

Komplexe Halogenidorhodate und Rhodiumchalkogenidhalogenide

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität Bonn

vorgelegt von

Jan Kretschmer

aus

Frechen

Bonn, 2018

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Beck
 2. Gutachter: Prof. Dr. W. Mader
- Tag der Promotion: 21.05.2019
Erscheinungsjahr: 2019

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
1.1 Ziel der Arbeit	7
2 Allgemeiner Teil	9
2.1 Grundlagen und Methoden	9
2.1.1 Temperexperimente in Borosilikat- oder Kieselglasampullen	9
2.1.2 Modifizierte Schlenktechnik	9
2.1.3 Chlorierungsanlage	10
2.1.4 Chemischer Transport	11
2.2 Analytische Methoden	13
2.2.1 Röntgenbeugung an Pulverproben	13
2.2.2 Röntgeneinkristalluntersuchungen	13
2.2.3 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)	13
2.2.4 Leistungskompensierte Differenzkalorimetrie (DSC)	14
2.2.5 Leitfähigkeitsmessung	14
2.2.6 Magnetochemische Untersuchungen	14
3 Experimenteller Teil	15
3.1 Ausgangsverbindungen	15
3.2 Allgemeine Präparationsbedingungen	15
3.2.1 Reinigung von Ausgangssubstanzen	15
3.2.2 Entwässerung	16
3.3 Synthese der Edukte	16
3.3.1 Rhodium(III)-chlorid, RhCl_3	16
3.3.2 Kaliumhexachloridorhodat(III), $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$	16
3.3.3 Rhodium(III)-oxidhydrat, $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	17
3.3.4 Rhodium(III)-chloridtrihydrat, $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	17
3.3.5 Rhodium(III)-bromidtrihydrat, $\text{RhBr}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	17
3.3.6 Rhodium(III)-bromid, RhBr_3	18

3.4	Synthese von Chloridorhodaten(III) mit einwertigen Kationen	18
3.4.1	Natriumchloridorhodat(III)	18
3.4.2	Kaliumchloridorhodat(III)	19
3.4.3	Rubidiumchloridorhodat(III)	20
3.4.4	Cäsiumchloridorhodat(III)	21
3.4.5	Hexachloridorhodate(III) mit verschiedenen einwertigen Kationen	22
3.5	Synthese von Chloridorhodaten(IV)	23
3.5.1	Rubidiumchloridorhodat(IV)	23
3.5.2	Cäsiumchloridorhodat(IV)	24
3.6	Synthese von Chloridorhodaten(III) mit zweiwertigen Kationen	25
3.6.1	Bariumchloridorhodat(III)	25
3.7	Synthese von Bromidorhodaten(III) mit einwertigen Kationen	25
3.7.1	Natriumbromidorhodat(III)	25
3.7.2	Rubidiumbromidorhodat(III)	26
3.7.3	Kaliumbromidorhodat(III)	27
3.7.4	Ammoniumbromidorhodat(III)	27
3.8	Synthese von Halogenidorhodaten(III) mit ein- und zweiwertigen Kationen	30
3.9	Synthese von Rhodiumchalenidhalogeniden	30
3.9.1	Rhodiumselenidchlorid, RhSeCl	30
3.9.2	Rhodiumtelluridchlorid, RhTeCl	31
4	Ergebnisse und Diskussion	33
4.1	Halogenidorhodate mit einwertigen Kationen	33
4.1.1	Diaquatetrachloridorhodat(III)	33
4.1.2	Diaquatetrachloridorhodat(III)-dichlorid-hydrat	36
4.1.3	Aquapentachloridorhodat(III)	39
4.1.4	Hexahalogenidorhodat(III)-hydrat	42
4.1.5	Hexahalogenidorhodat(III)-dekahydrat und -dodekahydrat	45
4.1.6	Hexahalogenidorhodate(III) mit 2 Kationensorten	51
4.1.7	Diaquaoctabromidorhodat(III)-hydrat	56
4.1.8	Nonabromidodirhodat(III)	57
4.2	Halogenidorhodate mit zweiwertigen Kationen	63
4.2.1	Alkali/Erdalkalimetallhalogenidorhodat(III)	63
4.2.2	Erdalkalichloridorhodat(III)	65
4.3	Charakterisierung von Hexachloridorhodat(IV)	67
4.4	Charakterisierung und Struktur von RhSeCl	71
5	Zusammenfassung	77
6	Anhang	81
6.1	Kristallographische Daten	81
6.1.1	Einkristallstrukturanalysen	81
6.1.2	Pulverdiffraktogramme	134

Abbildungsverzeichnis

1.1	Rhodiumdiagramm	2
2.1	Schematische Darstellung der multifunktionellen Schutzgasapparatur	10
2.2	Schematische Darstellung der multifunktionellen Gaseinleitungsapparatur	11
4.1	Strukturausschnitt der Verbindung $K[RhCl_4(H_2O)_2]$	33
4.2	Koordination des Rh-Atoms in $K[RhCl_4(H_2O)_2]$	34
4.3	Koordination des K-Atoms in $K[RhCl_4(H_2O)_2]$	35
4.4	Schicht in $A[RhCl_4(H_2O)_2]$ A: K, Me_4N	36
4.5	Anion $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$ in $Cs_3[RhCl_4(H_2O)_2]Cl_2 \cdot H_2O$	37
4.6	Anionenstrang in $Cs_3[RhCl_4(H_2O)_2]Cl_2 \cdot H_2O$	37
4.7	Koordination Kationen in $Cs_3[RhCl_4(H_2O)_2]Cl_2 \cdot H_2O$	38
4.8	Strukturausschnitt von $Cs_3[RhCl_4(H_2O)_2]Cl_2 \cdot H_2O$	39
4.9	Koordination von Rhodium in $Rb_2[RhCl_5(H_2O)]$	40
4.10	Koordination von Rubidium in $Rb_2[RhCl_5(H_2O)]$	41
4.11	Strukturausschnitt von $Rb_2[RhCl_5(H_2O)]$	41
4.12	Anion in $Rb_3[RhX_6] \cdot H_2O$ (X = Cl, Br)	43
4.13	Koordination von Rubidium in $Rb_3[RhCl_6] \cdot H_2O$	43
4.14	Ausschnitt aus der Struktur des $Rb_3[RhCl_6] \cdot H_2O$	44
4.15	Anordnung der Schichten von Alkalimetallkationen in $Rb_3[RhCl_6] \cdot H_2O$	45
4.16	Koordination der Rhodiumatome in $Na_3[RhCl_6] \cdot 10 H_2O$	46
4.17	Koordination der Alkalimetallionen in $Na_3[RhCl_6] \cdot 10 H_2O$	46
4.18	Kationenstränge in $Na_3[RhCl_6] \cdot 10 H_2O$	47
4.19	Aufsicht auf eine Schicht in $Na_3[RhCl_6] \cdot 10 H_2O$	47
4.20	Schichtaufbau in $Na_3[RhCl_6] \cdot 10 H_2O$	48
4.21	Koordination des Rhodiumions in $Na_3[RhBr_6] \cdot 12 H_2O$	49
4.22	Koordination der Natriumionen in $Na_3[RhBr_6] \cdot 12 H_2O$	49
4.23	Ausschnitt der Struktur von $Na_3[RhBr_6] \cdot 12 H_2O$	50
4.24	Koordination der Rhodiumatome in $K_2(NEt_4)[RhCl_6] \cdot 2 H_2O$	51
4.25	Koordination von Kalium in $K_2(Et_4N)[RhCl_6] \cdot 2 H_2O$	52
4.26	Strukturausschnitt $K_2(Et_4N)[RhCl_6] \cdot 2 H_2O$	52
4.27	Koordination von K und Rh in $ceK[Me_3NH]_2[RhCl_6]$	53
4.28	Strukturausschnitt $K[Me_3NH]_2[RhCl_6]$ entlang der <i>c</i> - und <i>b</i> -Achse	54

4.29	Koordination von K und Rh in $K(\text{EtNH}_3)_2\text{RhCl}_6$	54
4.30	Strukturausschnitt $K(\text{EtNH}_3)_2[\text{RhCl}_6]$ entlang der <i>c</i> - und <i>b</i> -Achse	55
4.31	Polyederdarstellung des $[\text{Rh}_2\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Anions	57
4.32	Struktur des $[\text{Rh}_2\text{Br}_9]^{3-}$ Anions	58
4.33	Kationen in $(\text{NMe}_4)_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$	59
4.34	Vergleich der azentrischen mit der zentrischen Struktur $\text{A}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$	60
4.35	Schematische Darstellung Rh_2X_9	62
4.36	Strukturausschnitt $\text{KBa}[\text{RhX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	63
4.37	Anionen $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ und $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{1-}$	65
4.38	Koordination des Bariumions in $\text{Ba}_2[\text{RhCl}_6][\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	66
4.39	Anionendarstellung in $\text{Ba}_2[\text{RhCl}_6][\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	66
4.40	Pulverdiffraktogramm $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_6]$	68
4.41	Precession RhSeCl hkl	71
4.42	Pulverdiffraktogramm und Simulation RhSeCl	72
4.43	Koordination von Rh in RhChCl	72
4.44	Vergleich RhSeCl mit RhTeCl	73
4.45	Leitfähigkeitsmessung I gegen U RhSeCl	74
4.46	Leitfähigkeitsmessung R gegen T RhSeCl	74
4.47	DSC-Untersuchung an RhSeCl	75
6.1	Pulverdiffraktogramm Rb_2RhCl_6	134
6.2	Pulverdiffraktogramm RhSeCl DSC	138
6.3	Pulverdiffraktogramm RhSeCl Leitfähigkeit	139

Tabellenverzeichnis

1.1	Chlorido-/Bromidorhodate	3
1.2	Gitterparameter $A_2[RhCl_5(H_2O)]$ ($A = K, NH_4, Cs$)	4
1.3	Gitterparameter $A_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ ($A = K, NH_4$)	4
3.1	Gitterparameter $Rb_2[RhCl_5(H_2O)]$	21
3.2	Gitterparameter $A_3[RhCl_4(H_2O)_2]Cl_2 \cdot H_2O$	22
3.3	Gitterparameter $K(NHMe_3)_2[RhCl_6]$	22
3.4	Gitterparameter $(NH_3Et)_2K[RhCl_6]$	23
3.5	Gitterparameter $K_2(NEt_4)[RhCl_6] \cdot 2H_2O$	23
3.6	Gitterparameter $Na_3[RhBr_6] \cdot 12H_2O$	26
3.7	Gitterparameter $A_3[RhCl_6] \cdot H_2O$	27
3.8	Gitterparameter $A_3[Rh_2Br_9]$ ($A = NH_4, K$)	28
3.9	Gitterparameter $(NMe_4)_3[Rh_2Br_9]$	28
3.10	Gitterparameter $[NPr_4]_2[Rh_2Br_8(H_2O)_2] \cdot H_2O$	29
3.11	Gitterparameter $RhSeCl$	31
4.1	Gitterparameter $A_2[RhCl_5(H_2O)]$	42
4.2	Gitterparameter $(NR_4)_3[Rh_2Br_9]$ ($R = Me, Et, Pr, Bu$)	61
4.3	Strukturelle Daten und Abweichung von der idealen Struktur $[M_2X_9]$	62
4.4	Vergleich der Ionenradien $Rh(III,IV), Pt(IV), Sb(V)$	68
4.5	Indizierung Pulverdiffraktogramm $Rb_2[RhCl_6]$	70
6.1	Datenblatt $K[RhCl_4(H_2O)_2]$	82
6.2	Isotrope Auslenkungsparameter $K[RhCl_4(H_2O)_2]$	83
6.3	Anisotrope Auslenkungsparameter $K[RhCl_4(H_2O)_2]$	83
6.4	Interatomare Abstände in $K[RhCl_4(H_2O)_2]$	83
6.5	Datenblatt $Rb_3RhCl_4(H_2O)_2Cl_2 \cdot H_2O$	84
6.6	Isotrope Auslenkungsparameter $Rb_3[RhCl_4(H_2O)_2]Cl_2 \cdot H_2O$	85
6.7	Anisotrope Auslenkungsparameter $Rb_3RhCl_4(H_2O)_2Cl_2 \cdot H_2O$	85
6.8	Interatomare Abstände in $Rb_3[RhCl_4(H_2O)_2]Cl_2 \cdot H_2O$	86
6.9	Datenblatt $Cs_3RhCl_4(H_2O)_2Cl_2 \cdot H_2O$	87
6.10	Isotrope Auslenkungsparameter $Cs_3RhCl_4(H_2O)_2Cl_2 \cdot H_2O$	88
6.11	Anisotrope Auslenkungsparameter $Cs_3RhCl_4(H_2O)_2Cl_2 \cdot H_2O$	88

6.12	Interatomare Abstände in $\text{K}(\text{N}(\text{Me})_3\text{H})_2[\text{RhCl}_6]$	89
6.13	Datenblatt $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	90
6.14	Isotrope Auslenkungsparameter $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	91
6.15	Anisotrope Auslenkungsparameter $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	91
6.16	Interatomare Abstände in $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	92
6.17	Datenblatt $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	93
6.18	Isotrope Auslenkungsparameter $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	94
6.19	Anisotrope Auslenkungsparameter $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	94
6.20	Interatomare Abstände in $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	94
6.21	Datenblatt $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	95
6.22	Isotrope Auslenkungsparameter $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	96
6.23	Anisotrope Auslenkungsfaktoren $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	96
6.24	Interatomare Abstände in $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	97
6.25	Datenblatt $\text{Rb}_3[\text{RhBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	98
6.26	Isotrope Auslenkungsparameter $\text{Rb}_3[\text{RhBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	99
6.27	Anisotrope Auslenkungsparameter $\text{Rb}_3[\text{RhBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	99
6.28	Interatomare Abstände in $\text{Rb}_3[\text{RhBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	100
6.29	Datenblatt $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	101
6.30	Isotrope Auslenkungsparameter $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	102
6.31	Anisotrope Auslenkungsparameter $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	103
6.32	Interatomare Abstände in $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	104
6.33	Datenblatt $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	105
6.34	Isotrope Auslenkungsparameter $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	106
6.35	Anisotrope Auslenkungsparameter $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	106
6.36	Interatomare Abstände in $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	106
6.37	Datenblatt $\text{K}(\text{N}(\text{Me})_3\text{H})_2[\text{RhCl}_6]$	107
6.38	Isotrope Auslenkungsparameter $\text{K}(\text{N}(\text{Me})_3\text{H})_2[\text{RhCl}_6]$	108
6.39	Anisotrope Auslenkungsparameter $\text{K}(\text{N}(\text{Me})_3\text{H})_2[\text{RhCl}_6]$	108
6.40	Interatomare Abstände in $\text{K}(\text{Me}_3\text{NH})_2[\text{RhCl}_6]$	108
6.41	Datenblatt $\text{K}(\text{EtNH}_3)_2[\text{RhCl}_6]$	109
6.42	Isotrope Auslenkungsparameter $\text{K}(\text{EtNH}_3)_2[\text{RhCl}_6]$	110
6.43	Anisotrope Auslenkungsparameter $\text{K}(\text{EtNH}_3)_2[\text{RhCl}_6]$	110
6.44	Interatomare Abstände in $\text{K}(\text{EtNH}_3)_2[\text{RhCl}_6]$	110
6.45	Datenblatt $\text{K}_2(\text{Et}_4\text{N})[\text{RhCl}_6]$	111
6.46	Isotrope Auslenkungsparameter $\text{K}_2(\text{Et}_4\text{N})[\text{RhCl}_6]$	112
6.47	Anisotrope Auslenkungsparameter $\text{K}_2(\text{Et}_4\text{N})[\text{RhCl}_6]$	113
6.48	Interatomare Abstände in $\text{K}_2(\text{Et}_4\text{N})[\text{RhCl}_6]$	114
6.49	Datenblatt $(\text{Pr}_4\text{N})_4[\text{Rh}_2\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	115
6.50	Isotrope Auslenkungsparameter $(\text{Pr}_4\text{N})_4[\text{Rh}_2\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	116
6.51	Anisotrope Auslenkungsparameter $(\text{Pr}_4\text{N})_4[\text{Rh}_2\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	117
6.52	Interatomare Abstände in $(\text{Pr}_4\text{N})_4[\text{Rh}_2\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	118
6.53	Datenblatt $\text{K}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$	119

6.54	Isotrope Auslenkungsparameter $K_3[Rh_2Br_9]$	120
6.55	Anisotrope Auslenkungsparameter $K_3[Rh_2Br_9]$	120
6.56	Interatomare Abstände und Winkel in $K_3[Rh_2Br_9]$	121
6.57	Datenblatt $(NH_4)_3[Rh_2Br_9]$	122
6.58	Isotrope Auslenkungsparameter $(NH_4)_3[Rh_2Br_9]$	123
6.59	Anisotrope Auslenkungsparameter $(NH_4)_3[Rh_2Br_9]$	123
6.60	Interatomare Abstände in $(NH_4)_3[Rh_2Br_9]$	123
6.61	Datenblatt $(NMe_4)_3[Rh_2Br_9]$	124
6.62	Isotrope Auslenkungsparameter $(NMe_4)_3[Rh_2Br_9]$	125
6.63	Anisotrope Auslenkungsparameter $(NMe_4)_3[Rh_2Br_9]$	125
6.64	Interatomare Abstände in $(Me_4N)_3[Rh_2Br_9]$	126
6.65	Datenblatt $KBa[RhCl_6]$	127
6.66	Isotrope Auslenkungsparameter $KBa[RhCl_6]$	128
6.67	Anisotrope Auslenkungsparameter $KBa[RhCl_6]$	128
6.68	Interatomare Abstände in $KBa[RhCl_6]$	128
6.69	Datenblatt $KBa[RhBr_6]$	129
6.70	Isotrope Auslenkungsparameter $KBa[RhBr_6]$	130
6.71	Anisotrope Auslenkungsparameter $KBa[RhBr_6]$	130
6.72	Interatomare Abstände in $KBa[RhBr_6]$	130
6.73	Datenblatt $Ba_2[RhCl_4(H_2O)_2][RhCl_6] \cdot 10 H_2O$	131
6.74	Isotrope Auslenkungsparameter $Ba_2[RhCl_4(H_2O)_2][RhCl_6] \cdot 10 H_2O$	132
6.75	anisotrope Auslenkungsfaktoren $Ba_2[RhCl_4(H_2O)_2][RhCl_6] \cdot 10 H_2O$	132
6.76	Interatomare Abstände in $Ba_2[RhCl_4(H_2O)_2][RhCl_6] \cdot 10 H_2O$	133
6.77	d -Werte $Rb_2[Rh(IV)Cl_6]$	134
6.77	d -Werte $Rb_2[Rh(IV)Cl_6]$	135
6.77	d -Werte $Rb_2[Rh(IV)Cl_6]$	136
6.77	d -Werte $Rb_2[Rh(IV)Cl_6]$	137
6.77	d -Werte $Rb_2[Rh(IV)Cl_6]$	138

Kapitel 1

Einleitung

Im Jahre 1803 entdeckte der englische Chemiker *William Hyde Wollaston* (1766-1828) das Element Rhodium in unlöslichen Rückständen der Platinmetallaufbereitung. Nach der Abtrennung der bis dahin bekannten Platinmetalle erhielt *Wollaston* nach der Zugabe von Salmiak zu dem unlöslichen Rückstand rote Kristalle [1]. Durch nachfolgendes Glühen im Wasserstoffstrom isolierte er das neue Metall. Das neue Element erhielt den Namen Rhodium nach der rosenroten Farbe seiner Verbindung in Anlehnung an das griechische Wort rhodon (Rose). Das chemische Symbol Rh schlug *J.J. Berzelius* im Jahre 1814 vor.

Die Trennung und Reinigung des Rhodiums von den anderen Edelmetallen ist bis heute eine der aufwändigsten Bereiche der Edelmetalldarstellung. Aufgrund der komplexen Chemie von Rhodium in wässrigen chloridhaltigen Lösungen wird für die Darstellung bzw. Rückgewinnung immer noch ein ressourcenintensiver, klassischer, chemischer Trennungsgang durchgeführt, da nur diese Vorgehensweise den gewünschten Reinheitsgrad erreicht.

Verwendung findet Rhodium vor allem in Platinlegierungen als Thermoelement, als Katalysator in der Ammoniakverbrennung, als Abgaskatalysator oder als Bestandteil von katalytisch wirksamen Phosphankomplexen in Hydrierungs- oder Hydroformylierungsreaktionen [2]. Sehr häufig wird Rhodium in Verbindung mit Halogenen angetroffen z.B. in der Aufarbeitung/Darstellung des Metalls oder als Edukt für weitere chemische Reaktionen. Binäre Rhodiumhalogenide in den Oxidationsstufen +IV, +V und +VI sind nur von Fluoriden beschrieben. Es existiert ein Chloridorhodat-Anion $[\text{RhCl}_6]^{2-}$ mit Rhodium in der Oxidationsstufe +IV. Die Trihalogenide RhX_3 (X: F, Cl, Br, I) mit Rhodium in der Oxidationsstufe +III sind alle bekannt und eingehend charakterisiert. Die Di- und Monohalogenide $[\text{Rh}(+II)\text{X}_2(\text{PR}_3)_2]$ und $[\text{Rh}(+I)\text{X}(\text{PR}_3)_2]$ (X: Cl, Br und I) sind nur in Form von Donor-Addukten isolierbar [2]. Rhodiumhaltige Anionenkomplexe sind für Fluor, Chlor und Brom beschrieben. Es existieren zahlreiche Fluoridorhodate mit Alkali- und Erdalkalimetallen in den Oxidationsstufen +III, +IV und +V [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9]. Die Untersuchung von ternären Chloridorhodaten begann Mitte des 19. bis Anfang des 20. Jahrhunderts. So beschreibt *Claus* in seinem „*Beitrag zur Chemie der Platinmetalle*“ im Jahr 1854 die Verwendung von Natriumchlorid und Kaliumchlorid als Aufschlusshilfe für die Herstellung löslicher Rhodiumverbindungen. Die Elementanalysen ergaben Alkalihexachloridorhodate mit variierendem Wassergehalt [10]. Der Großteil der Arbeiten aus

der Zeit um 1880 bis 1930 befasst sich jedoch mit der Darstellung und Charakterisierung der Zusammensetzung von Verbindungen mit organischen Ammoniumsalzen [11] [12] [13] [14] [15] [16]. Hierbei wurden Salze der Zusammensetzungen A_3RhCl_6 , A_2RhCl_5 und A_4RhCl_7 , sowie $A_3Rh_2Cl_9$ (A = kohlenstoffhaltige Ammoniumverbindungen) [15] erhalten. Über den jeweiligen Wassergehalt wurden keine Aussagen getroffen. *Dwyer* und *Nyholm* publizierten 1947 in *Nature* das erste und bislang einzige vierwertige Alkalimetallhexachloridorhodat(IV) durch eine Synthese aus wässriger Lösung [17] [18]. Die magnetischen Eigenschaften der Substanz wurden von *Feldmann* untersucht [19]. Aber erst *Ellison* und *Gillard* charakterisierten sowohl die Bedingungen der Oxidation als auch die physikalischen Eigenschaften der Verbindung eingehend [20]. Das von *Fränkel* 1914 beschriebene Anion $[Rh_2Cl_9]^{3-}$ konnte durch *Work* erstmals spektroskopisch in Lösung nachgewiesen werden [21] und von *Cotton* als Trimethylphenylammoniumnonachloridodirhodat(III) in Substanz isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden [22]. Aufgrund des langsamen Ligandenaustausches an Rh(III)-Ionen in sauren, wässrigen Lösungen sind diese Systeme physikalisch häufig untersucht worden [23] [24] [25] [26]. Abbildung 1.1 zeigt die Verteilung der sieben Spezies ($[RhCl_{6-n}(H_2O)_n]^{n-3}$ mit $n = 0 - 6$) und deren Existenzbereiche bei unterschiedlicher Salzsäureaktivität [27][28][29].

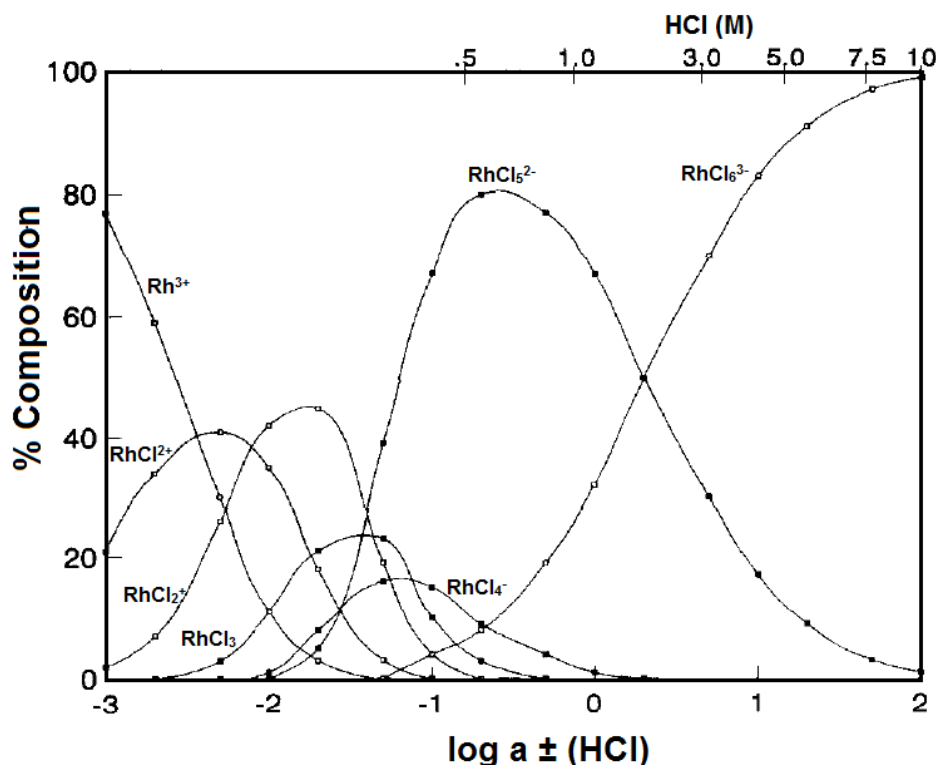


Abbildung 1.1: Existenzbereiche der Chloridorhodat-Komplexe bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen. Die Grafik wurde aus der Lit. [27] [29] entnommen.

Das Diagramm vernachlässigt jedoch alle Spezies mit polymeren Anionen, wie das bereits erwähnte Anion $[Rh_2Cl_9]^{3-}$. Eine genaue Betrachtung der thermodynamischen und kinetischen Stabilitätsdaten für Aqua-/Chloridokomplexe des Rhodiums in der Oxidationsstufe +III, die bisher veröffentlicht wurden, zeigen große Abweichungen voneinander. Auch im Vergleich zu den

experimentell erhaltenen Daten für die kristallisierten Komplexe, welche aus konzentrierteren salzsauren Lösungen isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten, [29] sind diese Abweichungen markant. Welche Spezies aus den Lösungen kristallisiert, ist sehr schwer zu reproduzieren. Auffallend ist die geringe Anzahl durch Kristallstrukturanalyse charakterisierten Chlorido- und Bromidorhodaten(III). Tabelle 1.1 zeigt eine Zusammenfassung der zu Beginn dieser Arbeit veröffentlichten und durch eine Strukturbestimmung charakterisierten Chlorido- bzw. Bromidorhodate [30].

Tabelle 1.1: Chlorido-/Bromidorhodate mit bekannter Kristallstruktur. Quelle: *Inorganic Crystal Structure Database* [30].

Verbindung	Anion	Lit
$NMe_4[RhCl_4(H_2O)_2]$	$[RhCl_4(H_2O)_2]^-$	[31]
$K_2[RhCl_5(H_2O)]$	$[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$	[32]
$(NH_4)_2[RhCl_5(H_2O)]$		[33]
$Cs_2[RhCl_5(H_2O)]$		[34]
$K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$	$[RhCl_6]^{3-}$	[35] [36]
$(NH_4)_3[RhCl_6] \cdot H_2O$		[37]
$(C(NH_2)_3)_3[RhCl_6] \cdot H_2O$		[38]
$K_3[RhCl_6]$		[39]
$HK_8[RhBr_6]_3 \cdot 10 H_2O$	$[RhBr_6]^{3-}$	[40]
$[(CH_3)_3C_6H_5N]_3[Rh_2Cl_9]$	$[Rh_2Cl_9]^{3-}$	[22]
$((CH_3)_2NH_2)_4[RhCl_6]Cl$	$[RhCl_6]^{3-}$	[41]
$(NH_4)_4[RhCl_6]NO_3$		[42]

Das Diaquatetrachloridorhodat(III)-Komplexion ist durch die Arbeiten von *Thomas* und *Stanko* bereits bekannt und im Jahr 1973 als Tetramethylammoniumsalz $[NMe_4][RhCl_4(H_2O)_2]$ [31] isoliert und charakterisiert worden. Das einfach negativ geladene $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$ -Anion hat in Form des Tetramethylammonium-Diaquatetrachloridorhodats(III) C_{2v} -Symmetrie. Der kürzeste Cl-O-Abstand beträgt $\approx 3.1 \text{ \AA}$ und wird von *Thomas* und *Stanko* als Wasserstoff-

brückenbindung „Cl ··· H-O“ interpretiert. Durch die Hinzunahme dieser Kontakte ergeben sich Schichten aus verknüpften $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Oktaedern, welche durch Tetramethylammoniumionen separiert werden.

Die Aquapentachloridorhodate(III) gehören zu den gut untersuchten und charakterisierten Chloridorhodaten mit einwertigen Kationen, $\text{A}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{A} = \text{Cs}$ [34], NH_4 [33] und K [32]). Die Kalium- sowie die Ammoniumverbindung kristallisieren in der Raumgruppe *Pnma* bzw. *Pcmn*, wohingegen $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ in der Raumgruppe *Amam* verfeinert wurde. Die genannten Verbindungen enthalten jeweils vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Tabelle 1.2 werden Raumgruppen und Gitterkonstanten zusammengefasst. Auch diese Substanzen bilden Wasserstoffbrücken zwischen den $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Oktaedern mit einem Cl-O-Abstand von $\approx 3.1 \text{ \AA}$ aus.

