wurde das Metall mit Selensäure in einer im Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle umgesetzt. Oberhalb der Selensäure bilden sich rote schichtartige Kristalle an der Glaswand. Die Glasampulle wurde im Schutzgasstrom geöffnet und die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle in perfluoriertes Inertöl überführt. Wegen der schichtenartigen Beschaffenheit der Kristalle war es schwierig, einen geeigneten Einkristall für röntgenographische Untersuchungen zu finden, was sich in den relativ schlechten Güteparameter wiederspiegelt (vgl. Tabelle 3.2). In Tabelle 3.1 sind die Reaktionsbedingungen und die Einwaagen angegeben. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Palladium	H ₂ SeO ₄	Heizrate	Zieltemperatur	Haltezeit	Abkühlrate
[mg/mmol]	[ml/mol]	[°C/h]	[°C]	[h]	[°C]
30/0,282	1/0,021	30	350	72	3

Tabelle 3.1: Synthese von Pd(SeO₃)

3.2.2 Kristallstruktur von Pd(SeO₃)

Pd(SeO₃) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/m mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tabelle 3.2). Das Palladiumatom liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage 4*e* und das Selenatom der Selenitgruppe auf der speziellen Lage 4*i*. Das Palladiumatom mit der Oxidationsstufe +2 ist quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen koordiniert, die zu vier einzähnig angreifenden SeO₃²⁻-Ionen gehören (Abb. 3.1).

Kristallographische DatenKristallsystemmonoklinRaumgruppe $C2/m$ (Nr. 12)Gitterkonstanten $a = 678, 8(2)$ pm $b = 703, 0(2)$ pm $c = 700, 8(2)$ pm $c = 700, 8(2)$ pm $\beta = 118, 09^{\circ}(3)$ Zellvolumen295, 0(1) Å ³ Zahl der Formeleinheiten4	Tabelle 3.2: Pd(SeO ₃)		Se
KristallsystemmonoklinRaumgruppe $C2/m$ (Nr. 12)Gitterkonstanten $a = 678,8(2)$ pm $b = 703,0(2)$ pm $c = 700,8(2)$ pm $c = 700,8(2)$ pm $\beta = 118,09^{\circ}(3)$ Zellvolumen295,0(1) Å ³ Zahl der Formeleinheiten4	Kristallographische Daten		01
Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12)Gitterkonstanten $a = 678,8(2)$ pm $b = 703,0(2)$ pm $c = 700,8(2)$ pm $\beta = 118,09^{\circ}(3)$ ZellvolumenZahl der Formeleinheiten4	Kristallsystem	monoklin	02
Gitterkonstanten $a = 678,8(2) \text{ pm}$ $b = 703,0(2) \text{ pm}$ $c = 700,8(2) \text{ pm}$ $\beta = 118,09^{\circ}(3)$ Zellvolumen $0100000000000000000000000000000000000$	Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)	Pd 01
$b = 703,0(2) \text{ pm}$ $c = 700,8(2) \text{ pm}$ $\beta = 118,09^{\circ}(3)$ Zellvolumen Zahl der Formeleinheiten 4 01 Se	Gitterkonstanten	a = 678,8(2) pm	
c = 700,8(2) pm $\beta = 118,09^{\circ}(3)$ Zellvolumen 295,0(1) Å ³ Zahl der Formeleinheiten 4		b = 703,0(2) pm	01
$\beta = 118,09^{\circ}(3)$ Zellvolumen 295,0(1) Å ³ Zahl der Formeleinheiten 4		c = 700,8(2) pm	Sa
Zellvolumen 295,0(1) Å ³ Zahl der Formeleinheiten 4		$\beta = 118,09^{\circ}(3)$	
Zahl der Formeleinheiten 4	Zellvolumen	295,0(1) Å ³	
	Zahl der Formeleinheiten	4	
<u>R1; wR2 (I₀ > 2σ(I₀)) 0,0641; 0,1496 der Kristallstruktur von Pd²⁺-Ionen in der Kristallstruktur von Pd(SeQ₂)</u>	R1; wR2 $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,0641; 0,1496	Abb. 3.1: Koordination der Pd ²⁺ -Ionen in der Kristallstruktur von Pd(SeO ₂)

Der Pd-O-Abstand zu den zwei kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatomen O1 und O2 beträgt 201(1) pm bzw. 202(1) pm. Diese Werte stehen im guten Einklang mit der für PdO gefundenen Bindungslänge von 201,8(5) pm.^[104] Mit O1-Pd-O2-Winkeln von 85,3°(8) und 94,7°(8) kommt zu einer geringen Abweichung der idealen quadratischen Einheit. Die [PdO₄]-Einheiten werden über transständige Sauerstoffatome zu unendlichen Ketten gemäß der *Niggli*-Formel $\frac{1}{\infty}$ [PdO(1)_{2/1}O(2)_{2/2}]⁴⁺ verknüpft (Abb. 3.2).



Abb. 3.2: Ketten der Zusammensetzung \sum_{∞}^{1} [PdO(1)_{2/1}O(2)_{2/2}]⁴⁺ in der Kristallstruktur von Pd(SeO₃)

In der SeO₃²⁻-Gruppe werden zwei verschiedene Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen beobachtet. Der Abstand Se-O1 beträgt 169(1) pm, der Abstand Se-O2 176(2) pm. Dieses beruht auf den unterschiedlichen Verknüpfungsarten an die Palladiumatome. Das Sauerstoffatom O1 ist jeweils nur an ein Pd²⁺-Ion koordiniert, während das Atom O2 an zwei Pd²⁺-Ionen gebunden ist (Abb. 3.3). Ein Vergleich der Bindungslängen mit anderen Verbindungen, die SeO₃²⁻-Anionen enthalten, liefert sehr gute Übereinstimmungen.^[20,101,103] Von *Koskenlinna* wurde 1996 ein Durchschnittswert für die Se-O-Bindungslänge in einem SeO₃²⁻-Ion von 170,2 pm angegeben.^[105] Als Durchschnitt für den O-Se-O-Winkel wird ein Wert von 100,4° angegeben. In Pd(SeO₃) gibt es zwei Winkel von 99,3°(6), was sich gut mit dem von *Koskenlinna* beschriebenen Wert deckt, außerdem einen weiteren Winkel von

109,1°(9). Ein Bindungswinkel von deutlich über 100° wird auch in Au₂(SeO₃)₂(SeO₄) und Hg(SeO₃) gefunden.^[20,17]



Abb. 3.3: Koordination der SeO₃²⁻-Ionen in der Kristallstruktur von Pd(SeO₃)

Auf diese Weise ist das Selenition von vier Palladiumatomen umgeben, so dass es zu einem Aufbau elektronisch neutraler Schichten gemäß $_{\infty}^{2}$ [Pd(SeO₃)_{4/4}] entlang der [102]-Richtung der monoklinen Elementarzelle kommt (Abb. 3.4). Dieses Verknüpfungsmuster kann dem Typ T⁴ der von *Serezhkina et al.* vorgeschlagenen Klassifizierung zugeordnet werden.^[15]



Abb. 3.4: Schichten der Zusammensetzung $_{\infty}^{2}$ [Pd(SeO₃)_{4/4}] in der Kristallstruktur von Pd(SeO₃)

In der Gesamtstruktur stapeln sich diese Schichten wie in Abb. 3.5 gezeigt übereinander. Das bemerkenswerteste dieser Verbindung ist die Tatsache, dass die Schichten ausschließlich durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Schichten beträgt 315 pm zwischen dem Selenatom der einen, und einem Sauerstoff der zweiten Schicht und liegt damit deutlich unter der Summe der Van-der-Waals-Radien von 340 pm. Der kürzeste Abstand zwischen zwei benachbarten Selenatomen liegt bei 370 pm. Zwischen diesen Schichten befinden sich die freien Elektronenpaare der Selenatome. Dass es hier nicht zu einer Abstoßung von gleichartiger Ladung, sondern zur Wechselwirkung der "lone-pair"-Systeme kommt, ist nicht ungewöhnlich. Ein Vergleich z.B. mit der CdCl₂-Struktur liegt hier Nahe, in der eine abwechselnde Abfolge von je einer kationischen und zwei aufeinanderfolgenden anionischen Schichten vorliegt.^[106]

Nach einem Model von *Galy et al.* lässt sich der Raumbedarf für die freien Elektronenpaare ermitteln.^[18] Dabei kann der Abstand Se-E (E = freies Elektronenpaar am Selenatom) vom Selenatom zum Zentrum des "lone-pairs" mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$Se - E = \left(\frac{d}{\sqrt{3}}\right) \left[\left(2\sqrt{2}\right) \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) - \sqrt{3 - 4\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \right]$$

- d = durchschnittlicher Se-O-Abstand
- α = durchschnittlicher O-Se-O-Winkel

Der Raumanspruch ergibt sich somit aus dem doppelten Se-E-Abstand. Für Pd(SeO₃) ergibt sich ein Se-E-Abstand von 144 pm. Der Raumbedarf eines freien Elektronenpaars zwischen den Schichten beträgt 288 pm. Mit einem Se-Se-Abstand von 370 pm stehen die freien Elektronenpaare hier nicht direkt aufeinander, sondern eher nebeneinander. Nach *Koskenlinna* liegen die typischen Se-E-Abstände in einem Bereich zwischen 130 pm und 146 pm.^[105]



Abb. 3.5: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von Pd(SeO₃) entlang [010]

Mithilfe von Bindungsvalenz-Parametern auf der Grundlage von *Brese* und *O'Keeffe* wurden Bindungsvalenzsummenberechnungen für die jeweiligen Ionen durchgeführt, um die angenommen Oxidationszahlen zu bestätigen.^[107,108] Dabei wird davon ausgegangen, dass zwischen den Bindungslängen und der Valenz ein direkter Zusammenhang besteht. Die Valenz v_{ii} einer Bindung zwischen den Atomen *i* und *j* ist definiert als:

$$v_{ij} = e^{\left[\frac{\left(R_{ij}-d_{ij}\right)}{b}\right]}$$

 R_{ij} = spezifischer Bindungsvalenzparameter ^[107] d_{ij} = gemessene Bindungslänge zwischen den Atomen *i* und *j* b = Konstante von 37 pm ^[108]

Die Summe aller Bindungsvalenzen V_i eines gegebenen Atoms *i* ist gegeben durch:

$$V_i = \sum_i v_{ij}$$

Für Pd(SeO₃) ergeben sich für die einzelnen Atome die folgenden Bindungsvalenzsummen:

Pd: 2,19 Se: 3,92 O1: 1,93 O2: 1,70

Die Berechnungen machen deutlich, dass es sich um eine zweiwertige Palladiumspezies handelt. Ebenso kann für das Selenatom eine Oxidationszahl von +4 bestätigt werden.

3.2.3 Schwingungsspektrum von Pd(SeO₃)

Das freie Selenition hat C_{3v} -Symmetrie. Für diesen Idealfall werden vier Normalschwingungen erwartet, die sich auf die Rassen A1 (2x) und E (2x) aufteilen. Alle vier Schwingungen sind sowohl Raman- als auch IR-aktiv (Abb. 3.6).



Abb. 3.6: Normalschwingungen eines Moleküls mit C_{3v}-Symmetrie

Durch Verknüpfung der SeO₃²⁻-Gruppe an die vier Palladiumatome wird die Symmetrie auf C_s erniedrigt. Für C_s-Symmetrie werden sechs Normalschwingungen erwartet, die sich in die Rassen A' (4x) und A'' (2x) aufteilen. Alle diese Schwingungen sind IR-aktiv. Eine Zuordnung der gefunden Banden (Abb. 3.7) ist in Tabelle 3.3 zu sehen.^[12,109,110]



Abb. 3.7: IR-Spektrum von Pd(SeO₃)

abene 55 Dandenzuorana	u(BCO3)	
(Schwingungsfrequenzen in c	cm^{-1})	
Schwingungsformen	Literatur	beobachtet

Tabelle 33.: Bandenzuordnung für d	as $\operatorname{SeO}_3^{2^2}$ -Ion in Pd(SeO ₃)
(Schwingungsfrequenzen in cm ⁻¹)	

ν_{s}	(A ₁)	(SeO ₂)	810	863 (st), 829 (st)
δ_{s}	(A ₁)	(SeO ₃)	425	530 (st), 413 (st)
ν_{as}	(E)	(SeO ₂)	740	744 (st), 700 (s), 663(st), 640(st)
δ_{as}	(E)	(SeO ₃)	372	_a)

st = stark, m = mittel, s = Schulter, schw = schwach

a) Außerhalb des Messbereiches

3.3 Pd(SeO₄)

3.3.1 Synthese von Pd(SeO₄)

Palladiumoxoselenat(VI) konnte unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie das Palladiumoxoselenat(IV) dargestellt werden. Hier wurde jedoch nur die halbe Menge an elementarem Palladium eingesetzt, bzw. die Selensäure im Überschuss hinzu gegeben. Nach beendeter Reaktion wurde die Glasampulle im Schutzgasstrom geöffnet und die orangegelben Kristalle in perfluoriertes Inertöl überführt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Die Umsetzung verlief nahezu quantitativ.

Tabelle 3.4: Synthese von Pd(SeO₄)

Palladium	H ₂ SeO ₄	Heizrate	Zieltemperatur	Haltezeit	Abkühlrate
[mg/mmol]	[ml/mol]	[°C/h]	[°C]	[h]	[°C]
14/0,132	1/0,021	30	350	1	3

3.3.2 Kristallstruktur von Pd(SeO₄)

Pd(SeO₄) kristallisiert monoklin mit der Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tabelle 3.5). Die gleiche Raumgruppe wurde auch für das literaturbekannte Pd(SO₄) gefunden.^[11] Vergleicht man die bestimmten Gitterkonstanten sowie die Zellvolumina miteinander, stellt man fest, dass diese für das Selenat jeweils etwas größer sind. Für das im Vergleich zum Schwefelatom etwas größere Selenatom kann genau dieses erwartet werden. Somit kann man hier von isotypen Verbindungen ausgehen. Pd²⁺ ist quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen umgeben, die zu vier einzähnig angreifenden SeO₄²⁻-Ionen gehören (Abb. 3.8). Da das Palladiumatom auf der speziellen Wyckoff-Lage 4*c* liegt, ergibt sich für die [PdO₄]-Einheit eine C_i-Symmetrie. Die beobachteten Pd-O-Abstände liegen in dem Bereich, der schon für Pd(SeO₃) beobachtet wurde. Die Bindungslängen von 203,6(3) pm (Pd-O1) und 201,5(3) pm (Pd-O2) stehen in guter Übereinstimmung mit den Bindungslängen, die für Pd(SO₄) beobachtet wurden.^[11] Wie schon für Pd(SO₄) beschrieben, kommt es auch hier mit O1-Pd-O2-Winkeln von 87,0°(1) bzw. 93,0°(1) zu einer geringfügigen Verzerrung der quadratischen Konformation.

Tabelle 3.5: Pd(SeO ₄)		
Kristallographische Daten		O2
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)	Pd Pd
Gitterkonstanten	a = 817, 1(1) pm	01
	b = 528,6(1) pm	
	c = 811,5(1) pm	
	$\beta = 94,54^{\circ}(1)$	
Zellvolumen	349,37(9) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	4	
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0191; 0,0401	Abb. 3.8: Koordination of

Abb. 3.8: Koordination der Pd²⁺-Ionen in der Kristallstruktur von Pd(SeO₄)

02

O1

Die Sauerstoffatome der [PdO₄]-Einheit (2x O1 und 2x O2) gehören zu vier einzähnig gebundenen SeO₄²⁻-Ionen. Jedes Selenation muss damit von vier Palladiumatomen koordiniert sein, so dass sich die Zusammensetzung Pd(SeO₄) ergibt (Abb. 3.9). Da jedes Sauerstoffatom an jeweils ein Palladiumatom gebunden ist, liegen hier die Se-O-Bindungslängen mit 165,9(3) pm (Se-O1) und 165,3(3) pm (Se-O2) sehr nah beieinander. Die Werte liegen damit innerhalb des Abstandbereiches, der für H₂SeO₄ beobachtet wurde und unweit von dem Wert, der für Ag₂(SeO₄) angegeben ist (164,4(3) pm).^[111,102] Mit O-Se-O-Bindungswinkeln von 106,8°(1) bis 112,3°(2) wird eine schwache Abweichung der idealen tetraedrischen Geometrie beobachtet. Diese Winkel sind jedoch für Selenate nicht ungewöhnlich, wie der Vergleich zu anderen Strukturen mit SeO₄²⁻-Ionen zeigt.^[20,102,111]



Abb. 3.9: Koordination der SeO₄²⁻-Ionen in der Kristallstruktur von Pd(SeO₄)

Die Verknüpfung von Pd^{2+} -Ionen und SeO_4^{2-} -Ionen in alle drei Raumrichtungen führt zu einem dreidimensionalen Netzwerk, welches mit der *Niggli*-Formel ${}^{3}_{\infty}[Pd(SeO_4)_{4/4}]$ beschrieben werden kann (Abb. 3.10).



Abb. 3.10: Netzwerk der Zusammensetzung $\frac{3}{\infty}$ [Pd(SeO₄)_{4/4}] in der Kristallstruktur von Pd(SeO₄)

Die Kristallstruktur von Pd(SeO₄) ist mit der Struktur von PdSe verwandt, wenn man die komplexen SeO₄²⁻-Ionen als sphärische Teilchen betrachtet.^[112] Die Se²⁻-Ionen zeigen die gleiche Koordination wie die Selenationen in Pd(SeO₄). Berücksichtigt man den Platzbedarf der vier Elektronenpaare am Se²⁻-Ion, so kann man hier von einer *pseudo*-tetraedrischen Gestalt sprechen. Durch Oxidation kommt man somit zum SeO₄²⁻-Ion kommen, ohne dass eine Strukturveränderung hervorgerufen wird; Abb. 3.11 zeigt die Projektion der Gesamtstruktur entlang [010].



Abb. 3.11: Projektion der Kristallstruktur von Pd(SeO₄) auf (010)

Mithilfe von Bindungsvalenzsummenberechnungen konnten auch hier die angenommenen Oxidationszahlen der Ionen bestätigt werden.

Für Pd(SeO₄) ergeben sich für die einzelnen Atome die folgenden Bindungsvalenzsummen:

3.3.3 Schwingungsspektrum von Pd(SeO₄)

Das Selenation hat im unverzerrten Zustand T_d-Symmetrie. Für diesen Idealzustand werden wieder vier Normalschwingungen erwartet. Diese lassen sich in die Rassen A₁ (1x), E (1x) und F₂ (2x) unterteilen, wobei nur die beiden F₂-Schwingungen IR-aktiv sind (Abb. 3.12).



Abb. 3.12: Normalschwingungen eines Moleküls mit T_d-Symmetrie

Durch vier einfach koordinierende Palladiumatome wird die Symmetrie der SeO_4^{2-} -Gruppe auf C₂ herabgesetzt. Damit werden in diesem Fall neun Normalschwingungen erwartet, die sich in die Rassen A (5x) und B (4x) aufteilen. Alle diese Schwingungen sind IR-aktiv. Eine Bandenzuordnung der im IR gefundenen Schwingungen (Abb. 3.13) wurde in Tabelle 3.6 vorgenommen.^[12,96]



(Senwin	igungsneq		1)	
Schwingungsformen		Literatur	beobachtet	
ν_{s}	(A ₁)	(SeO ₂)	833	823 (st), 910 (st), 709 (st), 739 (st)
δ_{s}	(E)	(SeO ₄)	335	_a)
v_{as}	(F ₂)	(SeO ₂)	875	956 (st), 1160 (schw), 1247(st)

432

Tabelle 3.6: Bandenzuordnung für das SeO_4^{2-} -Ion in Pd(SeO₄)

(Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹)

st = stark, m = mittel, s = Schulter, schw = schwach

 (SeO_4)

a) Außerhalb des Messbereiches

 (\mathbf{F}_2)

3.4 Pd(Se₂O₅)

 δ_{as}

3.4.1 Synthese von Pd(Se₂O₅)

Palladiumdiselenit wurde durch Umsetzung von elementarem Palladium mit einer Mischung aus Selensäure und Selentrioxid (50 mg SeO3 in 1 ml H2SeO4) dargestellt. Die Reaktionsmischung wurde in eine Glasampulle gefüllt und im Vakuum zugeschmolzen. Nach Ablauf der Reaktion befanden sich an der Glaswand einige orange-rote plättchenförmige Kristalle. Die Ampulle wurde unter Schutzgasatmosphäre geöffnet und es konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse präpariert und untersucht werden. Ähnlich wie bei $Pd(SeO_3)$ war es aufgrund der Kristallgestalt schwer geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Der vermessene Kristall erwies sich als ein Zwillingskristall und die Struktur konnte nur mithilfe einer Zwillingsverfeinerung gelöst werden. In Tabelle 3.7 sind die Reaktionsbedingungen dargestellt.