Tabelle 1.2: Gitterparameter der Aquapentachloridorhodate(III) $\text{A}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Cs}$), Achsenlängen in \AA und Zellenvolumina in \AA^3 .

Kation	Raumgruppe	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	Vol.	[Lit.]
Kalium	<i>Pcmn</i>	7.065(1)	9.453(1)	13.567(1)	906.08	[32]
Ammonium	<i>Pnma</i>	13.767(6)	9.787(2)	7.059(5)	951.11	[33]
Cäsium	<i>Amam</i>	8.023(3)	17.271(10)	7.353(4)	1018.87	[34]

Die Hexahalogenidorhodate (vgl. Tabelle 1.1) sind die ersten in der Reihe der einkernigen Rhodate(III), bei denen Rhodium vollständig von Halogenatomen koordiniert wird. Es existieren bereits zwei durch Kristallstrukturanalyse charakterisierte Verbindungen. Unter diesen beiden befindet sich das wohl erste synthetisierte und namensgebende Hexachloridorhodate(III)-hydrat des Ammoniums, welches *William Hyde Wollaston* nach einer Abtrennung der Platinmetalle und durch Zugabe von Salmiak zu der rhodiumhaltigen Lösung als rosenrote Kristalle erhielt [1]. Neben der Ammoniumverbindung ist ebenfalls die Verbindung mit Kalium bekannt und beschrieben [35] [36]. Beide bekannten Verbindungen kristallisieren in orthorhombischen Raumgruppen. Die Gitterkonstanten der Salze sind in Tabelle 1.3 gezeigt. Die Hexahalogenidorhodate mit zehn bzw. zwölf Wassermolekülen in der Summenformel wurden in der Literatur bereits früh erwähnt [13], sind bisher allerdings nicht röntgenographisch charakterisiert worden.

Tabelle 1.3: Gitterparameter der Hexachloridorhodat(III)-hydrate $\text{A}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4$), Achsenlängen in \AA und Zellenvolumina in \AA^3 .

Kation	Raumgruppe	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	Vol.	[Lit.]
Kalium	<i>Pbcn</i>	12.368	15.656	12.041	2331.39	[35], [36]
Ammonium	<i>Pnma</i>	12.193	7.007	14.167	1210.38	[37]

Wasserfreie Hexachlorido- und Hexabromidorhodate(III) sowie deren Kristallstrukturen sind in der Literatur so gut wie unbekannt. In der *Inorganic Crystal Structure Database* [30] findet sich lediglich $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ [39] als einziger Vertreter. Es existieren jedoch Strukturbeschreibungen für wasserfreie Hexafluoridorhodate(III) mit zwei unterschiedlichen einwertigen Kationen. Diese konnten von *Wilhem* und *Hoppe* dargestellt und charakterisiert werden. Die Hexafluoridorhodate(III) mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{AB}_2[\text{RhF}_6]$ (A und B stehen für unterschiedliche Alkalimetallkationen) kristallisieren alle in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit Gitterkonstanten von $a \approx 8.7 \text{ \AA}$ und lassen sich vom Elpasolith $\text{K}_2\text{Na}[\text{AlF}_6]$ ableiten [3]. Gemischte wasserfreie Alkali/Erdalkalimetallionenhaltige Halogenidorhodate(III) sind unbekannt. Durch Untersuchungen an quaternären rhodiumhaltigen Verbindungen des Typs $\text{LiM}^{(\text{II})}[\text{M}^{(+\text{III})}\text{F}_6]$ sind jedoch Beispiele beschrieben, in denen ein- und zweiwertige Kationen nebeneinander vorliegen. *Viebahn* und *Eppe* konnten 1976 die Struktur von $\text{LiZn}[\text{RhF}_6]$ aufklären [8]. Die Substanz kristallisiert in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ im Trirutilstrukturtyp. Die Anzahl röntgenographisch charakterisierter Verbindungen von Erdalkalimetallen mit Halogenidorhodaten ist mit fünf Substanzen sehr überschaubar. Vier Verbindungen kristallisieren isotyp und lassen sich mit der Summenformel $\text{EA}[\text{Rh}(\text{IV})\text{F}_6]$ (EA = Mg - Ba) [4] zusammenfassen. Anders als die bereits genannten enthält die fünfte und damit letzte bekannte Verbindung kein vierwertiges Rhodium. Die Summenformel ist Sr_2RhF_7 [43] und ist, bis zu dieser Arbeit, der einzige Vertreter in der Reihe der Erdalkalihalogenidorhodate(III).

In der Literatur finden sich nur wenige Verbindungen von Alkalimetallbromidorhodaten. In der *Inorganic Crystal Structure Database* [30] ist nur eine Verbindung $\text{HK}_8\text{Rh}_3\text{Br}_{18} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ [40] von *Coetzer*, *Robb* und *Bekker* vorhanden. Die Zusammensetzung sowie eine Messung des UV-Vis-Spektrums von $\text{K}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$ wird bereits von *Robb und Bekker* 1973 [44] beschrieben. Eine Strukturbestimmung fand jedoch nicht statt. Die Darstellung erfolgt nach *Robb und Bekker* durch Erhitzen von Kaliumhexachloridorhodat(III) in Bromwasserstoffsäure der Konzentration 6 mol/L. Das Produkt soll in ca. 80% Ausbeute als schwarze nadelförmige Kristalle anfallen.

Ein weiteres, noch wenig untersuchtes Gebiet stellen die ternären Rhodiumverbindungen dar, welche neben Halogen- auch Chalkogenatome enthalten. Allgemein sind aus der Gruppe der Platinmetalle bisher nur wenige Chalkogenidhalogenide in einkristalliner Form bekannt. Die ersten Vertreter wurden 1978 als Einkristalle von PdTeI und Pd₂SeI₃ [45] erhalten und charakterisiert. Über Darstellung und Kristallstruktur von RhTeCl [46] berichteten *Kohler* und *Urland* im Jahr 1997. Die ternäre Verbindung RhTeCl wurde durch chemischen Transport über die Umsetzung von elementarem Rhodium und Tellur mit dem Transportmittel Cl₂/AlCl₃ erhalten. Im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen dieses Systems kristallisiert RhTeCl in einer neuartigen Schichtstruktur. RhTeCl nimmt eine Mittelstellung zwischen dem CdI₂- und dem α -CrO(OH) Strukturtyp ein. Dabei lassen sich die unbesetzten Lücken entweder durch kantenverknüpfte, verzerrte Oktaeder (CdI₂-Typ) oder durch verzerrte trigonale Prismen wie im α -CrO(OH) beschreiben. Die hexagonal dicht gepackten Anionenschichten ordnen sich in einer dem CdI₂-Typ analogen Stapelfolge parallel zur *bc*-Ebene aus. In jeder zweiten Zwischenschicht sind die Oktaederlücken mit Rhodiumatomen voll besetzt. Das Rhodiumatom wird durch drei Tellur- und drei Chloratome verzerrt oktaedrisch umgeben. Die [RhTe₃Cl₃]-Oktaeder verknüpfen sich über sechs Kanten zu Schichten. Die beiden verschiedenen Anionen besetzen definierte Punktlagen und sind nicht statistisch verteilt. Aufgrund der Te-Te-Abstände von 3.36 - 3.71 Å sind bindende Wechselwirkungen, laut *Kohler* und *Urland*, zu erwarten und somit ist eine rein ionische Formulierung des Rhodiumtelluridchlorids als Rh⁽⁺³⁾Te⁽⁻²⁾Cl⁽⁻¹⁾ eine zu simple Interpretation der Valenz in dieser Verbindung.

1.1 Ziel der Arbeit

Die Ziele dieser Arbeit sind die Synthese und Charakterisierung neuer Halogenidorhodate (von Chlor und Brom mit Rhodium) in verschiedenen Oxidationsstufen. Es sollen die noch unbekanntesten Kristallstrukturen der bereits in der Literatur beschriebenen Substanzen, beispielsweise diejenige von $K_3[Rh_2Br_9]$ [21] [40] ergänzt werden. Eine weitere Aufgabe stellt die Komplettierung der Reihe von Alkalimetallhalogenidorhodate(III) dar. Es sollen sowohl wasserfreie als auch hydratisierte Verbindungen dargestellt, charakterisiert und in den bestehenden Kontext eingeordnet werden. Im nächsten Schritt soll durch die Substitution von einem Halogenid durch ein anderes (z.B. der Austausch von Chlor durch Brom) die Frage beantwortet werden, ob ein Austausch möglich ist bzw. ob gemischte Halogenidorhodate existieren.

Das Auftreten von mehrkernigen Halogenidorhodate ist beschrieben, aber noch unzureichend untersucht. Es wird untersucht, ob neben dem beschriebenen $[Rh_2Cl_9]^{3-}$ -Anion noch weitere mehrkernige Komplexanionen existieren.

Nach Veränderung des anionischen Strukturteils liegt ein weiteres Augenmerk auf der Variation des kationischen Strukturteils durch z.B. sterisch anspruchsvolle organische Ammoniumionen, zweiwertige Kationen (z.B. Erdalkalimetalle oder Nebengruppenelemente) oder einer Mischung aus Alkali- und Erdalkalimetallionen als Gegenionen zu Halogenidorhodate. Es soll zudem die Frage beantwortet werden, ob ähnliche Kombinationen realisierbar sind, wie sie bei den Übergangsmetall-Alkali-Fluoridorhodate vorliegen.

Die Darstellung und Charakterisierung weiterer Verbindungen mit vierwertigem Rhodium, wie in $Cs_2[RhCl_6]$ [17] [18] realisiert, stellt einen weiteren zu klärenden Sachverhalt dar.

Das bereits beschriebene Rhodiumtelluridchlorid nimmt als einziger Vertreter der Rhodium-chalokogenidhalogenide eine Sonderrolle ein. Ein weiteres Ziel der Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer Vertreter des Typs $RhChX$ (X: Cl,Br,I Ch: O,S,Se,Te), sowie die Reproduktion von $RhTeCl$ [46].

Kapitel 2

Allgemeiner Teil

2.1 Grundlagen und Methoden

2.1.1 Temperexperimente in Borosilikat- oder Kieselglasampullen

Die im Rahmen der Dissertation durchgeführten isothermen Temper- und Transportexperimente wurden in evakuierten Borosilikat- oder Kieselglasampullen durchgeführt. Zur Herstellung der Hochtemperaturreaktionsbehälter wurden Kieselglasrohre mit Innendurchmessern von 12-25 mm und Wandstärken von 1-2 mm verwendet. Die durchschnittliche Ampullenlänge betrug 10-15 cm. Die Glasrohre werden mit Hilfe eines Wasserstoff/Sauerstoff-Brenners (Knallgasbrenner) zu einseitig geschlossenen Halbampullen mit angesetztem Hülsenschliff (NS 14,5) verarbeitet. Die gereinigte Ampulle wurde an ein Schlenkrohr mit seitlichem Abgriff (s. Abschnitt 2.1.2) angeschlossen und mehrfach unter vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-3}$ mbar) ausgeheizt. Dies ist notwendig, da Kieselglas unter den Versuchsbedingungen erhebliche Mengen an reversibel gebundenem Wasser, das zu störenden Einflüssen oder ungewünschten Nebenreaktionen führen kann, abgibt [47]. Zur Bearbeitung von Borosilikatglas wurde ein Erdgas/Sauerstoffbrenner verwendet.

2.1.2 Modifizierte Schlenktechnik

Um mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen arbeiten zu können, wurde eine Schutzgasanlage verwendet. Diese ermöglichte es durch konstanten Inertgasgegenstrom, Stoffe in offenen Gefäßen unter einem Argongaspolster zu handhaben. Die Anlage bietet weiterhin die Möglichkeit, über Schliffverbindungen angeschlossene Glasapparaturen zu evakuieren. Eine zweistufige Öldrehschieberpumpe (RD4, Fa. Vacuubrand, Wertheim) erzeugte mit einer Saugleistung von 4 m^3 pro Stunde ein Endvakuum von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Schutzgasanlage war über einen Metallbalgenschlauch mit der Öldrehschieberpumpe verbunden. Zur Druckkontrolle kam ein Manometer (Thermovac TM-20, Fa. Leyboldt Vakuum, Köln) im Bereich von 10^{-3} bis 10^3 mbar zum Einsatz.

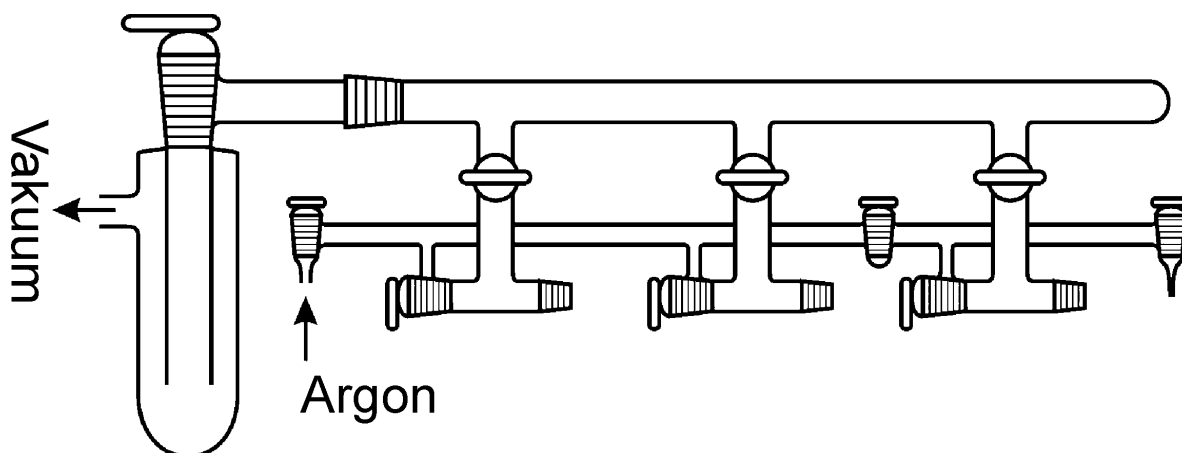


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der multifunktionellen Schutzgasapparatur

Das Inertgas (Argon 4.6, $\geq 99.996\%$, $O_2 \leq 6$ ppm, $N_2 \leq 20$ ppm, $H_2 \leq 5$ ppm, Fa. Praxair, Hattingen) durchströmt zur Reinigung vier Trockentürme, die mit Blaugel, Kaliumhydroxid-Plätzchen, Molekularsieb (300 pm, Fa. Riedel De Haen) und Phosphorpentoxid auf Trägermaterial (Siccapent, Fa. Merck) gefüllt waren. Hierdurch werden Verunreinigungen durch Wasser, saure/basische Gase und organische Bestandteile im Schutzgas auf ein Minimum reduziert. Um Anteile an Sauerstoff, Stickstoff und anderen Gasen zu entfernen, wurde das Argon bei $650 - 700^\circ\text{C}$ über Titanschwamm geleitet. Verunreinigungen werden durch Nitrid-, Oxid-, Hydrid- und Carbid-Bildung so reduktiv entfernt. Jegliche verwendete Glasapparatur wurde vor Benutzung im Feinvakuum auf Dichtigkeit überprüft und mehrfach mit Hilfe eines Teclubrenners ausgeheizt.

2.1.3 Chlorierungsanlage

Die in Abbildung 2.2 schematisch dargestellte Apparatur ist eine multifunktionelle Gaseinleitungsanlage. An ihr lässt sich sowohl Chlorieren, Reduzieren als auch unter Chlorwasserstoff trocknen.

Die Darstellung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Chloriden wird exemplarisch beschrieben. Zunächst wurde das ausgeheizte Reaktionsrohr, welches schon mit Edukt befüllt ist, an die Anlage angeschlossen. Nach mehrfachem Spülen mit Argon und anschließendem Evakuieren der gesamten Apparatur wurde eine definierte Menge Chlorgas in einem gekühlten U-Rohr verflüssigt. Mit einem schwachen Argongasstrom wurde das verdampfende Chlorgas über das Edukt geleitet. Zur Steigerung der Reaktivität wurde mit Hilfe eines aufklappbaren Ofens geheizt. Es wurde solange Chlor eingeleitet, bis die Reaktion vollständig abgelaufen war. Unter Umständen erwies es sich als zweckmäßig, in einem direkten Chlorstrom zu arbeiten. War dies der Fall, wird darauf gesondert eingegangen. Überschüssiges Chlor wurde durch Einleiten in Waschflaschen mit KOH-Lösung zersetzt.

Zur Reduktion von Substanzen oder Elementen wurde ein Wasserstoffgasstrom angelegt und über das heiße Substrat geleitet. Nicht abreagierter Wasserstoff wurde über ein mit Kupferspänen gefülltes, sich verjüngendes Rohr abgeführt und am Ende verbrannt.

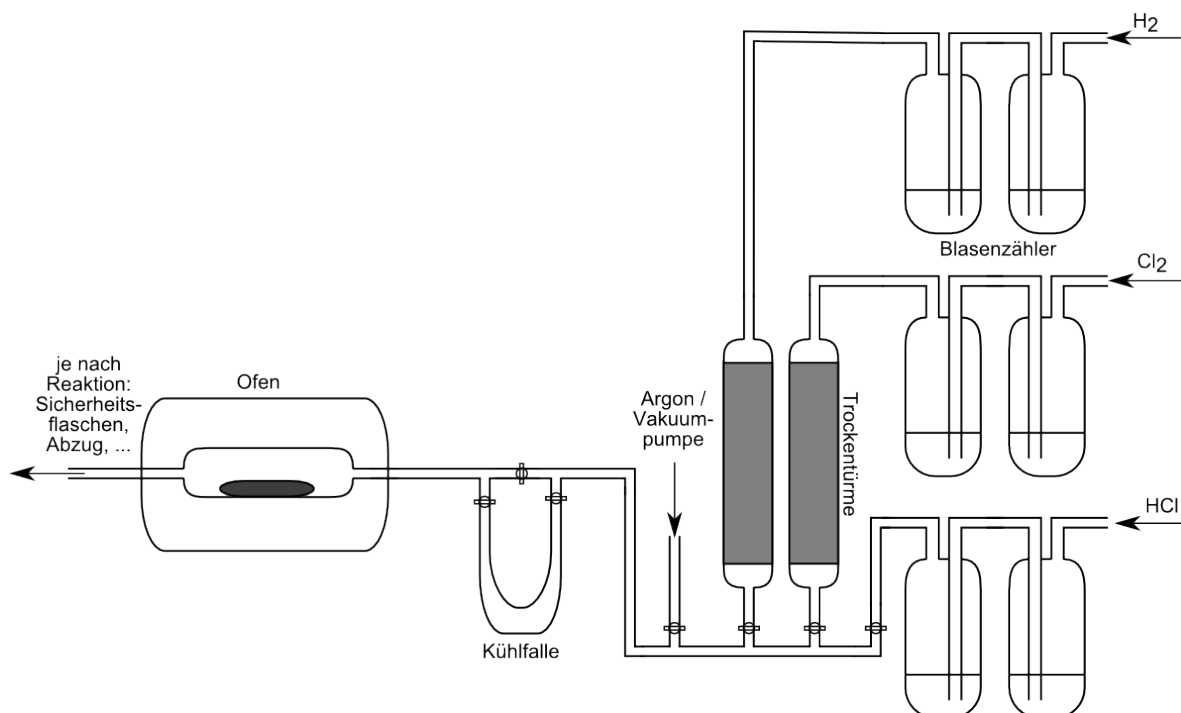
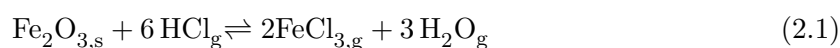


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der multifunktionellen Gaseinleitungsapparatur

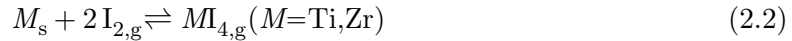
Die Trocknung von Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloriden fand unter Chlorwasserstoffgas statt, um eventuelle Zersetzungen zu verhindern. Überschüssiges HCl wurde ebenfalls durch Einleiten in Waschflaschen mit KOH-Lösung zersetzt.

2.1.4 Chemischer Transport

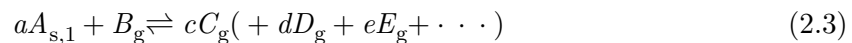
Mitte des 19. Jahrhunderts erkannte *Bunsen* bei seinen Untersuchungen zum Vulkanismus auf Island, dass Fe_2O_3 im HCl-Strom wandern kann [48] (Gleichung 2.1). Diese Entdeckung eröffnete das Verständnis natürlicher chemischer Transportvorgänge, bei denen eine sehr langsame Abscheidung aus der Gasphase zur Bildung großer, kristalliner Individuen eines nichtflüchtigen, mineralischen Stoffes führt.



Chemische Transportreaktionen sind seither intensiv untersucht worden und haben auch Einzug in chemisch-technische Verfahren gefunden. Bereits im Jahr 1889 gelang die Reinstdarstellung von Nickel nach dem Mond-Verfahren [49]. 1925 begann mit *E. A. van Arkel* und *J. H. de Boer* die gezielte Entwicklung des chemischen Transports als Verfahren zur Reindarstellung von Titan und Zirkonium. In diesem Verfahren wird ein Titan- bzw. Zirkoniumschwamm in einer geschlossenen Apparatur mit Iod umgesetzt. An einem Glühdraht bei sehr viel höheren Temperaturen zerfallen die flüchtigen Metalliodide unter Abscheidung der hochreinen Metalle [50] (s. Gleichung. 2.2).



Heutzutage werden chemische Transportreaktionen genutzt, um einphasige, kristalline Proben, Einkristalle von thermodynamisch stabilen Phasen sowie auch metastabile Modifikationen darzustellen. Chemische Transportexperimente unterstützen die Aufklärung der Phasenverhältnisse in komplizierten Mehrstoffsystemen und gestatten orientierende Abschätzungen zu thermodynamischen Daten. Kennzeichnend für den chemischen Transport ist die Wanderung einer kondensierten Phase A (transportierter Bodenkörper) über die Gasphase durch Diffusion oder Konvektion unter dem Einfluss eines bei den Transportbedingungen gasförmigen Transportmittels B (vgl. Gleichung 2.3). Die Reaktion einer (oder mehrerer) kondensierter Phasen mit einer gasförmigen Komponente (Transportmittel) erfolgt reversibel und unter ausschließlicher Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte C (D, E, \dots) [51].



Zum besseren Verständnis stellt man sich eine Transportampulle in zwei Teilräume (Quellen- und Senkenseite) separiert vor. In beiden Teilräumen stellt sich für die dort angelegte Temperatur der entsprechende Gleichgewichtspartialdruck ein. Durch die resultierende Partialdruckdifferenz zwischen beiden Räumen kommt es zu einer Wanderung des Ausgangsbodenkörpers im Temperaturgradienten von der Quellen- zur Senkenseite. Die Reversibilität des heterogenen Gleichgewichts ist Voraussetzung für die Abscheidung des Bodenkörpers im Senkenraum (Gleichung 2.3). Den Wanderungsvorgang bei einer chemischen Transportreaktion kann man sich nach *Schäfer* [51] aus mehreren Teilschritten zusammengesetzt vorstellen:

- a) Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenkörper und Gasphase im Quellenraum.
- b) Diffusion der gasförmigen Komponenten C_g (D_g, E_g) von der Quellen- zur Senkenseite.
- c) Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und Bodenkörper auf der Senkenseite unter Abscheidung des Bodenkörpers aus der übersättigten Gasphase (Keimbildung und Kristallwachstum).
- d) Rückdiffusion des Transportmittels B_g zur Senkenseite.

In chemischen Transportexperimenten wird konventionsgemäss [51] der Ausgangsbodenkörper auf die linke Seite der Transportgleichung geschrieben und die höhere Temperatur im angelegten Gradienten mit T_2 , die niedrigere mit T_1 bezeichnet. Durch das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ wird die Transportrichtung bestimmt. Der Transport des Bodenkörpers $A_{s,l}$ von heiss nach kalt ($T_2 \rightarrow T_1$) erfolgt endotherm ($\Delta_R H > 0$). Umgekehrt erfolgt eine Wanderung von kalt nach heiss ($T_1 \rightarrow T_2$) aufgrund exothermer ($\Delta_R H < 0$) Reaktion.

2.2 Analytische Methoden

2.2.1 Röntgenbeugung an Pulverproben

Zur Untersuchung von Pulverproben wurde das Zweikreis-Transmissions-Diffraktometer *D8-ADVANCE* der Firma BRUKER mit Germanium-Monochromator und CuK_α -Strahlung ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) verwendet. Die Daten wurden mit Hilfe eines ortsempfindlichen, beweglichen Proportionalitätszählers (position sensitive detector, PSD) detektiert. Die Proben wurden in abgeschmolzenen Kapillaren aus Quarz- bzw. Borosilikatglas (Durchmesser = 0,3 mm) in den Röntgenstrahl gebracht. Es wurde ein Winkelbereich von $4 - 91^\circ$ in 2θ erfasst. Die Visualisierung der Daten erfolgte mit dem Programm *WinXPow* der Firma Stoe [52]. Bekannte kristalline Substanzen können mit Hilfe der Datenbanken JCPDS [53] bzw. ICSD [30] identifiziert werden. Mit dem Programm *Match!* kann zusätzlich zur Phasenidentifikation auch der prozentuale Anteil von bekannten Phasen in einem Gemisch bestimmt werden [54].

2.2.2 Röntgeneinkristalluntersuchungen

Zur Bestimmung der Zellparameter ausgewählter Einkristalle und der Aufnahme eines Datensatzes wurde ein Röntgen-Vierkreisdiffraktometer κ -CCD der Firma Bruker-Nonius unter Verwendung von monochromatischer Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$) verwendet. Die Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung erfolgte mit einem CCD-Flächendetektor ($\varnothing = 95 \text{ mm}$). Die ermittelten Daten wurden mit den Programmen SHELXS-97 [55] und SHELXL-97 [56] innerhalb der Benutzeroberfläche WINGX [57] ausgewertet. Die graphische Interpretation und Darstellung wurde mit Hilfe des Programms *Diamond* [58] durchgeführt.

2.2.3 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

Zur chemischen Analyse wurden EDX-Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop DSM 940 (Fa. Zeiss) durchgeführt. Die Bildgebung wird dabei durch rückgestreute Elektronen (BSE = back scattered electrons) oder Sekundärelektronen ermöglicht. Die gemessenen Proben wurden dazu im Schutzgashandschuhkasten auf einem Aluminiumträger (Durchmesser = 12,5 mm) mit leitfähiger Graphit-Klebefolie befestigt. Zur Vermeidung elektrostatischer Aufladung wurden die Substanzen vor der Messung mit Gold oder Kohlenstoff beschichtet (Sputtermodul 11430, Fa. SPI Supplies). Die Beschleunigungsspannung wurde auf 25 kV eingestellt, wobei bevorzugt an frischen Bruchkanten der Substanz gemessen wurde, um eine Messung von möglicherweise kontaminierten Oberflächen zu vermeiden. Die von der Probe ausgehende charakteristische Röntgenstrahlung wurde in dem System PV9800 (Fa. Edax) von einem lithiumgedrifteten Siliziumhalbleiter detektiert. Aus der Röntgenintensität lassen sich nach Integration, Berücksichtigung des Untergrunds und Korrekturrechnungen sowohl qualitative als auch quantitative element-analytische Daten gewinnen.

2.2.4 Leistungskompensierte Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Lage und Enthalpie von Phasenübergängen wurde mit Hilfe des DSC 204 F1 Phoenix der Firma Netzsch bestimmt. Die Messung erfolgte in kalt-verschweißten Aluminiumtiegeln oder vergoldeten Stahltiegeln, die zur quantitativen Bestimmung der Phasenübergangsenergien mit der Probe genau abgewogen werden. Ein Referenztiegel wird während der Messung auf der gleichen Temperatur gehalten wie der Proben Tiegel. Die Messgröße ist bei dieser Methode die elektrische Leistung, die benötigt wird, um kalorische Effekte zu kompensieren.

2.2.5 Leitfähigkeitsmessung

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde in einer in der Arbeitsgruppe konzipierten Messzelle durchgeführt. Die Substanzen wurden hierzu gemörsert und in ein Quarzglasrohr unter Federspannung von beiden Seiten mit Goldelektroden kontaktiert. Die elektrischen Widerstände wurden im Temperaturbereich von 25 bis 120 °C und bei Spannungen von +3 bis -3 Volt erfasst.

2.2.6 Magnetochemische Untersuchungen

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurde eine exakt abgewogene Menge einer Probe in eine Kapsel eingefüllt und leicht verpresst. Die Datenaufnahme wurde an einem VSM-Magnetometer (Vibrating Sample Magnetometer) durchgeführt. Das Messinstrument, ein PPMS (Physical Property Measurement System) der Firma Quantum Design (San Diego, USA), arbeitete mit einem 9-Tesla-Magneten. Der Probenhalter war aus vergoldetem Messing gefertigt. Die Probenkapsel bestand aus Polypropylen. Die zu untersuchenden Verbindungen werden in einem homogenen, statistischen Magnetfeld in Schwingung mit einer Frequenz von 40 Hz versetzt. Beim Schwingungsvorgang kommt es zu einer zeitlichen Änderung der magnetischen Flussdichte, was eine Spannung proportional zum magnetischen Moment der Probe induziert. Nach der Kalibrierung lässt sich das magnetische Moment der Substanz bestimmen. Zur Auswertung der erhaltenen Daten wird die reziproke Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen und im Temperaturbereich von $150 \leq T \leq 300$ K nach dem Curie-Weis-Gesetz interpretiert.