Tabelle 3.7: Synthese von Pd(Se₂O₅)

Palladium	H ₂ SeO ₄ /SeO ₃	Heizrate	Zieltemperatur	Haltezeit	Abkühlrate
[mg/mmol]	[ml/mol]	[°C/h]	[°C]	[h]	[°C]
8/0,75	1/0,021	20	250	0,083	2

3.4.2 Zwillingsverfeinerung

Nach einer Definition von Giacovazzo lassen sich Zwillinge als regelmäßige Aggregate von Kristallen, bestehend aus zwei oder mehreren Individuen der gleichen Spezies beschreiben,

422 (m), 470 (m)

die in einer bestimmten Orientierung miteinander verbunden sind.^[113] Durch das Vorliegen mehrerer Domänen, kommt es zur Überlagerung der reziproken Gitter, was eine Strukturbestimmung erschwert. Für die kristallographische Beschreibung eines Zwillings ist es daher nötig, die Orientierung der verschiedenen reziproken Gitter zueinander zu kennen. Diese können durch das so genannte Zwillingsgesetz beschrieben werden, das eine Transformationsmatrix darstellt, die die Millerschen Indizes eines Individuums in die eines anderen überführt.

Bei Pd(Se₂O₅) handelt es sich um einen pseudomeroedrischen Zwilling, bei dem die reziproken Gitter nur zum Teil überlappen. Bei pseudomeroedrischen Zwillingen liegt die Metrik nahe an der Metrik der nächst höheren Kristallklasse.^[22] Die monokline Zelle hat einen Winkel unweit 90°, so dass ein orthorhombisches Kristallsystem vorgetäuscht wird. Die Struktur konnte zwar im monoklinen Kristallsystem gelöst aber nicht zufrieden stellend verfeinert werden. Die R-Werte waren schlecht und es blieb eine hohe Restelektronendichte zurück. Nach Separation der beiden Individuen konnte durch Multiplikation aus den Orientierungsmatrizen das Zwillingsgesetz aufgestellt werden. Die gefundene Transformationsmatrix

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

wurde in den ins-file eingetragen und die Struktur konnte verfeinert werden. Der Volumenanteil beider Individuen wird durch den Befehl BASF automatisch berechnet und liegt hier bei 0,63.

3.4.3 Kristallstruktur von Pd(Se₂O₅)

Pd(Se₂O₅) kristallisiert monoklin mit der Raumgruppe I2/a und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tabelle 3.8). Die gleiche Raumgruppe lässt sich in Cu(Se₂O₅) wieder finden, nur wurde hier eine andere Aufstellung (*C*2/*c*) gewählt und die Gitterparameter unterscheiden sich geringfügig ^[114]. Das Palladiumatom liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage 4*a* und befindet sich in quadratisch-planarer Koordination von vier Sauerstoffatomen (Abb. 3.14). Die Pd-O-Abstände sind hier mit 203,5(8) pm (Pd-O2) und 203,6(8) pm (Pd-O3) etwas länger als in den beiden zuvor beschriebenen Verbindungen. Mit O-Pd-O-Bindungswinkeln von 84,0°(2) und 96,0°(2) kommt es im Vergleich zu den bisherigen Verbindungen zu einer etwas
stärkeren Verzerrung der idealen D_{4h}-Symmetrie. Dieses lässt sich auf die chelatisierend angreifenden Se₂O₅²⁻-Ionen zurückführen, die mit ihrem "Biss" den O2-Pd-O3-Winkel etwas zusammendrücken. Eine solche Verzerrung wird auch für Cu(Se₂O₅) beschrieben.^[114]

Tabelle 3.8: Pd(Se₂O₅)



Kristallsystem	monoklin	O^3 O^2
Raumgruppe	<i>I2/a</i> (Nr. 15)	Pd Pd
Gitterkonstanten	a = 721, 2(1) pm	
	b = 556,9(1) pm	02 03 01
	c = 1217,7(3) pm	
	$\beta = 106,84^{\circ}(2)$	Se
Zellvolumen	468,1(2) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	4	02
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0498; 0,1343	Abb. 3.14: Koordination der Pd^{2+} -Ione
		Kristallstruktur von Pd(Se ₂ O ₅)

Die vier an das Pd²⁺-Ion gebundene Sauerstoffatome gehören zu zwei chelatisierenden Se₂O₅²⁻-Ionen (Abb. 3.15). Innerhalb des Diselenitions gibt es zwei kürzere Se-O-Bindungslängen von 169(1) pm (Se-O2) und 167,8(9) pm (Se-O3) und einen langen Abstand von 179,3(3) pm. Dieser lange Abstand gehört zu dem Sauerstoffatom O1, welches verbrückend zwischen den beiden kristallographisch äquivalenten Selenatomen liegt. Ähnliche Unterschiede in den Bindungslängen werden auch innerhalb des Se2O52-Ion in Cu(Se₂O₅) gefunden.^[114] Als Durchschnittswert für die Se-O-Bindung in Diseleniten wurde von Koskenlinna der Wert 181,8 pm für die verbrückenden Sauerstoffatome angegeben, für die anderen Sauerstoffatome ein Wert von 166,6 pm.^[105] Das O1-Atom befindet sich auf der speziellen Wyckoff-Lage 4e der Raumgruppe, womit sich für das Diselenition eine C2-Symmetrie ergibt. Der Se-O1-Se-Winkel von 128,4°(4) liegt merklich über dem Durchschnittswert von Koskenlinna (124,2°). Es gibt in der Literatur jedoch auch Beispiele, in denen der Winkel noch deutlich über dem hier gefundenen liegt. In Mn(Se₂O₅) beträgt der Wert 136,9°(2) und für Cd(Se₂O₅) wird sogar ein Winkel von 140,29°(2) beobachtet.^[115,116]



Abb. 3.15: Koordination der $\text{Se}_2\text{O}_5^{2^2}$ -Ionen in der Kristallstruktur von Pd(Se_2O_5)

Pd²⁺-Ionen in der

Se

O3

An jedes $\text{Se}_2\text{O}_5^{2}$ -Ion sind zwei Palladiumatome gebunden, so dass es zur Ausbildung von unendlichen, elektronisch neutralen Ketten der Zusammensetzung $_{\infty}^{-1}$ [Pd(Se₂O₅)_{2/2}] kommt (Abb. 3.16). Der Abstand zwischen zwei Palladiumatomen innerhalb einer Kette beträgt 360 pm und der Winkel, der zwischen zwei benachbarten [PdO₄]-Einheiten aufgespannt werden kann, liegt bei 37,9°.



Abb. 3.16: Ketten der Zusammensetzung $\int_{\infty}^{1} [Pd(Se_2O_5)_{2/2}]$ in der Kristallstruktur von Pd(Se₂O₅)

In der Elementarzelle sind die Ketten entlang der [010]-Richtung ineinander gestapelt (Abb. 3.17). Der kürzeste Abstand zwischen zwei benachbarten Ketten liegt bei 300 pm zwischen dem Se-Atom der einen Kette und einem Sauerstoffatom der zweiten Kette und bei 374 pm zwischen zwei benachbarten Selenatomen.



Abb. 3.17: Stapelung der $\frac{1}{\infty}$ [Pd(Se₂O₅)_{2/2}]-Ketten in der Kristallstruktur von Pd(Se₂O₅) entlang [010]

Die Gesamtstruktur von $Pd(Se_2O_5)$ wird wie in $Pd(SeO_3)$ durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Die ineinander gestapelten unendlichen Ketten sind entlang [001] übereinander gestapelt. (Abb. 3.18). Bei der Anordnung entlang der c-Achse liegen die Ketten

noch enger beieinander als bei der Kettenanordnung entlang [010]. Der kürzeste Abstand zwischen einem Se-Atom der einen Kette und einem O-Atom der anderen liegt hier bei nur 287 pm. Dieses steht auch in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert für Cu(Se₂O₅). Hier liegt der kürzeste Abstand zwischen den Ketten bei 283 pm.^[114] Der Abstand zwischen zwei benachbarten Selenatomen beträgt nur 363 pm.

Der nach *Galy et al.* berechnete Se-E-Abstand liegt für Pd(Se₂O₅) bei einem Wert von 147 pm.^[18] Der Raumbedarf der freien Elektronenpaare ist hier mit 294 pm deutlich größer als zuvor im Pd(SeO₃).



Abb. 3.18: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von Pd(Se₂O₅) entlang [010]

Eine Bestimmung der Bindungsvalenzsummen zeigt auch hier, dass die angenommenen Oxidationszahlen richtig sind.

Für Pd(Se₂O₅) ergeben sich für die einzelnen Atome die folgenden Bindungsvalenzsummen:

Pd: 2,07 Se: 3,87 O1: 2,1 O2: 1,9 O3: 1,95

3.4.4 Schwingungsspektrum von Pd(Se₂O₅)

Das freie Diselenition hat im unverzerrten Zustand C_{2v} -Symmetrie. Die zwölf Normalschwingungen für diesen Idealzustand können in die Rassen A₁ (5x), B₁ (3x) und B₂ (4x) aufgeteilt werden. Die Schwingungen der Rasse A₂ sind IR-inaktiv. In Pd(Se₂O₅) wird die Symmetrie durch die chelatisierenden $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ -Gruppen auf C₂ erniedrigt. Für C₂-Symmetrie werden in diesem Fall 15 IR-aktive Schwingungen erwartet, die in die Rassen A (8x) und B (7x) unterteilt werden können. Eine Zuordnung der gefundenen Banden (Abb. 3.19) wurde in Tabelle 3.9 vorgenommen.^[110,117]



Tabelle 3.9.: Bandenzuordnung für das $Se_2O_5^{2-}$ -Ion in Pd(Se_2O_5) (Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹)

Schw	ringungsf	ormen	Literatur	beobachtet
ν_{s}	Α	(SeO ₂)	860, 870	862 (st), 822 (st)
ν_{as}	В	(SeO ₂)	830, 840	732 (m), 702 (s), 664 (st)
ν_{s}	Α	(SeOSe)	495	473 (schw)
ν_{as}	В	(SeOSe)	555	525 (schw)
δ_{s}	Α	(SeO ₃)	415	410 (m)
δ_{as}	В	(SeO ₃)		_a)

st = stark, m = mittel, s = Schulter, schw = schwach

a) Außerhalb des Messbereiches

IV Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnten neue Verbindungen der Edelmetalle Platin und Palladium vorgestellt werden. Abb. 4.1 zeigt die unterschiedlichen Synthesewege, für die erhaltenen Platinverbindungen. Die farbliche Unterlegung der einzelnen Verbindungen spiegelt die Farbe der Kristalle wieder.



Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Synthesen der vorgestellten Platinverbindungen

Für das Metall Palladium konnten erstmals die Oxo-Selenate(IV/VI) zugänglich gemacht werden. Durch Oxidation des Metalls mit Selensäure sowie dem System Selensäure/Selentrioxid wurde die Chemie des Palladiums um drei binäre Verbindungen mit komplexen Oxo-Anionen erweitert. In Abb. 4.2 sind die Synthesewege für die Palladium(IV/VI)-Selenate zu sehen.



Abb. 4.2: Syntheseschema der Palladium(IV/VI)-Selenate

Hexachloroplatinate der Lanthanoide

Wie von der Reihe der Lanthanoidionen erwartet, zeigen die gebildeten Kristallstrukturen große Ähnlichkeiten. Für die Elemente Gadolinium und Dysprosium, sowie für die Elemente Praseodym und Neodym resultieren sogar isotype Verbindungen. Entsprechend der Lanthanoidenkontraktion nimmt die Koordinationszahl für die Lanthanoidionen mit abnehmendem Ionenradius ebenfalls ab. Während für die Ionen Pr³⁺ und Nd³⁺ noch eine Koordinationszahl von zehn beobachtet wird, sinkt die Koordinationszahl bei Gadolinium und Dysprosium auf neun. Die Er³⁺- und Yb³⁺-Ionen werden schließlich nur noch von acht Atomen koordiniert. Für die kleineren Lanthanoidionen findet die Koordination ausschließlich durch Sauerstoffatome statt, die zu Wassermolekülen gehören. Für eine der Er-Verbindungen, sowie für die Yb-Verbindung kann der Einbau einer freien Nitratgruppe in die Kristallstrukturen beobachtet werden. Bei den größeren Lanthanoidionen kommt es sogar zum Einbau von Nitratgruppen in die Koordinationssphäre der Ionen. Die Gd³⁺- und Dy³⁺-Ionen werden dabei von einer chelatisierenden Nitratgruppe und sieben Wassermolekülen koordiniert, die Pr³⁺- und Nd³⁺-Ionen von sechs Wassermolekülen und zwei chelatisierenden Nitratgruppen. In $[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ konnten neben der $[PtCl_6]^2$ -Einheit pro Formeleinheit zwei [PtCl₄]²-Einheiten gefunden werden. Die Untersuchungen des thermischen Abbaus all dieser Verbindungen führten zu ähnlichen Ergebnissen. Für alle Hexachloroplatinate kann als Abbauprodukt elementares Platin und das jeweilige Selten-Erd-Oxid-Chlorid gefunden werden. In Tabelle 4.1 sind die kristallographischen Daten der erhaltenen Verbindungen nebeneinander dargestellt.

Tabelle 4.1: Kristallographische Date	en für [Er(H2O)	⁸]2[PtCl4]2[PtC	l ₆] · 2H ₂ O (I), [Er(H	I ₂ O) ₈][PtCl ₆](N	$O_3) \cdot 4H_2O$ (II)		
[Yb(H ₂ O) ₈][PtCl ₆](NO ₃) · 4H ₂ O (III),	, [SE(NO ₃)(H ₂ (O)7][PtCl6] · 4I	H_2O (SE = Gd, Dy) (IV), [SE(NO ₃),	2(H2O)6]2[PtCl6] · 2H ₂ O (SE =	= Pr, Nd) (V)
Verbindung	Ι	Π	III	N	Λ	1	
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhombisch	monc	sklin	mome	klin
Raumgruppe	<i>P</i> <u>Τ</u> (Nr. 2)	<i>P</i> 1 (Nr. 2)	<i>Cmca</i> (Nr. 64)	P2 ₁ /n (]	Nr. 14)	$P2_{1}/c$ (]	Vr. 14)
Gitterkonstanten							
<i>a</i> (pm)	826,07(5)	954,07(5)	2112,9(1)	838,72(3)	838,40(2)	695,5(1)	693,01(4)
(bu)	925,08(7)	1032,79(7)	1409, 4(1)	2131,98(6)	2139,50(7)	1652,5(2)	1649,5(1)
<i>c</i> (bm)	1333,34(9)	1276,34(8)	1477,21(7)	1142,63(3)	1143,10(3)	1318,5(3)	1308,36(8)
α (°)	91,753(8)	111,089(7)					
eta (°)	100,846(7)	111,200(7)		95,670(4)	95,698(3)	93,93(2)	94,004(7)
γ (°)	109,542(7)	92,767(7)					
Zellvolumen (Å 3)	938,2(1)	1070, 8(1)	4399,3(5)	2033, 2(1)	2040, 3(1)	1511,8(5)	1491,9(2)
Zahl der Formeleinheiten	1	7	8	4		7	
$R1~(I_0>2\sigma(I_0))$	0,0258	0,0228	0,0402	0,0384	0,0295	0,0610	0,1032
$wR2 \; (I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,0640	0,0509	0,0932	0,0870	0,0810	0,1312	0,2239

IV Zusammenfassung

Tetrachloroplatinate der Lanthanoide

Mit der Synthese von $[Ce(H_2O)_9]_2[PtCl_4]_3$ konnte ein Tetrachloroplatinat der Lanthanoide hergestellt und charakterisiert werden. Das Ce³⁺-Ion hat die Koordinationszahl neun und ist ausschließlich von Wassermolekülen umgeben. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\overline{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle (Tabelle 4.2).

Die thermoanalytischen Untersuchungen an $[Ce(H_2O)_9]_2[PtCl_4]_3$ zeigen einen komplexen mehrstufigen Abbau (Abb. 4.3). In den ersten Schritten bis 230 °C werden zunächst Wassermoleküle abgegeben. In einem Bereich zwischen 270 °C und 520 °C zersetzt sich das zwischenzeitlich gebildete Platinchlorid zu elementarem Platin. Ebenfalls als Abbauprodukt resultiert das CeOCl.



Abb. 4.3: Thermischer Abbau von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃

Durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen des Zersetzungsrückstandes konnte die Bildung von elemenaterem Platin sowie des Selten-Erd-Oxids nachgewiesen werden. In Abb. 4.4 (links) ist das beobachtete Spektrum den aus Einkristall simulierten Daten für Platin sowie LaOCl gegenübergestellt.

[Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃ stellt damit eine potentielle Precursorverbindung dar, die es ermöglichen kann, Metallpartikel in einem Schritt in einer Selten-Erd-Oxid-Matrix abzuscheiden.

Erste Untersuchungen hinsichtlich der Partikelgröße des Zersetzungsrückstandes wurden mittels REM-Aufnahmen unternommen (Abb. 4.4 (mitte, rechts)). Die hier gebildeten Partikel sind in ihrer Form und Größe sehr inhomogen, so dass man hier noch nicht von Metallnanopartikeln sprechen kann.



Abb. 4.4: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃ (links), REM Aufnahme des Zersetzungsrückstandes von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃ bei 1000 facher (mitte) und 10.000 facher (rechts) Vergrößerung

In den Verbindungen $[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ (SE = Pr, Nd, Sm) wird das $[Pt_3Cl_9]^{3-}$ -Anion, das sich aus drei kondensierten $[PtCl_4]$ -Einheiten zusammensetzt erstmalig beschrieben (Abb. 4.5). Die Verbindungen kristallisieren in dem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe *Pbcm* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 4.2).



Abb. 4.5: Koordination der $[Pt_3Cl_9]^3$ -Ionen in der Kristallstruktur von $[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ (SE = Pr, Nd, Sm) am Beispiel von $[Pr(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$

Das Strukturmotiv des Dreirings kann als ein Ausschnitt aus der β -PtCl₂-Struktur angesehen werden, die sich aus hexameren Molekülen [PtCl₂]₆ zusammensetzt.

Der thermische Abbau der Pr-Verbindung kann erneut in zwei Stufen zusammengefasst werden. In einem Temperaturbereich von 100 °C bis 250 °C findet die Wasserabgabe statt, bei einer schon bekannten Temperatur von ca. 500 °C zersetzt sich dann das gebildete Platinchlorid zu elementarem Platin. Das Praseodym bleibt in Form des Oxid-Chlorides zurück.

Verbindung	Ι	II	III	IV
Kristallsystem	triklin		orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>P</i> 1(Nr. 2)		<i>Pbcm</i> (Nr. 57)	
Gitterkonstanten				
<i>a</i> (pm)	875,85(8)	863,90(4)	860,52(4)	855,80(3)
<i>b</i> (pm)	989,54(9)	1931,74(8)	1930,9(1)	1930,4(1)
<i>c</i> (pm)	1215,8(1)	1295,00(5)	1289,81(5)	1286,49(5)
α (°)	81,26(1)			
$\beta(^{\circ})$	73,72(1)			
γ (°)	65,147(9)			
Zellvolumen(Å ³)	917,1(1)	2161,1(2)	2143,1(2)	2125,4(2)
Zahl der Formeleinheiten	1		4	
R1 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0306	0,0352	0,0352	0,0352
wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0653	0,0715	0,0715	0,0715

Tabelle 4.2: Kristallographische Daten für $[Ce(H_2O)_9]_2[PtCl_4]_3$ (I), $[Pr(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ (II), $[Nd(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ (III), $[Sm(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ (IV)

Gadolinium-Platin(III)-Sulfat

Durch Umsetzung von $[Gd(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$ mit konzentrierter Schwefelsäure bei 320 °C konnte das erste Lanthanoid-Platin(III)-Sulfat dargestellt und charakterisiert werden. Erstmalig wird dabei ausgehend von einer Pt(IV)-Verbindung durch Reduktion ein Pt(III)-Sulfat erhalten. Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂ kristallisiert triklin mit der Raumgruppe *P*T mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle (*a* = 844,02(9) pm, *b* = 908,50(9) pm, *c* = 939,49(8) pm, α = 107,73°(1), β = 112,10°(1), γ = 103,53°(1), R₁ = 0,0263, wR₂ = 0,0625). In der Kristallstruktur werden Pt₂⁶⁺-Hanteln von vier chelatisierenden Sulfatgruppen und zwei einzähnigen Hydrogensulfationen koordiniert. Der Ladungsausgleich der [Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂]⁴⁻-Anionen findet durch die Gd³⁺-Ionen statt. Eine Verknüpfung findet dabei über die Sulfat- bzw. die Hydrogensulfatgruppen statt (Abb. 4.6). Die Gadoliniumionen sind achtfach von Sauerstoffatomen koordiniert, die zu vier Sulfatgruppen und vier Hydrogensulfatgruppen gehören.