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Ausgangsverbindungen

Die in dieser Arbeit eingesetzten Ausgangsstoffe und Reagenzien wurden von verschiedenen Herstellern bezogen oder falls nicht kommerziell erhältlich, in Unterpunkt 3.3 aufgeführt.

3.2 Allgemeine Präparationsbedingungen

3.2.1 Reinigung von Ausgangssubstanzen

Kommerziell erhältliche Chemikalien weisen zum Teil noch Verunreinigungen auf, welche durch mehrfache Sublimation oder Reduktion mit Wasserstoff entfernt werden können. Im Fall der eingesetzten Chalkogene Selen und Tellur muss mit oxidischen und Schwefelverunreinigungen gerechnet werden. Die Reinigung von Selen fand durch mehrfaches Sublimieren statt. Selenpulver wurde in eine Ampulle (mit Verjüngung) unter vermindertem Druck eingeschmolzen und bei 150 °C so in einem Rohrofen platziert, dass sich ein Temperaturgradient ergab. An dem kühleren Ampullenende schied sich Selendioxid und elementarer Schwefel ab. Die Sublimationsampulle wurde mit Hilfe des Handbrenners an der Verjüngung geteilt, sodass sich Selen und Verunreinigungen nun in zwei separaten Ampullen befanden. Die vorgereinigte Selenampulle wurde nochmals in einen Ofen geschoben, sodass sich ein Temperaturgradient einstellte. Das Selen sublimierte von 270 °C nach 30 °C und konnte nun in einem Oxidationsrohr im Argongegenstrom gemörsert und portioniert werden. Tellur wurde durch Reduktion im Wasserstoffgasstrom bei 450 °C von oxidischen Verunreinigungen befreit. Kontaminationen von Schwefel oder Selen werden bei den angegebenen Reaktionsbedingungen ebenfalls entfernt.



Das so dargestellte Tellur ist kristallin und wurde portionsweise in kleine Glasampullen abgefüllt.

3.2.2 Entwässerung

Eine effektive Methode zur Trocknung von Metallchloriden bietet die thermische Entwässerung im HCl-Strom. Diese Arbeiten wurden an der in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Chlorierungsanlage vorgenommen.



Die stark hygroskopischen Verbindungen wurden unter Schutzgas in ein Oxidationsrohr überführt und in kleine Glasampullen portioniert.

3.3 Synthese der Edukte

Die eingesetzten rhodiumhaltigen Edukte wurden aus elementarem Rhodiums (1,5 g) dargestellt. Der hohe Preis für elementares Rhodium und dessen Verbindungen macht eine Rückgewinnung und Wiederverwertung wirtschaftlich erforderlich.

3.3.1 Rhodium(III)-chlorid, RhCl_3

Das zuvor für zwei Stunden im Wasserstoffstrom reduzierte Rhodiumpulver wurde im trockenen Argonstrom auf 750 °C erhitzt und anschließend mit elementarem Chlor zur Reaktion gebracht. Alle Reaktionsschritte fanden in der in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Chlorierungsanlage statt. Zur vollständigen Umsetzung wurde die Chlorierung mehrfach unterbrochen und das Produkt im Mörser verrieben.



Anders als in der Literatur beschrieben, ließ sich Rhodium(III)-chlorid nicht durch eine Temperaturerhöhung auf 900 °C im Chlorgasstrom sublimieren.

3.3.2 Kaliumhexachloridorhodat(III), $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$

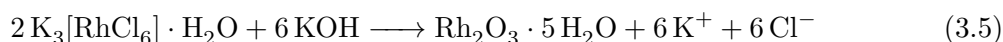
Rostbraunes Rhodium(III)-chlorid wurde mit Kaliumchlorid im molaren Verhältnis 1 zu 3 verrieben und in einer Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wurde für 48 Stunden bei 450 °C getempert. Das ehemals rostbraune Pulver war nach Abkühlung dunkel violett. Das erhaltene Produkt war in Wasser löslich und konnte als Hydrat kristallisiert werden.



Das umkristallisierte Produkt enthielt jedoch unterschiedliche Mengen Kristallwasser [59].

3.3.3 Rhodium(III)-oxidhydrat, $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

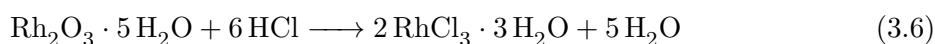
Das aus der Aufarbeitung der Rhodiumpräparate gewonnene Kaliumhexachloridorhodat(III) wurde in möglichst wenig Wasser gelöst. Die rote Flüssigkeit wurde solange mit gesättigter Kaliumhydroxidlösung versetzt, bis die Rotfärbung verschwand und ein sehr feiner, gelber Niederschlag entstand. Nach Alterung des Niederschlags für 24 Stunden wurde die Lösung zentrifugiert und der gelbe Rückstand mehrfach mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und konnte nach der Trocknung verwendet werden.



Das Produkt enthielt auch nach mehrfachem, gründlichen Waschen immer noch Verunreinigungen von Alkalimetallionen [59].

3.3.4 Rhodium(III)-chloridtrihydrat, $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

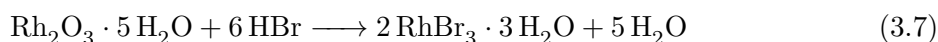
Frisch gefälltes $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurde in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure klar gelöst und die dunkelrote Lösung bis zur Trockne eingengt. Anschließend wurde der Rückstand durch Verreiben aufgelockert und weiter getrocknet. Dies wurde fortgesetzt, bis die Substanz nicht mehr nach HCl roch. Eine Überhitzung über 100 °C muss vermieden werden, da sonst Zersetzung und Bildung von unlöslichem Rh_2O_3 erfolgt.



Das $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ war rosarot bis dunkelrot und enthält laut Literatur [59] noch geringe Mengen freies HCl und Alkalimetallchlorid. Der analytische Nachweis dieser Verunreinigungen gelang jedoch nicht (oder verlief negativ).

3.3.5 Rhodium(III)-bromidtrihydrat, $\text{RhBr}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung von Rhodium(III)-bromidtrihydrat ($\text{RhBr}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) verläuft analog zur Synthese von Rhodium(III)-chloridtrihydrat.



Es wurde lediglich konzentrierte Bromwasserstoffsäure (HBr) verwendet. Das Produkt ist braungelb.

3.3.6 Rhodium(III)-bromid, RhBr_3

Wasserfreies Rhodiumtribromid wurde durch längeres Erhitzen (Reaktionszeit: 48-72 Stunden, Temperatur: 450 °C) von feinverteiltem Rhodiummetall im mit Brom gesättigten Argongassstrom erhalten. Die Bromierung musste mehrfach unterbrochen werden, um die Reaktionsprodukte zu verreiben [59].



Eine weitere Methode zur Herstellung von RhBr_3 ist die Reaktion von elementarem Rhodium mit Br_2 und konzentrierter HBr unter Rückfluss [59]. Diese Variante lieferte jedoch kein verwendbares Produkt und wurde nicht weiter angewandt.

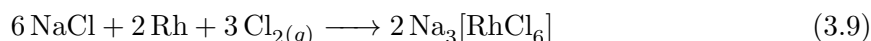
3.4 Synthese von Chloridorhodaten(III) mit einwertigen Kationen

Die Kristallisation der nachfolgend vorgestellten Chloridorhodaten gelang aus wässrigen Lösungen. Aufgrund des in Kapitel 1 beschriebenen Ligandenaustausches bei entsprechenden pH-Werten bzw. Chloridkonzentrationen kam es teilweise zur Kristallisation mehrerer Verbindungen in einem Ansatz. Diese Ereignisse werden als eigenständige Synthese vorgestellt und mit einem Stern (*) kenntlich gemacht. Alle charakterisierten Verbindungen wurden mittels EDX (Unterpunkt 2.2.3) auf ihre Zusammensetzung überprüft.

3.4.1 Natriumchloridorhodat(III)

- Natriumhexachloridorhodat(III)decahydrat $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Zur Darstellung von $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ wurden 53,51 mg (0,52 mmol) elementares Rhodium und 91,8 mg (1,57 mmol) Natriumchlorid in einem Mörser vermengt und in ein Quarzglaschiffchen gegeben. Die nachfolgenden Reaktionsschritte fanden an der Chlorierungsanlage (Abschnitt 2.1.3) statt. Es wurde im direkten Chlorgasstrom bei einer Temperatur von 900 °C für zwei Stunden chloriert und anschließend im Argonstrom auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.



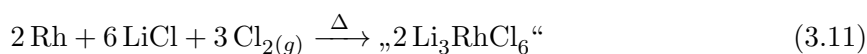
Das Produkt gemäß Gleichung 3.9 wurde in demineralisiertem Wasser gelöst und die Lösung eingeeengt. Es bildete sich eine tiefrote Mutterlösung, aus welcher durch langsames Verdunsten große, kirschrote Kristalle der Zusammensetzung $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ erhalten wurden. Die Kristalle waren instabil und reagierten sehr empfindlich auf Trocknung bzw. Feuchtigkeit.

Dies führte bei Trockne zur Entstehung eines hellrosa farbenen Pulvers ohne eindeutige Zusammensetzung. Die Kristalle sind zerfließlich, hygroskopisch und empfindlich gegen zu hohe Luftfeuchtigkeit.

Große Ähnlichkeit bei Reaktion und Kristallisation zeigte eine Mischung aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und LiCl , welche in wenig demineralisierten Wasser gelöst wurde.



Bei vorsichtigem Erwärmen bildeten sich rote, sehr leicht teilbare, stark hygroskopische Kristalle. Zur Darstellung von wasserfreiem $\text{Li}_3[\text{RhCl}_6]$ wurden trockenes Lithiumchlorid (Abschnitt 3.2.2) mit elementarem Rhodiummetall in einem Oxidationsrohr innig vermörsert. Das Gemenge wurde im Argongegenstrom in ein Quarzschiffchen gegeben und umgehend in die Chlorierungsanlage überführt. Bei einer Temperatur von $750\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Mischung für zwei Stunden im Chlorgasstrom aufgeschmolzen. Anschließend wurde in einer Chlorgasatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt und der Schmelzkuchen unter Schutzgasbedingungen in ein ausgeheiztes Oxidationsrohr überführt.



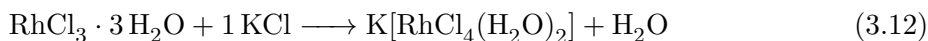
Die entstandene Schmelze war stark hygroskopisch. Trotz zahlreicher Versuche konnten keine verwertbaren Proben für die Charakterisierung mittels Kristallstrukturanalyse der Substanz erhalten werden.

3.4.2 Kaliumchloridorhodat(III)

Die Darstellung von wasserhaltigen Kaliumchloridorhodaten(III) gelingt durch Lösen der Salze in demineralisiertem Wasser oder in verdünnter Salzsäure.

- Kaliumdiaquatetrachloridorhodat(III), $\text{K}[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (*)

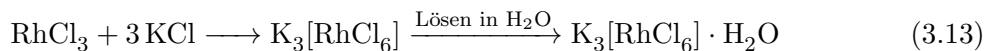
Kristalle der Zusammensetzung $\text{K}[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ konnten durch Lösen von $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Kaliumchlorid und anschließendes Einengen erhalten werden.



Die Kristalle waren von blassrosa Farbe.

- Kaliumhexachloridorhodat(III)hydrat, $\text{K}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Synthese von $\text{K}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist in Abschnitt 3.3.2 bis zum Schritt $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ detailliert beschrieben.



Das wasserfreie Salz $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ wurde in demineralisiertem Wasser gelöst und durch langsames Einengen wurden große, nadelförmige, dunkelrote Kristalle von Kaliumhexachloridorhodat(III)-hydrat erhalten.

Eine andere Syntheseroute zu Kristallen der Zusammensetzung $\text{K}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist das Lösen von $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und Kaliumchlorid im stöchiometrischen Verhältnis 1 zu 3 in H_2O .



Die Lösung von $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und KCl wurde durch Temperaturerhöhung von Wasser befreit, was ebenfalls zur Bildung von großen, nadelförmigen, dunkelroten Kristallen von Kaliumhexachloridorhodat(III)-hydrat führte.

3.4.3 Rubidiumchloridorhodat(III)

Die Darstellung von wasserhaltigen Rubidiumchloridorhodaten(III) gelingt durch Lösen der Salze in demineralisiertem Wasser oder in verdünnter Salzsäure.

- Rubidiumhexachloridorhodat(III)-hydrat, $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Lösen von $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und RbCl im molaren Verhältnis 1 zu 3 in wenig demineralisiertem Wasser erhalten.



Rubidiumhexachloridorhodat(III)-hydrat konnte nahezu phasenrein durch mehrfaches Lösen und Rekrystallisieren aus salzsaurer Lösung als große, nadelförmige, dunkelrote Kristalle erhalten werden.

- Rubidiumaquapentachloridorhodat(III), $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ (*)

Rubidiumaquapentachloridorhodat(III) kristallisiert aus wässrigen Lösungen neben anderen Rubidiumchloridorhodaten aus. Die Gleichung 3.16 beschreibt die formale Reaktionsgleichung mit ausgeglichener Stöchiometrie.



Durch Einengen der wässrigen Lösung von $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und RbCl wurden rote Kristalle der Zusammensetzung $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ erhalten.

In Tabelle 3.1 sind die experimentell erhaltenen Gitterparameter aller Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel $A_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) aufgeführt.

Tabelle 3.1: Gitterparameter der Aquapentachloridorhodate(III) $A_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$), Achsenlängen in Å und Zellvolumina in Å³.

Kation	Raumgruppe	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	Vol.
Rubidium	<i>Pnma</i>	13.8347(2)	9.7310(1)	7.1160(1)	957.99(2)
Cäsium	<i>Cmcm</i>	7.2996(9)	17.110(4)	7.997(1)	998.8(3)

- Rubidiumdiaquatetrachloridorhodat(III)-dichloridhydrat, $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*)

Rubidiumdiaquatetrachloridorhodat(III)-dichloridhydrat konnte durch Lösen von $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und RbCl in demineralisiertem Wasser und Einengen der Lösung kristallisiert werden.



Die erhaltenen Kristalle waren hellrot bis rosafarben und unterscheiden sich visuell deutlich von den roten Kristallen der Verbindung $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$.

3.4.4 Cäsiumchloridorhodat(III)

Zur Synthese der Cäsiumchloridorhodate(III) wird Cäsiumchlorid mit Rhodiumtrichloridtrihydrat in demineralisiertem Wasser gelöst.

- Cäsiumaquapentachloridorhodat(III), $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ (*)

Cäsiumaquapentachloridorhodat(III) kristallisiert aus wässrigen Lösungen neben anderen cäsiumhaltigen Chloridorhodaten. Die Gleichung 3.18 beschreibt die formale Reaktionsgleichung mit ausgeglichener Stöchiometrie.



Durch langsames Einengen einer Lösung von $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und CsCl konnten rote Kristalle der Verbindung Cäsiumaquapentachloridorhodat(III) erhalten werden.

Gitterparameter sind in Tabelle 3.1 angegeben.

- Cäsiumdiaquatetrachloridorhodat(III)-dichloridhydrat, $\text{Cs}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*)

Cäsiumdiaquatetrachloridorhodat(III)-dichloridhydrat konnte durch Lösen von $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und CsCl in demineralisiertem Wasser kristallisiert werden.



Die erhaltenen Kristalle waren, wie im Fall der mit analoger Stöchiometrie kristallisierenden Rubidiumverbindung, hellrot bis rosafarben und unterschieden sich visuell deutlich von den roten Kristallen des Cäsiumaquachloridorhodat(III)-hydrats.

In Tabelle 3.2 sind die experimentell erhaltenen Gitterparameter aller Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel $\text{A}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) zusammengestellt.

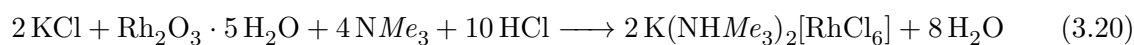
Tabelle 3.2: Gitterparameter der isotypen Diaquatetrachloridorhodat(III)-dichloridhydrate $\text{A}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$), Achsenlängen in Å, Zellvolumina in Å³ und monoklinem Winkel β in °.

Kation	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	β	Vol.
Rubidium	12.6565(9)	12.1162(9)	9.2790(7)	91.685(4)	1422.92
Cäsium	12.8653(3)	12.6002(3)	9.5384(2)	93.207(2)	1546,23

3.4.5 Hexachloridorhodate mit verschiedenen einwertigen Kationen

- Kalium-bis(trimethylammonium)hexachloridorhodat(III), $\text{K}(\text{NHMe}_3)_2[\text{RhCl}_6]$

$\text{K}(\text{NHMe}_3)_2[\text{RhCl}_6]$ scheidet sich aus einer wässrigen, salzsauren Lösung von $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, KCl und wässrigem Trimethylamin (25 %ige Lösung in H_2O) als rote würfel- bzw. quaderförmige Kristalle durch Einengen der Flüssigkeit ab.



Die Bildung des Trimethylammoniumkations findet durch die Reaktion von NMe_3 mit Salzsäure statt.

Tabelle 3.3: Gitterparameter von Kalium-bis(trimethylammonium)hexachloridorhodat(III) $\text{K}(\text{NHMe}_3)_2[\text{RhCl}_6]$, Achsenlängen in Å und Zellvolumen in Å³.

Raumgruppe	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	Vol.
<i>Pnmm</i>	12.9767(3)	7.3725(1)	9.2072(2)	880.86(3)

- Bis(ethylammonium)kaliumhexachloridorhodat(III), $(\text{NH}_3\text{Et})_2\text{K}[\text{RhCl}_6]$

Bis(ethylammonium)kaliumhexachloridorhodat(III) kristallisiert aus einer wässrigen, salzsauren Lösung der Salze Kaliumchlorid, Ethylammoniumchlorid und $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus.

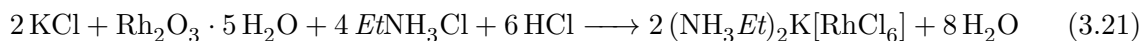


Tabelle 3.4: Gitterparameter von Bis(ethylammonium)kaliumhexachloridorhodat(III) $(\text{NH}_3\text{Et})_2\text{K}[\text{RhCl}_6]$, Achsenlängen in Å, Winkel in ° und Zellvolumen in Å³.

Raumgruppe	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	α	β	γ	Vol.
$P\bar{3}m1$	7.5246(1)	7.5246(1)	7.6274(2)	90	90	120	374.00(2)

- Dikaliumtetraethylammoniumhexachloridorhodat(III)-dihydrat, $\text{K}_2(\text{NEt}_4)[\text{RhCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Dikaliumtetraethylammoniumhexachloridorhodat(III)-dihydrat kristallisiert aus einer wässrigen, salzsauren Lösung der Salze Kaliumchlorid, Tetraethylammoniumchlorid und $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus.

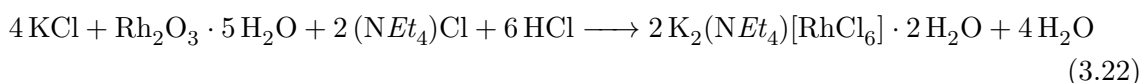


Tabelle 3.5: Gitterparameter von Dikaliumtetraethylammoniumhexachloridorhodat(III)dihydrat $\text{K}_2(\text{NEt}_4)[\text{RhCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Achsenlängen in Å, Winkel in ° und Zellvolumen in Å³. RG: Raumgruppe.

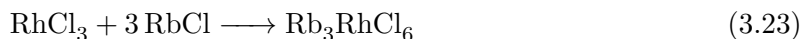
RG	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	α	β	γ	Vol.
$P\bar{1}$	7.5087(3)	11.8194(4)	12.6621(3)	111.760(2)	91.577(2)	99.472(2)	1024.62(6)

3.5 Synthese von Chloridorhodaten(IV)

3.5.1 Rubidiumchloridorhodat(IV)

- Rubidiumhexachloridorhodat(IV), Rb_2RhCl_6

Ausgangsmaterial für das vierwertige Rubidiumchloridorhodat(IV) ist das Rubidiumhexachloridorhodat(III) $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6]$. Zur Darstellung des Eduktes wurden 36,6 mg RhCl_3 und 63,5 mg trockenes RbCl unter Schutzgasbedingungen in eine ausgeheizte Ampulle gefüllt und die Ampulle unter vermindertem Druck abgeschmolzen.



Bei einer Temperatur von 400 °C bildet sich im Verlauf von 24 Stunden Rb_3RhCl_6 (Gleichung 3.23). Unter inerten Bedingungen wurde diese lilafarbene Verbindung auf die Glasfilterplatte (Porengröße 4) eines Schutzgasfiltertiegels gegeben. Zur Herstellung des Oxidationsmittels wurden 5,5 g Ammoniumhexanitrocerat(IV) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{+IV}(\text{NO}_3)_6$ in 100 ml demineralisiertem Wasser gelöst. Die Lösung der Konzentration $c = 1,1 \text{ mol L}^{-1}$ wurde unter Eiskühlung mit Chlorgas gesättigt.

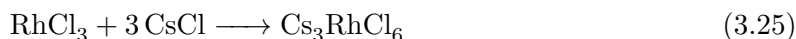


Mit einer Pipette wurden ca. 10 mL der Lösung auf das Rubidiumhexachloridorhodat(III) gegeben und für zehn Minuten reagieren gelassen. Anschließend wurde die wässrige Phase unter vermindertem Druck entfernt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Das grüne Reaktionsprodukt wurde mehrfach mit Aceton gewaschen und im dynamischen Vakuum für 2 Tage getrocknet. Das Rb_2RhCl_6 wurde in ein Schlenkrohr mit seitlich angesetztem Schliff überführt und konnte so unter wasserfreien Bedingungen gelagert werden [20].

3.5.2 Cäsiumchloridorhodat(IV)

- Cäsiumhexachloridorhodat(IV), Cs_2RhCl_6

Das Edukt für die Synthese ist Cäsiumhexachloridorhodat(III) $\text{Cs}_3[\text{RhCl}_6]$. Es wurden 29,3 mg RhCl_3 und 70,7 mg trockenes CsCl unter Schutzgasbedingungen, in eine ausgeheizte Ampulle gefüllt und die Ampulle unter vermindertem Druck abgeschmolzen.



Die Reaktion gemäß Gleichung 3.25 fand bei einer Temperatur von 400 °C für 24 h in einem Rohrofen statt. Das violette Edukt wurde unter inerten Bedingungen auf die Glasfilterplatte (Porengröße 4) einer Schutzgasfritte gegeben.

Die Darstellung des Oxidationsmediums fand analog zu der im vorangegangenen Versuch (s. 3.5.1) beschriebenen Weise statt. Ebenso wurde die $\text{Ce}(+IV)$ -Lösung ($c = 1,1 \text{ mol L}^{-1}$) unter Eiskühlung mit Chlorgas gesättigt.



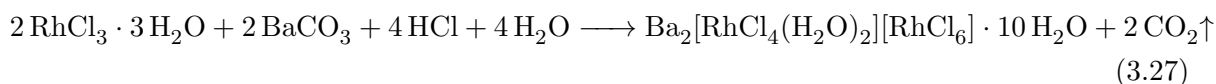
Mittels einer Pipette wurden ca. 10 mL der chlogesättigten Oxidationslösung auf das Edukt gegeben und für ca. zehn Minuten reagieren gelassen. Im Anschluss wurde die wässrige Phase mittels Unterdruck einer Wasserstrahlpumpe entfernt. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Prozedur wurde das grüne Reaktionsprodukt mehrfach mit Aceton gewaschen und im dynamischen Vakuum für 2 Tage getrocknet. Das Cs_2RhCl_6 wurde in ein Oxidationsrohr überführt, wo es unter wasserfreien Bedingungen gelagert wurde [20].

3.6 Synthese von Chloridorhodaten(III) mit zweiwertigen Kationen

3.6.1 Bariumchloridorhodat(III)

- Bariumchloridorhodat(III)-dekahydrat, $\text{Ba}_2[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{RhCl}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Zur Darstellung des Bariumchloridorhodats(III) wurden 47,3 mg Bariumcarbonat und 63,1 mg $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in demineralisiertem Wasser gelöst und solange mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die Gasentwicklung aufhörte.



Die orangefarbene bis dunkelgelbe Lösung wurde auf dem Sandbad bei einer Temperatur von 60 °C eingengt. Die erhaltenen Kristalle waren von gelbbrauner bis orangeroter Farbe.

3.7 Synthese von Bromidorhodaten(III) mit einwertigen Kationen

Alle charakterisierten Verbindungen wurden mittels EDX auf ihre Zusammensetzung überprüft. Bei den Ammoniumverbindungen konnte lediglich das Verhältnis Rhodium zu Brom eindeutig bestimmt werden.

3.7.1 Natriumhexabromidorhodat(III)

- Natriumhexabromidorhodat(III)-dodecahydrat, $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Die Bildung von $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ konnte durch das Lösen der Salze $\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und NaBr in wenig destilliertem Wasser und anschließendem Einengen der Lösung erreicht werden.

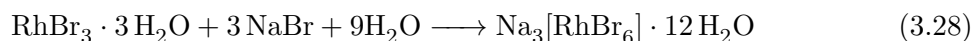


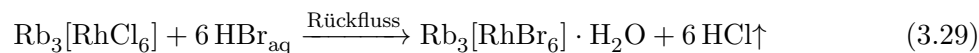
Tabelle 3.6: Gitterparameter von Natriumhexabromidorhodat(III)-dodecahydrat, $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Achsenlängen in Å und Zellvolumen in Å³.

Raumgruppe	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	Vol.
$R\bar{3}c$	10.3280(3)	10.3280(3)	35.7506(7)	3302.5(2)

3.7.2 Rubidiumbromidorhodat(III)

- Rubidiumhexabromidorhodat(III)hydrat, $\text{Rb}_3[\text{RhBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung von $\text{Rb}_3[\text{RhBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde durch den Austausch von Chlorid gegen Bromid erreicht. Hierzu wurde Rhodium(III)-trichlorid mit Rubidiumchlorid im molaren Verhältnis 1 zu 3 verrieben und in einer Ampulle unter vermindertem Druck verschlossen. Die Ampulle wurde für 48 Stunden bei 450 °C isotherm getempert. Das ehemals rostbraune Pulver war nach Abkühlung dunkel-violett. Das erhaltene Produkt wurde in konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst und für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt.



Die dunkelbraune Lösung wurde durch Temperaturerhöhung ($T = 50\text{ °C}$) auf einem Sandbad eingengt. Es wurden dunkelbraun bis schwarze, nadelförmige Kristalle erhalten.

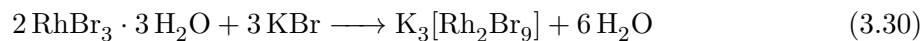
Tabelle 3.7: Gitterparameter der Hexahalogenidorhodat(III)-hydrate $\text{Rb}_3[\text{RhX}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), Achsenlängen in Å und Zellvolumina in Å³.

Verbindung	Raumgruppe	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	Vol.
$\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>Pnma</i>	12.2947(3)	7.0178(1)	14.2233(2)	1227.21(4)
$\text{Rb}_3[\text{RhBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>Pnma</i>	12.7497(2)	7.3759(1)	14.9876(2)	1409.44(3)

3.7.3 Kaliumbromidodirhodat(III)

- Kaliumnonabromidodirhodat(III), $\text{K}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$

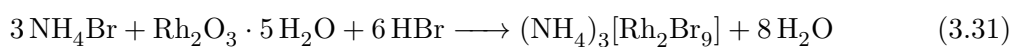
Kaliumnonabromidodirhodat(III) kristallisiert aus einer wässrigen Lösung der Salze Rhodiumtribromid-trihydrat und Kaliumbromid aus.



3.7.4 Ammoniumbromidorhodat(III)

- Ammoniumnonabromidodirhodat(III), $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$

Zur Kristallisation von Ammoniumnonabromidodirhodat(III) wurde $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ solange mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure (57 %) versetzt, bis sich alles gelöst hatte. Anschließend wurde Ammoniumbromid zugegeben und die Lösung auf dem Sandbad eingengt. Aus der übersättigten Lösung schieden sich dunkelgrüne, plättchenförmige Kristalle mit hexagonaler Form ab.



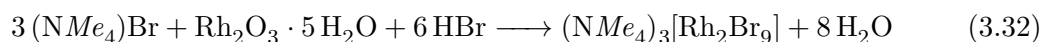
Ein Umkristallisieren des Produktes aus Wasser oder verdünnter Säure gelang nicht.

Tabelle 3.8: Gitterparameter der Nonabromidodirhodate(III) $A_3[Rh_2Br_9]$ ($A = NH_4, K$), Achsenlängen in Å und Zellvolumina in Å³. Beide Verbindungen kristallisieren in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$.

Kation	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	Vol.
Kalium	7.1926(3)	7.1926(3)	18.346(1)	821.95(8)
Ammonium	7.2426(1)	7.2426(1)	18.4618(3)	838.67(2)

- Tetramethylammoniumnonabromidodirhodat(III), $(NMe_4)_3[Rh_2Br_9]$

Die Darstellung von $(NMe_4)_3[Rh_2Br_9]$ konnte durch Lösen von $Rh_2O_3 \cdot 5 H_2O$ in konzentrierter Bromwasserstoffsäure (57 %) und Zugabe von Tetramethylammoniumbromid erreicht werden.



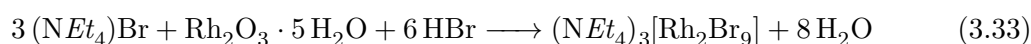
Die entstandene Lösung wurde auf dem Sandbad bei einer Temperatur von 50 °C eingedampft. Aus der ölig wirkenden, konzentrierten Lösung wuchsen dunkelgrüne, sechseckige Plättchen. Die Kristalle waren unlöslich in Ethanol, Aceton, Wasser und verdünnter Säure.