Abb. 4.6: Das $[Pt_2(SO_4)4(HSO_4)_2]^{4-}$ Anion (links) und dessen Verknüpfung an die Gd³⁺-Ionen (links) in der Kristallstruktur von Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂

In der Gesamtstruktur liegen die $[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2]^{4-}$ -Anionen, im Gegensatz zu bisher in der Literatur beschriebenen Verbindungen, als monomere Einheiten vor. Die Pt_2^{6+} -Hanteln liegen separat vor und werden ausschließlich über die Gadoliniumionen verknüpft. In der Kristallstruktur lagern sich die $[Pt_2(SO_4)4(HSO_4)_2]$ -Einheiten und die $[Gd(SO_4)_4(HSO_4)_4]$ -Einheiten wie in Abb. 4.7 gezeigt in Schichten übereinander an.



Abb. 4.7: Projektion der Kristallstruktur von Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂ entlang [110]

Eine thermische Analyse macht auch hier das mögliche Potential als Precursorverbindung für den Einsatz in der Katalyse sichtbar. $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$ zersetzt sich in mehreren Stufen zu Gd_2O_3 und elementarem Platin. Es besteht hier die direkte Möglichkeit, Platinpartikel in eine oxidische Gd_2O_3 -Matrix zu präparieren.

Palladium(IV/VI)-Selenate

Durch die Oxidation von Palladium mit H₂SeO₄ bzw. H₂SeO₄/SeO₃ sind Pd(SeO₃), Pd(SeO₄) und Pd(Se₂O₅) dargestellt worden. Diese drei Verbindungen sind nicht nur die ersten bekannten Oxo-Selenate des Palladiums, sondern stellen die ersten Vertreter für die gesamte Gruppe der Platinmetalle dar. Die kristallographischen Daten aller drei Verbindungen sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Verbindung	$Pd(SeO_3)$	Pd(SeO ₄)	$Pd(Se_2O_5)$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)	<i>I2/a</i> (Nr. 15)
Gitterkonstanten	a = 678,8(2) pm	a = 817, 1(1) pm	a = 721, 2(1) pm
	b = 703,0(2) pm	b = 528,6(1) pm	b = 556,9(1) pm
	c = 700,8(2) pm	c = 811,5(1) pm	c = 1217,7(3) pm
	$\beta = 118,09^{\circ}(3)$	$\beta = 94,54^{\circ}(1)$	$\beta = 106,84^{\circ}(2)$
Zellvolumen	295,0(1) Å ³	349,37(9) Å ³	468,1(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	4	4	4
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0641; 0,1496	0,0191; 0,0401	0,0498; 0,1343

Tabelle 4.3: Kristallographische Daten für Pd(SeO₃), Pd(SeO₄) und Pd(Se₂O₅)

Wie man es für Oxo-Selenate(IV) kennt, hat das freie Elektronenpaar am Selenatom einen prägenden Einfluss auf die Struktur. Im Falle des Palladiums werden hier vorzugsweise schichtartige Strukturen aufgebaut.

Pd(SeO₃) wird durch Oxidation von Palladium mit Selensäure in einer geschlossenen Glasampulle bei 350 °C gewonnen. Das Pd²⁺-Ion ist quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen umgeben. Diese gehören zu je vier einzähnig angreifenden SeO₃²⁻-Ionen. Die [PdO₄]-Einheiten werden transständig über die Ecken zu unendlichen Ketten gemäß der *Niggli*-Formel $\frac{1}{\infty}$ [PdO(1)_{2/1}O(2)_{2/2}]⁴⁺ verknüpft. Das SeO₃²⁻-Ion ist seinerseits ebenfalls von vier Palladiumatomen koordiniert, so dass es zum Aufbau elektronisch neutraler Schichten gemäß $\frac{2}{\infty}$ [Pd(SeO₃)_{4/4}] kommt. Diese Schichten stapeln sich in der Gesamtstruktur wie in Abb. 4.8 gezeigt übereinander und werden nur über schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Zwischen diesen Schichten befinden sich die freien Elektronenpaare der Selenatome, wobei der kürzeste Abstand zweier Schichten 315 pm zwischen dem Selenatom der einen und einem Sauerstoff der zweiten Schicht beträgt.



Abb. 4.8: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von Pd(SeO₃) entlang [010]

Pd(SeO₄) wird bei gleichen Reaktionsbedingungen wie Pd(SeO₃), jedoch mit einem Überschuss an Selensäure dargestellt. Das Pd²⁺-Ion ist ebenfalls quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen koordiniert, die zu vier einzähnig angreifenden SeO₄²⁻-Ionen gehören. Jedes Selenation muss damit von vier Palladiumatomen koordiniert sein, so dass sich die Zusammensetzung Pd(SeO₄) ergibt. Die Verknüpfung von Pd²⁺-Ionen und SeO₄²⁻-Ionen in alle drei Raumrichtungen führt zu einem dreidimensionalen Netzwerk, welches mit der *Niggli*-Formel $^{3}_{\infty}$ [Pd(SeO₄)_{4/4}] beschrieben werden kann (Abb. 4.9). Pd(SeO₄) ist isotyp zu dem schon in der Literatur beschriebenen Pd(SO₄). Die Kristallstruktur ist mit der von PdSe verwandt, wenn man die komplexen SeO₄²⁻-Ionen als sphärische Teilchen betrachtet.



Abb. 4.9: Projektion der Kristallstruktur von Pd(SeO₄) auf (010)

 $Pd(Se_2O_5)$ wird durch Umsetzung von elementarem Palladium mit einer Mischung aus Selensäure und Selentrioxid bei einer Temperatur von 250 °C dargestellt. Das Pd^{2+} -Ion befindet sich in quadratisch-planarer Koordination von vier Sauerstoffatomen, die zu jeweils

zwei chelatisierenden $\text{Se}_2\text{O}_5^{2^2}$ -Gruppen gehören (Abb. 4.10). An jedes $\text{Se}_2\text{O}_5^{2^2}$ -Ion sind zwei Palladiumatome gebunden, so dass es zur Ausbildung von unendlichen elektronisch neutralen Ketten der Zusammensetzung $\frac{1}{\infty}$ [Pd(Se₂O₅)_{2/2}] kommt, die innerhalb der Elementarzelle ineinander gestapelt sind, wie in Abb. 4.10 gezeigt.



Abb. 4.10: Koordination der Pd²⁺-Ionen (links), Ketten der Zusammensetzung $^{1}_{\infty}$ [Pd(Se₂O₅)_{2/2}] (rechts) in der Kristallstruktur von Pd(Se₂O₅)

Die Gesamtstruktur von Pd(Se₂O₅) wird ähnlich dem Pd(SeO₃) durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Die ineinander gestapelten unendlichen Ketten sind entlang der c-Achse übereinander gestapelt. (Abb. 4.11). Der kürzeste Abstand zwischen den Ketten liegt hier bei nur 287 pm zwischen einem Se-Atom der einen Kette und einem O-Atom der anderen.



Abb. 4.11: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von Pd(Se₂O₅) entlang [010]

In den gemessenen IR-Spektren in einem Bereich zwischen 400 und 4000 cm⁻¹ werden die für Oxo-Selenate(IV/VI) typischen Banden wiedergefunden. Im Gegensatz zu den freien Oxo-

Anionen wird die Symmetrie der SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} und $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ -Ionen durch die Koordination an das Metall herabgesetzt. Für Pd(SeO₃) wird eine C_s-Symmetrie gefunden, für Pd(SeO₄) und Pd(Se₂O₅) ergibt sich jeweils eine C₂-Symmetrie. In Tabelle 4.4 sind die jeweiligen Bandenzuordnungen vorgenommen.

Tabelle 4.4: Bandenzuordnung für das Pd(SeO₃), Pd(SeO₄) und Pd(Se₂O₅)

(2001)	84				
Schv	vingungst	formen	Literatur	beobachtet	
			Pd(SeO ₃))	
ν_{s}	(A_1)	(SeO_2)	810	863 (st), 829 (st)	
δ_{s}	(A_1)	(SeO_3)	425	530 (st), 413 (st)	
v_{as}	(E)	(SeO_2)	740	744 (st), 700 (s), 663(st), 640(st)	
δ_{as}	(E)	(SeO_3)	372	_a)	
Pd(SeO ₄)					
ν_{s}	(A_1)	(SeO_2)	833	823 (st), 910 (st), 709 (st), 739 (st)	
δ_{s}	(E)	(SeO_4)	335	_a)	
v_{as}	(F_2)	(SeO_2)	875	956 (st), 1160 (schw), 1247(st)	
δ_{as}	(F_2)	(SeO_4)	432	422 (m), 470 (m)	
			$Pd(Se_2O_5)$		
ν_{s}	А	(SeO_2)	860, 870	862 (st), 822 (st)	
v_{as}	В	(SeO_2)	830, 840	732 (m), 702 (s), 664 (st)	
v_{s}	А	(SeOSe)	495	473 (schw)	
v_{as}	В	(SeOSe)	555	525 (schw)	
δ_{s}	А	(SeO_3)	415	410 (m)	
δ_{as}	В	(SeO_3)		_a)	

(Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹)

st = stark, m = mittel, s = Schulter, schw = schwach

a) Außerhalb des Messbereiches

V Ausblick

Mit der Synthese der Lanthanoid-Chloroplatinate konnte die Chemie der Platinmetalle in komplexen Anionen erweitert werden. Erste Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften lassen auf ein interessantes Potential dieser Verbindungen hinsichtlich möglicher Precursoreigenschaften schließen. Am Beispiel des [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃ zeigten die Ergebnisse des thermischen Abbaus erste Anzeichen auf die Bildung von Metallpartikeln. Weitere Studien im Hinblick auf den Einsatz als Single-Source-Precursor sind hier sinnvoll und Erfolg versprechend.

Mit der Umsetzung eines Lanthanoid-Chloroplatinats mit Schwefelsäure gelang die Darstellung des ersten Lanthanoid-Platin(III)-Sulfats, das die Verbindungsklasse der Platin-Sulfate um einen übergangsmetallhaltigen Vertreter erweitert. Hier lohnt sich auch die Ausweitung auf weitere Selten-Erd- sowie andere Übergangsmetalle. Die thermische Zersetzung des Gadolinium-Platin(III)-Sulfates scheint von Interesse zu sein, da sich als Zersetzungsrückstand elementares Platin und Gd2O3 bildet. Untersuchungen zur Beschaffenheit der gebildeten Metallpartikel stehen hier noch aus. Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂ scheint jedoch ein Potential als Precursor zu besitzen, da hier die Möglichkeit besteht, Platin direkt in eine oxidische Matrix, wie Gd₂O₃ einzubringen.

In der Struktur von $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$ konnte erstmals eine monomere $[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2]^{4-}$ Einheit realisiert werden. Als Folgechemie wäre eine Koordinationschemie der Hanteleinheit denkbar, in der an die terminalen Positionen der Hanteln stickstoffhaltige Liganden, wie z.B. Azide oder Stickstoffheterozyklen, angelagert werden. So ist der Aufbau von Koodinationsnetzwerken bestehend aus solchen Einheiten vorstellbar.

Bei dem Versuch, die Ergebnisse der Sulfatchemie des Platins auf andere Oxo-Säuren der Gruppe 16 zu übertragen, traten unvorhergesehene Schwierigkeiten auf. Eine Umsetzung von Platin mit Selensäure, die gegenüber der Schwefelsäure ein deutlich stärkeres Oxidationspotential besitzt, schien vielversprechend zu sein. Bei den ersten Versuchen dieser Art, konnte bisher jedoch keine Reaktion beobachten werden. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass es unter den Bedingungen zur Bildung von PtO₂ und damit zu einer Passivierung des Metalls kommt. Die stärker oxidierende Selensäure schient hier das Metall bis zur Oxidationsstufe +4 zu oxidieren. Eine pulverdiffraktometrische Untersuchung könnte hier Aufklärung verschaffen.

Bei dem Übergang vom Platin zum deutlich reaktiveren Palladium konnten in dieser Arbeit erste Ergebnisse auf dem Gebiet der Oxo-Selenate der Platinmetalle gewonnen werden.

Die Oxidation von Palladium mit Selensäure eröffnet einen effektiven Zugang zu Oxo-Selenaten(IV/VI) des Palladiums. Bei der Vielfältigkeit der Produkte in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen scheinen noch weitere Oxo-Selenate denkbar. Mögliche Verbindungen wären z.B. Selenit-Selenate oder Selenit-Diselenite, die in der Chemie des Goldes bereits realisiert wurden.^[20,103] Von großem Interesse ist die Untersuchung der thermischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse. Denn gerade leicht zersetzbare anorganische Edelmetallverbindungen können als Precursor zur Abscheidung von Metallnanopartikeln in der Katalyse Einsatz finden. Der thermische Abbau von Oxo-Selenaten findet bei relativ niedrigen Temperaturen statt.

Die Ausweitung der in dieser Arbeit vorgestellten Synthesen auf weitere Edelmetalle bietet sich an. Für die Elemente Ru, Os, Rh und Ir sind bisher keine strukturell charakterisierten Oxo-Sulfate bzw. Oxo-Selenate bekannt. Obwohl $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ in der homogenen Katalyse eingesetzt wird, steht die Strukturaufklärung dieser Verbindung noch aus.^[118]

Bei einer Umsetzung von Selensäure mit Iridium in Form des Na₂IrCl₆-Salzes konnte erstmals eine Reaktion beobachtet werden. Die Reaktionslösung färbte sich im Laufe der Reaktion blau, bisher konnten jedoch keine Einkristalle aus der Lösung gewonnen werden. Auf diesem Gebiet scheinen weitere Untersuchungen vielversprechend zu sein.

Ebenfalls kommerziell erhältlich, jedoch nicht strukturell charakterisiert, ist Platinnitrat, das mit der Summenformel "Pt(NO₃)₂" angegeben wird. Auch hier wäre es von großem Interesse, die Struktur zu lösen und aufzuklären, ob es sich tatsächlich um eine Platin(II)-Verbindung handelt. Ein möglicher Zugang, auch für andere Edelmetallnitrate, wäre durch die Umsetzung mit dem starken Oxidationsmittel N₂O₅ denkbar. Auf diese Weise konnte bereits NO₂[Au(NO₃)₄] dargestellt und charakterisiert werden.^[119]

VI Literatur

- [1] X. Wang, S. Sigmon, J. J. Spivey, H. H. Lamb, Catal. Today 2004, 96, 11.
- [2] C. Chen, M. Akashi, *Langmuir* **1997**, *13*, 6465.
- [3] M. Pley, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 529.
- [4] M. Pley, M. S. Wickleder, Angew. Chem. 2004, 116, 4262; Angew. Chem. Int. Ed.
 2004, 43, 4168.
- [5] M. Pley, M. S. Wickleder, Z. Naturforsch. 2006, 61b, 912.
- [6] M. Pley, M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 592.
- [7] J. Guzman, S. Carrettin, J. C. Fierro-Gonzalez, Y. Hao, B. C. Gates, A. Corma, Angew. Chem. 2005, 117, 4856.
- [8] P. Pantu, G. R. Gavalas, AIChE Journal 2002, 48(4), 815.
- [9] M. A. Vannice, C. Sudhakar, M. Freeman, J. Catal. 1987, 108, 97.
- [10] J. C. Dettling, C.-Z. Wan, CA 1247074, 1985.
- [11] T. Dahmen, P. Rittner, S. Boeger-Seidl, R. Gruehn, J. Alloys Compd. 1994, 216, 11.
- [12] V. P. Verma, *Thermochim. Acta* **1999**, *327*, 63 und darin enthaltene Referenzen.
- [13] M. E. Davis, R. F. Labo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
- [14] K. Gopal, J. Chem. Mater. 1995, 7, 1265.
- [15] L. B. Serezhkina, R. K. Rastsvetaeva, V. N. Serezhkin, Sov. J. Coord. Chem. 1990, 16, 702.
- [16] M. S. Wickleder: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 35 Elsevier Science Publisher, New York, 2005.
- [17] M. Koskenlinna, J. Valkonen, Acta Crystallogr. C 1995, 51, 1040.
- [18] J. Galy, G. Meunier, S. Andersson, A. Åström, J. Solid State Chem. 1975, 13, 142.
- [19] G. V. Derbisher, Russ. J. Inorg. Chem. 1960, 5, 699.
- [20] M. S. Wickleder, O. Büchner, C. Wickleder, Sherif El Sheik, G. Brunklaus, H. Eckert, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 5860.
- [21] O. Büchner, M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 1539.
- [22] W. Massa: Kristallstukturbestimmung, 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 2002.
- [23] H. Krischner: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 3. Aufl., Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, **1987**.
- [24] A. R. West: Grundlagen der Festkörperchemie, 1. Aufl., VCH, Weinheim, New York, Cambridge, Basel, 1992.

- [25] Stoe & Cie: *X-RED* 1.22 *Programm zur Datenreduktion einschlieβlich Absorptionskorrektur*, Darmstadt, **2001**.
- [26] G. M. Sheldrick: SHELXS-97 Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen, 1997.
- [27] G. M. Sheldrick: SHELXL-97 Program for the Refinment of Crystal Structures, Göttingen, 1997.
- [28] Stoe & Cie: X-SHAPE 1.06 Programm zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen, Darmstadt, **1999**.
- [29] Crystal Impact GbR: Diamond 3.0e Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn, 2005.
- [30] A. L. Spek, Acta Crystallogr. A 1990, 46, C34; A. L. Spek: Platon A multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, Niederlande, 2005.
- [31] Stoe & Cie: *WIN X-POW 1.07*, *Programm zur Bearbeitung von Röntgenpulverdaten*, Darmstadt, **2000**.
- [32] Mettler-Toledo GmbH: STARe Software 8.1, *Software zur Steuerung von DTA/TGA-Geräten und Auswertung von Messdaten*, Schwerzenbach, **2004**.
- [33] Origin, Version 4.0, Microcal Software Inc., Northampton, USA, 1995.
- [34] Chemdraw Ultra 8.0, CambridgeSoft Corporation, *Chemical Structure Drawing Standard*, Cambridge, USA, **2003**.
- [35] C-Design 3.0f, FoBasoft GmbH, *Chemisches Zeichenprogramm*, Penzberg, 2000.
- [36] G. Brauer: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. II, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978.
- [37] G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. I, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [38] F. Toul, K. Dostal, Coll. Czech. Chem. Communs. 1951, 16, 531.
- [39] A. E. Schweizer, G. T. Kerr, *Inorg. Chem.* 1978, 17(8), 2326.
- [40] W. W. Wendlandt, J. Inorg. Nucl. Chem. 1959, 9, 136.
- [41] G. Engel, Z. Kristallogr. **1935**, 90, 341.
- [42] N. V. Belov, Ann. Secteur platine, Inst. Chim. Gen. (U.S.S.R.) 1945, 18, 112.
- [43] S. I. Pechenyuk, R. A. Popova, V. Ya. Kuznetsov, *Zh. Neorg.i Khim.* 1978, 23(12), 3288.
- [44] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Ionorganic Chemistry, Fifth Edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988.
- [45] M. B. Robin, P. Day, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1967, 10, 247.