Tabelle 3.9: Gitterparameter von Tetramethylammoniumnonabromidodirhodat(III) $(NMe_4)_3[Rh_2Br_9]$, Achsenlängen in Å und Zellvolumen in Å³.

Raumgruppe	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	Vol.	Flack- <i>x</i> -Parameter
$P\bar{6}2c$	9.3087(1)	9.3087(1)	21.1965(4)	1590.64(4)	0.03(2)

- Tetraethylammoniumnonabromidodirhodat(III), $(NEt_4)_3[Rh_2Br_9]$

Zur Darstellung von Tetraethylammoniumnonabromidodirhodat(III) wurde $Rh_2O_3 \cdot 5 H_2O$ solange mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure (57 %) versetzt, bis sich alles gelöst hatte. Anschließend wurde Tetraethylammoniumbromid zugegeben und die Lösung auf dem Sandbad eingeeengt.



Aus der übersättigten Lösung schieden sich dunkelgrüne plättchenförmige Kristalle mit hexagonaler Form ab.

- Tetrapropylammoniumnonabromidodirhodat(III), $(NPr_4)_3[Rh_2Br_9]$

Tetrapropylammoniumnonabromidodirhodat(III) kristallisierte aus einer wässrigen Lösung von Rhodiumtribromid-trihydrat und Tetrapropylammoniumbromid durch Einengen aus.



- Tetrabutylammoniumnonabromidodirhodat(III), $(NBu_4)_3[Rh_2Br_9]$

Zur Darstellung von Tetrabutylammoniumnonabromidodirhodat(III) wurde $RhBr_3 \cdot 3H_2O$ mit destilliertem Wasser versetzt, bis sich alles gelöst hatte. Anschließend wurde Tetrabutylammoniumbromid zugegeben und die Lösung auf dem Sandbad eingeeengt. Aus der Lösung schieden sich dunkelbraune Kristalle ab.



- Tetrapropylammoniumdiaquaooctabromidodirhodat(III)-hydrat, $(NPr_4)_2[Rh_2Br_8(H_2O)_2] \cdot H_2O$

Die Darstellung von $(NPr_4)_2[Rh_2Br_8(H_2O)_2] \cdot H_2O$ konnte durch Lösen von $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ in konzentrierter Bromwasserstoffsäure (57 %) und Zugabe von Tetrapropylammoniumbromid erreicht werden.

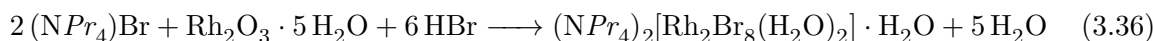


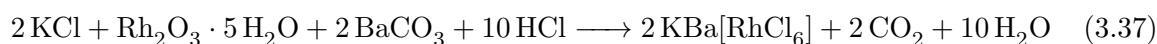
Tabelle 3.10: Gitterparameter des Tetrapropylammoniumdiaquaooctabromidodirhodat(III)hydrats $[NPr_4]_2[Rh_2Br_8(H_2O)_2] \cdot H_2O$, Achsenlängen in Å, Zellvolumen in Å³ und Winkel β in [°].

Raumgruppe	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	β	Vol.
$P2_1/c$	11.0189(6)	13.4531(8)	16.4849(7)	119.823(3)	2120.1(2)

3.8 Synthese von Halogenidorhodaten(III) mit ein- und zweiwertigen Kationen

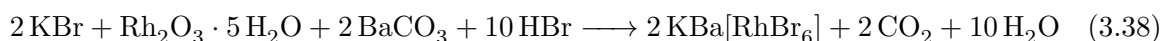
- Kaliumbariumhexachloridorhodat(III), $\text{KBa}[\text{RhCl}_6]$

Die Darstellung von $\text{KBa}[\text{RhCl}_6]$ gelang durch Lösen von $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Kaliumchlorid und Bariumcarbonat in konzentrierter Salzsäure (37 %). Anschließend wurde die Lösung auf dem Sandbad eingengt. Aus der gesättigten Lösung schieden sich Kristalle in Form orangefarbener Oktaeder ab.



- Kaliumbariumhexabromidorhodat(III), $\text{KBa}[\text{RhBr}_6]$

Zur Synthese des gemischten Alkali-Erdalkalihexabromidorhodats(III) wurden $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Kaliumbromid und Bariumcarbonat solange mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure (57 %) versetzt, bis sich alles gelöst hatte. Anschließend wurde die Lösung auf dem Sandbad eingengt.



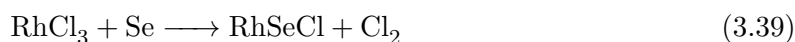
Aus der gesättigten Lösung schieden sich Kristalle in Form orangefarbener Oktaeder ab.

3.9 Synthese von Rhodiumchalogenidhalogeniden

Die nachfolgenden Synthesen wurden alle unter Schutzgasbedingungen und mit sorgfältig ausgeheizten Reaktionsgefäßen durchgeführt.

3.9.1 Rhodiumselenidchlorid, RhSeCl

Die Darstellung von Rhodiumselenidchlorid erfolgte in einer Quarzglasampulle. Diese wurde mit 96,3 mg (0,46 mmol) Rhodiumtrichlorid (RhCl_3) und 36,4 mg (0,46 mmol) elementarem Selen befüllt. Unter vermindertem Druck wurde die Ampulle abgeschmolzen und anschließend bei 900 °C für 120 Stunden zur Reaktion gebracht.



Das zuvor rotbraune Pulver war nach beendeter Reaktion schwarz und metallisch glänzend. Das Produkt ist weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich und konnte somit problemlos gehandhabt werden.

Tabelle 3.11: Gitterparameter von RhSeCl, Achsenlängen in Å und Zellvolumen in Å³.

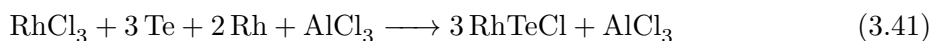
Raumgruppe	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	α	β	γ	Vol.
<i>P6₃mc</i>	6.0396(4)	3.4837(3)	11.439(1)	90	90.057	90	240.67(3)

3.9.2 Rhodiumtelluridchlorid, RhTeCl

Rhodiumtelluridchlorid ist bereits durch *J. Köhler* und *W. Urland* [46] synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert worden. Zum Vergleich von RhTeCl und RhSeCl wurde die Verbindung erneut dargestellt.



Zur hier durchgeführten und im folgenden Text beschriebenen Synthese wurden Reaktionstemperatur und Dauer aus der Literatur übernommen. Es wurden 116,1 mg (1,1 mmol) Rhodium, 118 mg (0,56 mmol) RhCl₃, 215,9 mg (1,7 mmol) Tellur und als Transportmittel AlCl₃ in einer Quarzampulle eingeschmolzen. In einem Zweizonenofen wurde ein Temperaturgradient von 900 °C nach 700 °C eingestellt und die Ampulle mit der Quellenseite in die heiße Zone eingebracht. Nach 72 Stunden wurde die Reaktionsampulle aus dem Ofen entnommen und sofort auf der Quellenseite mit demineralisiertem Wasser abgeschreckt, um eine Kontamination des Produkts mit AlCl₃ zu verhindern.



Im Unterschied zur Literatursynthese (s. Gleichung 3.40) wurde das Chlor des Transportmittels (AlCl₃/Cl₂) *in situ* durch Zersetzung von RhCl₃ erzeugt.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung und Struktur von Halogenidorhodaten mit einwertigen Kationen

4.1.1 Struktur von Diaquatetrachloridorhodat(III), $A[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Ein bisher unbekanntes Salz, welches das komplexe Diaquatetrachloridorhodat(III)-Anion $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ enthält, konnte im Rahmen dieser Arbeit mit Kalium als Gegenion dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden.

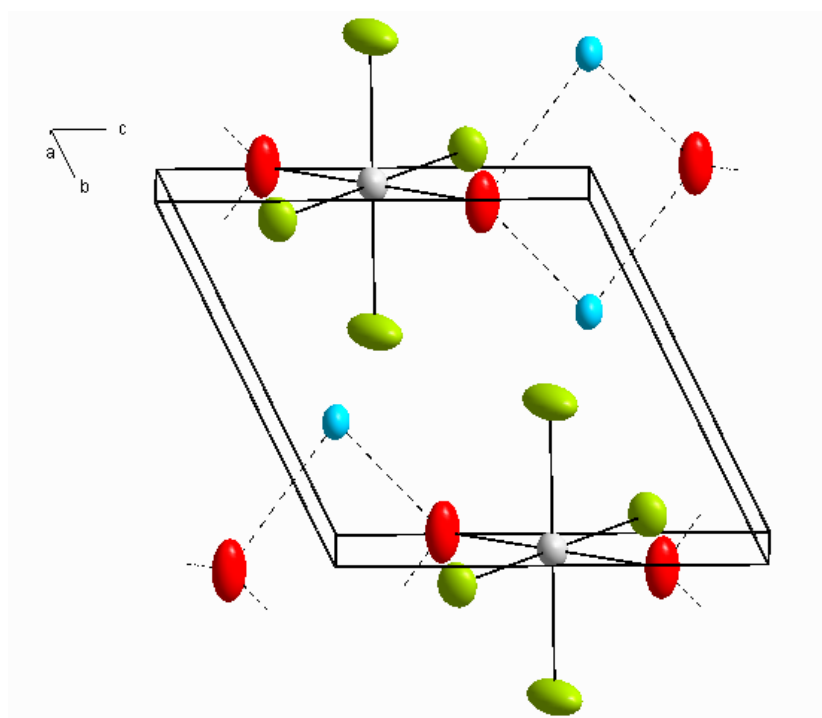


Abbildung 4.1: Ausschnitt der Struktur $\text{K}[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit eingezeichneten Kalium-Sauerstoffkontakten (2.766 und 2.831 Å), Rhodium: grau, Kalium: hellblau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot. Die Kaliumpositionen sind nur zur Hälfte besetzt. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide von 70% gewählt.

Anders als die Tetramethylammoniumverbindung $[Me_4N][RhCl_4(H_2O)_2]$ von *Stanko* und *Thomas* [31] kristallisiert das Kaliumdiaquatetrachloridorhodat(III) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle (vgl. Abb. 4.1). Die Gitterparameter betragen $a = 6.0414(2)\text{\AA}$, $b = 6.4970(2)\text{\AA}$, $c = 6.5901(3)\text{\AA}$, $\alpha = 64.495(2)^\circ$, $\beta = 87.168(2)^\circ$ und $\gamma = 68.236(2)^\circ$. Das Rhodiumatom besetzt die einzige spezielle Lage der Raumgruppe und ist von vier Chlor- und zwei Sauerstoffatomen koordiniert. Es sind zwei kristallographisch unabhängige Chloratome, sowie ein Sauerstoffatom des koordinierenden Wassermoleküls vorhanden. Die Abstände Rh-Cl(1) bzw. Cl(2) betragen $2.3346(1)$ bzw. $2.3290(1)\text{\AA}$ und liegen im Bereich der Rh-Cl-Abstände des Tetramethylammoniumdiaquatetrachloridorhodats(III) (vgl. Abb. 4.3). Der Abstand des Sauerstoffatoms zum Rhodium beträgt $2.0459(1)\text{\AA}$, was dem Wert des Rh(III)-Sauerstoff-Abstandes im $NMe_4[RhCl_4(H_2O)_2]$ [31] entspricht.

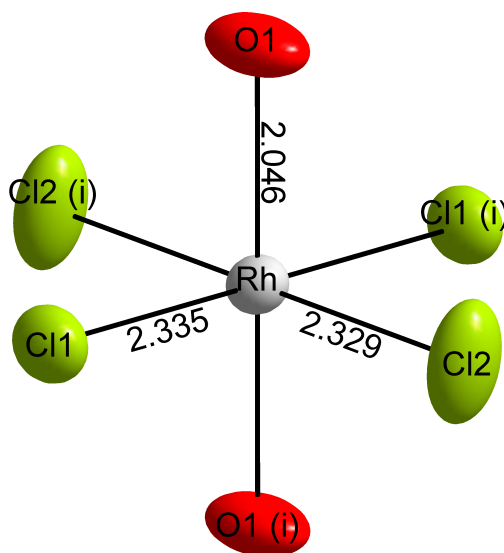


Abbildung 4.2: Koordination des Rh-Atoms in Kaliumdiaquatetrachloridorhodat(III) $K[RhCl_4(H_2O)_2]$. Die mit (i) bezeichneten Atome werden durch die Symmetrieoperation $\{-x, -y, -z\}$ erzeugt. Für die Skalierung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% gewählt. Die Abstände sind in \AA angegeben. Rhodium: grau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot.

Das Kation ist nicht, wie die Summenformel und Raumgruppe vermuten lässt, wie das Rhodiumatom auf einem Inversionszentrum, sondern auf einer allgemeinen Lage lokalisiert. Dies hat zur Folge, dass zwei Kaliumpositionen erzeugt werden. Es wird auch auf beiden Positionen die Elektronendichte eines halben Kaliumatoms gefunden. Da sowohl die Ladung des Anions, als auch die gefundene Elektronendichte für nur ein Kaliumatom sprechen, muss nach diesem Strukturmodell eine Halbbesetzung der beiden Positionen angenommen werden, wodurch nur ein Kaliumatom realisiert wird. Das Kalium-Ion wird von zwei Sauerstoff- und sieben Chloratomen koordiniert. Die Abstände K-Cl liegen im Bereich von 3.25 bis 3.39\AA . Die beiden K-O-Kontakte betragen $\approx 2.8\text{\AA}$. Damit ergibt sich die Koordinationszahl 7 (Abb. 4.3) für das Kaliumion.

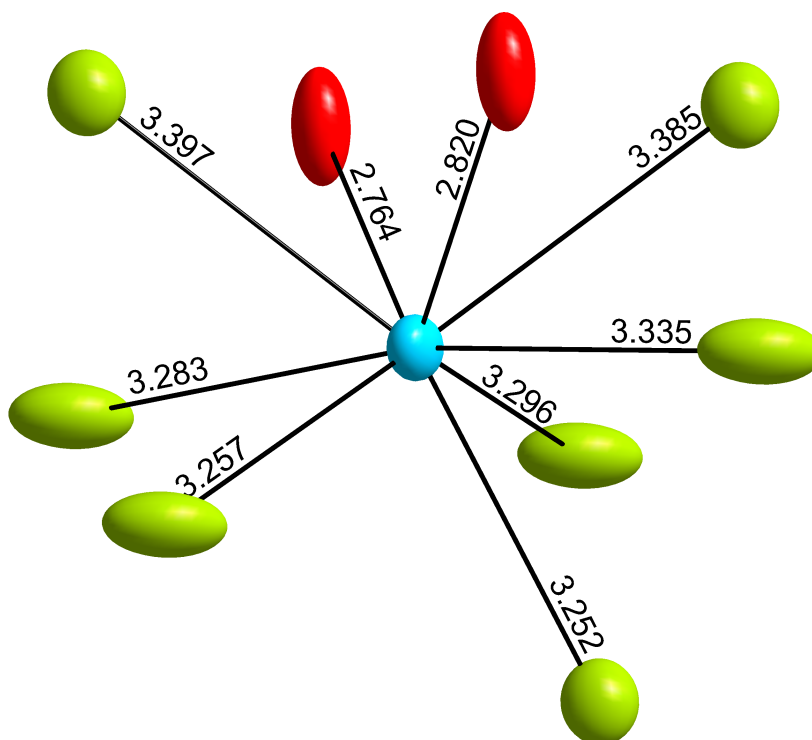


Abbildung 4.3: Koordination des Kaliumions in Kaliumdiaquatetrachloridorhodat(III) $\text{K}[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Für die Skalierung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% gewählt. Die Abstände sind in Å angegeben. Kalium: hellblau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot.

Das Kaliumatom wird von vier $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Oktaedern umgeben, von denen zwei über eine Dreiecksfläche (2 Chloratome, 1 Sauerstoffatom), einer über eine Kante (2 Chloratome) und einer über ein Chloratom einer Oktaederecke koordiniert sind. Werden neben den $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Oktaedern nur noch die K-O-Wechselwirkungen betrachtet, so ergeben sich unendliche Stränge, die parallel zu der kristallographischen c -Achse verlaufen. Die Stränge lassen sich mit der Niggli-Formel $\frac{1}{\infty}[\text{K}[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]]$ beschreiben. Die Interpretation der Wasserstoffbrücken ergeben im Fall des Tetramethylammoniumdiaquatetrachloridorhodat(III) mit zwei Abständen $\text{Cl-O} \approx 3.1$ Å, Schichten mit der Niggli-Formel $\frac{2}{\infty}[[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-]$. In der Kaliumverbindung sind im Abstandshistogramm Cl-O schon drei Kontakte in diesem Bereich vorhanden. Es zeigen sich noch zwei weitere Abstände mit ≈ 3.53 und 3.6 Å. Durch die Cl-O-Abstände bis ≈ 3.2 Å ergeben sich Stränge mit der Niggli-Formel $\frac{1}{\infty}[[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-]$ parallel zur kristallographischen a -Achse. Wird der Cl-O-Abstand mit ≈ 3.53 Å hinzugenommen, ergeben sich durch die Verknüpfung der Stränge Schichten, die parallel zu der ab -Ebene auf Höhe $c = 1/2$ liegen. Ein Vergleich der Schichten zeigt im Fall von $[\text{Me}_4\text{N}][\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ eine Wellung (Abb 4.4 links), wohingegen bei Kaliumdiaquatetrachloridorhodat(III) dies nicht zu beobachten ist. Die Berücksichtigung des nächst größeren Abstandes (≈ 3.6 Å) führt zur Verknüpfung der einzelnen Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abb. 4.4 rechts).

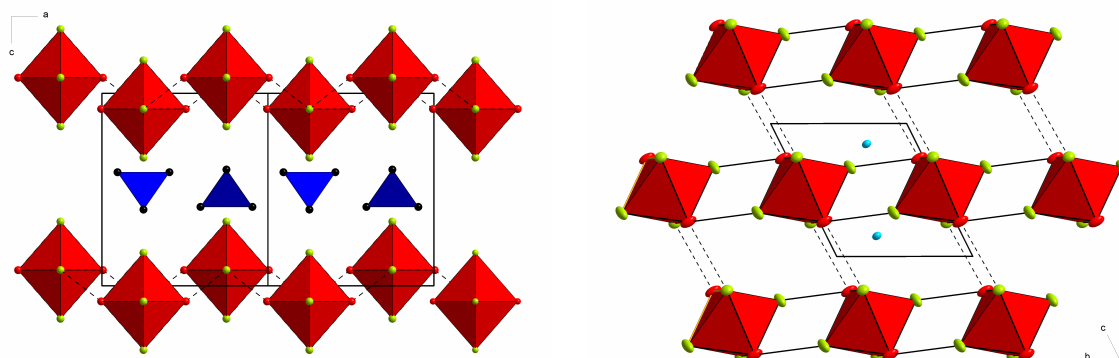


Abbildung 4.4: Polyeder-Darstellung der Netzwerkstruktur in Tetramethylammonium- (links) und Kalium-diaquatetrachloridorhodat(III) (rechts) mit Darstellung der Schichten. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde bei der Substanz $\text{K}[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide von 70% gewählt. Die Daten des Tetramethylammoniumdiaquatetrachloridorhodat(III) enthalten keine Information zu anisotropen Auslenkungen der Atome [31]. $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Oktaeder: rot, NMe_4 -Tetraeder: dunkelblau, Kalium: hellblau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot, Kohlenstoff: schwarz.

4.1.2 Struktur von Diaquatetrachloridorhodat(III)-dichlorid-hydrat, $\text{A}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die bislang kristallchemisch charakterisierten Chloridorhodate konnten um neue Vertreter des Formeltyps $\text{A}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{A} = \text{Rb}$ und Cs erweitert werden. Beide Verbindungen sind isotyp und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die ermittelten Gitterkonstanten von $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ betragen $a = 12.6565(9) \text{ \AA}$, $b = 12.1162(9) \text{ \AA}$, $c = 9.2790(7) \text{ \AA}$ mit einem monoklinen Winkel β von $91.685(4)^\circ$. Im Fall der cäsiumhaltigen Verbindung betragen die Gitterparameter $a = 12.8653(3) \text{ \AA}$, $b = 12.6002(3) \text{ \AA}$, $c = 9.5384(2) \text{ \AA}$ mit einem Winkel $\beta = 93.207(2)^\circ$. Die asymmetrische Einheit enthält drei Atome auf speziellen Lagen. Rhodium besetzt eine Position mit der Symmetrie $\bar{1}$ und durch die Atome O(2) und Cs(1) bzw. Rb(1) verlaufen zweizählige Drehachsen. Wie auch bei der Verbindung Tetramethylammoniumdiaquatetrachloridorhodat(III) [31] findet sich hier das $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Anion. Das Rhodiumatom ist oktaedrisch von zwei Wassermolekülen und vier Chloratomen koordiniert. In den Strukturen beider Verbindungen liegen die Abstände Rh-O zwischen $2.042(1)$ bzw. $2.056(1) \text{ \AA}$ und Rh-Cl zwischen $2.3326(1)$ bis $2.3378(1) \text{ \AA}$. Die Wasserliganden nehmen wie im Fall des $\text{NMe}_4[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [31] eine trans-Anordnung an. Im Unterschied zu dem bereits erwähnten Diaquatetrachloridorhodat von *Thomas* und *Stanko* befinden sich in diesen Strukturen neben den oktaedrischen $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Anionen zusätzlich Chloridionen. Diese „freien“ Anionen bilden wie in Abbildung 4.6 gezeigt, zusammen mit dem Kristallwasser eine Brücke zwischen den $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Oktaedern. Diese Verknüpfung über Wasserstoffbrücken führt zur Ausbildung von Strängen, welche sich entlang der kristallographischen Blickrichtung $\{101\}$ ausbreiten.

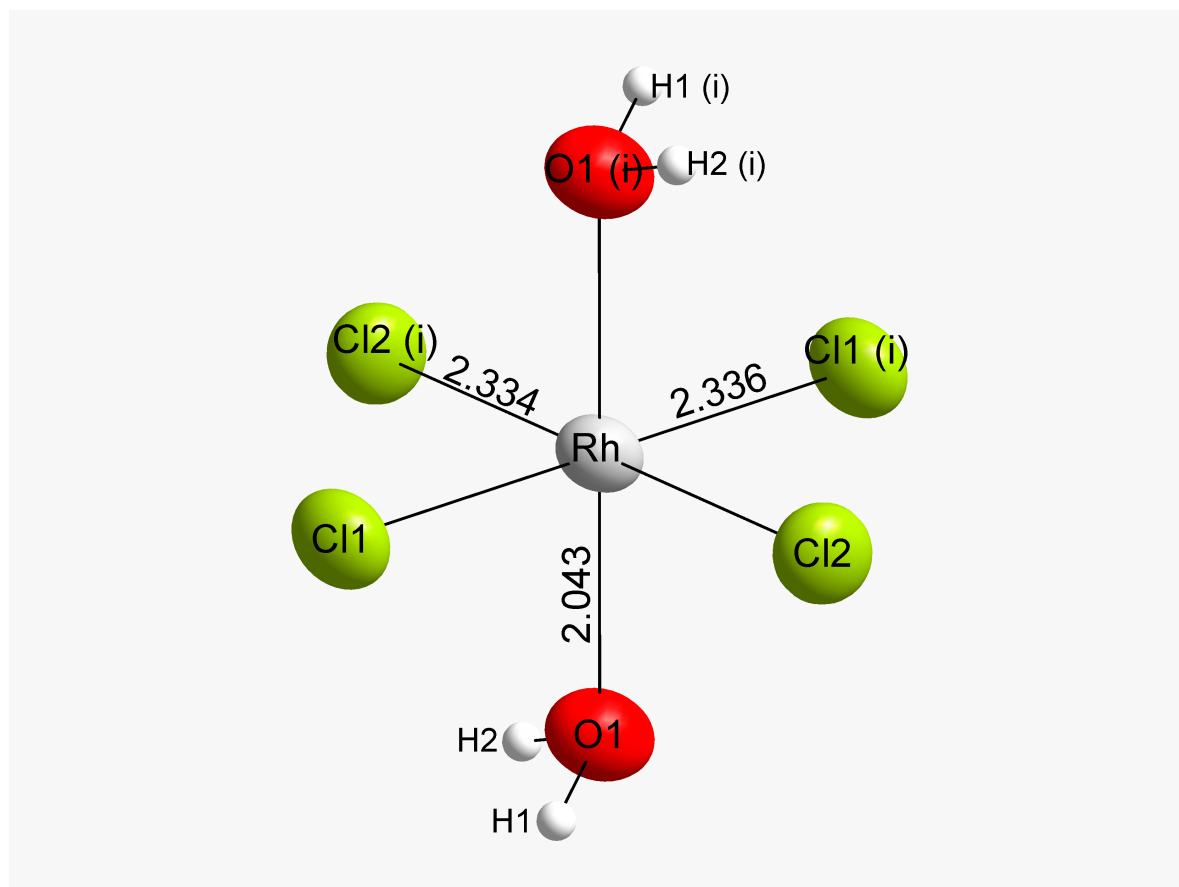


Abbildung 4.5: Koordination des Rhodiumatoms in der Struktur des $\text{Cs}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Rh wird von 4 Chloratomen und 2 Wassermolekülen oktaedrisch umgeben. Die mit (i) bezeichneten Atome werden durch die Symmetrieoperation $\{-0.5 - x, 0.5 - y, -z\}$ erzeugt. Für die Skalierung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gewählt. Rodium: grau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiß (berechnet).

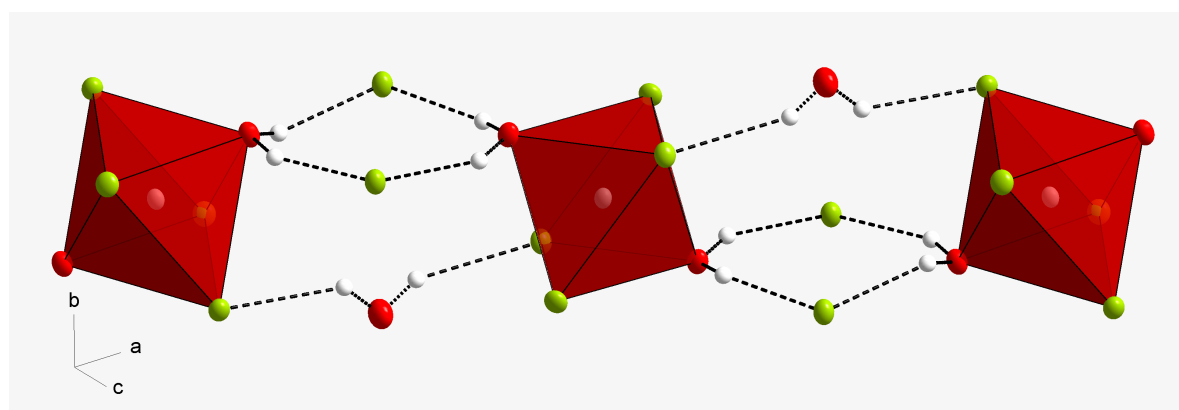


Abbildung 4.6: Polyeder-Darstellung der Strangstruktur in Diaquatetrachloridorhodat(III)dichloridhydrat mit Darstellung eines Anionenstrangs. $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Oktaeder: rot, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiß (berechnet).

Bemerkenswert hierbei ist die Bildung eines Stranges, der lediglich Anionen und neutrale Wassermoleküle enthält.

Neben der Verknüpfung der Anionen zeigt auch die Koordination der Kationen einige Beson-

derheiten. In Abbildung 4.7 wird diese Koordination anhand der cäsiumhaltigen Verbindung gezeigt. Die Koordinationspolyeder der Cäsiumkationen Cs(1) und Cs(2) werden durch 12 benachbarte Atome, je 4 Sauerstoff- und 8 Chloratome gebildet. Die Cs-O- bzw. Cs-Cl-Abstände befinden sich alle im Bereich von 3.4239 bis 4.5147 Å (s. Abbildung 4.7).

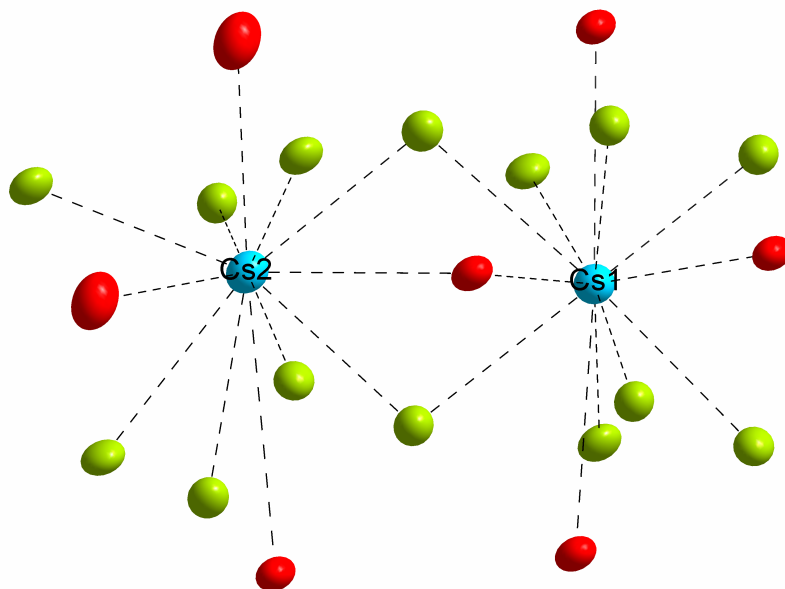


Abbildung 4.7: Koordinationsphäre der Kationen Cs(1) und Cs(2) in Cäsiumdiaquatetrachloridorhodat(III)dichlorid-hydrat. Cs-O und Cs-Cl Abstände von 3.4239(1) bis 4.5147(1) Å. Für die Skalierung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gewählt. Cäsium: hellblau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot.