- [46] E. Rodek, H. Bartl, W. Sterzel, Ch. Platte, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte 1979, 2, 81.
- [47] L. A. Bengtsson, A. Oskarsson, Acta Chem. Scand. 1992, 46(8), 707.
- [48] M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 1548.
- [49] B. P. Hay, *Inorg. Chem.* **1991**, **30**, 2876.
- [50] M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem. 1998, 624, 1347.
- [51] J. K. Burdett, R. Hoffmann, R.C. Fay, *Inorg. Chem.* 1978, 17(9), 2553.
- [52] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [53] M. S. Wickleder, J. Alloys Comp. 2000, 303, 445.
- [54] P. C. Junk; D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, Austr. J. Chem. 1999, 52, 497.
- [55] S. Stockhause, G. Meyer, Z. Kristallogr. NCS 1997, 212, 315.
- [56] I. M. Rumanova, G. F. Volodina, N. V. Belov, *Kristallogr.* **1964**, *9*, 642.
- [57] D. J. Rogers, N. J. Taylor, G. E. Toogood, Acta Crystallogr. C 1983, C39, 939.
- [58] M. S. Wickleder, I. Müller, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 4.
- [59] E. J. Peterson, E. I. Onstott, R. B. von Dreele, Acta Crystallogr. B 1979, 35, 805.
- [60] J. Haglund, F. Fernandez Guillermet, G. Grimvall, M. Korling, Phys. Rev., B Condensed Matter 1993, 48, 11685.
- [61] L. H. Brixner, E. P. Moore, Acta Crystallogr. C 1983, 39, 1316.
- [62] M. Verbeek, G. Winter, Deutsche Offenl. 2236078, 1974.
- [63] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. T. Ilmura, J. Mater. Sci. 1978, 13, 2569.
- [64] Y. Hasegawa, M. T. Ilmura, S. Yajima, J. Mater. Sci. 1980, 15, 720.
- [65] S. Yajima, Am. Ceram.Soc. Bull. 1983, 62, 893.
- [66] R. Cini, F.P. Intini, G. Natile, C. Pacifico, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1994, 24, 3753.
- [67] M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 1771.
- [68] J. Albertsson, L. I. Elding, Acta Crystallogr. B 1977, 33, 1460.
- [69] M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 1794.
- [70] R. Kawashima, M. Sasaki, S. Satoh, H. Isoda, Y. Kino, Y. Shiozaki, *J. Phys. Soc. Jap.* **2000**, *69(10)*, 3297.
- [71] J. Fornies, E. Lalinde, A. Martin, M. T. Moreno, A. J. Welch, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1995, 1, 1333.
- [72] V. Y. Kukushkin, V. K. Belsky, V. E. Konovalov, R. R. Shifrina, A. I. Moiseev, R. A. Vlasova, *Inorg. Chim. Acta* 1991, *183*, 57 und darin enthaltene Referenzen.

- [73] A. B. Goel, S. Goel, D. Vanderveer, *Inorg. Chim. Acta* 1981, 54, L267.
- [74] R. Uson, J. Forniks, M. Tomas, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3482.
- [75] H. C. Clark, G. Ferguson, A. B. Goel, B. L. Ruhl, Organometallics 1984, 3, 15.
- [76] I. G. Phillips, R. G. Ball, R. G. Cavell, Inorg. Chem. 1988, 27, 4038.
- [77] E. C. Alyea, G. Ferguson, J. Malito, B. L. Ruhl, Organometallics 1989, 8, 1188.
- [78] A. J. Blake, R. O. Gould, A. M. Marr, D. W. H. Rankin, M. Schröder, Acta Crystallogr. C 1989, 45, 1218.
- [79] H. G. von Schnering, J-H. Chang, K. Peters, E-M. Peters, F. R. Wagner, Y. Grin, G. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 516.
- [80] D. H. Guthrie, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 1982, 21, 3290.
- [81] W. Frank, G. J. Reiss, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4593.
- [82] G. Aullón, D. Bellamy, L. Brammer, E. A. Bruton, A. Guy Orpen, *Chem Commun.* 1998, 6, 653.
- [83] G. S. Muraveiskaya, V. S. Orlova, O. N. Evstafeva, Russ. J. Inorg. Chem. 1974, 19, 1030; G. S. Muraveiskaya, G. A. Kukina, V. S. Orlova, O. N. Evstafeva, M. A. Porai-Koshits, M. A., Dokl. Akad. Nauk SSSR 1976, 226, 596.
- [84] D. P. Bancroft, F. A. Cotton, L. R. Falvello, S. Han, W. Schwotzer, *Inorg. Chim. Acta* 1984, 87, 147.
- [85] F. A. Cotton, L. R. Falvello, S. Han, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2889.
- [86] H. L. Condor, F. A. Cotton, L. R. Falvello, S. Han, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 1887.
- [87] A. Zipp, Coord. Chem. Rev. 1988, 84, 47.
- [88] J. D. Woollins, P. F. Kelly, Coord. Chem. Rev. 1985, 65, 115.
- [89] D. M. Roundhill, H. B. Gray, C.-M. Che, Acc. Chem. Res. 1989, 22, 55.
- [90] R. El-Mehdawi, F. R. Fronczek, D. M. Roundhill, Inorg. Chem. 1986, 25, 1155.
- [91] R. J. H. Clark, Chem. Soc. Rev. 1990, 19, 107.
- [92] M. Pley, M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 1036.
- [93] B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* 2000, 203, 5.
- [94] I. I. Chernyaev, Ann. Inst. Platine USSR 1926, 4, 261.
- [95] H.-U. Hummel, E. Fischer, T. Fischer, P. Joerg, G. Pezzei, Z. Anorg. Allg. Chem.
 1993, 619, 805.
- [96] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3. Auflage, John Wiley and Sons, New York 1978, 239.

- [97] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1988.
- [98] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppen*elemente, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1981**.
- [99] Y. Laligant, G. Ferey, A. Le Bail, Mat. Res. Bull. 1991, 26, 269.
- [100] F. Cunin, F. Favier, J.-L. Pascal, Can. J. Chem. 2000, 78, 1544.
- [101] P. Okkonen, L. Hiltunen, M. Koskenlinna, L. Niinisto, Acta Chem. Scan. 1994, 48, 857.
- [102] M. Weil, Z. Naturforsch. Teil B 2003, 58, 1091.
- [103] P. G. Jones, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, H. Timpe, Z. Naturforsch. 1981, 36b, 1050.
- [104] J. Waser, H. A. Levy, S. W. Peterson, Acta Crystallogr. 1953, 6, 661.
- [105] M. Koskenlinna, Ph. D. Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, Finnland, 1996.
- [106] D. E. Partin, M. O'Keeffe, J. Solid State Chem. 1991, 95, 176.
- [107] N. E. Breese, M. O'Keeffe, Acta Crystallogr. B 1991, 47, 192.
- [108] I. D. Brown, D. Altermatt, Acta Crystallogr. B 1985, 41, 244.
- [109] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1966.**
- [110] K. Sathianandan, L. D. McCory, J. L. Margrave, Spectrochim. Acta 1964, 20, 957.
- [111] H. Erfany-Far, H. Fuess, D. Gregson, Acta Crystallogr. C 1987, 43, 395.
- [112] F. Gronvold, E. Rost, Acta Crystallogr. 1957, 10, 329.
- [113] C. Giacovazzo: Fundamentals of Crystallography, Oxfort University Press 1992.
- [114] P. G. Meunier, C. Svensson, A. Carpy, Acta Cryst. 1976, B32, 2664.
- [115] J. Bonvoisin, J. Galy, J. C. Trombe, J. Solid State Chem. 1993, 107, 171.
- [116] J. Valkonen, Acta Crystallogr. C 1994, 50, 1381.
- [117] A. Simon, R. Paetzold, Z. Anorg. Allg. Chem. 1960, 303, 39
- [118] J. A. Abys, C. A. Dullaghan, P. Epstein, J. J. Maisano, US Patent 2001, US 6, 241, 870B.
- [119] O. Büchner, M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 1714.
- [120] A. J. C. Wilson (Ed.): International Tables of X-Ray Crystallography, Vol. C Kluver Academic Press, Dordrecht, Holland, 1992.

VII ANHANG

1 Daten aus den Einkristallstrukturbestimmungen

$1.1 \, [Er(H_2O)_8]_2 [PtCl_4]_2 [PtCl_6] \cdot 2H_2O$

Tabelle 1.1.1: Kristallographische Daten von $[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ und ihre

Bestimmung

_

Malmagga [a/mal]	1740.29
Cittarlangtantan	1/40,38
Giuerkonstanten	a = 820,07(3) pm b = 0.025,0.08(7) pm
	b = 923,08(7) pm a = 1222,24(0) pm
	c = 1333,34(9) pm $a = 01,752^{\circ}(9)$
	$\alpha - 91,735$ (8)
	$\beta = 100,846^{\circ}(7)$
7 - 11 1	$\gamma = 109,542^{\circ}(7)$
$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{i$	938,2(1) A ²
Zahl dan Damaalain haitan	5,802
Zani der Formeleinneiten	l tuilelin
Kristallsystem	$U_{\rm L}$
Raumgruppe Difficultamentar	P1 (Nf. 2) Stag IDDS I
Strahlur a	
Strantung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda = /1,0/$ pm)
1 emperatur	153,0 K
Messbereich	3,3° < 20 < 52,1°
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^{\circ} < \phi < 310, 4^{\circ}, 1, 6^{\circ}$
Indexbereich	$-9 \le h \le 9$
	$-11 \le k \le 11$
	$-16 \le l \le 16$
Anzahl der Bilder	194
Belichtungszeit	3,0 min
Detektorabstand	70 mm
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung ^[25,28]
μ	$207,59 \text{ cm}^{-1}$
gemessene Reflexe	11729
symmetrieunabhängige Reflexe,	3484
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2912
R_{int} ; R_{σ}	0,0440; 0,0386
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[26,27]
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[120]
Extinktionskoeffizient	0,0011(2)
Goodness of fit $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,983
Goodness of fit (alle Daten)	0,983
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0258; 0,0640
R1; wR2 (alle Daten)	0,0336; 0,0704
Max./Min. Restelektronendichte	1,441/ -2,631 Å ⁻³
ISCD	416835

$[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$						
Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{eq} . $\cdot 10^{-1}/pm^2$	
Pt1	1 <i>a</i>	0	0	0	9,1(1)	
Pt2	2i	0,90187(4)	0,26187(3)	0,39724(2)	11,4(1)	
Er1	2i	0,48703(5)	0,71228(4)	0,25563(2)	9,9(1)	
C111	2i	0,2672(3)	0,0063(2)	0,9645(2)	16,4(4)	
C112	2 <i>i</i>	0,1253(3)	0,0455(2)	0,1745(1)	17,9(4)	
C113	2 <i>i</i>	0,0778(3)	0,2650(2)	0,9898(1)	15,2(4)	
Cl21	2i	0,8914(3)	0,1351(2)	0,5442(1)	16,3(4)	
C122	2i	0,6119(3)	0,2451(2)	0,3842(2)	17,4(4)	
Cl23	2i	0,1885(3)	0,2773(2)	0,4076(1)	18,2(4)	
Cl24	2i	0,9052(3)	0,3757(3)	0,2462(2)	25,9(5)	
O1	2 <i>i</i>	0,4760(8)	0,9551(6)	0,2176(4)	17(1)	
O2	2 <i>i</i>	0,3279(8)	0,4422(6)	0,2213(4)	16(1)	
O3	2 <i>i</i>	0,5501(8)	0,8524(6)	0,4193(4)	15(1)	
O4	2 <i>i</i>	0,2928(8)	0,6758(7)	0,0939(4)	19(1)	
O5	2 <i>i</i>	0,6113(8)	0,6186(6)	0,1364(4)	17(1)	
O6	2 <i>i</i>	0,2261(9)	0,6762(7)	0,3047(5)	24(1)	
07	2 <i>i</i>	0,7822(8)	0,8834(7)	0,2834(4)	19(1)	
08	2 <i>i</i>	0,6298(9)	0,5896(6)	0,3695(4)	21(1)	
09	2 <i>i</i>	0,573(1)	0,3217(8)	0,0792(5)	20(1)	

 Tabelle 1.1.2: Atomlagen und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter für

 $\overline{U_{eq}} = 1/3 \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Taballa 1 1 2. Vaaffiriantan	dar anisatronan	Varaahiahunganaramat	or fiir
Tabelle 1.1.5: Koeffizienten	del amsouopen	verschlebungsparamet	ler Tur

Atom	$U_{11} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{22} 10^{-1}/pm^2$	$U_{33} 10^{-1}/pm^2$	$U_{23} 10^{-1}/pm^2$	$U_{13} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{12} 10^{-1}/\text{pm}^2$
Pt1	6,6(2)	9,3(2)	9,9(2)	-1,2(1)	0,4(1)	1,8(2)
Pt2	10,1(2)	9,9(2)	11,6(2)	-1,7(1)	-0,5(1)	1,9(1)
Er1	9,4(2)	9,5(2)	9,7(2)	-1,4(1)	0,4(1)	2,9(1)
Cl11	10(1)	15,9(9)	25(1)	0,3(7)	5,9(7)	4,6(7)
Cl12	18(1)	21(1)	10,6(8)	-1,9(7)	-2,5(7)	5,2(8)
Cl13	14(1)	9,8(8)	21,1(9)	0,2(7)	3,7(7)	3,0(7)
Cl21	17(1)	18,5(9)	13,6(8)	1,1(7)	2,8(7)	7,5(8)
C122	13(1)	16,2(9)	25(1)	2,1(7)	3,8(7)	7,3(8)
Cl23	11(1)	31(1)	12,5(8)	2,9(7)	2,5(7)	7,4(8)
Cl24	14(1)	32(1)	21(1)	12,3(9)	-4,5(8)	-1,7(9)
01	13(3)	12(3)	22(3)	-2(2)	-2(2)	4(2)
O2	19(3)	5(2)	16(3)	-3(2)	2(2)	-5(2)
O3	18(3)	12(3)	11(2)	-8(2)	1(2)	2(2)
O4	23(4)	18(3)	14(3)	1(2)	-5(2)	7(2)
05	15(3)	20(3)	17(3)	-2(2)	7(2)	7(2)
06	13(4)	22(3)	33(3)	-12(3)	10(3)	0
O7	8(3)	25(3)	23(3)	2(2)	3(2)	3(2)
08	24(4)	15(3)	19(3)	-3(2)	-6(2)	7(2)
09	0,016(4)	0,019(3)	0,017(3)	-0,002(2)	-0,005(3)	0

$[Er(H_2O)_8]$	$[Er(H_2O)_8]_2[PtCl_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$							
Pt1	-Cl11	232,5(2) (2x)	Er1	-01	234,5(5)			
	-Cl12	232,5(2)(2x)		-O2	238,4(5)			
	-Cl13	233,3(2) (2x)		-03	237,9(5)			
				-04	237,2(5)			
Pt2	-Cl21	231,5(2)		-05	233,6(6)			
	-Cl22	232,1(2)		-06	229,1(6)			
	-Cl23	230,1(2)		- O7	237,3(6)			
	-Cl24	230,2(2)		-08	230,5(6)			
Cl11-Pt1-0	C111	180	O6-Er1	-03	72,0(2)			
Cl12-Pt1-0	C111	89,95(7) (2x)	O1-Er1	-04	73,0(2)			
Cl12-Pt1-0	C113	90,15(7)(2x)	O8-Er1	-05	84,1(2)			
			O5-Er1	-01	109,9(2)			
Cl21-Pt2-0	C122	90,13(7)	O3-Er1	-02	123,7(2)			
Cl24-Pt2-0	Cl21	177,04(8)	O5-Er1	-03	144,0(2)			
Cl23-Pt2-0	C122	179,15(7)						
Cl24-Pt2-0	C122	89,40(8)						

 Tabelle 1.1.4: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in

$1.2 [Er(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$

Tabelle 1.2.1: Kristallographische Daten von $[Er(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$ und ihre

Bestimmung

Molmasse [g/mol]	853,25
Gitterkonstanten	a = 954,07(5) pm
	b = 1032,79(7) pm
	c = 1276,34(8) pm
	$\alpha = 111,089^{\circ}(7)$
	$\beta = 111,200^{\circ}(7)$
	$\gamma = 92,767^{\circ}(7)$
Zellvolumen	1070,8(1) Å ³
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	2,571
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> T (Nr. 2)
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm)
Temperatur	153,0 K
Messbereich	3,3° < 20 < 52,1°
Rotationsbereich, φ- Inkrement	0° < φ < 310,4°, 1,6°
Indexbereich	$-11 \le h \le 11$
	$-12 \le k \le 12$
	$-15 \le l \le 15$
Anzahl der Bilder	194
Belichtungszeit	3,5 min
Detektorabstand	70 mm
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung ^[25,28]
μ	$112,21 \text{ cm}^{-1}$
gemessene Reflexe	13261
symmetrieunabhängige Reflexe,	3921
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	3361
R_{int} ; R_{σ}	0,0419; 0,0390
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[26,27]
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[120]
Extinktionskoeffizient	0,0008(1)
Goodness of fit $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,950
Goodness of fit (alle Daten)	0,950
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0228; 0,0509
R1; wR2 (alle Daten)	0,0297; 0,0521
Max./Min. Restelektronendichte	0,899/ -1,461 Å ⁻³
ISCD	417949

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{eq} . $\cdot 10^{-1}$ /pm ²
Er1	2 <i>i</i>	0,31788(3)	0,79970(2)	0,60517(2)	9,61(8)
Pt1	1 <i>e</i>	1/2	1/2	1	9,58(8)
Pt2	1a	0	0	1	9,66(9)
Cl11	2i	0,4060(2)	0,3827(2)	0,7892(1)	20,7(3)
Cl12	2i	0,2555(2)	0,4487(1)	0,9924(1)	20,7(3)
Cl13	2i	0,4471(2)	0,7091(1)	0,9803(1)	18,3(3)
Cl21	2i	0,1344(2)	0,0900(1)	0,2108(1)	18,0(3)
C122	2i	0,0454(2)	0,7765(1)	0,9870(1)	19,5(3)
C123	2i	0,2266(2)	0,0505(1)	0,9806(1)	17,7(3)
O1	2i	0,1519(5)	0,5793(4)	0,5037(3)	14,2(8)
O2	2i	0,4669(5)	0,9747(4)	0,8136(3)	19,2(9)
O3	2i	0,4539(5)	0,6830(4)	0,7225(4)	19,1(9)
O4	2i	0,5131(5)	0,9381(4)	0,6007(4)	17,3(9)
O5	2i	0,1779(5)	0,7911(4)	0,7210(4)	18,0(9)
O6	2i	0,4328(5)	0,6477(4)	0,4861(3)	18,2(9)
07	2i	0,1925(5)	0,7820(4)	0,4041(3)	15,6(8)
08	2i	0,2123(5)	0,9975(4)	0,6215(4)	20,7(9)
N2	2i	0,2133(6)	0,2466(4)	0,5060(4)	14(1)
O21	2i	0,2708(5)	0,3437(4)	0,4853(4)	17,7(9)
O22	2i	0,2770(6)	0,1409(4)	0,5004(4)	22(1)
O23	2i	0,8960(5)	0,7427(4)	0,4656(4)	22,7(9)
O9	2i	0,0927(5)	0,5342(4)	0,7304(4)	21,9(9)
O10	2i	0,9452(5)	0,8537(4)	0,2534(4)	22,0(9)
011	2i	0,6752(5)	0,2107(4)	0,7600(4)	22,3(9)
O12	2i	0,7171(5)	0,5829(4)	0,7406(4)	26(1)

Tabelle 1.2.2: Atomlagen und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter für $[Er(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$

 $\overline{U_{\text{eq}} = 1/3 \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j}$

Tabelle 1.2.3: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungspat	rameter für
---	-------------

Atom	$U_{11} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{22} 10^{-1}/pm^2$	$U_{33} 10^{-1}/pm^2$	$U_{23} 10^{-1}/pm^2$	$U_{13} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{12} 10^{-1}/pm^2$
Er1	12,3(2)	6,6(1)	9,5(1)	2,85(9)	4,1(1)	2,62(9)
Pt1	11,7(2)	7,1(1)	6,9(2)	1,2(1)	2,4(1)	0,9(1)
Pt2	8,7(2)	10,9(2)	6,7(2)	2,0(1)	2,0(1)	0,6(1)
Cl11	27,0(9)	19,7(7)	6,6(6)	0,2(5)	2,3(6)	6,2(6)
Cl12	16,2(8)	21,3(7)	22,9(7)	6,8(6)	8,8(6)	1,2(6)
Cl13	27,4(9)	11,3(6)	16,8(7)	6,2(5)	8,7(6)	6,2(5)
Cl21	17,0(9)	23,8(7)	7,2(7)	3,6(6)	1,6(6)	0,1(6)
Cl22	21,9(9)	13,8(6)	18,7(7)	5,4(5)	5,0(6)	4,6(5)
Cl23	12,5(8)	24,5(7)	15,5(7)	7,1(6)	6,3(5)	0,5(5)
01	17(2)	8(2)	17(2)	5(2)	6(2)	2(2)
O2	24(3)	15(2)	11(2)	0	4(2)	0
O3	25(3)	19(2)	17(2)	11(2)	8(2)	10(2)
O4	16(2)	16(2)	19(2)	4(2)	9(2)	1(2)
O5	19(3)	17(2)	19(2)	5(2)	11(2)	3(2)
06	22(3)	14(2)	14(2)	1(2)	7(2)	4(2)