Weitere wichtige Abstände sind die der Cäsiumkationen untereinander. Werden die Cäsiumatome mit dem kürzesten Abstand (4.5 Å) verbunden, ergeben sich zweikernige Einheiten, die über eine gemeinsame viereckige Polyederfläche verbunden sind. Diese Einheiten enthalten lediglich die Kationen des Typs Cs(2), welche sich auf den allgemeinen Lagen befinden. Die Hinzunahme des nächstgrößeren Abstandes (4.7 Å) verknüpft diese Einheiten zu Zickzack-Ketten bzw. Strängen. Die Stränge verlaufen parallel der kristallographischen Blickrichtung $\{110\}$ bzw. orthogonal um $1/2$ in z-Richtung verschoben entlang $\{\bar{1}10\}$. Die Cs(1)-Atome liegen auf der Wyckoff-Position 4e, was in der Raumgruppe $C2/c$ einer zweizähligen Achse entspricht. Auch diese Kationen bilden, getrennt von den Cs(2)-Atomen betrachtet, Zickzackstränge mit einem Kation-Kation-Abstand von 5.2 Å. Anders als bei Cs(2) verlaufen die Stränge von Cs(1) nur in einer Richtung und zwar entlang der kristallographischen c -Achse. Zur Verknüpfung von Cs(1)- und Cs(2)-Polyedern kommt es durch eine gemeinsame Dreiecksfläche mit einem Cs(1)-Cs(2)-Abstand von 4.98 Å. Die Kationen Cs(1) verbrücken die Cs(2)-Stränge und bauen damit ein dreidimensionales Netzwerk auf. Die Verbindung der einzelnen Kationenstränge zu einem Netzwerk ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Durch die Wahl der Blickrichtung $\{101\}$ zeigt sich ein wabenförmiges Muster aus Cäsiumatomen mit hexagonaler Pseudosymmetrie. Die Hohlräume der Struktur der Kationen werden durch die oben beschriebenen Anionen-Stränge

ausgefüllt.

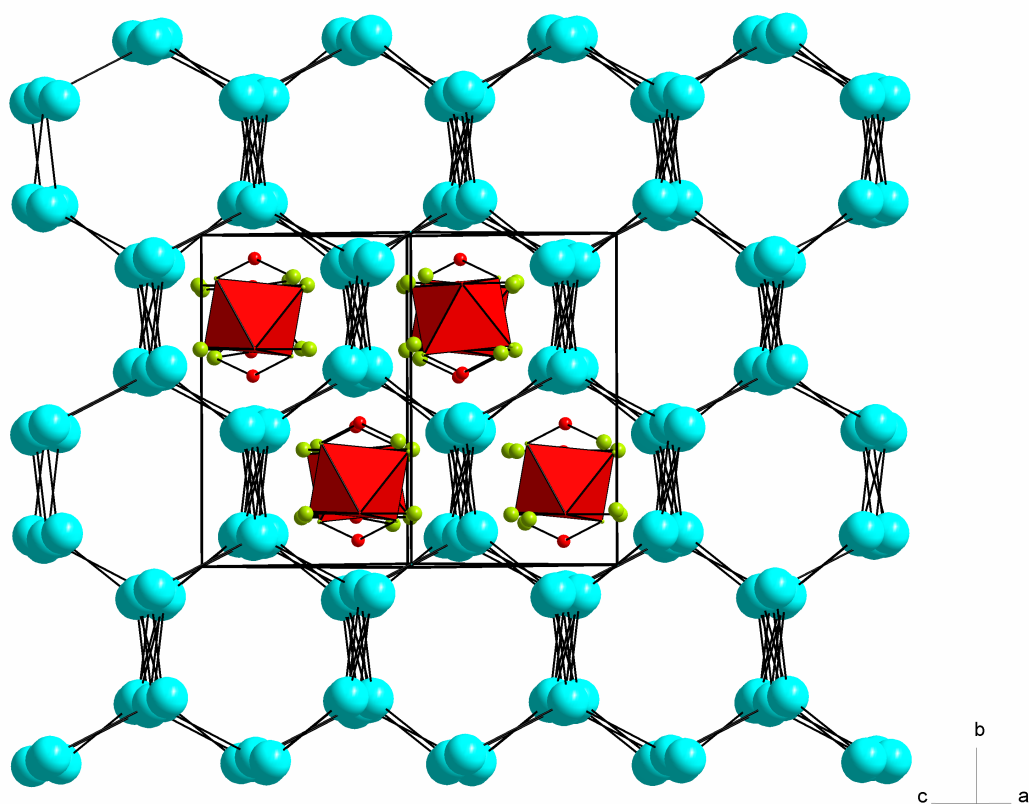


Abbildung 4.8: Strukturausschnitt der Anordnung von Cäsiumatomen in der Verbindung $\text{Cs}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aufsicht auf das wabenförmige Muster der Cäsiumatome entlang der kristallographischen Blickrichtung $\{101\}$. Cäsium: hellblau, $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Oktaeder: rot, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot. Cs-Cs-Abstände von 4.5 bis 5.2 Å.

Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel $\text{A}_3\text{RhCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden bereits von *C. Vincent* [12] im Jahr 1885 erwähnt. Er erhielt bei seinen Experimenten zwei organische Ammoniumsalze ($[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3\text{RhCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_3\text{RhCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) mit der formalen Zusammensetzung $\text{A}_3\text{RhCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ob es sich dabei um Diaquatetrachloridorhodat(III)dichloridhydrate oder andere kristallwasserhaltige Chloridorhodate(III) handelt, konnte nicht festgestellt werden, da damals lediglich eine Elementaranalyse durchgeführt wurde.

4.1.3 Struktur von Aquapentachloridorhodat(III), $\text{A}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein weiteres Aquapentachloridorhodat(III) dargestellt werden, welches mit Rubidium als Gegenion die Lücke zwischen Kalium und Cäsium schließt. Die Rubidiumverbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit den Gitterkonstanten aus Tabelle 4.1. Sie lässt sich, aufgrund ähnlicher Ionengröße, im Bereich der Ammoniumverbindung einreihen. Die asymmetrische Einheit enthält acht

Atome, von denen fünf in einer Spiegelebene liegen. Die verbleibenden Atome besetzen allgemeine Positionen. Rhodium wird oktaedrisch von einem Sauerstoffatom und fünf Chloratomen koordiniert, wobei nur ein Chloratom nicht in der bereits erwähnten Spiegelebene liegt (Abb. 4.9).

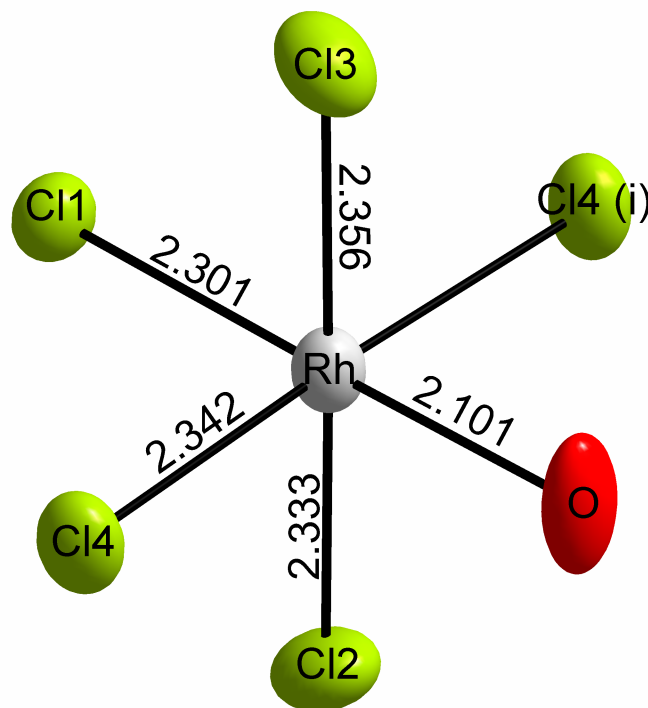


Abbildung 4.9: Koordination des Rhodiumatoms in der Struktur des Rubidiumaquapentachlorido-rhodats(III). Rh wird von fünf Chloratomen und einem Wassermolekül oktaedrisch umgeben. Die mit (i) bezeichneten Atome werden durch die Symmetrieoperation $\{x, 0.5 - y, z\}$ erzeugt. Abstände in Å. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide von 50% gewählt. Rodium: grau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot.

Das Rubidiumkation wird verzerrt kuboktaedrisch von zehn Chloratomen und zwei Wassermolekülen umgeben. Das Kation wird, wie in Abbildung 4.10 gezeigt, von vier $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Komplexliganden über zwei Dreiecksflächen aus je drei Chloratomen und zwei Flächen mit zwei Chlor und einem Sauerstoff des Wassers koordiniert. Die Abstände Rb zu den Ligandenatomen sind in Tabelle 6.16 aufgeführt. Jeder $\text{RbCl}_{10}\text{O}_2$ -Kuboktaeder ist über alle 12 Ecken sowie alle 6 quadratischen Flächen mit anderen Kuboktaedern verknüpft. Durch separate Betrachtung der Rubidiumatome und deren Verknüpfung untereinander (Abstände ≈ 4.6 Å) ergeben sich wie im Fall des $\text{A}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$), interessante Einblicke in die Struktur. Anders als im Fall des $\text{A}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$), wo ein leicht verschobenes hexagonales Wabenmuster vorliegt, zeigt die Aufsicht auf eine Schicht (vgl. Abb. 4.11) ein Netz aus gestauchten, sechsgliedrigen Ringen, welche in einem Fischgrätenmuster angeordnet sind. Die Kanäle von sechsstufigem Querschnitt sind ebenfalls wie beim $\text{A}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) durch die Stränge der $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Oktaeder gefüllt. Die Zickzackwellung der Anionenstränge ist ein Resultat der Wasserstoffbrückenbindung zwischen H_2O zum Chloratom des nächsten darüber und darunterliegenden Oktaeders (bezogen auf die Blickrichtung $\{0k0\}$).

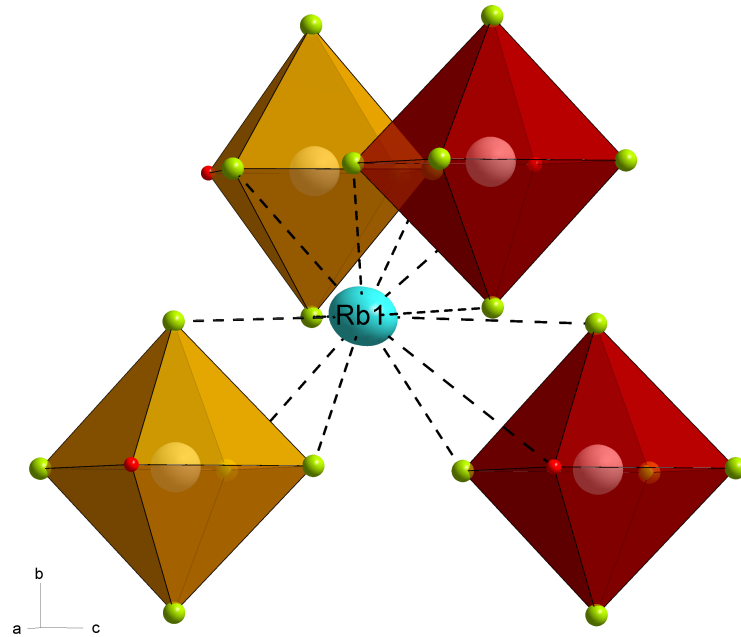


Abbildung 4.10: Koordination des Rubidiumatoms in der Struktur des Rubidiumaquapentachloridorhodate(III). Für die Skalierung des anisotropen Auslenkungsellipsoides des Rubidiums wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gewählt. Die Färbung der $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Oktaeder wird durch deren Koordination an das Rubidiumatom bestimmt. Orangefarbene Oktaeder koordinieren mit drei Chloratomen, rote Oktaeder mit zwei Chlor- und einem Sauerstoffatom bzw. Wassermolekül. Rubidium: hellblau, $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Oktaeder: rot und orange, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot.

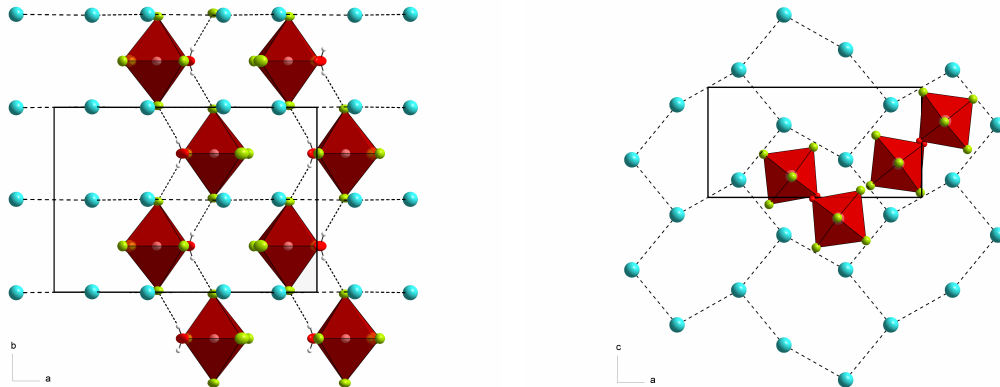


Abbildung 4.11: Strukturausschnitt von $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse (links) bzw. b -Achse (rechts). Die Kationen bilden Schichten aus sechsgliedrigen Ringen (rechts) parallel der ac -Ebene mit einer Stapelung entlang der kristallographischen b -Achse (links). Die anionische Teilstruktur besteht aus separierten, gewellten Strängen aus $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Oktaedern mit einer Ausdehnung parallel der b -Achse (links). Rubidium: hellblau, $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Oktaeder: rot, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiß (berechnet).

Des weiteren ist eben diese Wellung vermutlich der Grund für die Abweichung von der Wabenstruktur mit hexagonaler Pseudosymmetrie, da sich immer zwei Oktaeder mit je einer Ecke in einer Kationenschicht befinden. Die Gitterparameter des Rubidiumaquapentachlori-

dorhodats(III) und der ammoniumhaltigen Verbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ sind in Tabelle 4.1 aufgeführt und zeigen eine große Ähnlichkeit. Ein Strukturvergleich bestätigt, dass es sich bei den Verbindungen um isotype Verbindungen handelt. Neben dem neuen Vertreter der Zusammensetzung $\text{A}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ konnte auch die bekannte cäsiumhaltige Verbindung neu charakterisiert werden (vgl. Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Gitterparameter der Aquapentachloridorhodate(III) $\text{A}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$), Achsenlängen in Å und Zellvolumina in Å³.

Kation	Raumgruppe	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	Vol.	[Lit.]
Kalium	<i>Pcmn</i>	7.065(1)	9.453(1)	13.567(1)	906.1(3)	[32]
Ammonium	<i>Pnma</i>	13.767(6)	9.787(2)	7.059(5)	951.11	[33]
Rubidium	<i>Pnma</i>	13.8347(2)	9.7310(1)	7.1160(1)	957.99(2)	[diese Arbeit]
Cäsium	<i>Amam</i>	8.023(3)	17.27(1)	7.353(4)	1018.87	[34]
	<i>Cmcm</i>	7.2996(9)	17.110(4)	7.997(1)	998.8(3)	[diese Arbeit]

Die Raumgruppe des Cäsiumaquapentachloridorhodats(III) ist mit *Amam* nicht in der Standardaufstellung *Cmcm* angegeben und wurde deshalb nochmals untersucht, um einen möglichen Grund hierfür zu finden. Der Autor selbst gibt keine Begründung für die Wahl der Aufstellung der Raumgruppe an [34]. Die Struktur wurde neu bestimmt und das frühere Strukturmodell konnte bestätigt werden. Allerdings wurde für die akute Beschreibung der Kristallstruktur die Standardaufstellung der Raumgruppe *Cmcm* gewählt.

4.1.4 Struktur von Hexahalogenidorhodat(III)-hydrat, $\text{A}_3[\text{RhX}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Die noch unbekanntesten Verbindungen Rubidiumhexachlorido- bzw. Rubidiumhexabromidorhodat(III)-hydrat kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und sind isotyp zur ammoniumhaltigen Substanz $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 3.7 aufgeführt. Die asymmetrische Einheit enthält lediglich zwei Atome auf allgemeinen Lagen. Das Rhodiumatom wird oktaedrisch von Halogenatomen koordiniert. Hierbei liegen sowohl Rhodium, als auch zwei der Halogenatome in derselben Spiegelebene. Die Koordinationssphäre wird durch die auf den allgemeinen Lagen lokalisierten Halogene komplettiert (Abb. 4.12).

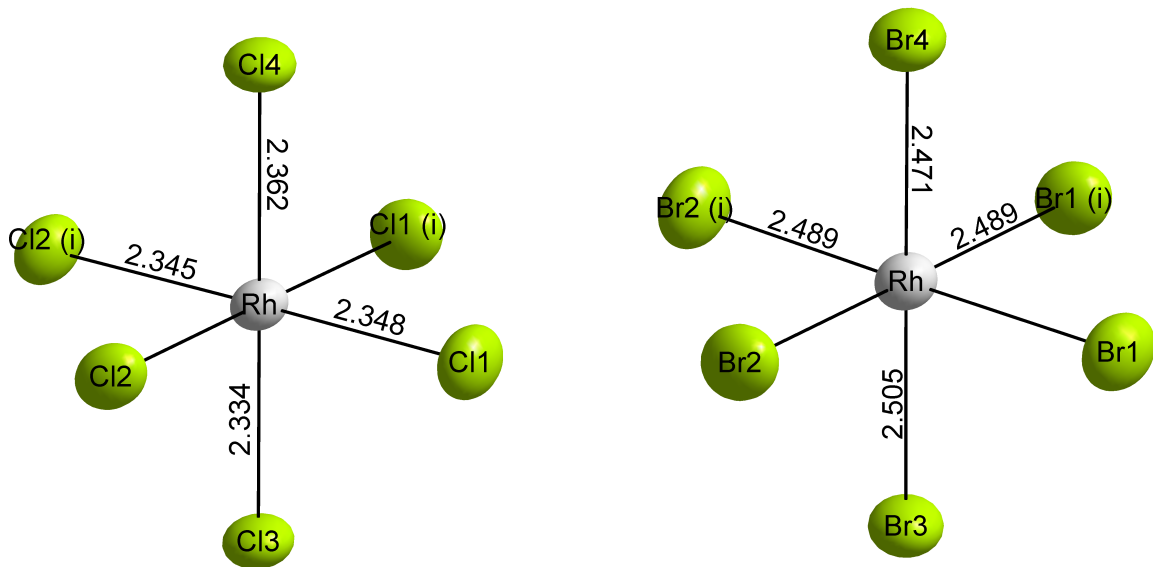


Abbildung 4.12: Koordination des Rhodiumatoms in den Strukturen $\text{Rb}_3[\text{RhX}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. Rh wird von 6 Halogenatomen oktaedrisch umgeben. Die Atome mit (i) werden durch die Symmetrioperation $\{x, 0.5 - y, z\}$ erzeugt. Für die Skalierung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gewählt. Die Abstände sind in Å angegeben. Rodium: grau, Chlor/Brom: oliv.

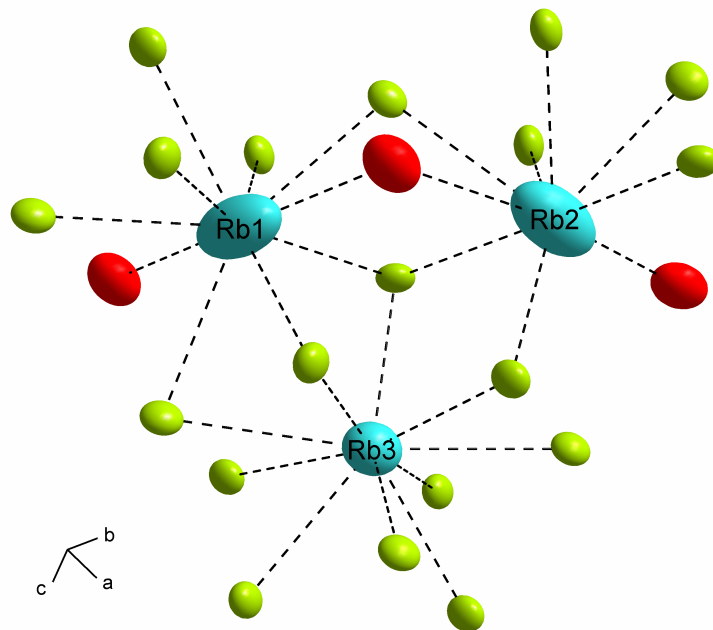


Abbildung 4.13: Koordination der Alkalimetallkationen in Rubidiumhexachloridorhodat(III)-hydrat. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gewählt. Rubidium: hellblau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot.

Die Rubidiumkationen und der Sauerstoff des Wassermoleküls befinden sich ebenfalls auf speziellen Positionen in einer Spiegelebene. In der Struktur gibt es drei kristallographisch unabhängige Kationen. Rb(2) ist neunfach koordiniert, wohingegen die Atome Rb(1) und

Rb(3) von zehn Liganden umgeben sind. Am Beispiel Rubidiumhexachloridorhodat(III)-hydrat wird die Struktur exemplarisch beschreiben.

Das Kation Rb(1) enthält neben acht Chlorliganden zwei äquidistante Kontakte zu O-Atomen mit einem Abstand von 3.5144(5) Å (s. Abbildung 4.13). Im Fall des neunfach koordinierten Ions Rb(2) existieren ebenfalls zwei Rb-O-Kontakte, jedoch haben diese mit 3.053(1) und 3.6779(1) Å sehr unterschiedliche Längen. Die Koordinationssphäre von Rb(3) wird ausschließlich von Chloratomen aufgebaut. Die Kationen werden dabei von $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Anionen sowohl über Dreiecksflächen als auch über Ecken der Oktaeder koordiniert. Wie in den bereits diskutierten Strukturen des Rubidiumaquapentachloridorhodats(III) und den Strukturen von $\text{A}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A: Rb, Cs) werden auch hier durch separate Betrachtung der Alkalimetallkationen und deren Verknüpfung untereinander interessante Einblicke in die Struktur gewonnen. Die Kationen bilden Ebenen aus doppelsträngigen, hexagonalen Ringen (Abb. 4.14), welche „dachschildelartig“ zu einer Schicht angeordnet sind.

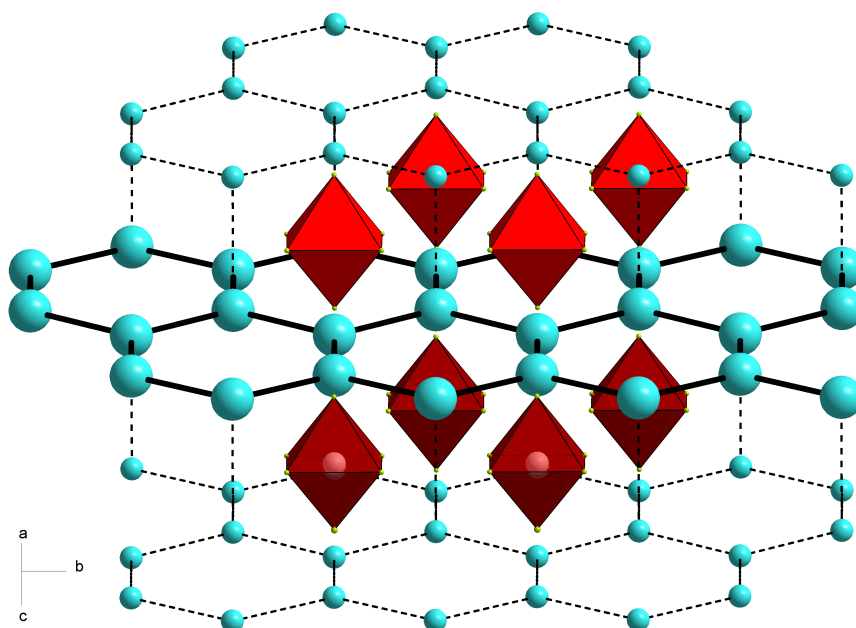


Abbildung 4.14: Koordination der Alkalimetallkationen durch benachbarte Alkalimetallionen in Rubidiumhexachloridorhodat(III)-hydrat. Zur Veranschaulichung ist eine Ebene aus doppelsträngigen, hexagonalen Ringen der Rubidiumatome hervorgehoben. $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder: rot, Rubidium: hellblau.

In Abbildung 4.15 wird die seitliche Aufsicht auf die Schichten der Alkalimetallionen dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Schichten nicht durch einfache Translation ineinander überführt werden, sondern dass eine Spiegelung und eine parallele Verschiebung der Schicht notwendig ist, um die nächstfolgende Schicht zu erhalten.

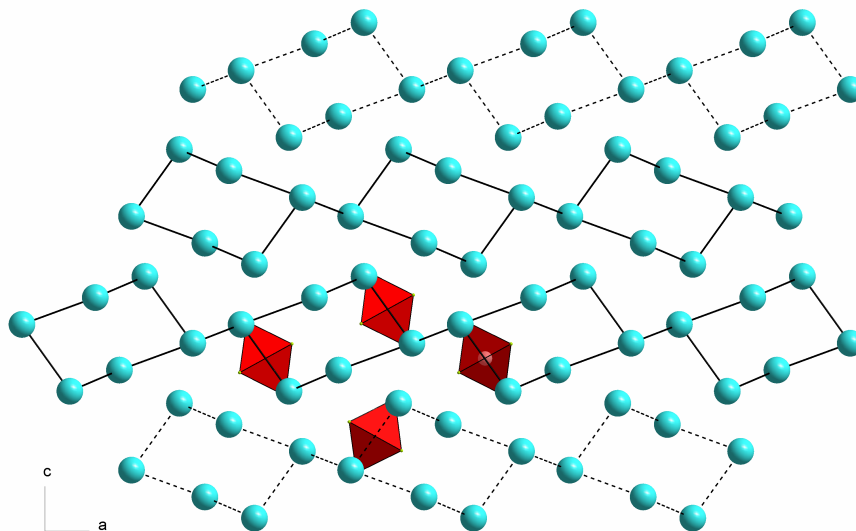


Abbildung 4.15: Anordnung der Schichten von Alkalimetallkationen in Rubidiumhexachloridorhodat(III)-hydrat. Hervorgehoben sind zwei Schichten von Alkalimetallionen. $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder: rot, Rubidium: hellblau.

Die $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder liegen isoliert in der Struktur vor. Im Laufe dieser Arbeit wurde ebenfalls das Kaliumhexachloridorhodat(III)-hydrat erhalten und bei einer Temperatur von $-150\text{ }^\circ\text{C}$ erneut röntgenographisch untersucht. Die Gitterkonstanten liegen mit $a = 11.9980(1)\text{ \AA}$, $b = 12.3203(1)\text{ \AA}$ und $c = 15.5646(1)\text{ \AA}$ im Rahmen der bereits beschriebenen Kaliumverbindung [35] [36]. Eine Strukturlösung und anschließende Verfeinerung bestätigt die in der Literatur gemachten Angaben zur Raumgruppenwahl und den Atompositionen.

4.1.5 Struktur von Hexahalogenidorhodat(III)-dekahydrat und -dodekahydrat, $\text{A}_3[\text{RhX}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 10, 12, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Die Hexahalogenidorhodate mit zehn bzw. zwölf Wassermolekülen in der Struktur wurden in der Literatur bereits früh mit ihrer Summenformel erwähnt [13]. Eine röntgenographische Charakterisierung wurde aber erst im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

- Natriumhexachloridorhodat(III)-dekahydrat

Die Substanz mit der lange bekannten Zusammensetzung $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [13] wurde bis dato noch nicht röntgenographisch charakterisiert. Natriumhexachloridorhodat(III)-dekahydrat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält 46 Atome, von denen lediglich vier nicht auf einer allgemeinen Lage lokalisiert sind.

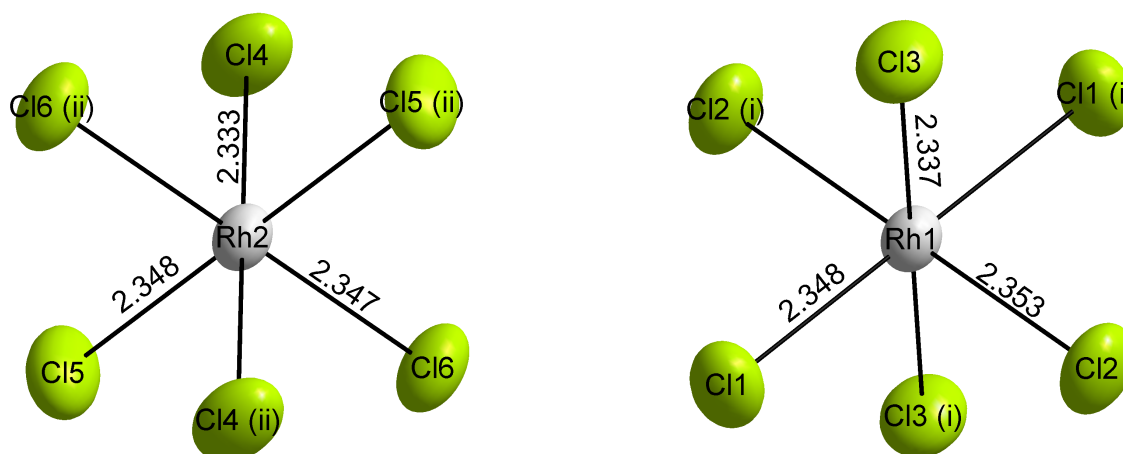


Abbildung 4.16: Koordination der beiden Rhodiumatome in der Struktur des $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Rh wird von 6 Halogenatomen oktaedrisch umgeben. Die Chloratome werden durch die Symmetrioperationen mit (i) $\{1-x, 2-y, -z\}$ und mit (ii) $\{-x, 1-y, 1-z\}$ erzeugt. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80% gewählt. Abstände sind in Å angegeben. Rhodium: grau, Chlor: oliv.