Atom	$U_{11} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{22} 10^{-1}/pm^2$	$U_{33} 10^{-1} / pm^2$	$U_{23} 10^{-1} / pm^2$	$U_{13} \ 10^{-1} / \text{pm}^2$	$U_{12} 10^{-1}/pm^2$
O7	14(2)	22(2)	12(2)	9(2)	5(2)	4(2)
08	27(3)	17(2)	25(2)	12(2)	14(2)	12(2)
N2	18(3)	12(2)	9(2)	3(2)	1(2)	3(2)
O21	22(3)	11(2)	21(2)	7(2)	9(2)	5(2)
O22	33(3)	17(2)	32(2)	16(2)	22(2)	18(2)
O23	17(3)	26(2)	29(2)	11(2)	14(2)	8(2)
09	26(3)	21(2)	18(2)	10(2)	7(2)	2(2)
O10	24(3)	30(2)	22(2)	15(2)	14(2)	15(2)
O11	29(3)	16(2)	20(2)	5(2)	11(2)	4(2)
O12	21(3)	21(2)	25(2)	1(2)	6(2)	6(2)

 Tabelle 1.2.3: Fortsetzung

 Tabelle 1.2.4: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in

Pt1	-Cl11	230,6(1) (2x)	Er1	-01	232,7(4)
	-Cl12	232,6(2) (2x)		-02	243,3(4)
	-Cl13	232,1(1)(2x)		-O3	232,9(4)
				-04	232,3(4)
Pt2	-Cl21	231,0(1)(2x)		-05	234,3(4)
	-Cl22	232,8(1)(2x)		-06	237,3(4)
	-Cl23	232,0(1)(2x)		- O7	234,0(4)
				-08	229,7(4)
N2	-021	127,3(6)			
	-023	121,9(7)			
	-022	126,7(6)			
C111-Pt1	1-C111	180	08-Er1-	01	118 0(2)
Cl11-Pt	1-Cl13	89.82(5)(2x)	O1-Er1-	-04	143.7(1)
Cl13-Pt	1-Cl12	90.90(5)(2x)	O1-Er1-	-03	80,1(1)
		, , , , ,	O4-Er1-	-03	102,3(2)
Cl21-Pt2	2-Cl21	180	O8-Er1-	·O7	74,2(1)
Cl21-Pt2	2-Cl23	90,53(5) (2x)			
Cl21-Pt2	2-Cl22	89,67(5) (2x)	O23-N2	-022	121,2(4)
			O23-N2	-021	121,1(4)
			O22-N2	-021	117,6(5)

$1.3\,[Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3)\cdot 4H_2O$

Tabelle 1.3.1: Kristallographische Daten von $[Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$ und ihre

Bestimmung

Molmasse [g/mol]	859,03
Gitterkonstanten	a = 2112,9(1) pm
	b = 1409, 4(1) pm
	c = 1477, 21(7) pm
Zellvolumen	4399,3(5) Å ³
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	2,594
Zahl der Formeleinheiten	8
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmca</i> (Nr. 64)
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm)
Temperatur	153,0 K
Messbereich	3,3° < 20 < 52,1°
Rotationsbereich, φ- Inkrement	$0^{\circ} < \phi < 240, 0^{\circ}; 1, 5^{\circ}$
Indexbereich	$-22 \le h \le 25$
	$-17 \le k \le 17$
	$-18 \le 1 \le 16$
Anzahl der Bilder	160
Belichtungszeit	2 min
Detektorabstand	70 mm
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung ^[25,28]
μ	$113,64 \text{ cm}^{-1}$
gemessene Reflexe	12526
symmetrieunabhängige Reflexe,	2214
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1782
R_{int} ; R_{σ}	0,1458; 0,0756
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[26,27]
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[120]
Goodness of fit $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,970
Goodness of fit (alle Daten)	0,970
R1; wR2 $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,0402; 0,0932
R1; wR2 (alle Daten)	0,0517; 0,0966
Max./Min. Restelektronendichte	2,993/ -3,501 Å ⁻³
ISCD	417950

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{eq} . $\cdot 10^{-1}/pm^2$
Yb1	8 <i>d</i>	0,30072(2)	1/2	0	8,4(2)
O1	16g	0,2457(4)	0,4553(4)	0,8706(4)	17(1)
O2	16g	0,3578(3)	0,4343(4)	0,1204(4)	15(1)
O3	16g	0,2403(3)	0,3705(4)	0,0401(4)	18(1)
O4	16g	0,3641(3)	0,3799(4)	0,9464(4)	19(1)
Pt1	8 <i>f</i>	0	0,28382(3)	0,76083(3)	11,6(2)
Cl11	16g	0,1091(1)	0,2844(2)	0,7597(2)	30,5(6)
Cl12	8 <i>f</i>	0	0,3940(2)	0,8782(2)	27,2(8)
C113	8 <i>f</i>	0	0,1618(2)	0,8663(2)	22,8(7)
Cl14	8 <i>f</i>	0	0,4082(2)	0,6589(2)	23,8(7)
Cl15	8 <i>f</i>	0	0,1742(3)	0,6425(3)	50(1)
N1	8 <i>e</i>	1/4	0,2221(7)	3/4	11(2)
O11	16g	0,2490(4)	0,2665(4)	0,8246(5)	19(1)
O12	8 <i>e</i>	1/4	0,1351(6)	3/4	23(2)
O5	16g	0,1286(4)	0,0273(5)	0,6951(5)	25(2)
06	16g	0,1295(4)	0,2965(5)	0,9744(6)	39(2)
TT 4/0 /T					

Tabelle 1.3.2: Atomlagen und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter für $[Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$

 $\overline{U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})}$

|--|

Atom	$U_{11} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{22} 10^{-1}/pm^2$	$U_{33} 10^{-1}/pm^2$	$U_{23} 10^{-1}/pm^2$	$U_{13} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{12} 10^{-1}/pm^2$
Yb1	5,8(2)	14,6(3)	4,7(3)	0,3(2)	0	0
01	23(3)	18(3)	10(3)	-2(2)	-8(3)	-1(3)
O2	9(3)	29(3)	8(3)	4(2)	-1(2)	7(3)
O3	17(3)	24(3)	12(3)	6(2)	-5(3)	-5(3)
O4	22(4)	23(3)	11(3)	2(2)	5(3)	8(3)
Pt1	1,8(2)	18,6(3)	14,4(3)	6,5(2)	0	0
Cl11	0,3(9)	43(1)	48(2)	20(1)	2(1)	2,4(9)
Cl12	27(2)	28(2)	26(2)	-1(1)	0	0
C113	9(1)	26(2)	33(2)	16(1)	0	0
Cl14	13(2)	32(2)	26(2)	17(1)	0	0
Cl15	57(3)	53(3)	41(3)	-3(2)	0	0
N1	7(5)	19(5)	7(5)	0	-3(4)	0
011	16(3)	29(3)	13(3)	-7(2)	-3(3)	6(3)
O12	31(5)	15(5)	22(5)	0	6(5)	0
O5	15(3)	39(4)	21(4)	-3(3)	0	-7(3)
06	35(4)	26(3)	57(5)	13(3)	-30(5)	-10(3)

$[Yb(H_2O)_8][PtCl_6](NO_3) \cdot 4H_2O$						
Pt1	-Cl11	230,6(2) (2x)	Yb1	-01	232,4(6) (2x)	
	-Cl12	232,7(4)		-02	234,0(6) (2x)	
	-Cl13	232,0(3)		-O3	230,5(6) (2x)	
	-Cl14	231,0(3)		-04	229,8(6) (2x)	
	-Cl15	233,4(5)				
N1	-011	126,8(8) (2x)				
	-012	123(1)				
Cl11-Pt1-Cl11		179,1(1)	O4-Yb1-O4		108,7(4)	
Cl11-Pt1-Cl14		89,57(6) (2x)	O4-Yb1-O3		144,8(2)(2x)	
Cl11-Pt1-Cl12		90,18(8) (2x)	O4-Yb1-O3		80,1(2)(2x)	
			O3-Yb	1-03	112,7(3)	
012-N1-011		119,6(5) (2x)	O1-Yb1-O1 120,0		120,0(4)	
011-N1-011		121(1)	O1-Yb1-O2 74,9(2)		74,9(2)(2x)	

 Tabelle 1.3.4: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in

1.4 $[SE(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O (SE = Gd, Dy)$

 $\textbf{Tabelle 1.4.1} Kristallographische Daten von [SE(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$

(SE = Gd, Dy) und ihre Bestimmung

	$[Gd(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$	$[Dy(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O$		
Molmasse [g/mol]	825,23	830,48		
Gitterkonstanten	a = 838,72(3) pm	a = 838,40(2) pm		
	b = 2131,98(6) pm	b = 2139,50(7) pm		
	c = 1142,63(3) pm	c = 1143, 10(3) pm		
	$\beta = 95,670^{\circ}(4)$	$\beta = 95,698^{\circ}(3)$		
Zellvolumen	2033,2(1) Å ³	2040,3(1) Å ³		
Dichte (berechnet)	2 606	2 704		
$[g/cm^3]$	2,090	2,704		
Zahl der Formeleinheiten	2	1		
Kristallsystem	mone	oklin		
Raumgruppe	$P2_{1}/n$ (Nr. 14)		
Diffraktometer	Stoe I	PDS I		
Strahlung	Mo-Kα (Graphitmonocl	nromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$)		
Temperatur	153	,0 K		
Messbereich	3,3° < 20	€ < 52,1°		
Rotationsbereich	$0^{\circ} < \phi < 240,0^{\circ}$	$0^{\circ} < \phi < 300,0^{\circ}$		
φ- Inkrement	1,0°	1,0°		
İndexbereich	$-10 \le h \le 10$	$-9 \le h \le 9$		
	$-26 \le k \le 26$	$-26 \le k \le 26$		
	$-13 \le 1 \le 14$	$-14 \le 1 \le 14$		
Anzahl der Bilder	240	300		
Belichtungszeit	2 min	1 min		
Detektorabstand	70 mm			
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren			
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung ^[25,28]			
u	$109,50 \text{ cm}^{-1}$	$113,23 \text{ cm}^{-1}$		
gemessene Reflexe	19198	24429		
symmetrieunabhängige R.	3957	3799		
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	3335	3375		
Rint: R _a	0,0618; 0,0385	0,0496; 0,0245		
Strukturbestimmung	SHELXS97 und	SHELXL97 ^[26,27]		
Streufaktoren	Intern, Tables, Vol. C ^[120]			
Extinktionskoeffizient	0,00048(6)	0,00078(9)		
Goodness of fit	1 172/1 172	1.000/1.000		
$(I_0 > 2\sigma(I_0)/ \text{ alle Daten})$	1,1/3/1,1/3	1,082/ 1,082		
R1; wR2 $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,0384; 0,0870	0,0295; 0,0810		
R1; wR2 (alle Daten)	0,0475; 0,0892	0,0337; 0,0858		
Max./Min.	1 162/ 2 021 Å-3	1.500/2.101 Å ⁻³		
Restelektronendichte	1,403/ -2,021 A	1,399/ -2,101 A		
ICSD	416470	416472		

[5E(1003)(1	$11_{2}0)_{7}$ [1 10_{16}]	$411_{2}O(3E - C)$	Ju, Dy)		
Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{eq} . $\cdot 10^{-1}/pm^2$
Gd1	4 <i>e</i>	0,28022(4)	0,24380(2)	0,31670(3)	10,3(1)
Dyl	4e	0,27961(3)	0,24523(1)	0,31383(2)	13,1(1)
Pt1	4e	0,76480(3)	0,00134(1)	0,24830(3)	10,0(1)
	4e	0,76095(2)	0,001002(7)	0,24890(2)	12,2(1)
Cl11	4e	0,0364(2)	0,97898(9)	0,2502(2)	16,9(4)
	4e	0,0324(2)	0,97837(7)	0,2502(1)	24,3(3)
Cl12	4e	0,7413(2)	0,01091(9)	0,0444(2)	17,5(4)
	4e	0,7379(2)	0,01023(6)	0,0449(1)	20,5(3)
Cl13	4e	0,7029(3)	0,89570(8)	0,2328(2)	16,2(4)
	4 <i>e</i>	0,6993(2)	0,89546(6)	0,2340(1)	20, 2(3)
Cl14	4e	0,8294(3)	0,10630(9)	0,2658(2)	19,6(5)
	4e	0,8247(2)	0,10601(6)	0,2655(1)	23,2(3)
Cl15	4e	0,4943(2)	0,02518(9)	0,2465(2)	18,6(4)
	4e	0,4906(2)	0,02485(7)	0,2476(1)	24,6(3)
Cl16	4e	0,7827(2)	0,99349(9)	0,4513(2)	17,2(4)
	4e	0,7803(2)	0,99303(6)	0,4522(1)	19,5(3)
O1	4e	0,3677(7)	0,2484(3)	0,1243(6)	22(1)
	4e	0,3666(7)	0,2486(2)	0,1236(4)	25(1)
O2	4e	0,5209(7)	0,3031(3)	0,3606(7)	29(2)
	4e	0,5169(6)	0,3043(3)	0,3546(5)	39(1)
O3	4e	0,2169(8)	0,3510(3)	0,2571(6)	21(1)
	4e	0,2152(6)	0,3502(2)	0,2532(4)	25(1)
O4	4e	0,2599(7)	0,3061(3)	0,4934(5)	18(1)
	4 <i>e</i>	0,2610(6)	0,3068(2)	0,4878(4)	27(1)
O5	4 <i>e</i>	0,2719(8)	0,1712(3)	0,4773(6)	23(1)
	4 <i>e</i>	0,2715(6)	0,1742(2)	0,4739(4)	33(1)
O6	4e	0,2048(8)	0,1412(3)	0,2357(6)	20(1)
	4e	0,2069(6)	0,1440(2)	0,2361(4)	23,8(9)
O7	4e	0,5149(8)	0,1759(3)	0,3292(7)	29(2)
	4e	0,5119(6)	0,1783(2)	0,3289(5)	42(1)
N2	4 <i>e</i>	0,9290(8)	0,2486(3)	0,2578(6)	12(1)
	4e	0,9306(6)	0,2490(2)	0,2539(4)	11(1)
O21	4e	0,0211(7)	0,2511(3)	0,1778(5)	18(1)
	4e	0,0205(6)	0,2507(2)	0,1739(4)	20(1)
O22	4e	0,9923(7)	0,2448(3)	0,3614(5)	17(1)
	4e	0,9957(6)	0,2457(2)	0,3589(4)	20,3(9)
O23	4e	0,7829(6)	0,2493(3)	0,2347(6)	17(1)
	4e	0,7821(6)	0,2494(2)	0,2316(4)	18,6(9)
08	4e	0,9707(8)	0,1363(3)	0,5420(6)	23(1)
	4e	0,9738(6)	0,1372(2)	0,5387(4)	27(1)
O9	4 <i>e</i>	0,9735(7)	0,3647(3)	0,5261(6)	19(1)
	4e	0,9751(6)	0,3638(2)	0,5260(4)	22,8(9)
O10	4e	0,0530(8)	0,1056(3)	0,0267(6)	23(1)
	4e	0,0510(6)	0,1059(2)	0,0274(4)	27(1)
011	4e	0,0465(7)	0,4022(3)	0,0632(6)	23(1)
	4e	0.0469(6)	0.4003(2)	0.0566(4)	31(1)

Tabelle 1.4.2: Atomlagen und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter für $[SE(NO_2)(H_2O)_2][PtCl_2] \cdot 4H_2O$ (SE = Gd_Dv)

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

$[SE(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6] \cdot 4H_2O (SE = Gd, Dy)$						
Atom	$U_{11} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{22} 10^{-1}/pm^2$	$U_{33} 10^{-1}/pm^2$	$U_{23} 10^{-1}/pm^2$	$U_{13} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{12} 10^{-1}/pm^2$
Gd1	6,0(2)	11,7(2)	13,4(2)	0,7(2)	1,8(1)	-0,5(1)
Dyl	8,6(2)	17,7(2)	13,2(2)	0,40(8)	1,9(1)	-0,66(8)
Pt1	8,3(2)	7,8(2)	14,0(2)	-0,8(1)	1,2(1)	0,6(1)
	14,9(2)	8,2(1)	13,2(1)	-1,22(7)	0,50(9)	1,27(7)
Cl11	8,8(9)	20,4(9)	22(1)	-1,1(8)	3,1(7)	2,9(7)
	22,7(9)	25,3(7)	25,0(7)	-1,0(6)	2,6(6)	4,6(6)
Cl12	19(1)	17,5(9)	16(1)	1,5(8)	0,3(8)	1,3(8)
	27,5(9)	18,9(6)	14,5(7)	1,4(5)	-0,2(5)	1,7(6)
Cl13	19(1)	8,8(8)	21(1)	-2,2(8)	4,8(8)	-2,0(7)
	29,2(9)	9,1(6)	22,6(7)	-2,7(5)	3,9(6)	-2,9(5)
Cl14	19(1)	10,2(8)	30(1)	-1,4(8)	6,0(9)	-1,9(7)
	31(1)	8,9(6)	30,3(8)	-2,9(5)	5,5(6)	-2,8(5)
Cl15	6,8(9)	21(1)	28(1)	0,6(9)	1,7(8)	2,9(7)
	18,4(9)	26,0(8)	29,3(8)	0,1(6)	2,5(6)	3,9(6)
Cl16	17,4(9)	18,2(9)	16(1)	-1,1(8)	1,1(7)	0,9(8)
	24,8(9)	19,5(6)	14,2(7)	-1,5(5)	1,2(5)	2,7(5)
01	22(3)	24(3)	24(3)	1(3)	18(3)	-4(3)
	26(3)	25(2)	26(2)	-2(2)	14(2)	-1(2)
O2	9(3)	41(4)	38(4)	-18(3)	9(3)	-12(3)
	16(3)	56(3)	46(3)	-24(2)	8(2)	-14(2)
03	25(3)	16(3)	22(4)	5(3)	1(3)	0
	26(3)	16(2)	32(3)	0	5(2)	-1(2)
O4	15(3)	26(3)	13(3)	-4(3)	-1(2)	1(2)
	20(3)	44(3)	16(2)	-5(2)	-1(2)	4(2)
05	18(3)	26(3)	25(4)	10(3)	-2(3)	-1(3)
	21(3)	45(3)	32(3)	19(2)	-1(2)	-8(2)
06	17(3)	13(3)	31(4)	1(3)	2(3)	1(2)
	20(3)	22(2)	31(2)	1(2)	7(2)	2(2)
07	14(3)	27(3)	47(5)	11(3)	8(3)	7(3)
	18(3)	45(3)	64(4)	24(3)	8(2)	8(2)
N2	7(3)	7(3)	21(4)	3(3)	2(3)	1(2)
	8(3)	8(2)	16(2)	-1(1)	1(2)	-1(1)
O21	14(3)	25(3)	16(3)	-2(3)	5(2)	8(2)
	13(3)	29(2)	17(2)	1(1)	2(2)	-1(2)
O22	10(3)	22(3)	18(3)	4(3)	-1(2)	-2(2)
	13(3)	33(2)	15(2)	$\hat{0}$	-2(2)	-1(2)
O23	3(2)	15(3)	32(4)	-5(3)	-3(2)	0
	13(3)	13(2)	29(2)	Ò	-5(2)	1(1)
08	23(3)	19(3)	27(4)	7(3)	10(3)	4(3)
-	27(3)	22(2)	32(2)	3(2)	10(2)	7(2)
09	20(3)	17(3)	19(3)	-3(3)	1(2)	-2(2)
	21(3)	23(2)	25(2)	-1(2)	6(2)	-2(2)
O10	22(3)	21(3)	24(4)	-1(3)	0	O
-	25(3)	21(2)	35(2)	-2(2)	2(2)	3(2)
011	20(3)	22(3)	25(4)	-3(3)	-2(3)	0
	26(3)	26(2)	40(3)	5(2)	ò	-3(2)

Tabelle 1.4.3: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter für

[SE(NC	03)(H2O)7][PtC	$Cl_6] \cdot 4H_2O (SE = Gd, Dy)$		
		$[Gd(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6]\cdot 4H_2O$	$[Dy(NO_3)(H_2O)_7][PtCl_6]\cdot 4H_2O$	
SE1	-01	238,7(6)	236,2(5)	
	-02	239,3(6)	236,4(5)	
	-O3	242,9(6)	239,5(4)	
	-04	243,7(6)	240,4(4)	
	-05	240,7(6)	238,6(4)	
	-06	243,5(6)	239,6(4)	
	-07	243,6(6)	241,0(5)	
	-022	251,7(6)	248,5(5)	
	-023	256,6(6)	256,9(5)	
Pt1	-Cl11	232,6(2)	232,6(2)	
	-Cl12	232,7(2)	232,9(1)	
	-Cl13	231,4(2)	231,9(1)	
	-Cl14	230,6(2)	231,3(1)	
	-Cl15	232,3(2)	232,2(2)	
	-Cl16	231,6(2)	232,0(1)	
N2	-021	122,8(9)	124,6(7)	
	-022	125,0(9)	127,0(7)	
	-023	125,5(9)	124,2(7)	
Cl14-Pt	1-C113	179,17(8)	179,34(5)	
Cl13-Pt	1-Cl16	89,89(7)	89,70(5)	
Cl13-Pt	1-Cl15	90,05(7)	90,19(5)	
023-N2	2-022	121.7(7)	121.4(5)	
O23-N2	2-021	121.0(7)	121.1(5)	
O22-N2-O21		117,2(6)	117,5(5)	
01-Gd1	-02	80.9(2)	80,5(2)	
O1-Gd1	-05	139.8(2)	139.5(2)	
O2-Gd1	-05	105.5(2)	106.1(2)	
O2-Gd1	-04	70.4(2)	70,5(2)	
01-Gd1-07		76.0(2)	76,3(2)	
01-Gd1-O22		125,1(2)	125,5(2)	