Auf Inversionszentren befinden sich die beiden Rhodiumatome, sowie zwei der vier Natriumatome, Na(1) und Na(3). Im Natriumhexachloridorhodat(III)-dekahydrat ist Rhodium oktaedrisch von sechs Chloratomen umgeben. Die Rhodium-Chlor-Abstände sind mit 2.33 bis 2.35 Å im typischen Bereich für ein Hexachloridorhodat(III) [36] [35] [37]. Abbildung 4.16 zeigt beide $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder. Die vier kristallographisch unabhängigen Natriumionen werden ebenfalls je sechsfach koordiniert. Die Polyeder mit den Zentralatomen Na(2) und Na(4) enthalten ausschließlich Sauerstoffatome als Liganden.

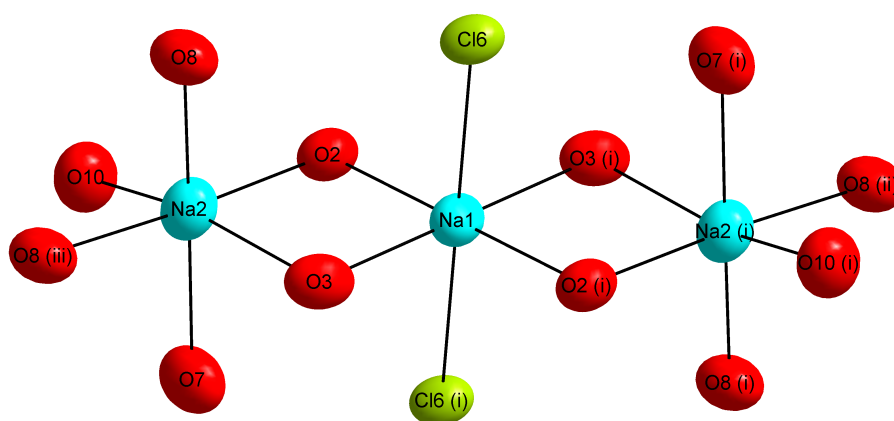


Abbildung 4.17: Koordination der Alkalimetallionen Na(1) und Na(2) in der Struktur des $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Na(2) wird von 6 Sauerstoffatomen der Wasserliganden oktaedrisch umgeben. Na(1) wird oktaedrisch von 4 Sauerstoffatomen der Wasserliganden und 2 Chloratomen koordiniert. Die Atome werden durch die Symmetrioperation (i) $\{1-x, 1-y, 1-z\}$, (ii) $\{x, 1+y, z\}$ und (iii) $\{1-x, -y, 1-z\}$ erzeugt. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80% gewählt. Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet. Natrium: hellblau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot.

Sowohl die Na-O-Abstände mit 2.35 bis 2.56 Å als auch die O-Na-O-Winkel weichen von der idealen Oktaedersymmetrie ab (vgl. Tabelle 6.32). Die beiden verbleibenden Atome Na(1) und Na(3) haben lediglich vier Sauerstoffliganden. Die Koordinationssphäre wird durch zwei Chloratome (Abstand Na-Cl 2.9 Å) verschiedener Hexachloridorhodate komplettiert und kann als gestreckter Oktaeder aufgefasst werden. In Abbildung 4.17 ist stellvertretend für alle vier kristallographisch unabhängigen Natriumatome deren Koordination am Beispiel der Atome Na(1) und Na(2) veranschaulicht. Abbildung 4.18 zeigt die Verknüpfung der Kationen zu treppenförmig angeordneten Strängen parallel zur kristallographischen *b*-Achse.

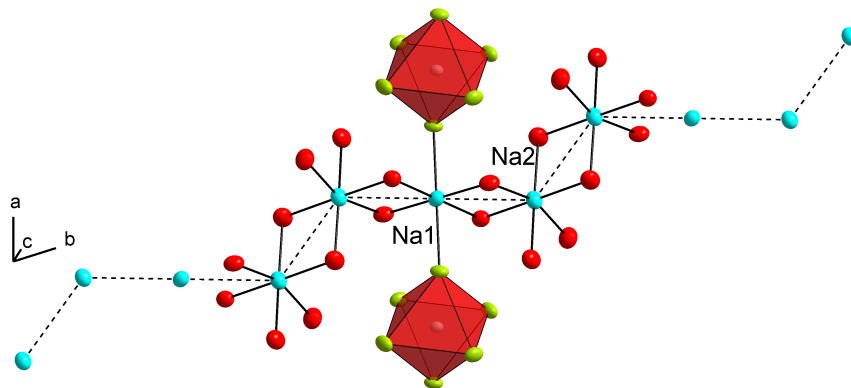


Abbildung 4.18: Strukturausschnitt mit treppenförmiger Strangverknüpfung der Kationen parallel der kristallographischen *b*-Achse in der Struktur von $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Natriumionen mit gestrichelten Linien verbunden und Wasserstoffatome nicht eingezeichnet. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gewählt. $[\text{RhCl}_6]$ -Oktaeder: rot, Natrium: hellblau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot.

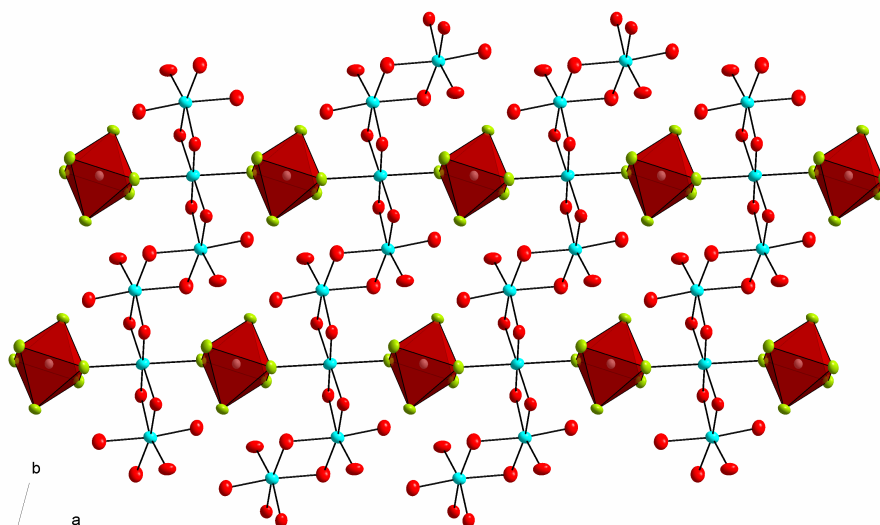


Abbildung 4.19: Darstellung einer Schicht parallel der kristallographischen *ab*-Ebene in Natriumhexachloridorhodat(III)-dekahydrat. $[\text{RhCl}_6]$ -Oktaeder: rot, Natrium: hellblau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot.

Die gezeigten kationischen Stränge werden durch den Kontakt der Natriumatome Na(1) bzw. Na(3) zu den Chloratomen der $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder zu Schichten verknüpft. In Abbildung 4.19 ist die Aufsicht einer der Schichten parallel zur kristallographischen ab -Ebene gezeigt.

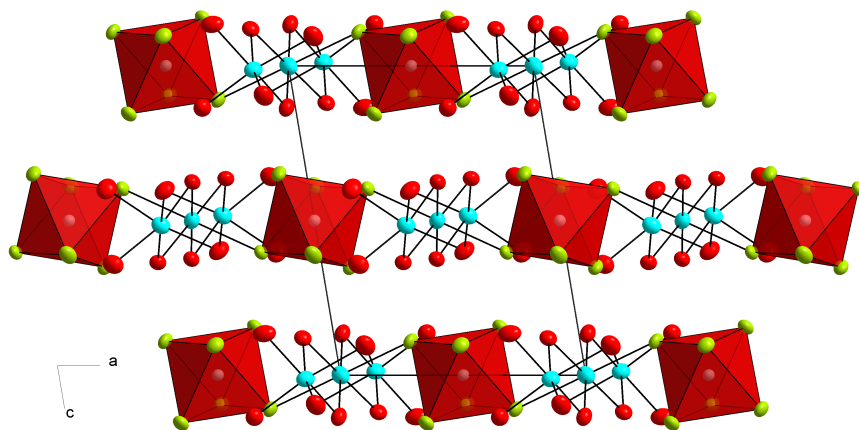


Abbildung 4.20: Darstellung der Stapelung parallel der kristallographischen ab -Ebene in Natriumhexachloridorhodat(III)-dekahydrat. $[\text{RhCl}_6]$ -Oktaeder: rot, Natrium: hellblau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot.

Die Stapelung der einzelnen Schichten ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Es ergibt sich ein alternierender Aufbau der Schichten, welche nur Na(1)/Na(2) - Atome oder Na(3)/Na(4) - Atome enthalten. Eine vollständige Liste interatomarer Abstände findet sich in Tabelle 6.32.

- Natriumhexabromidorhodat(III)-dodekahydrat

Die Verbindung $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ist trotz ähnlicher Summenformel nicht einfach eine wasserreichere Variante der Natriumhexachloridorhodat(III)-dekahydrat-Struktur. Bei der Zellbestimmung am Einkristalldiffraktometer wurde am selben Kristall sowohl eine monokline Zelle mit den Gitterparametern $a = 17.968(1) \text{ \AA}$, $b = 10.4258(1) \text{ \AA}$, $c = 13.4141(1) \text{ \AA}$ und einem Winkel $\beta = 116.629(1)^\circ$, als auch eine trigonale Zelle gefunden und indiziert. Die Kristallstruktur konnte in beiden Zellaufstellungen mittels *Superflip* [60] bzw. *direkter Methoden* gelöst werden. Die Untersuchung der monoklin aufgestellten Struktur mit dem Programm *PLATON* [61] ergab die nicht erkannte Symmetrie. Die Zelle wurde in die richtige rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit den Gitterkonstanten $a = 10.3280 \text{ \AA}$, $c = 35.7506 \text{ \AA}$ transformiert. Das Hexabromidorhodat kristallisiert mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält neun Atome, wovon drei auf speziellen Positionen liegen. Rhodium befindet sich auf der Wyckhofflage 6b mit der Symmetrie $\bar{3}$. Das Natriumatom Na(1) liegt auf der Wyckhofflage 6a (3_2 -Schraubenachse) und Na(2) befindet sich auf der Wyckhoff-Position 12c (dreizählige Drehachse).

Sowohl die Rhodium- als auch die Natriumatome sind oktaedrisch koordiniert. Der Abstand Rh-Br befindet sich mit $2.4846(3) \text{ \AA}$ im erwarteten Bereich für einen unverzerrten $[\text{RhBr}_6]^{3-}$ -Oktaeder [40] (vgl. 4.21).

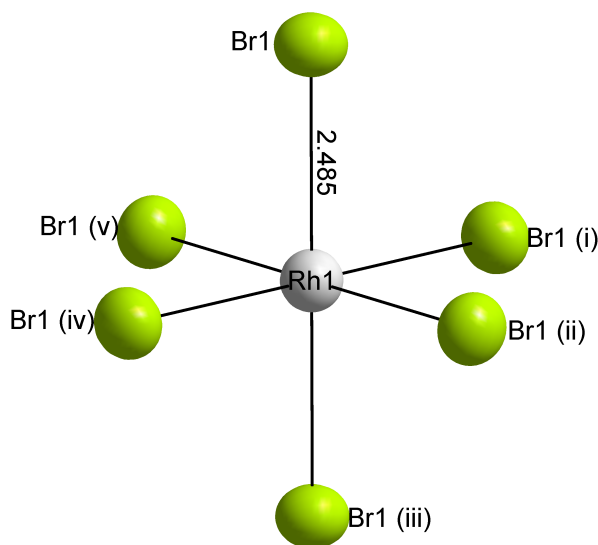


Abbildung 4.21: Koordination des Rhodiumatoms in Natriumhexabromidorhodat(III)-dodekahydrat. Rh wird oktaedrisch von 6 Bromatomen umgeben. Die Bromatome werden durch die Symmetrioperationen (i) $\{x - y, x, -z\}$, (ii) $\{-y, x - y, z\}$, (iii) $\{-x, -y, -z\}$, (iv) $\{-x + y, -x, -z\}$ und (v) $\{y, -x + y, -z\}$ erzeugt. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide von 80% gewählt. Der Abstand ist in Å angegeben. Rhodium: grau, Brom: oliv.

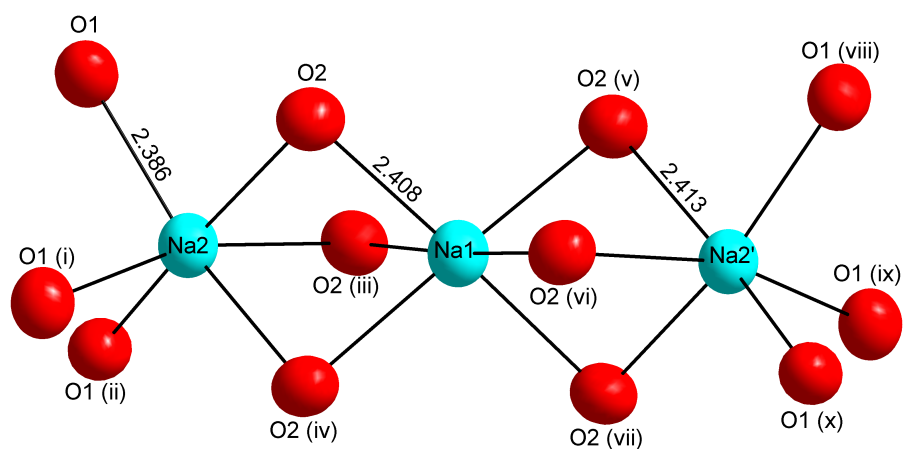


Abbildung 4.22: Koordination der Alkalimetallkationen in Natriumhexabromidorhodat(III)-dodekahydrat. Na(1) und Na(2) werden je von 6 Sauerstoffatomen der Wasserliganden oktaedrisch umgeben. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet. Die Sauerstoffatome werden durch die Symmetrioperationen (i) $\{-y, x - y, z\}$, (ii) $\{-x + y, -x, z\}$, (iii) $\{-y, x - y, z\}$, (iv) $\{-y, x - y, z\}$, (v) $\{y, x, 0, 5 - z\}$, (vi) $\{-x, -x + y, 0, 5 - z\}$, (vii) $\{x - y, -y, 0, 5 - z\}$, (viii) $\{-x, -x + y, 0, 5 - z\}$, (ix) $\{x - y, -y, 0, 5z\}$ und (x) $\{y, x, 0, 5 - z\}$ erzeugt. Na(2)' wird durch die Symmetrioperation $\{x - y, -y, 0, 5 - z\}$ erhalten. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide von 80% gewählt. Die Abstände sind in Å angegeben. Natrium: hellblau, Sauerstoff: rot.

Der Na-O-Abstand ist mit 2.4 Å mit dem Abstand des Natriumhexachloridorhodat(III)-dodekahydrats (2.35 bis 2.56 Å) vergleichbar. Die NaO_6 -Oktaeder im Bromidorhodat sind weniger verzerrt als im Fall der chlorhaltigen Verbindung. Der Na(1)-Na(2)-Abstand beträgt ≈ 3.2 Å,

was deutlich kürzer ist als die Na-Na-Abstände von 3.5 bis 3.6 Å in der Struktur des $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Abbildung 4.22 zeigt die Koordination der Kationen des Natriumhexabromidorhodat(III)-dodekahydrats. Ein weiterer Unterschied zwischen Bromido- und Chloridorhodat zeigt sich in der Verknüpfung der NaO_6 -Oktaeder. Im Fall des $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ sind die Polyeder über Kanten verknüpft (vgl. Abb. 4.18), wohingegen im Natriumhexabromidorhodat(III)-dodekahydrat die NaO_6 -Oktaeder über eine bzw. zwei Flächen verknüpft werden (vgl. Abb. 4.22). Im Fall des Bromidorhodats findet sich nur eine diskrete Einheit aus NaO_6 -Oktaedern, wohingegen in der Chloridorhodatverbindung unendliche kationische Stränge vorliegen.

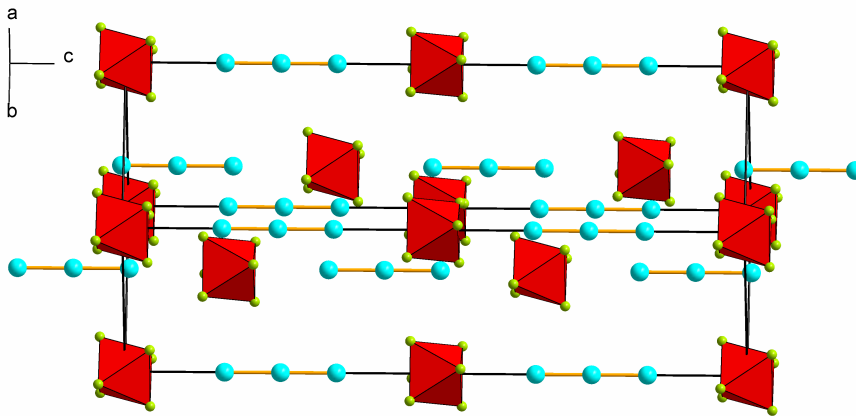


Abbildung 4.23: Ausschnitt aus der Struktur von Natriumhexabromidorhodat(III)-dodekahydrat. Die Sauerstoffatome bzw. Wassermoleküle sind weggelassen. Die Blickrichtung ist parallel zur kristallographischen c -Achse. Rhodium: grau, Natrium: hellblau, Brom: oliv.

Abbildung 4.23 zeigt einen Ausschnitt der $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ -Struktur. Auffallend ist die säulenartige Anordnung der Na^+ -Ionen in Richtung $\{001\}$. In jeder Säule wird eine Na_3 -Einheit von zwei RhBr_6 -Oktaedern flankiert. Die Stränge lassen sich mit der Niggli-Formel $\frac{1}{\infty}[(\text{Na}_3)[\text{RhBr}_6]_{2/2}]$ beschreiben.

4.1.6 Struktur der Hexahalogenidorhodate(III), $A_{3-x}B_x[\text{RhCl}_6] \quad x = 1, 2$

Den im Folgenden vorgestellten Substanzen gemeinsam ist zum einen das Hexachloridorhodat(III)-Anion, zum anderen besteht der kationische Teil aus Alkalimetallionen und (organischen) Ammoniumionen. Die Summenformel ergibt sich als $A_{3-x}B_x[\text{RhCl}_6]$ ($x = 1, 2$), wobei A für Alkalimetall und B für das Ammoniumion steht. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen kristallisieren jedoch nicht wie die bereits erwähnten Hexafluoridorhodate(III) im Strukturtyp des kubischen Elpasolith $\text{K}_2\text{Na}[\text{AlF}_6]$.

- $A_{3-x}B_x[\text{RhCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1$), $A = \text{K}$, $B = \text{NEt}_4$

Die Verbindung $\text{K}_2(\text{NEt}_4)[\text{RhCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnte aus einer wässrigen Lösung der Salze Et_4NCl , KCl und in Salzsäure gelöstem $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ als rosafarbene Kristalle erhalten werden. Die Verbindung ist aus zwei Alkalimetallionen und einem Ammoniumion, sowie zwei Kristallwassermolekülen aufgebaut. Das Dikaliumtetraethylammoniumhexachloridorhodat(III)-dihydrat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Rhodiumatome auf speziellen Lagen mit der Symmetrie $\bar{1}$. Die beiden Rhodiumatome werden oktaedrisch von Chlor koordiniert. Die Rh-Cl-Abstände finden sich im Intervall von 2.35 bis 2.38 Å und liegen damit im Literatur bekannten Bereich für Rh-Cl-Bindungen.

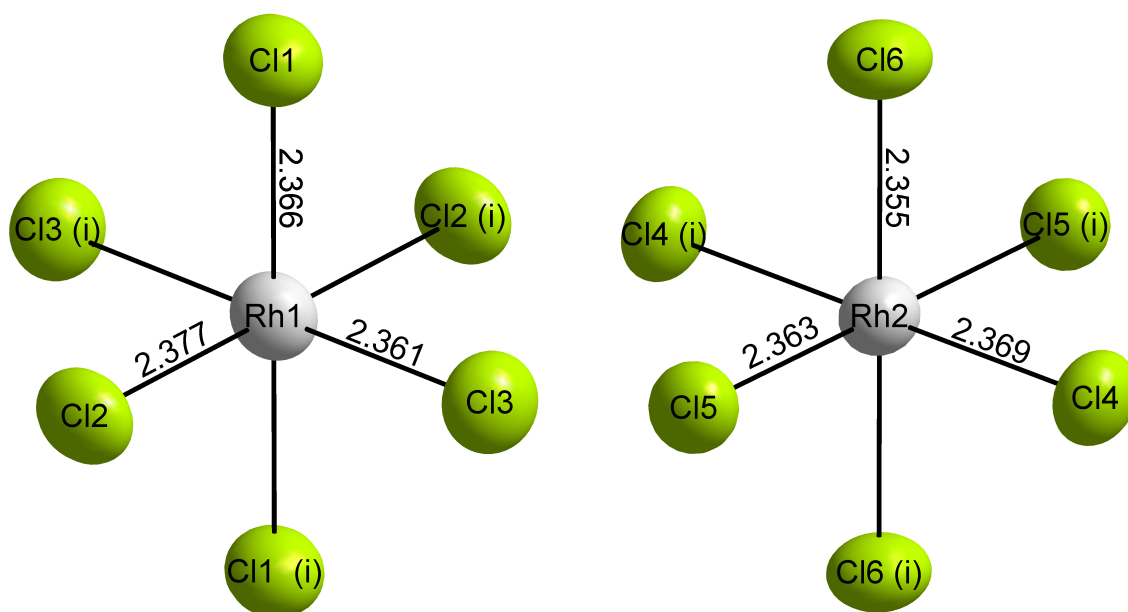


Abbildung 4.24: Koordination der Rhodiumatome in $\text{K}_2(\text{NEt}_4)[\text{RhCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Für die Skalierung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% gewählt. Die Chloratome (i) werden durch die Symmetrieeoperation $\{-x, -y, -z\}$ erzeugt. Die Abstände sind in Å angegeben. Rhodium: grau, Chlor: oliv.

Beide Kaliumatome K(1) und K(2) weisen je acht Liganden auf, wobei jedes Kaliumion von drei $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Anionen und einem Sauerstoffatom des Kristallwassers koordiniert wird.

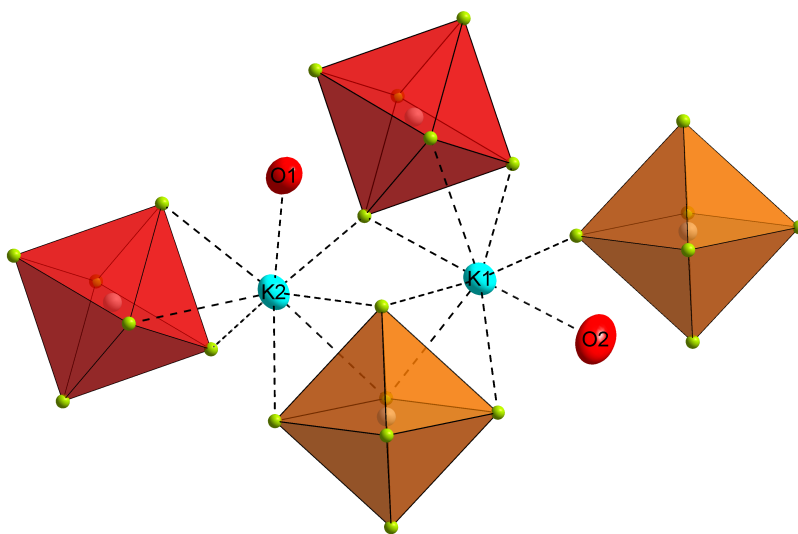


Abbildung 4.25: Koordination der Kalium-Ionen in $\text{K}_2(\text{NEt}_4)[\text{RhCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Für die Skalierung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gewählt. Oktaeder: rot $[\text{Rh}(1)\text{Cl}_6]^{3-}$ / orange $[\text{Rh}(2)\text{Cl}_6]^{3-}$, Kalium: hellblau, Rhodium: grau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot.

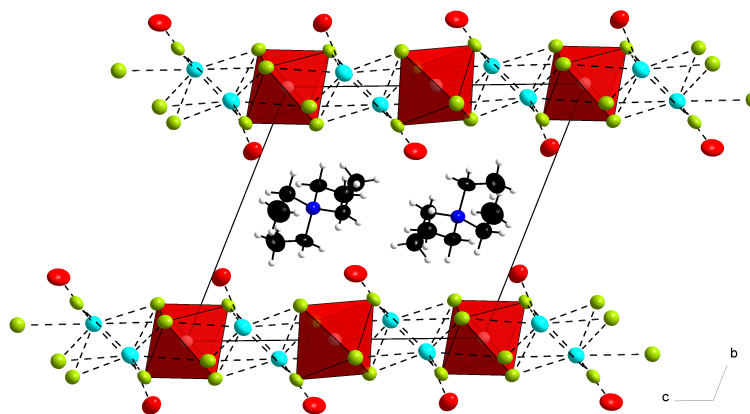


Abbildung 4.26: Ausschnitt aus der Struktur des Dikaliumtetraethylammoniumhexachloridorhodat(III)-dihydrats. Die Blickrichtung entspricht der kristallographischen a -Achse. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gewählt. $[\text{RhCl}_6]$ -Oktaeder: rot, Kalium: hellblau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot, Stickstoff: dunkelblau, Kohlenstoff: schwarz, Wasserstoff: weiß (berechnet).

Jedes Alkalimetallion wird, wie in Abbildung 4.25 gezeigt, von den Hexachloridorhodat-Anionen in zwei Fällen über Dreiecksflächen der Oktaeder koordiniert. Das dritte $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Anion koordiniert nur einfach über eine Ecke des Oktaeders. Kalium, Kristallwasser und die

Hexachloridorhodat-Anionen bilden zusammen eine Schicht in der ac -Ebene, welche durch die Tetraethylammoniumionen in Höhe $b = 1/2$ von der nächsten Schicht ($b = 1$) getrennt werden. Abbildung 4.26 zeigt einen Ausschnitt der Struktur in Blickrichtung $\{100\}$ auf die Schichtabfolge.

- $A_{3-x}B_x[\text{RhCl}_6]$ ($x = 2$), $A = \text{K}$, $B = \text{Me}_3\text{NH}$

$\text{K}[\text{Me}_3\text{NH}]_2[\text{RhCl}_6]$ konnte aus einer salzsauren Lösung von Trimethylamin, $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und Kaliumchlorid synthetisiert werden. Die Verbindung enthält ein Alkalimetallion und zwei Ammoniumkationen. Sie kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnmm$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit der Struktur von Kaliumdi(trimethylammonium)hexachloridorhodat(III), $\text{K}[\text{Me}_3\text{NH}]_2[\text{RhCl}_6]$ enthält sieben Atome (ohne Wasserstoff), von denen fünf spezielle Lagen besetzen. Rhodium- und Kalium-Atome befinden sich auf der Wyckhoff-Lage 2b bzw. 2d mit einer Symmetrie von C_{2h} . Die drei verbleibenden Atome N(1), C(3) und Cl(3) besetzen Positionen in einer Spiegelebene. Der Rh-Cl-Abstand ist mit $\approx 2.36 \text{ \AA}$ im bekannten Bereich eines unverzerrten $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Anions (Abb. 4.27 rechts).

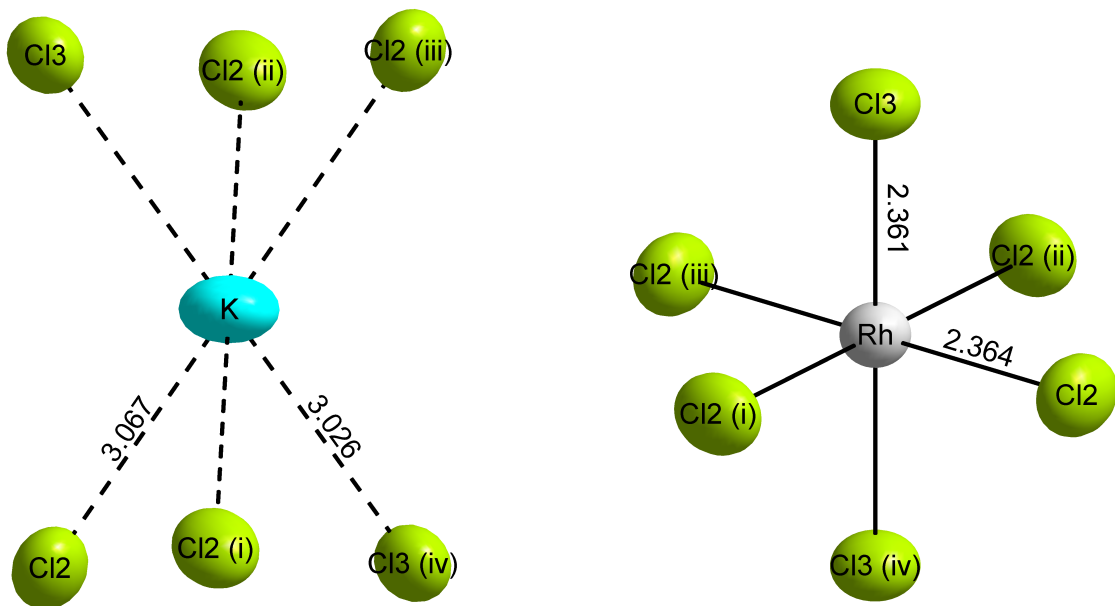


Abbildung 4.27: Koordination des Kalium- (links) und Rhodiumatoms (rechts) in der Struktur des $\text{K}[\text{Me}_3\text{NH}]_2[\text{RhCl}_6]$. Für die Skalierung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% gewählt. Die Chloratome werden durch die Symmetrieoperationen (i) $\{x, y, 1 - z\}$, (ii) $\{-x, 1 - y, 1 - z\}$, (iii) $\{-x, 1 - y, z\}$ und (iv) $\{-x, 1 - y, z\}$ erzeugt. Die Abstände sind in \AA angegeben. Kalium: hellblau, Rhodium: grau, Chlor: oliv.