 Tabelle 1.4.4: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in

$1.5 [SE(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O (SE = Pr, Nd)$

Tabelle 1.5.1 Kristallographische Daten von $[SE(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ (SE = Pr, Nd)

und ihre Bestimmung

	$[Pr(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$	$[Nd(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$			
Molmasse [g/mol]	1189,6	1196,3			
Gitterkonstanten	a = 695,5(1) pm	a = 693,01(4) pm			
	b = 1652,5(2) pm	b = 1649,5(1) pm			
	c = 1318,5(3) pm	c = 1308,36(8) pm			
	$\beta = 93,93^{\circ}(2)$	$\beta = 94,004^{\circ}(7)$			
Zellvolumen	1511,8(5) Å ³	1491,9(2) Å ³			
Dichte (berechnet)	2 552	2 601			
$[g/cm^3]$	2,332	2,001			
Zahl der		2			
Formeleinheiten		2			
Kristallsystem	moi	noklin			
Raumgruppe	$P2_{1}/c$	(Nr. 14)			
Diffraktometer	Stoe	IPDS I			
Strahlung	Mo-Kα (Graphitmonoc	chromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$)			
Temperatur	290	6,0 K			
Messbereich	3,3° < 2	$20 < 52,1^{\circ}$			
Rotationsbereich	$0^{\circ} < \phi < 300, 3^{\circ}$	$0^{\circ} < \phi < 230, 1^{\circ}$			
φ- Inkrement	1,3°	1,3°			
Indexbereich	$-8 \le h \le 8$	$-7 \le h \le 7$			
	$-20 \le k \le 20$	$-20 \le k \le 20$			
	-16 < 1 < 16	-16 < 1 < 16			
Anzahl der Bilder	231	177			
Belichtungszeit	1.20 min	3 min			
Detektorabstand	70	mm			
Datenkorrektur	Polarisations- ur	nd Lorentzfaktoren			
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltontimierung ^[25,28]				
u	84.13 cm^{-1}	87.39 cm^{-1}			
gemessene Reflexe	17615	13264			
symmetrieunabhängige	2220	2752			
Reflexe,	2770	2753			
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2542	2384			
R_{int} R_{σ}	0,0845; 0,0413	0,1202; 0,0780			
Strukturbestimmung	SHELXS97 und	1 SHELXL97 ^[26,27]			
Streufaktoren	Intern. Tables. Vol. $C^{[120]}$				
Extinktionskoeffizient	0,0014(2)	0,0009(4)			
Goodness of fit	1 201 / 1 201	1 101 1 101			
$(I_0 > 2\sigma(I_0)/alle Daten)$	1,291/ 1,291	1,191, 1,191			
R1: wR2 $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,0610; 0,1312	0,1032; 0,2239			
R1; wR2 (alle Daten)	0,0659; 0,1326	0,1121; 0,2272			
Max./Min.					
Restelektronendichte	3,193/ -2,/33 A 3	0,283/ -3,44/ A ³			
ICSD	415843	416481			
			11,1(4)		
------	------------	-----------	------------	------------	---
Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{eq} . $\cdot 10^{-1}$ /pm ²
Pr1	4 <i>e</i>	0,5007(1)	0,81196(5)	0,64812(6)	22,5(2)
Nd1	4e	0,4966(2)	0,81463(9)	0,6459(1)	36,4(5)
O1	4e	0,291(2)	0,7026(7)	0,9859(9)	45(3)
	4e	0,293(3)	0,698(1)	0,984(2)	64(7)
O2	4 <i>e</i>	0,759(2)	0,9104(7)	0,7151(9)	40(3)
	4 <i>e</i>	0,754(3)	0,912(1)	0,714(2)	60(6)
O3	4 <i>e</i>	0,256(2)	0,7110(7)	0,689(1)	41(3)
	4 <i>e</i>	0,255(3)	0,713(1)	0,686(2)	64(7)
O4	4 <i>e</i>	0,416(2)	0,8611(8)	0,8245(9)	46(3)
	4 <i>e</i>	0,411(3)	0,862(1)	0,822(2)	59(6)
05	4 <i>e</i>	0,694(2)	0,8534(8)	0,5041(9)	47(3)
	4 <i>e</i>	0,688(3)	0,856(2)	0,501(2)	64(6)
O6	4 <i>e</i>	0,571(2)	0,6785(7)	0,556(1)	50(3)
	4 <i>e</i>	0,572(4)	0,682(1)	0,553(3)	100(10)
Pt1	2a	0	1/2	1/2	18,2(2)
	2a	0	1/2	1/2	26,7(4)
Cl11	4 <i>e</i>	0,9901(6)	0,6361(2)	0,4526(3)	36,0(9)
	4 <i>e</i>	0,987(1)	0,6354(4)	0,4495(6)	47(2)
Cl12	4 <i>e</i>	0,3059(6)	0,5160(3)	0,5794(3)	40(1)
	4 <i>e</i>	0,305(1)	0,5192(5)	0,5802(6)	51(2)
Cl13	4e	0,1363(7)	0,4684(3)	0,3485(3)	40(1)
	4e	0,138(1)	0,4667(5)	0,3488(6)	51(2)
N1	4e	0,215(2)	0,5463(7)	0,1173(9)	31(3)
	4e	0,210(4)	0,545(1)	0,116(2)	41(6)
O11	4 <i>e</i>	0,152(2)	0,6108(7)	0,155(1)	41(3)
	4 <i>e</i>	0,148(3)	0,611(1)	0,151(2)	60(6)
O12	4 <i>e</i>	0,392(2)	0,5428(7)	0,1050(9)	40(3)
	4 <i>e</i>	0,386(3)	0,539(1)	0,102(2)	56(6)
O13	4 <i>e</i>	0,111(2)	0,4880(8)	0,099(1)	55(4)
	4 <i>e</i>	0,101(4)	0,486(2)	0,098(2)	78(8)
N2	4 <i>e</i>	0,816(2)	0,7180(7)	0,7764(9)	27(3)
	4e	0,811(3)	0,720(1)	0,774(2)	40(5)
O21	4e	0,856(2)	0,7478(7)	0,6894(8)	33(2)
	4 <i>e</i>	0,852(3)	0,751(1)	0,688(2)	43(5)
O22	4 <i>e</i>	0,642(2)	0,7240(7)	0,7984(9)	42(3)
	4 <i>e</i>	0,639(3)	0,726(1)	0,797(2)	57(6)
O23	4e	0,939(2)	0,6869(8)	0,8346(9)	46(3)
	4e	0,934(4)	0,688(1)	0,835(2)	59(6)
O7	4 <i>e</i>	0,299(2)	0,5865(7)	0,843(1)	52(3)
	4 <i>e</i>	0,299(4)	0,587(2)	0,842(2)	73(7)

Tabelle 1.5.2: Atomlagen und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter für $[SE(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ (SE = Pr. Nd)

 $\frac{10^{-0.23}(1)^{-0.23}}{U_{eq} = 1/3 \left[U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta) \right]}$

$[SE(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O (SE = Pr, Nd)$						
Atom	$U_{11} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{22} 10^{-1}/pm^2$	$U_{33} 10^{-1}/pm^2$	$U_{23} 10^{-1}/pm^2$	$U_{13} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{12} 10^{-1}/pm^2$
Pr1	21,0(5)	20,5(4)	26,3(4)	-3,9(3)	5,1(3)	-4,4(3)
Ndl	32,1(9)	33,9(8)	44,3(9)	-8,4(6)	9,9(6)	-10,6(6)
01	46(8)	41(7)	44(7)	2(5)	-22(6)	5(6)
	40(10)	60(10)	90(20)	30(10)	-20(10)	0
O2	28(7)	42(7)	50(7)	-19(5)	-2(5)	-3(5)
	50(20)	60(10)	70(20)	-30(10)	0	-10(10)
O3	27(7)	27(6)	71(8)	11(5)	9(6)	-7(5)
	20(10)	50(10)	120(20)	10(10)	20(10)	-12(9)
O4	52(8)	50(8)	37(6)	-11(5)	12(5)	5(6)
	70(20)	60(10)	60(10)	-10(10)	20(10)	-10(10)
05	48(8)	62(8)	34(6)	0	20(5)	-7(6)
	40(20)	90(20)	60(20)	0	20(10)	0
06	37(8)	34(7)	79(9)	-14(6)	11(6)	1(5)
	50(20)	40(10)	210(40)	-40(20)	70(20)	-20(10)
Pt1	21,2(5)	12,8(4)	20,8(4)	2,6(3)	3,4(3)	-0,4(3)
	26,0(8)	18,8(6)	35,5(7)	2,4(5)	4,8(5)	-0,9(5)
Cl11	47(3)	12(2)	49(2)	9(2)	4(2)	-1(2)
	59(5)	22(3)	62(4)	10(3)	5(3)	0
Cl12	30(2)	40(2)	49(2)	10(2)	-6(2)	-5(2)
	39(5)	53(4)	59(4)	12(3)	-6(3)	-9(3)
Cl13	50(3)	41(2)	30(2)	0	18(2)	8(2)
	62(5)	51(4)	42(4)	-3(3)	18(3)	6(4)
N1	38(9)	20(6)	33(7)	5(5)	-3(6)	-3(5)
	50(20)	30(10)	40(10)	0	0	0
011	27(7)	31(6)	67(8)	-6(6)	5(5)	4(5)
	30(10)	40(10)	110(20)	0	10(10)	5(9)
012	24(7)	33(6)	64(8)	-3(6)	10(5)	-3(5)
	50(20)	40(10)	80(20)	0	20(10)	0
013	49(9)	49(8)	65(9)	-13(7)	-3(6)	-20(6)
	100(20)	60(20)	70(20)	-10(10)	-10(20)	-30(20)
N2	26(8)	23(6)	31(6)	-1(5)	0	1(5)
	30(10)	50(10)	50(10)	0	-10(10)	-10(10)
O21	31(7)	39(6)	29(5)	8(5)	6(4)	0
	50(10)	40(10)	40(10)	1(9)	15(9)	-5(9)
O22	35(8)	48(7)	46(7)	5(6)	16(5)	7(5)
	40(20)	50(10)	80(20)	10(10)	30(10)	10(10)
O23	51(8)	44(7)	43(7)	6(6)	-2(6)	15(6)
	60(20)	50(10)	60(20)	0	-10(10)	10(10)
07	70(10)	25(6)	60(8)	-4(6)	2(7)	5(6)
	80(20)	60(20)	90(20)	10(10)	-10(10)	10(10)

 Tabelle 1.5.3: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter für

$[SE(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O (SE = Pr, Nd)$					
		$[Pr(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$	$[Nd(NO_3)_2(H_2O)_6]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$		
SE1	-01	252(1)	248(2)		
	-O2	254(1)	252(2)		
	-03	247(1)	245(2)		
	-04	257(1)	254(2)		
	-05	250(1)	248(2)		
	-06	258(1)	257(2)		
	-011	275(1)	271(2)		
	-012	257(1)	259(2)		
	-021	271(1)	270(2)		
	-022	257(1)	259(2)		
Pt1	-Cl11	233,5(3) (2x)	232,9(6) (2x)		
	-Cl12	232,1(4) (2x)	231,3(8) (2x)		
	-Cl13	232,8(4) (2x)	232,4(7) (2x)		
N1	-011	127(2)	127(3)		
	-012	126(2)	125(3)		
	-013	122(1)	124(3)		
N2	-021	130(2)	128(3)		
	-022	126(2)	126(3)		
	-023	123(2)	124(3)		
Cl13-Pt	1-Cl13	180	180		
Cl12-Pt	1-Cl11	88,8(2)(2x)	89,3(3) (2x)		
Cl11-Pt	1-Cl12	91,2(2)(2x)	90,7(3)(2x)		
Cl13-Pt	1-Cl11	90,4(2) (2x)	90,3(3) (2x)		
Cl11-Pt	1-Cl13	89,6(2) (2x)	89,7(3) (2x)		
Cl11-Pt	1-Cl11	180	180		
013-N1	-011	122(2)	121(3)		
013-N1	-012	121(2)	120(3)		
011-N1	-012	117(2)	119(2)		
N1-011	-SE1	92,6(8)	93(2)		
N1-012	-SE1	101,7(8)	100(2)		
02-SE1	-06	124.0(4)	123.2(8)		
012-SE	1-06	139,2(4)	139(1)		
012-SE	1-021	131,3(4)	131,4(7)		
O22-SE	1-021	48,3(3)	48,1(6)		
O6-SE1	-021	63,9(4)	63,5(9)		
O3-SE1	-011	71,5(4)	71,4(7)		
O2-SE1	-011	107,2(4)	108,2(7)		
012-SE	1-011	47,7(3)	48,2(7)		

 $\label{eq:tabelle 1.5.4: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in$

_

1.6 [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃

 Tabelle 1.6.1: Kristallographische Daten von [Ce(H₂O)₉]₂[PtCl₄]₃ und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	1614 88
Gitterkonstanten	a = 875.85(8) pm
	h = 98954(9) pm
	c = 1215 8(1) pm
	$\alpha = 81.26^{\circ}(1)$
	$B = 73 72^{\circ}(1)$
	$\gamma = 65, 147^{\circ}(9)$
Zellvolumen	917.1(1) Å ³
Dichte (berechnet) $[g/cm^3]$	2.859
Zahl der Formeleinheiten	1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1 (Nr. 2)
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm)
Temperatur	296,0 K
Messbereich	$3,3^{\circ} < 2\theta < 52,1^{\circ}$
Rotationsbereich, φ- Inkrement	0° < φ < 320,4°, 1,8°
Indexbereich	$-10 \le h \le 10$
	$-12 \le k \le 12$
	$-14 \le l \le 14$
Anzahl der Bilder	178
Belichtungszeit	3 min
Detektorabstand	70 mm
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung ^[25,28]
μ	$147,55 \text{ cm}^{-1}$
gemessene Reflexe	11705
symmetrieunabhängige Reflexe,	3365
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2818
$R_{int}; R_{\sigma}$	0,0929; 0,0636
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[20,27]
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[120]
Extinktionskoeffizient	0,00143(9)
Goodness of fit $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	1,171
Goodness of fit (alle Daten)	1,171
R1; wR2 $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,0306; 0,0653
R1; wR2 (alle Daten)	0,0386; 0,0666
Max./Min. Restelektronendichte	1,792/ -2,562 A ⁻³
ISCD	415844

$[Ce(H_2O)_9]_2[PtCl_4]_3$					
Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{eq} . $\cdot 10^{-1}/pm^2$
Cel	2 <i>i</i>	0,19503(4)	0,29915(5)	0,23553(4)	24,2(1)
O1	2 <i>i</i>	0,0357(6)	0,5757(6)	0,2047(5)	36(1)
O2	2 <i>i</i>	0,1199(6)	0,1627(7)	0,4217(6)	43(2)
O3	2 <i>i</i>	0,4301(6)	0,1736(7)	0,0576(6)	47(2)
O4	2i	0,0815(8)	0,3537(8)	0,0533(6)	48(2)
O5	2i	0,4632(6)	0,1245(7)	0,3009(6)	45(2)
O6	2i	0,8733(6)	0,3740(8)	0,3070(7)	58(2)
07	2i	0,193(1)	0,4282(9)	0,3954(6)	58(2)
08	2 <i>i</i>	0,167(1)	0,0654(9)	0,2027(7)	64(2)
O9	2 <i>i</i>	0,4025(7)	0,4292(8)	0,1522(7)	52(2)
Pt1	2i	0,55795(3)	0,25337(3)	0,62938(3)	27,7(1)
Cl11	2 <i>i</i>	0,6988(2)	0,1549(3)	0,4508(2)	40,9(5)
Cl12	2 <i>i</i>	0,8137(2)	0,2470(3)	0,6520(2)	43,0(5)
Cl13	2 <i>i</i>	0,4158(2)	0,3580(3)	0,8057(2)	42,6(5)
Cl14	2 <i>i</i>	0,3086(2)	0,2440(3)	0,6105(2)	41,7(5)
Pt2	1a	0	0	1	24,6(1)
Cl21	2 <i>i</i>	0,7976(2)	0,2409(3)	0,0017(3)	54,6(7)
Cl22	2 <i>i</i>	0,2106(2)	0,0806(2)	0,8959(2)	41,4(5)

 Tabelle 1.6.2: Atomlagen und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter für

 $U_{\rm eq} = 1/3 \Sigma_{\rm i} \Sigma_{\rm j} U_{\rm ij} a_{\rm i}^{*} a_{\rm j}^{*} a_{\rm i} a_{\rm j}$

Tabelle 1.6.3: Koeffizienten der anisotroper	n Verschiebungsparameter für
--	------------------------------

 $[Ce(H_2O)_9]_2[PtCl_4]_3$

Atom	$U_{11} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{22} 10^{-1}/pm^2$	$U_{33} 10^{-1}/pm^2$	$U_{23} 10^{-1}/pm^2$	$U_{13} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{12} 10^{-1} / \text{pm}^2$
Ce1	22,7(2)	22,8(2)	27,8(2)	3,3(2)	-9,9(2)	-8,8(1)
01	32(2)	28(3)	40(4)	-3(3)	-9(2)	-6(2)
O2	42(3)	44(4)	38(4)	2(3)	-8(2)	-14(2)
O3	32(2)	53(4)	51(4)	-12(3)	-8(2)	-11(2)
O4	67(4)	40(4)	46(4)	13(3)	-35(3)	-21(3)
05	33(3)	49(4)	49(4)	-5(3)	-20(2)	-4(2)
06	29(3)	47(4)	87(6)	25(4)	-10(3)	-16(2)
O7	101(5)	47(4)	36(4)	5(4)	-31(3)	-32(4)
08	119(6)	49(5)	49(5)	15(4)	-38(4)	-52(4)
09	49(3)	45(4)	66(5)	-7(4)	3(3)	-31(3)
Pt1	31,4(1)	24,2(2)	29,4(2)	4,8(1)	-10,8(1)	-12,6(1)
Cl11	44,7(9)	48(1)	34(1)	-5(1)	-4,9(8)	-24,0(8)
Cl12	38,4(9)	48(1)	52(1)	-1(1)	-14,6(9)	-24,9(8)
Cl13	46(1)	48(1)	35(1)	-5(1)	-8,6(8)	-19,4(9)
Cl14	33,8(8)	56(1)	40(10)	2(1)	-14,8(8)	-19,2(8)
Pt2	23,6(2)	25,9(2)	26,3(2)	1(2)	-8,3(1)	-10,9(1)
Cl21	29,3(9)	31(1)	85(2)	9(1)	0	-7,3(7)
Cl22	31,2(8)	35(1)	53(1)	2(1)	1,0(8)	-15,7(7)

	<i>J</i> 9 <u>J</u> 2[1 tC14]3				
Pt1	-Cl11	230,5(2)	Cel	-01	252,0(6)
	-Cl12	230,6(2)		-02	252,2(6)
	-Cl13	230,5(2)		-03	257,5(6)
	-Cl14	230,0(2)		-04	257,0(6)
				-05	252,0(5)
Pt2	-Cl21	229,5(2) (2x)		-06	251,2(5)
	-Cl22	229,4(2) (2x)		-07	247,4(7)
				-08	252,9(8)
				-09	255,4(6)
Cl14-Pt1	-Cl11	89,41(8)	O7-Ce1-	06	89,8(3)
Cl11-Pt1	-Cl13	178,49(9)	07-Ce1-	01	71,3(2)
Cl11-Pt1	-Cl12	90,11(8)	O6-Ce1-O1		69,3(2)
			07-Ce1-	05	76,2(2)
Cl21-Pt2	-Cl21	180	O6-Ce1-	05	136,9(2)
Cl22-Pt2	-Cl21	89,53(7) (2x)	O6-Ce1-	O2	68,3(2)
Cl21-Pt2	-Cl22	90,47(7) (2x)	O1-Ce1-	O2	122,2(2)
			07-Ce1-	08	139,2(2)
			O6-Ce1-	08	79,0(3)
			O5-Ce1-	08	85,5(2)
			07-Ce1-	09	73,6(3)

Tabelle 1.6.4: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel $[^{\circ}]$ in $[Ce(H_2O)_{\circ}]_{\circ}[PtCl_4]_{\circ}$

$1.7 [SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9] (SE = Pr, Nd, Sm)$

Tabelle 1.7.1 Kristallographische Daten von $[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ (SE = Pr, Nd, Sm) und ihre

Bestimmung

	$[Pr(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$	$[Nd(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$	$[Sm(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$
Molmasse [g/mol]	1207,2	1210,53	1216,65
Gitterkonstanten	a = 863,90(4) pm	a = 860,52(4) pm	a = 855,80(3) pm
	b = 1931,74(8) pm	b = 1930,9(1) pm	b = 1930,4(1) pm
	c = 1295,00(5) pm	c = 1289,81(5) pm	c = 1286,49(5) pm
Zellvolumen	2161,1(2) Å ³	2143,1(2) Å ³	2125,4(2) Å ³
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	3,655	3,696	3,746
Zahl der Formeleinheiten		4	
Kristallsystem		orthorhombisch	
Raumgruppe		<i>Pbcm</i> (Nr. 57)	
Diffraktometer		Stoe IPDS I	
Strahlung	Mo-Ka (Gra	aphitmonochromator, λ	= 71,07 pm)
Temperatur		293(2) K	
Messbereich		3,3° < 20 < 52,1°	
Rotationsbereich	0° < φ < 239,8°	0° < φ < 230,1°	0° < φ < 260,4°
φ- Inkrement	1,1°	1,3°	1,2°
Indexbereich		$-10 \le h \le 10$	
		$-23 \le k \le 23$	
		$-15 \le 1 \le 15$	
Anzahl der Bilder	218	236	217
Belichtungszeit	7 min	2,5 min	3,0 min
Detektorabstand		70 mm	
Datenkorrektur	Polar	isations- und Lorentzfal	ctoren
Absorptionskorrektur	numerisch, 1	nach Kristallgestaltoptir	nierung ^[25,28]
μ	$227,09 \text{ cm}^{-1}$	$239,50 \text{ cm}^{-1}$	$235,62 \text{ cm}^{-1}$
gemessene Reflexe	19443	20890	20667
symmetrieunabhängige R.,	2198	2170	2165
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1571	1681	1808
R _{int}	0,1536	0,0992	0,1084
R_{σ}	0,0736	0,0492	0,0467
Strukturbestimmung	SHE	LXS97 und SHELXL97	[26,27]
Streufaktoren	Ι	ntern. Tables, Vol. C ^{[120}	0]
Extinktionskoeffizient	0,00003(4)	0,00022(3)	0,00019(3)
Goodness of fit $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,912	1,008	0,934
Goodness of fit (alle Daten)	0,912	1,008	0,934
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0352; 0,0715	0,0241; 0,0492	0,0268; 0,0619
R1; wR2 (alle Daten)	0,0595; 0,0774	0,0397; 0,0619	0,0350; 0,0636
Max./Min.	2 611/ 1 702 Å -3	1 876/ 1 685 Å ⁻³	2 150/ 2 662 Å ⁻³
Restelektronendichte	2,011/ - 1,/92 A	1,070/ - 1,005 A	2,130/-2,003 A
ICSD	415661	415662	415663

 Tabelle 1.7.2: Atomlagen und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter für

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{eq} ·10 ⁻¹ /pm ²
Pr1	4d	0,3140(1)	0,92077(4)	1/4	15,3(2)
Nd1	4d	0,31303(8)	0,9208(3)	1/4	10,3(2)
Sm1	4d	0,31391(6)	0,92093(3)	1/4	12,0(1)
O1	4d	0,039(2)	0,8778(7)	1/4	38(4)
	4d	0,039(1)	0,8789(5)	1/4	27(2)
	4d	0,045(1)	0,8791(5)	1/4	30(2)
O2	8 <i>e</i>	0,158(1)	0,9966(4)	0,3670(6)	33(2)
	8 <i>e</i>	0,159(1)	0,9967(3)	0,3651(6)	27(2)
	8 <i>e</i>	0,1623(8)	0,9965(4)	0,3654(5)	29(1)
O3	4d	0,435(2)	0,0396(6)	1/4	28(3)
	4d	0,433(1)	0,0399(4)	1/4	23(2)
	4d	0,435(1)	0,0387(4)	1⁄4	25(2)
O4	8e	0,256(1)	0,8594(4)	0,0806(7)	38(3)
	8 <i>e</i>	0,256(1)	0,8596(3)	0,0805(5)	31(2)
	8e	0,2574(9)	0,8599(4)	0,0838(5)	35(2)
O5	4d	0,396(2)	0,7952(6)	1/4	31(3)
	4d	0,397(1)	0,7957(4)	1/4	26(2)
	4d	0,395(1)	0,7977(4)	1/4	31(2)
O6	8 <i>e</i>	0,531(2)	0,9287(6)	0,125(1)	88(6)
	8e	0,528(1)	0,9293(5)	0,125(1)	72(4)
	8 <i>e</i>	0,527(1)	0,9270(5)	0,1277(9)	84(4)
Pt1	8 <i>e</i>	0,80747(6)	0,69152(2)	0,10798(3)	16,8(1)
	8 <i>e</i>	0,80745(4)	0,69172(2)	0,10758(3)	11,1(1)
	8 <i>e</i>	0,80743(4)	0,69179(2)	0,10748(2)	12,9(1)
Pt2	4d	0,13795(8)	0,6287(3)	1⁄4	13,7(2)
	4d	0,13921(6)	0,62876(2)	1/4	8,7(1)
	4d	0,13964(5)	0,62841(2)	1⁄4	10,1(1)
Cl1	8 <i>e</i>	0,2026(4)	0,5493(1)	0,1253(2)	21,4(6)
	8 <i>e</i>	0,2025(3)	0,5491(1)	0,1259(2)	16,5(5)
	8 <i>e</i>	0,2016(2)	0,5484(1)	0,1251(1)	19,3(4)
C12	8 <i>e</i>	0,0725(4)	0,7085(1)	0,1239(2)	19,2(6)
	8 <i>e</i>	0,0728(3)	0,7088(9)	0,1234(2)	13,2(5)
	8 <i>e</i>	0,0742(2)	0,70845(9)	0,1233(1)	13,9(4)
C13	8 <i>e</i>	0,8508(4)	0,6209(1)	0,9682(2)	26,0(7)
	8 <i>e</i>	0,8511(3)	0,6207(1)	0,968(2)	20,3(5)
	8 <i>e</i>	0,8502(3)	0,6203(1)	0,9682(1)	22,1(4)
Cl4	8 <i>e</i>	0,5462(4)	0,6737(2)	0,0942(3)	30,3(8)
	8 <i>e</i>	0,5450(3)	0,6737(1)	0,0943(2)	23,7(6)
	8e	0,5438(3)	0,6737(1)	0,0945(2)	27,3(5)
C15	4d	0,7656(5)	0,7619(2)	1/4	18,1(8)
	4d	0,7653(4)	0,7624(1)	1/4	13,7(6)
	4d	0,7669(3)	0,7928(1)	1⁄4	15,3(5)

 $[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9] (SE = Pr, Nd, Sm)$

 $\overline{U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})}$

$[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9] (SE = Pr, Nd, Sm)$						
Atom	$U_{11} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{22} 10^{-1}/pm^2$	$U_{33} 10^{-1}/pm^2$	$U_{23} 10^{-1}/pm^2$	$U_{13} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{12} 10^{-1}/pm^2$
Pr1	18,3(5)	14,1(4)	13,6(4)	0	0	0,7(4)
Ndl	8,2(4)	12,9(3)	9,8(4)	0	0	0,2(2)
Sm1	13,7(3)	11,9(3)	10,4(3)	0	0	0,7(2)
01	40(10)	41(7)	36(8)	0	0	-14(7)
	25(6)	49(6)	7(5)	0	0	-16(5)
	24(5)	39(6)	27(5)	0	0	-14(4)
O2	45(7)	28(4)	25(4)	-15(4)	6(4)	1(5)
	32(5)	28(3)	20(4)	-8(3)	7(3)	3(3)
	31(4)	30(4)	26(3)	-7(3)	9(3)	5(3)
03	29(9)	23(6)	33(7)	0	0	2(6)
	23(6)	21(4)	25(6)	0	0	-7(4)
	19(5)	13(4)	44(5)	0	0	-7(3)
O4	54(7)	25(4)	34(5)	-7(4)	-1(5)	-7(5)
	60(6)	34(3)	0(3)	-4(3)	2(4)	-5(4)
	62(5)	27(4)	17(3)	-2(3)	1(3)	-4(4)
05	13(8)	30(6)	51(8)	0	0	7(5)
	14(6)	24(5)	39(7)	0	0	6(4)
	28(5)	13(4)	52(6)	0	0	9(4)
06	80(10)	57(7)	130(10)	-40(9)	70(10)	-29(7)
	60(8)	63(6)	93(9)	-25(6)	64(7)	-23(5)
	74(7)	56(6)	122(9)	-28(6)	76(7)	-27(5)
Pt1	0023,2(3)	13(2)	14,3(2)	1,4(2)	-1,4(2)	-2,6(2)
	12,7(2)	11,8(2)	9(2)	1,5(1)	-2,1(1)	-2,3(1)
	17,8(2)	11,0(2)	10,0(2)	1,8(1)	-2,3(1)	-2,5(1)
Pt2	17,4(4)	11,8(3)	11,9(3)	0	0	-0,6(2)
	7,4(3)	11,1(2)	8(3)	0	0	-0,8(2)
	11,7(2)	10,0(2)	8,7(2)	0	0	-1,1(2)
Cl1	28(2)	19(1)	17(1)	-6(1)	1(1)	6(1)
	19(1)	18,0(9)	13(1)	-4,6(8)	2(1)	4,3(8)
	25(1)	20(1)	13,4(8)	-4,4(7)	0,3(7)	4,6(8)
Cl2	22(2)	18(1)	18(1)	5(1)	0	0
	13(1)	15,6(9)	11(1)	2,1(8)	1,8(9)	-1,4(7)
	16,9(9)	13,1(9)	11,5(8)	3,4(7)	-5(7)	-0,6(7)
C13	39(2)	22(1)	17(1)	-4(1)	0	-2(1)
	28(1)	20(10)	13(1)	-3,5(8)	-2(1)	-3,4(9)
	33(1)	20(1)	13,2(8)	-3,9(7)	-0,3(8)	-3,3(9)
Cl4	27(2)	37(2)	27(2)	1(1)	-5(1)	-8(1)
	14(1)	38(1)	20(10)	-1(1)	-6(1)	-8,0(9)
	19(1)	37(1)	25(1)	-2,2(9)	-4,6(8)	-8,2(9)
C15	23(2)	15(2)	17(2)	0	0	1(2)
	10(20)	14(1)	18(2)	0	0	0
	18(1)	14(1)	14(1)	0	0	1(1)

$[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9] (SE = Pr, Nd, Sm)$					
		$[Pr(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$	[Nd(H ₂ O) ₉][Pt ₃ Cl ₉]	[Sm(H ₂ O) ₉][Pt ₃ Cl ₉]	
SE1	01	252(2)	247,2(7)	243,8(9)	
	O2	250,3(9) (2x)	249(1)(2x)	245,3(6) (2x)	
	03	252(1)	252,0(8)	247,9(8)	
	O4	254,4(9)(2x)	253,3(7) (2x)	248,9(6) (2x)	
	05	253(1)	252,0(9)	249,9(8)	
	O6	248(1)(2x)	246,2(9) (2x)	240,9(8) (2x)	
Pt1	Cl2	232,2(3)	231,7(2)	231,6(2)	
	C13	229,8(3)	229,5(2)	229,1(2)	
	Cl4	229,0(4)	229,1(3)	228,9(2)	
	C15	231,6(2)	231,6(2)	231,5(2)	
Pt2	Cl1	229,6(2) (2x)	228,6(2) (2x)	229,1(2) (2x)	
	Cl2	231,5(3) (2x)	232,0(2) (2x)	231,5(2) (2x)	
Cl4-Pt1-	C13	90,6(1)	90,67(9)	90,49(8)	
Cl4-Pt1-	C15	89,8(1)	89,7(1)	90,02(9)	
Cl3-Pt1-	C15	179,4(1)	179,20(8)	179,01(8)	
Cl4-Pt1-	C12	179,2(1)	179,07(8)	178,85(7)	
C11-Pt2-	Cl2	90,5(1) (2x)	90,77(8) (2x)	90,70(7) (2x)	
Cl2-Pt2-	Cl2	89,7(1)	89,5(1)	89,53(9)	
Cl1-Pt2-	Cl2	179,8(1) (2x)	179,38(9) (2x)	179,26(8) (2x)	
C11-Pt2-	C11	89,3(1)	88,9(1)	89,1(1)	
Pt1-Cl5-	Pt1	105,1(1)	104,9(1)	104,7(1)	
Pt2-Cl2-	Pt1	102,1(1)	102,11(8)	102,00(7)	
O6-SE1-	·O6	81(1)	81,9(7)	81,6(6)	
O6-SE1-	·01	137,2(4)(2x)	137,2(3) (2x)	136,8(3) (2x)	
O6-SE1-	·O2	88,6(5)	88,3(4)	88,6(4)	
O6-SE1-	·O2	140,0(3)	139,3(3)	140,0(3)	
01-SE1-	·O2	71,6(4) (2x)	71,6(3) (2x)	72,4(2) (2x)	
O2-SE1-	·O2	74,5(4)	73,8(3)	74,5(3)	
01-SE1-	·O5	87,0(5)	87,7(3)	87,0(3)	
O2-SE1-	·O5	135,5(3) (2x)	136,2(2)(2x)	136,0(2) (2x)	
O6-SE1-	·O3	68,3(3)	68,4(3)	69,0(3)	
01-SE1-	·O3	133,8(5)	133,1(4)	133,9(3)	
02-SE1-	·O4	133,5(4)	133,8(3)	134,3(2)	
O3-SE1-	·O4	120,4(2)(2x)	120,3(2) (2x)	120,8(2) (2x)	
04-SE1-	·O4	119,2(4)	119,3(3)	118,4(3)	
O5-SE1-	·O4	66,9(2) (2x)	66,9(2) (2x)	66,4(2) (2x)	
O5-SE1-	·O3	139,2(4)	139,3(3)	139,1(3)	

Tabelle 1.7.4: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in

	$[Pr(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$	$[Nd(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$	$[Sm(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$
Cl4-Pt1-Cl5-Pt1	97,7(2)	97,5(1)	96,8(1)
Cl2-Pt1-Cl5-Pt1	-81,5(2)	-81,7(1)	-82,0(1)
Cl1-Pt2-Cl2-Pt1	94,8(1)	94,39(9)	94,13(8)
Cl2-Pt2-Cl2-Pt1	-85,1(1)	-85,05(8)	-85,17(8)
Cl3-Pt1-Cl2-Pt2	-97,2(1)	-96,79(8)	-96,51(8)
Cl5-Pt1-Cl2-Pt2	82,3(1)	82,51(8)	82,65(8)

Tabelle 1.7.5: Torsionswinkel [°] in $[SE(H_2O)_9][Pt_3Cl_9]$ (SE = Pr, Nd, Sm)

$1.8 \ Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$

 Tabelle 1.8.1: Kristallographische Daten von Gd2[Pt2(SO4)4(HSO4)2](HSO4)2 und ihre

Bestimmung

Molmasse [g/mol]	1477,19
Gitterkonstanten	a = 844,02(9) pm
	b = 908,50(9) pm
	c = 939,49(8) pm
	$\alpha = 107,73^{\circ}(1)$
	$\beta = 112, 10^{\circ}(1)$
	$\gamma = 103,53^{\circ}(1)$
Zellvolumen	584,1(1) Å ³
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	4,199
Zahl der Formeleinheiten	1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1 (Nr. 2)
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm)
Temperatur	153,0 K
Messbereich	3,3° < 20 < 52,1°
Rotationsbereich, φ- Inkrement	0° < φ < 320,0°, 2,0°
Indexbereich	$-10 \le h \le 10$
	$-11 \le k \le 11$
	- 11 ≤ 1 ≤ 11
Anzahl der Bilder	160
Belichtungszeit	3 min
Detektorabstand	70 mm
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung ^[25,28]
μ	$184,04 \text{ cm}^{-1}$
gemessene Reflexe	7587
symmetrieunabhängige Reflexe,	2180
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1826
R_{int} ; R_{σ}	0,0448; 0,0377
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[26,27]
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[120]
Extinktionskoeffizient	0,0006(3)
Goodness of fit $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,988
Goodness of fit (alle Daten)	0,988
R1; wR2 $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,0263; 0,0625
R1; wR2 (alle Daten)	0,0336; 0,0641
Max./Min. Restelektronendichte	1,795/ -2,806 Å ⁻³
ISCD	416471

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{eq} . $\cdot 10^{-1}/pm^2$
Pt1	2i	0,88546(4)	0,06376(3)	0,00430(4)	10,7(1)
Gd1	2i	0,27587(5)	0,35465(4)	0,63961(5)	10,7(1)
S 1	2i	0,2884(3)	0,3104(2)	0,2336(3)	11,0(4)
S2	2i	0,7835(3)	0,2989(2)	0,4834(3)	12,9(4)
S 3	2i	0,9706(3)	0,0519(2)	0,7103(3)	10,8(4)
S4	2i	0,6512(3)	0,3094(2)	0,9622(3)	11,3(4)
O11	2i	0,3169(8)	0,2952(7)	0,3895(8)	15(1)
O12	2i	0,4089(8)	0,4686(7)	0,2566(8)	13(1)
O13	2i	0,3163(8)	0,1701(7)	0,1212(8)	12(1)
O14	2i	0,0890(7)	0,2946(7)	0,1352(8)	13(1)
O21	2i	0,767(1)	0,2972(9)	0,630(1)	26(2)
O22	2i	0,2816(8)	0,5859(7)	0,5752(9)	18(1)
O23	2i	0,9714(8)	0,3232(7)	0,5061(8)	15(1)
O24	2i	0,6476(9)	0,1238(8)	0,3301(9)	22(1)
H2	2i	0,68(2)	0,02(2)	0,34(2)	40(40)
O31	2i	0,1072(8)	0,2126(7)	0,7572(8)	14(1)
O32	2i	0,8502(8)	0,9521(7)	0,5281(8)	14(1)
O33	2i	0,8441(8)	0,0777(7)	0,7869(8)	14(1)
O34	2i	0,9293(8)	0,0527(7)	0,2245(8)	15(1)
O41	2i	0,6560(8)	0,4373(7)	0,1022(9)	18(1)
O42	2i	0,4806(8)	0,2462(7)	0,8022(8)	16(1)
O43	2i	0,6801(8)	0,1705(7)	0,0045(8)	15(1)
O44	2i	0,8175(8)	0,3970(7)	0,9442(8)	15(1)
H4	2 <i>i</i>	0,74(2)	0,34(2)	0,78(2)	50(40)

Tabelle 1.8.2: Atomlagen und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter für
 $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$

 $\overline{U_{eq}} = 1/3 \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

 Tabelle 1.8.3: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter für

Ou ₂ [1 t ₂]	(504)4(11504)2](11504)2				
Atom	$U_{11} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{22} 10^{-1}/pm^2$	$U_{33} 10^{-1}/pm^2$	$U_{23} 10^{-1}/pm^2$	$U_{13} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{12} 10^{-1}/pm^2$
Pt1	11,2(2)	9,7(2)	10,4(2)	4,7(1)	5,2(1)	2,6(1)
Gd1	11,1(2)	9,4(2)	10,7(3)	4,9(2)	5,0(2)	2,5(2)
S 1	10,9(9)	8,9(8)	11(1)	4,3(8)	5,2(8)	1,8(7)
S2	14,7(9)	11,7(9)	13(1)	6,6(9)	6,9(9)	4,9(7)
S3	11,3(8)	11,5(8)	11(1)	6,4(8)	6,7(8)	3,4(7)
S4	10,8(9)	10,2(8)	12(1)	5,4(8)	5,7(8)	2,4(7)
O11	17(3)	12(3)	8(3)	2(2)	4(3)	1(2)
O12	15(3)	10(3)	18(4)	8(3)	10(3)	4(2)
O13	14(3)	11(3)	10(3)	2(2)	5(2)	5(2)
O14	11(3)	10(2)	16(3)	6(2)	6(2)	2(2)
O21	36(4)	37(4)	25(4)	23(3)	22(3)	22(3)
O22	15(3)	16(3)	25(4)	13(3)	9(3)	6(2)
O23	14(3)	14(3)	20(4)	11(3)	8(3)	6(2)
O24	18(3)	15(3)	19(4)	4(3)	1(3)	4(2)
O31	18(3)	9(3)	15(4)	6(3)	9(3)	3(2)
O32	16(3)	12(3)	12(4)	6(3)	6(3)	3(2)