Das Alkalimetallion wird von Chloratomen im Abstand von $3.0258 (2x)$ und $3.0673 (4x) \text{ \AA}$ in Form eines trigonalen Antiprismas umgeben (Abb. 4.27 links).

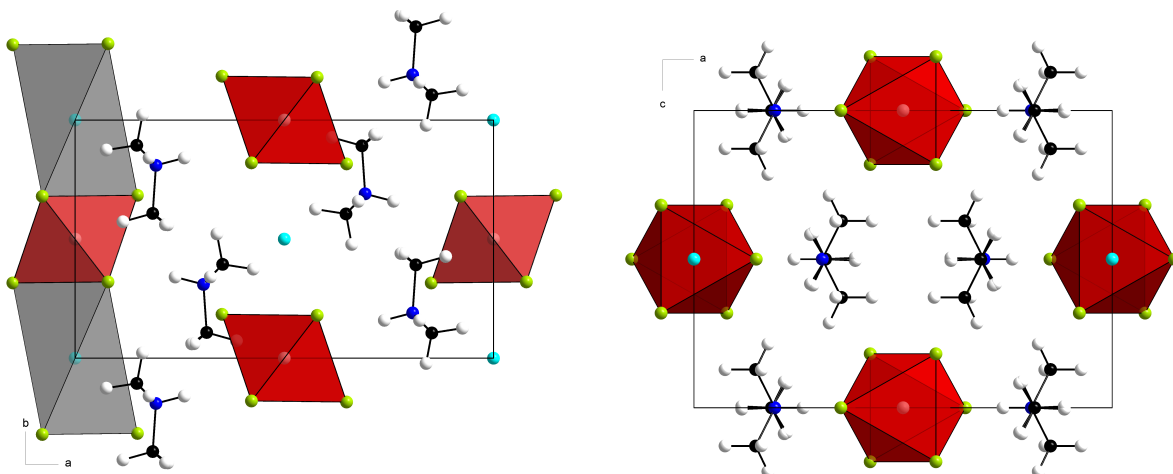


Abbildung 4.28: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NH}]_2[\text{RhCl}_6]$. Polyederdarstellung für Rhodium und Kalium mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse (links) und b -Achse (rechts). RhCl_6 -Oktaedere: rot, KCl_6 -trigonales Antiprisma: grau; Kalium: hellblau, Chlor: oliv, Stickstoff: dunkelblau, Kohlenstoff: schwarz, Wasserstoff: weiß (berechnet).

Jedes Kalium wird von zwei RhCl_6 -Oktaedern über eine Dreiecksfläche koordiniert. Es ergeben sich Ketten der Form ${}^1_\infty[\text{K}[\text{RhCl}_6]^{2-}]$, die durch Trimethylammoniumionen separiert werden. Die Stränge liegen parallel der kristallographischen b -Achse (vgl. Abb. 4.28).

- $\text{A}_{3-x}\text{B}_x[\text{RhCl}_6]$ ($x = 2$), $\text{A} = \text{K}$, $\text{B} = \text{EtNH}_3$

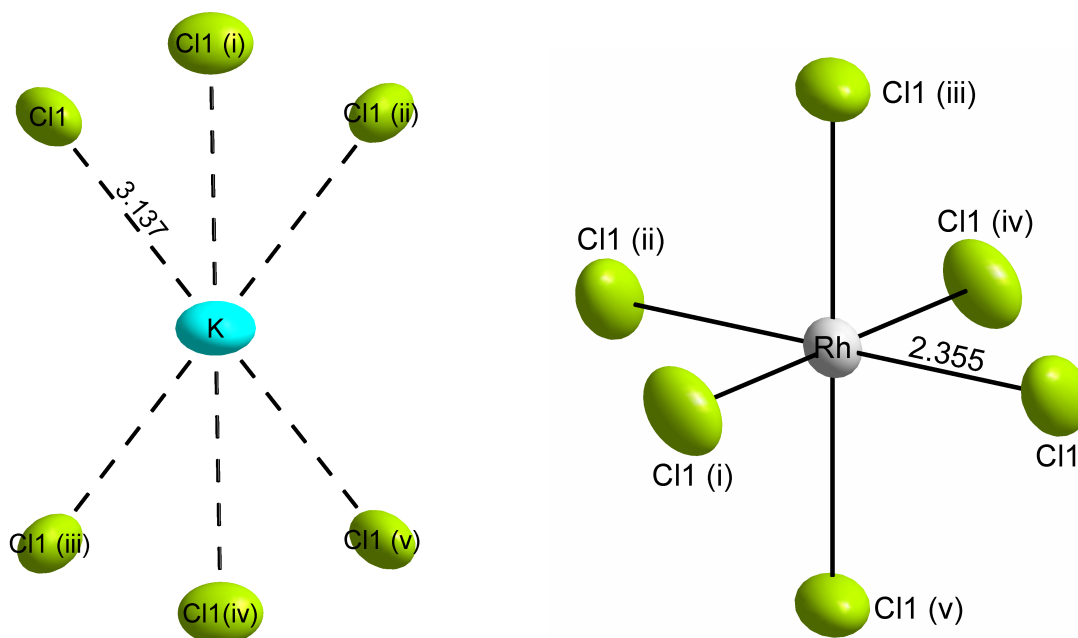


Abbildung 4.29: Koordination des Kalium- (links) und Rhodiumatoms (rechts) in der Struktur des $\text{K}(\text{EtNH}_3)_2\text{RhCl}_6$. Für die Skalierung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gewählt. Die Chloratome werden durch die Symmetrieeoperationen (i) $\{-y, x - y, z\}$, (ii) $\{-x + y, -x, z\}$, (iii) $\{x - y, -y, 1 - z\}$, (iv) $\{y, x, 1 - z\}$ und (v) $\{-x, -x + y, 1 - z\}$ erzeugt. Die Abstände sind in Å angegeben. Kalium: hellblau, Rodium: grau, Chlor: oliv.

Die Darstellung einer weiteren Verbindung mit einem Alkalimetallkation und zwei organischen Ammoniumionen gelang durch Einengen einer Lösung von Ethylammoniumchlorid, Kaliumchlorid und in Salzsäure gelöstem $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Di-(ethylammonium)kaliumhexachloridorhodat(III) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Das Rh-Atom ist oktaedrisch von sechs Chloratomen im Abstand von 2.335 Å umgeben.

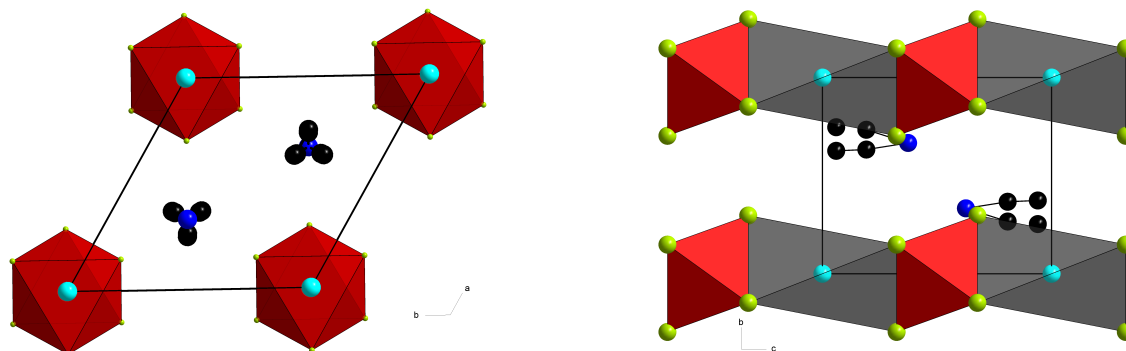


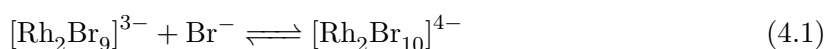
Abbildung 4.30: Strukturausschnitt der Verbindung $\text{K}(\text{EtNH}_3)_2[\text{RhCl}_6]$. Polyederdarstellung für Rhodium und Kalium mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse (links) und a -Achse (rechts). Polyeder RhCl_6 : rot, KCl_6 : grau; Atome Kalium: hellblau, Rodium: grau, Chlor: oliv, Stickstoff: dunkelblau, Kohlenstoff: schwarz.

Für das Kaliumion ergibt sich eine Koordination wie im Fall des Kalium-di-(trimethylammonium)hexachloridorhodats(III). Dieses wird von zwei RhCl_6 -Oktaedern über je eine Dreiecksfläche koordiniert. Kalium wird oktaedrisch von sechs Chloratomen im Abstand von 3.137 Å umgeben. Es resultieren ebenfalls Stränge der Form ${}^1_\infty[\text{K}[\text{RhCl}_6]^{2-}]$ die durch Ethylammoniumionen separiert werden. Die Stränge liegen parallel der kristallographischen c -Achse (vgl. Abb. 4.30 links).

Wie in den Abbildungen 4.30 bereits zu sehen, ist das Ethylammoniumion fehlgeordnet. Die Ammoniumionen liegen parallel zur kristallographischen c -Achse. C(1) als auch C(2) besetzen die Wyckoff-Lage 6i und sind damit nicht auf der dreizähligen Achse lokalisiert. Durch Symmetrie werden drei Positionen für jedes Kohlenstoffatom erzeugt, wovon jede nur zu 1/3 besetzt ist. Aus den Randbedingungen ergeben sich somit sechs Möglichkeiten, ein Ethylammoniumion auf die Position zu legen. Ein Abstieg in eine niedersymmetrische Raumgruppe brachte keine nennenswerte Verbesserung der Gütefaktoren und ebenfalls keine eindeutig favorisierte Orientierung.

4.1.7 Struktur von Diaquaooctabromidodirhodat(III)-hydrat, $A_2[Rh_2Br_8(H_2O)_2] \cdot H_2O$

Robb und *Bekker* untersuchten 1975 die Kinetik der Umwandlungen von zweikernigen Anionen gemäß Gleichung 4.1 [62].



Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wurde durch Messung der optischen Dichte der Lösung bei 476 nm mit Hilfe eines Spektrophotometers ermittelt. Die Verknüpfung in der Baugruppe $[Rh_2Br_9]$ findet über eine gemeinsame Dreiecksfläche statt. Durch den Einbau eines zusätzlichen Bromidions in $[Rh_2Br_9]^{3-}$ zu $[Rh_2Br_{10}]^{4-}$ kommt es zur Kantenverknüpfung. *Robb* und *Bekker* fanden keinen Hinweis auf wasserhaltige Intermediate.

Dargestellt werden konnte Tetrapropylammoniumdiaquaooctabromidodirhodat(III)-hydrat aus einer salzsauren Lösung von $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ und Tetrapropylammoniumbromid durch Einengen der roten Lösung. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält 20 Nicht-Wasserstoffatome, die alle die allgemeine Lage besetzen. Die Struktur enthält das komplexe Anion der Summenformel $[Rh_2Br_8(H_2O)_2]^{2-}$. Das Rhodiumatom ist oktaedrisch von fünf Bromatomen und einem Sauerstoffatom eines Wassermoleküles umgeben. Diese Anordnung erinnert stark an die schon vorgestellten Aquapentahalogenidorhodate(III) aus Abschnitt 4.1.3. Mit zwei $[RhBr_5(H_2O)]$ -Einheiten, die über eine gemeinsame Oktaederkante verknüpft sind, zeigt Abbildung 4.31 das $[Rh_2Br_8(H_2O)_2]^{2-}$ -Anion. Es handelt sich also um Anionen des Typs $[MX_5]_2^{n-}$. Die verbrückenden Bromatome Br 2 bzw. Br 2(i) haben mit 2.4873(1) bzw. 2.4922(1) Å den größten Abstand zu den Rhodiumatomen. Die Atome Br(3), Br(4), und Br(1) sind 2.4597(1), 2.4626(1) und 2.4421(1) Å entfernt. Das Sauerstoffatom des koordinierenden Wassermoleküls weist mit 2.2105(1) Å im Vergleich zu den Aquapentachloridorhodaten(III) (≈ 2.1 Å) einen etwas längeren Rh-O-Abstand auf. Zur Einordnung des Rh-O-Abstandes können aufgrund fehlender Strukturen mit $[RhBr_5(H_2O)]$ -Anionen nur die Chloridorhodate(III), $A_2[RhCl_5(H_2O)]$ verwendet werden. Beim Austausch von Chlor- durch Bromatome zeigt sich eine vergleichbare Verlängerung der Abstände Rhodium-Halogen um ca. 0,1 bis 0,2 Å.

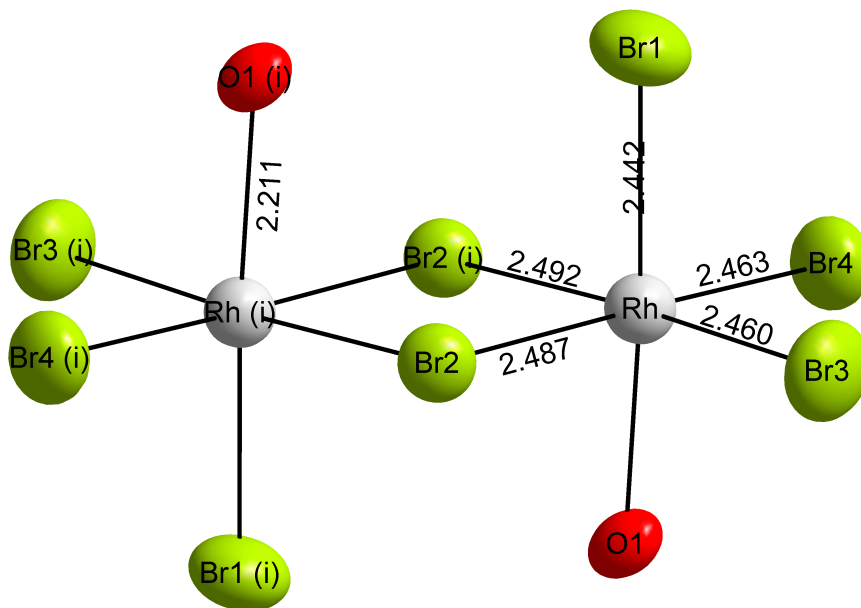


Abbildung 4.31: Struktur des $[\text{Rh}_2\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Anions in $[\text{Pr}_4\text{N}]_2[\text{Rh}_2\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gewählt. Die Atome (i) werden durch die Symmetrieoperation $\{-1-x, -1-y, 1-z\}$ erzeugt. Die Abstände sind in Å angegeben. Rhodium: grau, Brom: oliv, Sauerstoff: rot.

Mit rund 3.6 Å ist der Rh-Rh-Abstand deutlich länger als bei den Nonabromidodirhodat(III)-Anionen $[\text{Rh}_2\text{Br}_9]^{3-}$ Rh-Rh(i) 3.12 Å für die Verbindung $\text{K}_3\text{Rh}_2\text{Br}_9$). Eine ausführliche Zusammenstellung sämtlicher relevanter Abstände und Winkel findet sich in Tabelle 6.52.

4.1.8 Struktur von Nonabromidodirhodat(III), $\text{A}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$

Die im folgenden beschriebenen Strukturen enthalten alle das Nonahalogenidodirhodat(III)-Anion $[\text{Rh}_2\text{X}_9]^{3-}$, welches bereits im Jahre 1963 [23] in spektroskopischen Untersuchungen von Rh(III)-haltigen Lösungen vermutet wurde. *Work* und *Good* konnten 1970 ein Schwingungsspektrum sowie ein Pulverdiffraktogramm eines Nonachloridodirhodates(III) aufnehmen und interpretieren [21]. *F. A. Cotton* gelang mit der Synthese von Trimethylphenylammoniumnonachloridodirhodat(III) $[\text{Me}_3\text{PhN}]_3[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ [22] erstmals die röntgenographische Charakterisierung einer Verbindung dieser Klasse.

- $\text{K}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Verbindung kristallisiert in dunkelgrünen, sechseckigen Plättchen in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter sind in Tabelle 3.8 aufgeführt. Die asymmetrische Einheit enthält fünf Atome, von denen keines auf einer allgemeinen Position liegt. Das komplexe Anion $[\text{Rh}_2\text{Br}_9]^{3-}$ wird aus zwei kristallographisch unabhängigen Bromatomen und einem

unabhängigen Rhodiumatom über Symmetrie erzeugt (vgl. Abbildung 4.32).

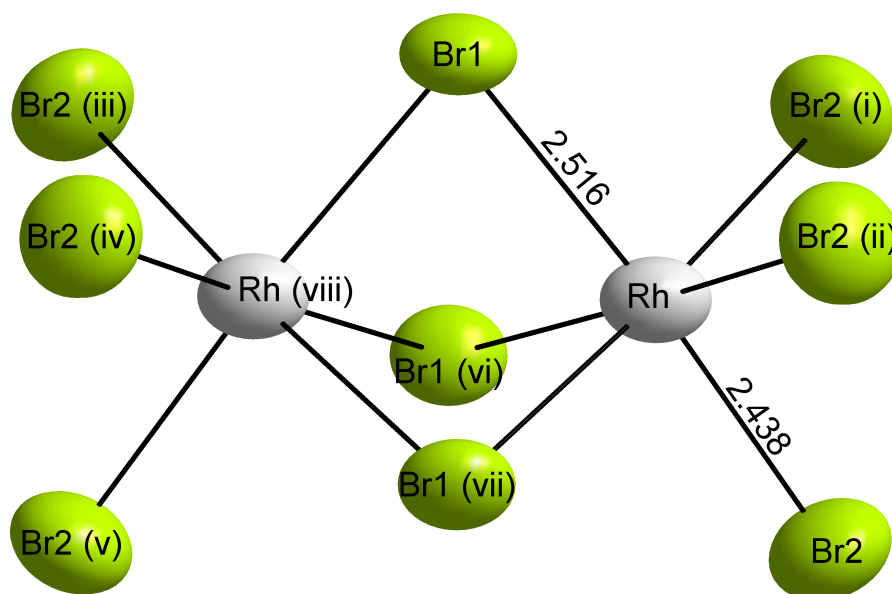


Abbildung 4.32: Struktur des $[\text{Rh}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Anions in Kaliumnonabromidodirhodat(III). Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% gewählt. Die Symmetrieoperationen sind durch Symbole angezeigt: (i) $\{1 - y, x - y, z\}$, (ii) $\{1 - x + y, 1 - x, z\}$, (iii) $\{1 - y, 1 - x, 0, 5 - z\}$, (vi) $\{x, x - y, 0, 5 - z\}$, (v) $\{1 - x + y, y, 0, 5 - z\}$, (vi) $\{1 - x + y, 1 - x, z\}$, (vii) $\{1 - y, x - y, z\}$ und (viii) $\{1 - y, 1 - x, 0, 5 - z\}$ erzeugt. Die Abstände sind in Å angegeben. Rhodium: grau, Brom: oliv.

Die Rh-Br-Abstände betragen 2.43 Å zu den äußeren terminal gebundenen Bromatomen und mit 2.51 Å zu den inneren, verbrückenden Br-Atomen. Im Trimethylphenylammoniumnonachloridodirhodat(III) finden sich ebenso Unterschiede zwischen terminalen und verbrückenden Abständen [22]. Der Rh-Rh-Abstand innerhalb des Anions in der Verbindung $\text{K}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$ beträgt 3.12 Å. Alle relevanten Abstände und Winkel sind in Tabelle 6.56 enthalten.

- $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$

Das Ammoniumnonabromidodirhodat ist isotyp zur bereits vorgestellten Kaliumverbindung. Die Lokalisierung der Wasserstoffatome in der Elementarzelle war nicht möglich. Die Stickstoffatome der Ammoniumionen zeigen in der anisotropen Darstellung eine leichte Elongation entlang der kristallographischen c -Achse.

- $\text{Cs}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$

Des weiteren gibt es Hinweise auf die Existenz von $\text{Cs}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$, welches als feines grünes Pulver aus einer Lösung von Cäsiumbromid und in konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöstem $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ausfällt. Untersuchungen mittels *EDX* weisen für die Substanz ein Verhältnis von Cäsium, Rhodium und Brom von 1,5 : 1 : 4,5 (Rhodium auf 1 normiert) auf. Neben der grünen Hauptphase (ca. 90 %) fanden sich sehr dünne, bräunlich schwarze Kristallnadeln. Deren

Elementverhältnis wurde ebenfalls mit *EDX* bestimmt und entspricht der Zusammensetzung $\text{Cs}_3[\text{RhBr}_6]$. In beiden Fällen war es jedoch nicht möglich, passende Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse aufzufinden. Eine Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie der vermutlichen $\text{Cs}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$ -Phase zeigte ein hohes Signal zu Rauschverhältnis und stark verbreiterte Reflexe, was auf eine sehr feinkristalline Probe schließen lässt. Aus dem Pulverdiffraktogramm konnten keine Gitterparameter für die Substanz „ $\text{Cs}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$ “ ermittelt werden. Eine Umkristallisation aus diversen Lösungsmittel schlug aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung fehl.

- $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$

Die Verbindung $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$ kristallisiert in grünen, sechseckigen Plättchen. Die Struktur von Tetramethylammoniumnonabromidodirrhodat(III) ist nicht isotyp zu den bereits vorgestellten Kalium und Ammoniumverbindungen. Die Substanz kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P\bar{6}2c$. Die asymmetrische Einheit enthält neun Atome (Wasserstoff nicht mitgezählt). Das Anion wird aus zwei symmetrisch unabhängigen Bromatomen und einem unabhängigen Rhodiumatom aufgebaut. Spezielle Lagen werden eingenommen von Rhodium, welches die Wyckoff-Position 4f mit der Symmetrie einer dreizähligen Drehachse besetzt, und dem verbrückenden Bromatom Br(2), da es auf einer Spiegelebene liegt. Das Atom Br(1) besetzt die Position einer allgemeinen Lage.

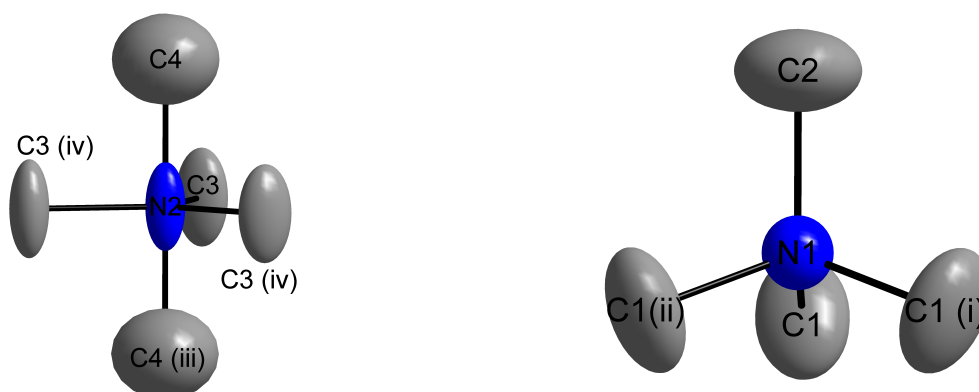


Abbildung 4.33: Die beiden kristallographisch unabhängigen Tetramethylammoniumionen in der Struktur von $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide der Atome wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gewählt. Die Kohlenstoffatome werden durch die Symmetrieeoperationen (i) $\{-x + y, -x, 0.5 - z\}$, (ii) $\{-y, x - y, z\}$, (iii) $\{1 - y, 1 + x - y, z\}$ und (iv) $\{-x + y, 1 - x, z\}$ erzeugt. Stickstoff: blau, Kohlenstoff: dunkelgrau.

Die Verbindung hat zwei kristallographisch unabhängige Tetramethylammoniumkationen, die jeweils aus einem Stickstoff und zwei Kohlenstoffatomen aufgebaut werden. Eine der beiden Tetramethylammoniumgruppen weist eine Fehlordnung auf (vgl. 4.33). Das Stickstoffatom N(2), sowie die Kohlenstoffatome C(3) und C(4) besetzen dabei spezielle Positionen. N(2) befindet sich auf einer Wyckoff-Lage 2b mit der Symmetrie $\bar{6}$, C(3) liegt auf einer Spiegelebene und C(4) auf einer dreizähligen Drehachse. Hinzu kommt die aus molekülchemischer Sicht notwendige Halbbesetzung der Position des Kohlenstoffatoms C(4). Die Atome N(2), C(3) und C(4) bilden aufgrund der gemittelten Struktur eine trigonale Bipyramide anstatt eines Tetraeders. Die

Fehlordnung konnte weder durch ein Split-Lagenmodell noch durch einen Symmetrieabstieg in eine andere Raumgruppe aufgelöst werden. Das zweite Tetramethylammoniumkation ist tetraedrisch aufgebaut. C(1) besetzt eine allgemeine Lage, wohingegen Stickstoff N(1) und Kohlenstoff C(2) beide eine Wyckoff-Lage 4f mit der bereits erwähnten dreizähligen Drehachsen-Symmetrie besetzen. In Tabelle 6.64 sind alle relevanten Abstände und Winkel des Anions angegeben.

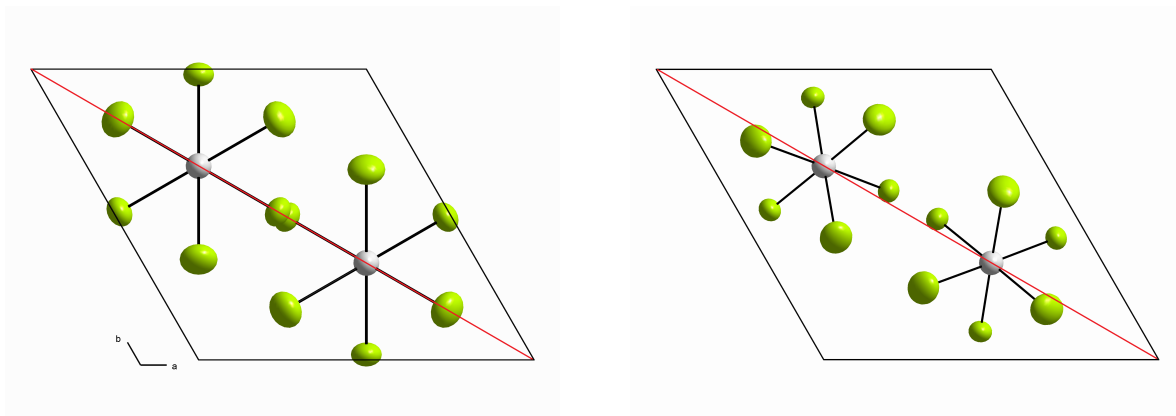


Abbildung 4.34: Strukturausschnitt des zentrosymmetrischen $(\text{NH}_4)_3\text{Rh}_2\text{Br}_9$ (links) und des azentrischen $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$ (rechts). Die rote Linie durch die Diagonale der Zelle zeigt links die Spiegelebene der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Rechts ist diese Spiegelebene nicht vorhanden, die rote Linie zeigt die Lage der Spiegelebene in der kristallographischen Obergruppe und die geringen Abweichungen der Atomlagen von dieser Ebene. Die kristallographische Blickrichtung ist entlang $\{001\}$ mit eingezeichneten $[\text{Rh}_2\text{Br}_9]^{3-}$ Anionen. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% gewählt. Rhodium: grau, Brom: oliv.

Die Wahl der Raumgruppe wird in Abbildung 4.34 durch den Vergleich der Strukturausschnitte mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse der azentrischen und der zentrosymmetrischen Variante des Ammoniumnonabromidodirhodates verdeutlicht. $P\bar{6}2c$ unterscheidet sich durch das Fehlen einer Spiegelebene von der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3/mmc$. In der Lage der Anionen wird die geringe Abweichung der Lagen der Atome von der zentrosymmetrischen Anordnung sichtbar.

- $(\text{NR}_4)_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$ (R=MeEtPrBu)

Neben den bereits vorgestellten Verbindungen konnten weitere Salze mit organischen Ammoniumionen kristallisiert werden. Bei den Strukturlösungen und Verfeinerungen gibt es jedoch Probleme im kationischen Teil. In Tabelle 4.2 sind Gitterparameter der jeweils besten Verfeinerung angegeben.

Tabelle 4.2: Gitterparameter der Nonabromidodirhodate(III) $(R_4N)_3[Rh_2Br_9]$ ($R = Me, Et, Pr, Bu$), Achsenlängen in Å, Winkel in $^\circ$ und Zellvolumina in Å³. * vorläufige Ergebnisse. Kristallstruktur noch nicht eindeutig bestimmt bzw. starke Fehlordnung der Kationen. R.G. = Raumgruppe.

Kation	R.G.	<i>a</i> -Achse	<i>b</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	β	Vol.
<i>Me</i> ₄ <i>N</i>	$P\bar{6}2c$	9.3087(1)	9.3087(1)	21.1965(4)		1590.64(4)
<i>Et</i> ₄ <i>N</i>	$P\bar{6}2c$	9.3907	9.3907	21.4082		1634.96(4) *
<i>Pr</i> ₄ <i>N</i>	$P2cb$	9.9598(2)	23.2408(5)	24.8380(6)		5749.34(2) *
<i>Bu</i> ₄ <i>N</i>	$P2_1/c$	16.4066(5)	15.1135(5)	28.7798(7)	104.142(2)	6920.00(36) *

Bei allen Ammoniumbromidodirhodaten(III) $(NR_4)_3[Rh_2Br_9]$ ($R = Et, Pr, Bu$) wurde mittels *EDX* das Verhältnis von Rhodium zu Brom mit 1 zu 4.5 bestimmt. Alle Einkristalldatensätze wurden bei Raumtemperatur aufgenommen, was größere thermische Beweglichkeit der leichten kationischen Baugruppen zur Folge hatte.

- Eigenschaften der $[Rh_2Br_9]^{3-}$ -Einheit

Aus den drei vollständig gelösten Kristallstrukturen und den weiteren, vorläufigen Ergebnissen lassen sich Vergleiche zwischen den Verbindungen mit den flächenverknüpften Doppeloktaedern ziehen. *Cotton* und *Ucko* führten ähnliche Betrachtungen mit dem dargestellten $[Rh_2Cl_9]^{3-}$ -Anion durch [22]. Der Referenzpunkt der Betrachtungen von *Cotton* und *Ucko* stellt der ideale Polyeder des Types $[M_2X_9]$ mit der Punktsymmetrie D_{3h} dar [22]. In diesem idealen Polyeder sind alle Abstände $M-X_t$ (t terminal) und $M-X_b$ (b verbrückend) gleich, außerdem sind die Winkel $X-M-X$ 90° und die Brückenwinkel β $M-X_b-M$ 70.53° [22]. Jedes der Metallatome befindet sich exakt zwischen den gedachten Ebenen der drei terminalen bzw. verbrückenden X -Atome (s. Abb. 4.35). Zur Einordnung der Ergebnisse dieser Arbeit wird im Folgenden auch die Stauchung oder Streckung entlang der dreizähligen Achse betrachtet. Anders als bei *Cotton* und *Ucko* kann der Einfluss der Kationen auf die Abweichung von der Idealstruktur beobachtet werden. Durch Vergleich der Werte in Tabelle 4.3 zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen chlorhaltigen und bromhaltigen Verbindungen. Der Quotient d/d' zeigt im Fall des Nonachloridodirhodats eine stärkere Abweichung von der idealen Struktur mit einem Quotient d/d' von 1.27 als bei allen Nonabromidodirhodaten. Die geringsten Abweichungen der $[Rh_2Br_9]$ -Doppeloktaeder zeigt das Kaliumsalz, was aufgrund seines im Vergleich kleinen kugelsymmetrischen Kations nicht weiter verwundert.

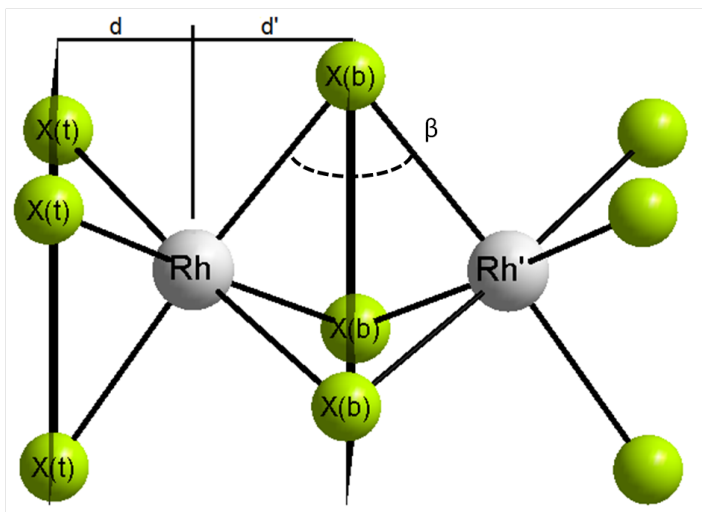


Abbildung 4.35: Schematische Darstellung der „idealen Struktur“ von Rh_2X_9 . Mit d bzw. d' wird der Abstand der Ebene $\text{X}(t)$ bzw. $\text{X}(b)$ zu Rh gekennzeichnet. β ist der Winkel zwischen (Brückenwinkel) $\text{M-X}_b\text{-M}$.

In der Reihe der Ammoniumverbindungen zeigt das NH_4^+ die geringste Abweichung von der idealen Struktur. Durch die Vergrößerung des Kations von Ammonium zum Tetrabutylammonium ist ein Anstieg des Winkels β von 77 auf 80° zu beobachten. Ab der Kationengröße des Tetramethylammoniumions lässt sich keine Änderung des $\text{Rh-Rh}'$ -Abstandes mehr beobachten. Der Brückenwinkel ist mit ca. 80° konstant. Aus den d/d' -Werten lässt sich eine mit steigender Ionengröße ein stärkeres Herausrücken der Rhodiumatome aus dem Oktaederschwerpunkt feststellen.

Tabelle 4.3: Strukturelle Daten und Abweichung von der idealen M_2X_9 -Struktur der Nonahalogenodirrhodate(III), $[(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]_3\text{Rh}_2\text{Cl}_9$ [22] und $\text{A}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$ ($\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Me}_4\text{N} - \text{Bu}_4\text{N}$). Mit Abständen in \AA und Winkel in $^\circ$.

Anion	$[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$		$[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$				
	$\text{Me}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$	K	NH_4	Me_4N	Et_4N	Pr_4N	Bu_4N
M-M-Abstand	3.121	3.119	3.14	3.237	3.245	3.23	3.23
M- X_b (gemittelt)		2.515	2.522	2.519	2.513	2.528	2.502
M- X_t (gemittelt)		2.437	2.443	2.447	2.454	2.464	2.461
M- X_b -Ebene(d)	1.56	1.56	1.57	1.618	1.623	1.612	1.615
M- X_t -Ebene(d')	1.23	1.381	1.383	1.398	1.396	1.376	1.379
d/d'	1.27	1.129	1.138	1.158	1.163	1.171	1.172
β	81.3	76.7	77.0	79.94	80.06	80.34	80.35

4.2 Charakterisierung und Struktur von Halogenidorhodaten(III) mit zweiwertigen Kationen

4.2.1 Struktur von Alkali/Erdalkalimetallhalogenidorhodat(III), $A_1EA_1[RhX_6]$ $X = Cl, Br$

Die beiden im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen kristallisieren als orange-farbene Oktaeder in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen für das Chloridorhodat 9.68 Å und für das Bromidorhodat 10.18 Å. Die Zusammensetzung der Kristalle wurde mittels *EDX* bestimmt. Es ergab sich die Summenformel $A(EA)[RhX_6]$ mit $A = \text{Kalium}$, $EA = \text{Barium}$ und $X = \text{Chlor}$ bzw. Brom. Die bereits in der Einleitung erwähnten Hexafluoridorhodate(III) der allgemeinen Zusammensetzung $AB_2[RhF_6]$ (A und B stehen für unterschiedliche Alkalimetallkationen) kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit Gitterkonstanten von ≈ 8.7 Å. Die Strukturen der Hexafluoridorhodate(III) lassen sich vom Elpasolith $K_2Na[AlF_6]$ ableiten. Aufgrund von Ähnlichkeiten wurde die Isotypie zur Struktur von $AB_2[RhF_6]$ als erste Arbeitshypothese gewählt. Im Zuge der Strukturverfeinerung beider Datensätze zeigte sich jedoch nur eine Kationenlage, was eine Mischbesetzung der jeweiligen Position mit Barium und Kalium bedingt. Eine weitere Konsequenz ist der Wechsel vom Elpasolith-Typ hin zur K_2PtCl_6 -Struktur. Nach der erfolgreichen Verfeinerung der isotypen Strukturen wurden die Intensitätsdaten über eine analytische Absorptionskorrektur korrigiert. Ein Abstieg in eine Raumgruppe mit niedrigerer Symmetrie erbrachte keine Trennung der Kationenpositionen.

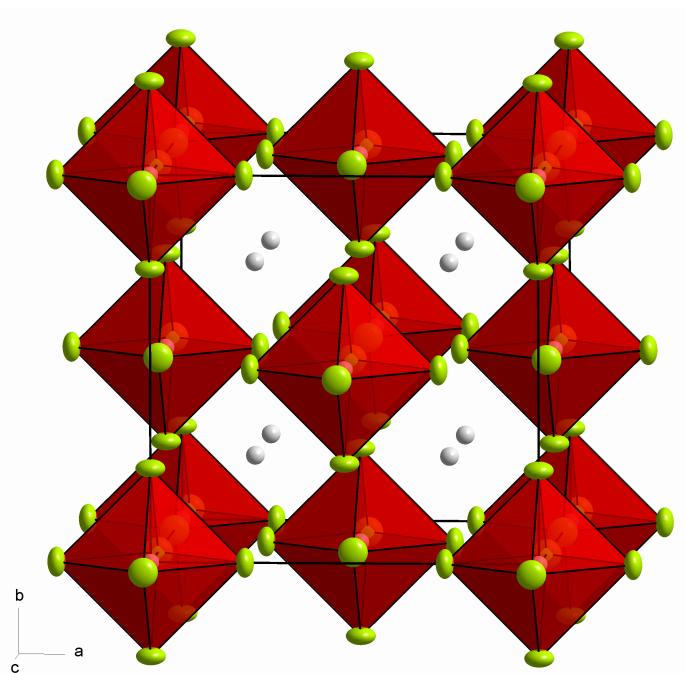


Abbildung 4.36: Ausschnitt der Struktur des Bariumkaliumhexachloridorhodats(III) $KBa[RhCl_6]$. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gewählt. $RhCl_6$ -Polyeder: rot, Chlor: oliv, Kalium-Barium-Mischbesetzung: grau.

Abbildung 4.36 zeigt einen Ausschnitt der Struktur mit einer auf 50 Prozent festgelegten Besetzung der Lage für Kalium bzw. Barium. Eine freie Verfeinerung der Besetzung gibt ebenfalls im Rahmen der Standardabweichung ein Verhältnis von 1 zu 1. Die Halogen-Rhodium-Abstände sind mit 2.3264(1) Cl-Rh und 2.4662(1) Br-Rh Å im Bereich der Abstände, die für K_3RhCl_6 und $Rb_3RhBr_6 \cdot H_2O$ gefunden wurden. Die Koordinationszahl des Kalium- bzw. des Bariumions beträgt 12 mit Abständen für die chlorhaltige Verbindung von 3.3932(1) Å. Im Fall des Bromidorhodates beträgt der Abstand K1/Ba1 - Br 3.6013(1) Å. Die RhX_6 -Oktaeder besetzen alle Ecken und Flächenmitten der Elementarzelle.

Es wurden versucht alle Kombinationen $A_1EA_1[RhX_6]$ ($A = Li - Cs$, $EA = Mg - Ba$) darzustellen. Weitere gemischte Alkali/Erdalkalimetallhalogenidorhodate konnten nicht erhalten werden.

4.2.2 Struktur von Bariumchloridorhodat(III)-dekahydrat, $\text{Ba}_2[\text{RhCl}_6](\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Mit dem Bariumchloridorhodat(III)-dekahydrat ist es erstmals gelungen, eine erdalkalimetallhaltige Verbindung röntgenographisch zu charakterisieren. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus 14 Atomen. Es gibt zwei kristallographisch unabhängige Rhodiumlagen, welche beide spezielle Positionen ($\bar{1}$) besetzen. Die Koordination der Rhodiumatome ist in beiden Fällen oktaedrisch. Die Kristallstruktur weist eine Besonderheit zu den bisher beschriebenen auf, da zwei unterschiedliche Koordinationsoktaeder für Rhodium vorliegen. Das Atom Rh(1) wird von sechs Chlorliganden umgeben, wohingegen die Koordinationssphäre von Rh(2) aus vier Chloratomen und zwei Wassermolekülen besteht (Abb. 4.37).

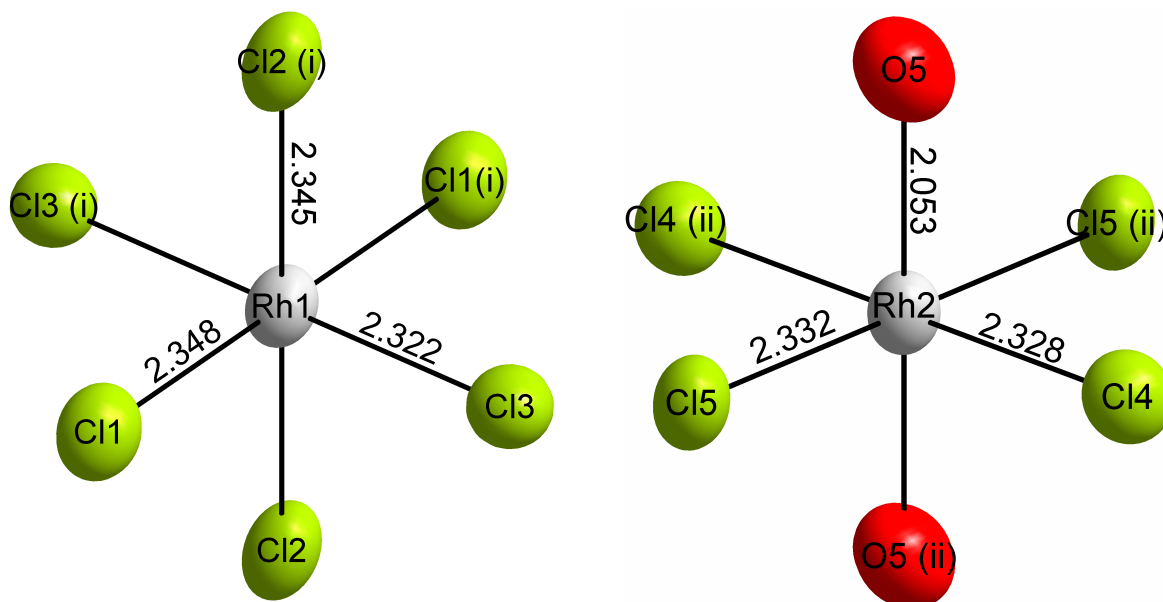


Abbildung 4.37: Darstellung der beiden unabhängigen Anionen $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ und $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{1-}$ in der Struktur von $\text{Ba}_2[\text{RhCl}_6][\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Für die Skalierung der anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gewählt. Die Symmetrioperationen sind durch Symbole angezeigt: (i) $\{-x, 1-y, -z\}$, (ii) $\{1-x, -y, -z\}$. Die Abstände sind in Å angegeben. Rhodium: grau, Chlor: oliv, Sauerstoff: rot.

Das Auftreten der beiden Anionen $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ und $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{1-}$ ergibt eine Gesamtladung pro Formeleinheit von (- 4). Die EDX-Untersuchung zeigt ein Verhältnis von Barium zu Rhodium von zwei zu zwei, und mit den Daten aus der Einkristallstrukturlösung ergibt sich die Summenformel $\text{Ba}_2[\text{RhCl}_6][\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Das Bariumkation wird von zwei Wassermolekülen und acht Chloratomen umgeben. Abbildung 4.38 zeigt die faciale Anordnung von zwei Hexachloridorhodaten(III) sowie die über eine Kante cis-ständig koordinierten Chloratome des $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Oktaeders.

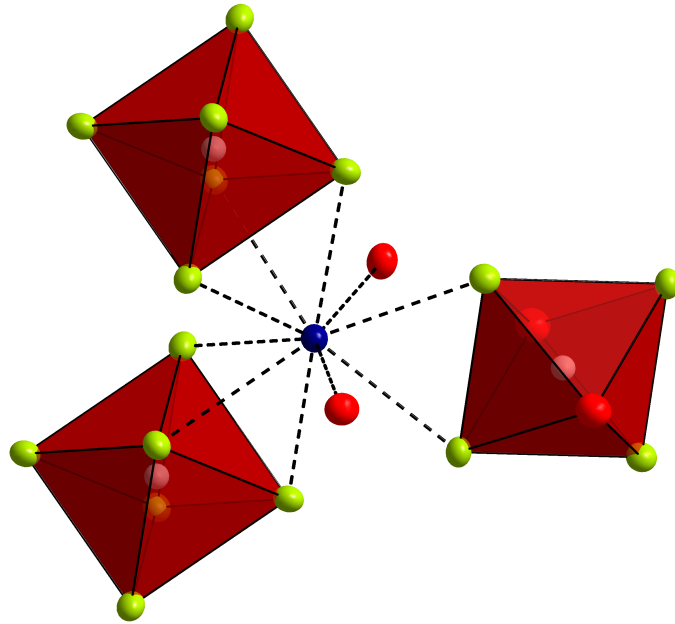


Abbildung 4.38: Polyederdarstellung der Koordination des Bariumions in der Struktur des $\text{Ba}_2[\text{RhCl}_6][\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% gewählt. Rhodium: grau, Chlor: oliv, Barium: blau, Sauerstoff: rot.

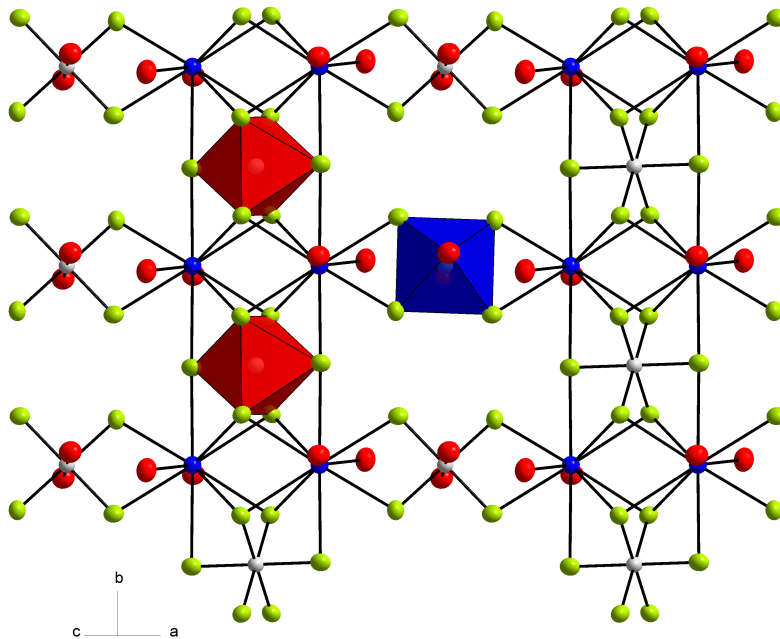


Abbildung 4.39: Polyederdarstellung der unterschiedlichen Chloridorhodatanionen in $\text{Ba}_2[\text{RhCl}_6][\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gewählt. Polyeder: $[\text{RhCl}_6]$ rot, $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ blau, Rhodium: grau, Chlor: oliv, Barium: blau, Sauerstoff: rot.

Die Umgebung der Chloridorhodat-Anionen bzw. deren Kontakte zu den Kationen führt zur Ausbildung von Schichten, die lediglich von Kristallwasser getrennt werden. Wie in Abbildung 4.39 zu sehen ist, koordiniert ein Hexachloridorhodat jeweils facial über Dreiecksflächen vier Bariumatome, was eine „leiterartige“ Struktur zur Folge hat. Diese Stränge aus Barium und $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Oktaedern verlaufen parallel der kristallographischen b -Achse. Die $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{1-}$ -Anionen verbinden die Stränge untereinander. Dabei werden je zwei Bariumatome aus nebeneinanderliegenden Strängen über Oktaederkanten, die nur Chloratome enthalten, koordiniert. Im Rahmen der Arbeit wurden zahlreiche Experimente zur Synthese weiterer Halogenidorhodate durchgeführt. Neben Erdalkalimetallionen (Mg, Ca, Sr) wurden auch zweiwertige Übergangsmetallionen (Zn, Cd, Cu, Mn, Ni) eingesetzt. Es wurde keine weiteren Chloridorhodate oder Bromidorhodate, welche lediglich zweiwertige Kationen besitzen, erhalten.

4.3 Charakterisierung von Rubidiumhexachloridorhodat(IV), $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_6]$

Das Hexachloridorhodat(IV)-Anion $[\text{Rh(IV)Cl}_6]^{2-}$ wurde erstmals 1947 in der Zeitschrift *Nature* als blau-grünes Cäsiumsalz von *F. P. Dwyer* und *R. S. Nyholm* [17] beschrieben. Die physikalischen Eigenschaften wurden jedoch nur unzureichend untersucht, da sich die Verbindung durch Feuchtigkeit sehr leicht zersetzt. Es gelang jedoch zu zeigen, dass $\text{Cs}_2[\text{Pt(IV)Cl}_6]$ isomorph zu der tetravalenten Rhodiumspezies ist [18]. Jørgensen konnte durch Vergleich der Reflexionsspektren der isoelektronischen $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ und $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ -Ionen die schon vermutete Spinkonfiguration des Rhodium(IV) als low-spin mit einem ungepaarten Elektron belegen [24]. *Feldman* führte 1965 die Messungen der magnetischen Suszeptibilität des $[\text{RhCl}_6]^{2-}$ -Ions über einen großen Temperaturbereich durch und konnte mit dem Ergebnis von 1.7 B.M. Jørgensen's Untersuchungen bestätigen [19]. Bereits von *Weise* und *Klemm* durchgeführte magnetische Suszeptibilitätsmessungen an diversen Salzen mit $[\text{RhF}_6]^{2-}$ -Anionen zeigen ebenfalls magnetische Momente zwischen 1.7 und 2.0 B.M. [7]. In den 90er Jahren widmete sich *Gillard* intensiven Untersuchungen des $\text{Cs}_2[\text{Rh(IV)Cl}_6]$. Die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften, sowie die Untersuchung der Oxidation des Rhodium(III) brachten jedoch wenig neue Erkenntnisse [63] [20].

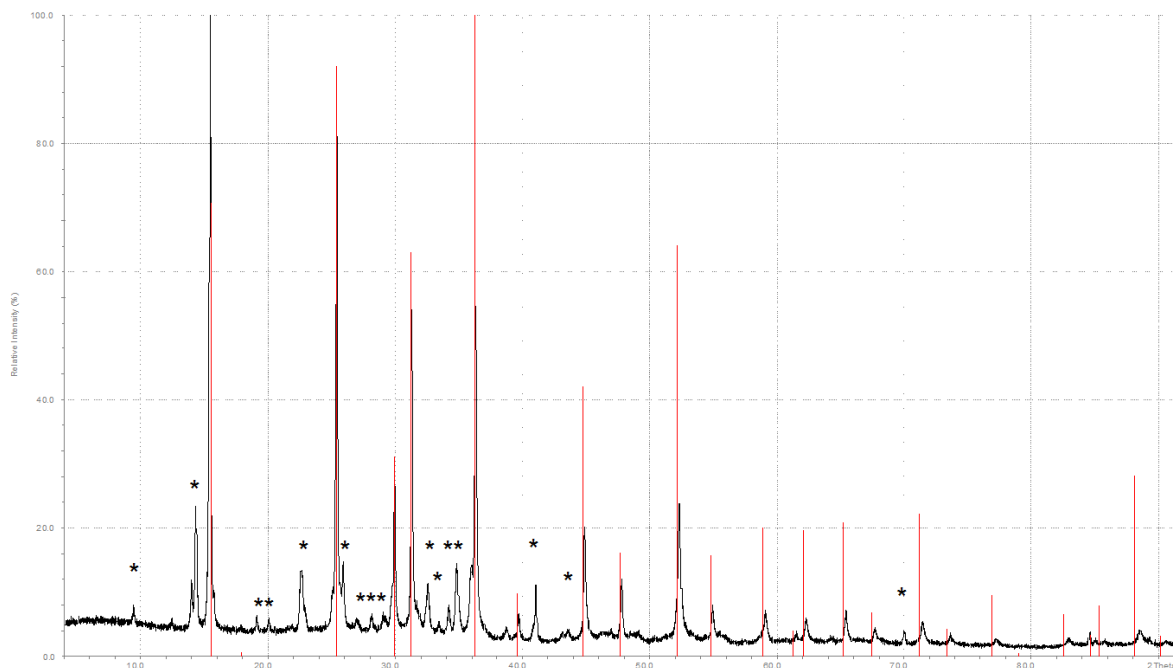


Abbildung 4.40: Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_6]$, gemessen mit D8-Advance (Fa. Bruker), CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ (schwarz). Simulation auf Basis der röntgenographischen Daten von $\text{Rb}_2[\text{Rh}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Cl}_6]$ (rot) [64]. Die mit * markierten Reflexe konnten der Substanz $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden.

In der *Inorganic Crystal Structure Database* sind keine Einträge zu Alkalimetallhalogenidorhodaten(IV) mit Ausnahme der Hexafluoridorhodate(IV) veröffentlicht.

Tabelle 4.4: Vergleich der Ionenradien von Rh(III,IV), Pt(IV), Sb(V), R beschreibt die Radientart (I „effektiver Ionenradius“) K.Z. Koordinationszahl, r Radius in \AA [2]

Ion	R	K.Z.	r [\AA]
Rh(III)	I	6	0.805
Rh(IV)	I	6	0.74
Sb(V)	I	6	0.74
Pt(IV)	I	6	0.765

Die Darstellung von $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_6]$ gelang durch Oxidation des frisch präparierten $\text{Rb}_3\text{Rh(III)Cl}_6$ (s. Abschnitt 3.5.1) mit Cl_2 -gesättigter 10 M Ammoniumhexanitrocerat(IV)-Lösung. Das Rubidiumhexachloridorhodat(IV) ist ebenso wie das Cäsiumsalz von *F. P. Dwyer* und *R. S. Nyholm* von grüner Farbe und in Gegenwart von Wasser bzw. Feuchtigkeit nicht beständig. Das Rubidium-Rhodium-Verhältnis ergab sich mittels *EDX* zu ≈ 2 zu 1. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität brachte mit einem magnetischen Moment von 0.8 - 1.1 B.M. nicht

das erwartete Ergebnis von 1.79 B.M. für ein d^5 low-spin konfiguriertes Übergangsmetallion. Ein Grund hierfür könnte eine unvollständige Oxidation oder eine Reduktion durch z.B. Feuchtigkeit im Verlauf der Probenpräparation für die magnetischen Messungen sein. Zur Kontrolle der Bedingungen wurden Proben von $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$ nach der Synthesemethode von *Gillard* [20] angefertigt. Auch diese Messungen der magnetischen Suszeptibilität des Cäsiumsalzes zeigten lediglich ein magnetisches Moment von ≈ 1.0 B.M.

Der Aufnahme eines Röntgenpulverdiffraktogramms konnte mit Hilfe des Programmpaketes *Match!* [54] und der Datenbank des *International Centre for Diffraction Data* [53] eine ähnliche Phase zugeordnet werden. Abbildung 4.40 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm sowie eine Simulation auf Basis der röntgenographischen Einkristalldaten von $\text{Rb}_2[\text{Rh}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Cl}_6]$ [64]. Das Pulverdiffraktogramm (Abb. 4.40) weist neben der Verbindung $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_6]$ eine weitere Phase auf. Diese konnte als $\text{Rb}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden. Bei Untersuchungen zu gemischtvalenten Metallsalzen des Typs $\text{A}_2\text{M}_{0.5}^{\text{III}}\text{Sb}_{0.5}^{\text{V}}\text{X}_6$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}; \text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Fe}, \text{Rh}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) entdeckten *Prassides* und *Day* [64] die oben schon erwähnte Verbindung. Sie kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 9.9093(1)$ Å. Die Struktur lässt sich von $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ableiten, da die Anionen $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]^-$ und $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ statistisch verteilt sind. Aufgrund der Ionenradien (s. Tabelle 4.4) sowie der bereits bekannten Isomorphie der Alkalimetallhexachloridoplatinate(IV) zu den Hexachloridorhodaten(IV) wird $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ (RG. $Fm\bar{3}m$, $a = 9.882(3)$ Å) als Modellstruktur für den Lösungsansatz verwendet. Tabelle 6.77 vergleicht die d -Werte der Verbindungen $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{Rh}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Cl}_6]$ und $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_6]$. Das Hexachloridoplatinat(IV) zeigt eine größere Ähnlichkeit zu $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_6]$. Auf Grundlage der Modellstrukturen konnte mit Hilfe des Programmpaketes *Winx^{pow}* [52] eine Indizierung und anschließende Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt werden (s. Tabelle 4.5). Die verfeinerten Gitterparameter in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ für Rubidiumhexachloridorhodat(IV) beträgt $a = 9.865(2)$ Å. Aufgrund der Ionenradien (s. Tabelle 4.4) sowie der bereits bekannten Isomorphie der Alkalimetallhexachloridoplatinate(IV) zu den Hexachloridorhodaten(IV) wird $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ (RG. $Fm\bar{3}m$, $a = 9.882(3)$ Å) als Modellstruktur für den Lösungsansatz verwendet. Tabelle 6.77 vergleicht die d -Werte der Verbindungen $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{Rh}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Cl}_6]$ und $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_6]$. Das Hexachloridoplatinat(IV) zeigt eine größere Ähnlichkeit zu $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_6]$. Auf Grundlage der Modellstrukturen konnte mit Hilfe des Programmpaketes *Winx^{pow}* [52] eine Indizierung und anschließende Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt werden (s. Tabelle 4.5). Die verfeinerten Gitterparameter in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ für Rubidiumhexachloridorhodat(IV) beträgt $a = 9.865(2)$ Å.

Tabelle 4.5: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_6]$ mit berechneten und beobachteten 2Θ -Werten. Intensität normiert auf 100 für den stärksten Reflex. RG $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225), verfeinerte Gitterkonstante $a = 9.864(2)$ Å, Zellvolumen = $959.3(3)$ Å³.

h	k	l	2Θ (obs)	2Θ (calc)	Δ	Int.	d_{calc}
1	1	1	15.546	15.546	0.0001	100.0	5.6953
2	2	0	25.514	25.520	-0.0054	80.4	3.4877
3	1	1	30.017	30.02	-0.0032	22.7	2.9743
2	2	2	31.395	31.388	0.0072	53.1	2.8477
4	0	0	36.4	36.402	-0.0021	51.1	2.4661
3	3	1	39.801	39.799	0.002	3.6	2.2631
-	-	-	41.165	-	-	9.1	-
4	2	2	45.005	44.983	0.022	17.9	2.0136
5	1	1	47.895	47.877	0.179	9.9	1.8984
4	4	0	52.434	52.428	0.0056	20.6	1.7438
5	3	1	55.036	55.029	0.0078	1.6674	
-	-	-	55.598	-	-	1.0	-
6	2	0	59.178	59.19	-0.012	4.6	1.5597
6	2	2	62.411	62.393	0.0185	3.