Atom	$U_{11} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{22} 10^{-1}/pm^2$	$U_{33} 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{23} 10^{-1} / pm^2$	$U_{13} \ 10^{-1} / \text{pm}^2$	$U_{12} 10^{-1}/\text{pm}^2$
O33	19(3)	14(3)	14(4)	6(3)	9(3)	7(2)
O34	19(3)	17(3)	17(4)	10(3)	12(3)	9(2)
O41	20(3)	14(3)	20(4)	6(3)	11(3)	6(2)
O42	13(3)	16(3)	15(4)	8(3)	3(3)	4(2)
O43	16(3)	12(3)	21(4)	10(3)	10(3)	5(2)
O44	12(3)	16(3)	22(4)	12(3)	11(3)	3(2)

Tabelle 1.8.3: Fortsetzung

 Tabelle 1.8.4: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in

$Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$					
Pt1	-Pt1	248,90(6)	Gd1	-011	242,1(6)
				-012	238,8(5)
Pt1	-013	201,9(5)		-021	229,6(6)
	-014	200,4(5)		-022	235,2(5)
	-033	198,8(6)		-O31	247,1(5)
	-034	199,8(6)		-032	246,1(6)
	-043	217,5(6)		-041	233,2(7)
				-042	245,3(6)
S 1	-011	144,8(6)	S2	-021	147,0(6)
	-012	145,2(5)		-022	144,8(6)
	-013	151,7(6)		-023	143,9(7)
	-014	153,0(6)		-024	155,8(7)
S3	-031	144,6(5)	S4	-041	144,5(7)
	-032	144,9(7)		-042	145,7(6)
	-033	151,9(6)		-043	147,9(5)
	-034	152,7(6)		-044	153,9(5)
O33-Pt1-0	034	179,3(2)	O32-S3	-034	106,8(3)
O33-Pt1-0)14	89,8(2)	O33-S3	-034	109,8(3)
O34-Pt1-0)43	91,6(2)	O31-S3	-032	114,4(3)
O34-Pt1-F	rt1	89,5(2)	O41-S4	O41-S4-O44 105,	
O43-Pt1-F	Y t1	178,4(2)	O41-S4	-043	110,6(4)
			O41-S4	-042	112,6(4)
S1-O13-P	t1	118,3(3)			
S3-O33-P	t1	122,6(3)	S4-O42	-Gd1	139,0(4)
S4-O43-P1	t1	130,1(3)	S1-011	-Gd1	151,4(4)
			S4-O41	-Gdl	168,2(4)
013-S1-0	14	108,1(3)		11 0 0 1	
011-51-0	14	109,8(3)	032-Gc	11-031	70,4(2)
011-81-0	12	115,3(4)	021-Go	11-011	96,3(2)
	24	102 0(4)	012-Gc	11-032	122,3(2)
022-82-0	24	105,0(4)	022-Go	11-031	133,9(2)
023-82-0	24	10/,5(4)	022-GC	11-042	141,9(2)
023-82-0	22	113,9(4)	O41-Gd1-O11		145,6(2)

1.9 Pd(SeO₃)

Tabelle 1.9.1: Kristallographische Daten von Pd(SeO₃) und ihre Bestimmung

Malmagga [g/mal]	222.26
Violmasse [g/mol]	233,30
Gitterkonstanten	a = 6/8, 8(2) pm
	b = 703,0(2) pm
	c = 700,8(2) pm
	$\beta = 118,09^{\circ}(3)$
Zellvolumen	295,0(1) A ³
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	5,254
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm)
Temperatur	153,0 K
Messbereich	3,3° < 20 < 52,1°
Rotationsbereich, φ- Inkrement	0° < φ < 270,0°, 3,0°
Indexbereich	$-8 \le h \le 8$
	$-8 \le k \le 8$
	$-8 \le 1 \le 8$
Anzahl der Bilder	90
Belichtungszeit	7 min
Detektorabstand	70 mm
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung ^[25,28]
u	183.95 cm^{-1}
, gemessene Reflexe	1537
symmetrieunabhängige Reflexe,	317
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	290
R_{int} : R_{σ}	0.0958; 0.0590
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[26,27]
Streufaktoren	Intern, Tables, Vol. C ^[120]
Goodness of fit $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	1,374
Goodness of fit (alle Daten)	1.374
R1: wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0641; 0,1496
$R1^{\circ}$ wR2 (alle Daten)	0 0757 0 1717
Max./Min. Restelektronendichte	3.037/ -2.646 Å ⁻³
ISCD	415955

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}10^{-1}/pm^2$
Pd	4 <i>e</i>	1/4	1/4	0	12,3(9)
Se	4 <i>i</i>	0,1658(5)	1/2	0,3527(5)	13,5(9)
O1	8 <i>j</i>	0,268(2)	0,304(2)	0,290(2)	13(3)
O2	4i	0,894(4)	1/2	0,132(4)	18(4)
$U_{\rm eq} = 1/3 \left[U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta) \right]$					

Tabelle 1.9.2: Atomlagen und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter für Pd(SeO₃)

Tabelle 1.9.3: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter für Pd(SeO₃)

Atom	$U_{11} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{22} 10^{-1} / pm^2$	$U_{33} 10^{-1}/pm^2$	$U_{23} 10^{-1} / pm^2$	$U_{13} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{12} 10^{-1} / pm^2$
Pd	13(1)	7(1)	20(1)	0,9(8)	9,2(9)	1,7(8)
Se	14(2)	11(2)	17(2)	0	9(1)	0
01	13(6)	15(7)	13(7)	5(5)	8(6)	2(6)
O2	20(10)	0	30(10)	0	10(10)	0

Tabelle 1.9.4: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in Pd(SeO₃)

Pd	-01 -02	202(1) (2x) 201(1) (2x)	Se -O1 -O2	169(1) (2x) 176(2)
O2-Pd-O2 O2-Pd-O1 O2-Pd-O1		180 85,2(8) (2x) 94,8(8) (2x)	01-Se-O1 01-Se-O2	109,1(9) 99,3(6) (2x)
O1-Pd-O1		180	Se-O1-Pd Se-O2-Pd Pd-O2-Pd	125,3(8) 118,9(5) (2x) 122(1)

Tabelle 1.9.5: Torsionswinkel [°] in Pd(SeO₃)

O1-Se-O1-Pd	-54(1)
O2-Se-O1-Pd	50(1)
O1-Se-O2-Pd	31(1)
O1-Se-O2-Pd	143(1)
O1-Se-O2-Pd	-143(1)
O1-Se-O2-Pd	-31(1)
O2-Pd-O1-Se	4(1)
O2-Pd-O1-Se	-176(1)

1.10 Pd(SeO₄)

Tabelle 1.10.1:	Kristallographische	Daten von Pd(SeO ₄) und ihre Bestimmung
			,

Tabelle 1.10.1: Kristallographische	Tabelle 1.10.1: Kristallographische Daten von Pd(SeO ₄) und ihre Bestimmung				
Molmasse [g/mol]	233,36				
Gitterkonstanten	a = 817,1(1) pm				
	b = 528, 6(1) pm				
	c = 811,5(1) pm				
	$\beta = 94.54^{\circ}(1)$				
Zellvolumen	349,37(9) Å ³				
Dichte (berechnet) $[g/cm^3]$	4,741				
Zahl der Formeleinheiten	4				
Kristallsystem	monoklin				
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)				
Diffraktometer	Stoe IPDS I				
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm)				
Temperatur	153,0 K				
Messbereich	$3,3^{\circ} < 2\theta < 52,1^{\circ}$				
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^{\circ} < \phi < 240, 0^{\circ}, 1, 5^{\circ}$				
Indexbereich	$-10 \le h \le 10$				
	$-6 \le k \le 6$				
	$-9 \le 1 \le 9$				
Anzahl der Bilder	160				
Belichtungszeit	6 min				
Detektorabstand	70 mm				
Datenkorrektur	Polaristaions- und Lorentzfaktoren				
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung ^[25,28]				
μ	$155,71 \text{ cm}^{-1}$				
gemessene Reflexe	1530				
symmetrieunabhängige Reflexe,	333				
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	317				
R_{int} ; R_{σ}	0,0379; 0,0257				
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[26,27]				
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[120]				
Extinktionskoeffizient	0,0016(4)				
Goodness of fit $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	1,054				
Goodness of fit (alle Daten)	1,054				
R1; wR2 $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	0,0191; 0,0401				
R1; wR2 (alle Daten)	0,0203; 0,0402				
Max./Min. Restelektronendichte	0,731/ -1,477 Å ⁻³				
ISCD	416646				

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \cdot 10^{-1}/pm^2$
Se	4 <i>e</i>	0	0,0684(1)	1/4	0,0044(2)
Pd	4c	3/4	1/4	1/2	0,0048(2)
O1	8 <i>f</i>	0,9776(4)	0,2479(6)	0,4144(4)	0,0092(7)
02	8 <i>f</i>	0,1679(3)	0,8943(6)	0,2788(4)	0,0094(6)
$U_{\rm eq} = 1/3 \left[U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{I3}\cos\beta) \right]$					

Tabelle 1.10.2: Atomlagen und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter für Pd(SeO₄)

Tabelle 1.10.3: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter für Pd(SeO₄)

Atom	$U_{11} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{22} 10^{-1} / pm^2$	$U_{33} 10^{-1}/pm^2$	$U_{23} 10^{-1} / pm^2$	$U_{13} \ 10^{-1}/\text{pm}^2$	$U_{12} 10^{-1} / pm^2$
Se	2,2(3)	8,1(3)	3,2(3)	0	1,9(2)	0
Pd	2,9(2)	8,4(3)	3,5(3)	0,3(2)	2,1(2)	1,3(2)
01	7(1)	16(2)	6(2)	-3(1)	3(1)	-2(1)
O2	6(1)	18(2)	5(2)	2(1)	3(1)	5(1)

Tabelle 1.10.4: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in Pd(SeO₄)

Pd	-01	203,6(3) (2x)	Se	- O1	165,9(3) (2x)
	-02	201,5(3) (2x)		-02	165,3(3) (2x)
O2-Pd-O2		180	O1-Se-	01	110,3(2)
O2-Pd-O1		93,0(1)(2x)	O1-Se-	02	106,8(1)(2x)
O2-Pd-O1		87,0(1)(2x)	O1-Se-	O2	110,4(2)(2x)
O1-Pd-O1		180	O2-Se-	02	112,3(2)
			Se-01-	Pd	116,1(2)
			Se-O2-	Pd	123,4(2)

Tabelle 1.10.5: Torsionswinkel [°] in Pd(SeO₄)

O1-Se-O1-Pd	109,5(2)	
O1-Se-O2-Pd	35,0(2)	
O1-Se-O2-Pd	154,8(2)	
O2-Se-O1-Pd	-10,4(2)	
O2-Se-O2-Pd	-84,1(2)	
O2-Se-O1-Pd	-132,8(2)	
O2-Pd-O1-Se	-61,6(2)	
O2-Pd-O1-Se	118,4(2)	

1.11 Pd(Se₂O₅)

Tabelle 1.11.1: Kristallographische Daten von Pd(Se₂O₅) und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	344,32
Gitterkonstanten	a = 721, 2(1) pm
	b = 556,9(1) pm
	c = 1217,7(3) pm
	$\beta = 106,84^{\circ}(2)$
Zellvolumen	468,1(2) Å ³
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	4,886
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>I2/a</i> (Nr. 15)
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm)
Temperatur	153,0 K
Messbereich	$3,3^{\circ} < 2\theta < 52,1^{\circ}$
Rotationsbereich, φ- Inkrement	$0^{\circ} < \phi < 250, 2^{\circ}, 1, 8^{\circ}$
Indexbereich	$-8 \le h \le 8$
	$-6 \le k \le 6$
	$-15 \le 1 \le 14$
Anzahl der Bilder	139
Belichtungszeit	6 min
Detektorabstand	70 mm
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung ^[25,28]
μ	$194,35 \text{ cm}^{-1}$
gemessene Reflexe	2313
symmetrieunabhängige Reflexe,	2313
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1445
$R_{int}; R_{\sigma}$	0,000; 0,0732
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[26,27]
BASF	0,63785
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[120]
Extinktionskoeffizient	0,0006(4)
Goodness of fit $(I_0 > 2\sigma(I_0))$	1,038
Goodness of fit (alle Daten)	1,038
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0498; 0,1343
R1; wR2 (alle Daten)	0,0804; 0,1520
Max./Min. Restelektronendichte	2,939/ -3,567 Å ⁻³
ISCD	417900

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{eq} . $\cdot 10^{-1}/pm^2$
Pd	4 <i>a</i>	0	0	0	0,0100(3)
O2	8 <i>f</i>	0,375(1)	0,730(1)	0,3699(7)	0,015(2)
O3	8 <i>f</i>	0,001(1)	0,730(1)	0,3704(7)	0,013(2)
Se	8 <i>f</i>	0,1819(2)	0,9114(1)	0,36149(8)	0,0091(3)
01	4 <i>e</i>	1/4	0,052(1)	1/2	0,020(2)
$U_{eq} = 1/3 [U]$	$V_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{22})$	$\overline{U_{11} + U_{33}} + 2U_{13}c$	cosβ)		

Tabelle 1.11.2: Atomlagen und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter fürPd(Se2O5)

Tabelle 1.11.3: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter für Pd(Se₂O₅)

Atom	U ₁₁ 10 ⁻¹ /pm ²	$U_{22} 10^{-1}/pm^2$	$U_{33} 10^{-1} / pm^2$	$U_{23} 10^{-1}/pm^2$	U ₁₃ 10 ⁻¹ /pm ²	$U_{12} 10^{-1} / \text{pm}^2$
Pd	0,0133(8)	0,0045(4)	0,0126(5)	-0,0009(5)	0,005(1)	0,0009(5)
O2	0,026(7)	0,016(5)	0,002(5)	-0,001(3)	0,002(4)	-0,002(4)
O3	0,016(6)	0,005(4)	0,015(6)	0,004(3)	-0,002(4)	-0,001(3)
Se	0,0094(5)	0,0043(4)	0,0132(5)	0,0006(3)	0,0024(5)	0,0005(7)
01	0,024(6)	0	0,029(6)	0	-0,005(8)	0

Tabelle 1.11.4: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in Pd(Se₂O₅)

Pd	-02	203,5(8) (2x)	Se	-01	179,3(3) (2x)
	-O3	203,6(8) (2x)		-02	169(1)
				-03	167,8(9)
02 D4	Ω^{2}	190	01 50	03	1010(2)
O2-Fu-	02	180	01-56-	.05	101,9(3)
O2-Pd-O3 96,0(2)		96,0(2) (2x)	O1-Se-O2		101,8(3)
O2-Pd-	03	84,0(2) (2x)	O2-Se-O3		106,2(3)
O3-Pd-	03	180			
			Se-O1-	Se	128,4(4)
			Se-O2-	Pd	126,4(5)
			Se-O3-	·Pd	127,3(5)

Tabelle 1.11.5: Torsionswinkel [°] in Pd(Se₂O₅)

Se-O1-Se-O2	-55,0(3)	
Se-O1-Se-O3	54,6(3)	
O3-Se-O2-Pd	-57,6(5)	
O1-Se-O2-Pd	48,9(6)	
O2-Se-O3-Pd	58,0(6)	
O1-Se-O3-Pd	-48,2(6)	

VIII Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein größter Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Mathias Wickleder für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung, sowie die guten Gespräche in chemischer als auch in nichtchemischer Sicht.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus für die freundliche Übernahme des Coreferats.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Beckhaus, Müller und Weidenbruch danke ich für eine gute Zusammenarbeit und die netten Gespräche innerhalb und außerhalb des Labors.

Herrn Wolfgang Saak und Herrn Detlev Haase möchte ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danken.

Herrn Rainer Schmidt danke ich für die Hilfe bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen.

Bei Derk Wandner von der Universität zu Köln sowie Frauke Gerlach bedanke ich mich für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen.

Für die REM- sowie EDX-Messungen danke ich Frau Imke Notholt.

Stefan Schwarzer danke ich für die Bereitstellung der Geräte-Fotografien.

Für die Unterstützung bei der Synthese der Hexachloroplatinate möchte ich mich bei Damir Posavec bedanken.

Ein ganz spezielles Dankeschön geht an Dr. Oliver Büchner und Dr. Makram Ben Hamida, die mich sehr herzlich im Arbeitskreis aufgenommen haben und mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ebenfalls ein besonderer Dank geht an Frauke Gerlach und Volko Aden für das Korrekturlesen der Arbeit.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Wickleder danke ich für das besonders nette Arbeitsklima, die gute Zusammenarbeit aber auch für die netten Gespräche zwischendurch.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie danken, insbesondere meinen Eltern, ohne deren Unterstützung während des gesamten Studiums diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Hiermit versichere ich, dass die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig verfasst, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen, Daten und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht wurden. Aus dieser Dissertation sind die auf den folgenden Seiten genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen. Aus der vorliegenden Dissertation sind die folgenden Veröffentlichungen hervorgegangen:

Publikationen:

A. Arndt, M. S. Wickleder: PdSeO₃: Das erste Selenit der Platinmetalle, *Z. Kristallogr.* **2006**, *Suppl 24*, 172.

A. Arndt, M. S. Wickleder: Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂: Das erste Lanthanid-Platin(III)-Sulfat, Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, *632*, 2104.

A. Arndt, M. S. Wickleder: Pd(SeO₃), Pd(SeO₄), and Pd(Se₂O₅): The First Palladium Oxoselenates, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *27*, 4335.

Tagungsbeiträge:

A. Arndt, M. S. Wickleder: The unprecedented [Pt₃Cl₉]³⁻ anion, 11th Conference on solid state *chemistry*, Sheffield, 29.8-1.9.2005.

A. Arndt, M. S. Wickleder: Chloroplatinate der Lanthanide, *8. Norddeutsches Doktorandentreffen der anorganisch-chemischen Institute,* Warnemünde, 29.9-30.9.2005.

A. Arndt, O. Büchner, E. Burgos, M. S. Wickleder: Rare earth metals chloroaurates and chloroplatinates, *XVIII. Tage der Seltenen Erden - Terrae Rarae 2005*, Bonn-Röttgen 30.11-2.12.2005.

A. Arndt, M. S. Wickleder: PdSeO₃: Das erste Selenit der Platinmetalle, *Jahrestagung der DGK*, Freiburg, 3.4.-6.4.2006.

A. Arndt, M. S. Wickleder: Gd₂[Pt₂(SO₄)₄(HSO₄)₂](HSO₄)₂: Das erste Lanthanid-Platin(III)-Sulfat, *12. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialwissenschaft*, Aachen, 20.9-22.9.2006. A. Arndt, M. S. Wickleder: $Gd_2[Pt_2(SO_4)_4(HSO_4)_2](HSO_4)_2$: The first lanthanideplatinum(III)-sulfate, *XIX. Tage der Seltenen Erden – Terrae Rarae 2006*, Oldenburg, 29.11-2.12.2006.

A. Arndt, M. S. Wickleder: Oxo-Selenate(IV,VI) des Palladiums, *Gemeinsame Jahrestagung der DGK und DGKK*, Bremen, 5.3.-7.3.2007.

A. Arndt, M. S. Wickleder: Oxo-selenates (IV/VI) of palladium, 12th Conference on solid state chemistry, Caen, 11.9.-13.9.2007.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Annika Arndt
Geburtsdatum:	7. Mai 1980
Geburtsort:	Buxtehude
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulausbildung:

86 - 88	Grundschule Ottensen
88-90	Grundschule Stieglitzweg, Buxtehude
90 - 92	Orientierungsstufe Süd, Buxtehude
93 - 96	Gymnasium Süd, Buxtehude
96 – 99	Halepaghen-Schule, Buxtehude

Hochschule:

99 – 04	Carl von Ossietzky Universität Oldenburg:
	Diplomstudiengang Chemie
	Thema der Diplomarbeit:
	Reaktionen eines Diarylgermylens mit C-N-Mehrfachbindungen
04 –	Carl von Ossietzky Universität Oldenburg:
	Beginn der Promotion im Fach Chemie

Tätigkeiten neben dem Studium:

10/04 —	Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Reine und Angewandte
	Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Arbeitskreis
	Prof. Dr. M. S. Wickleder)

Ehrenamtliche Tätigkeiten:

04 - 07	Mitglied im Institutsrats des Instituts für Reine und Angewandte
	Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg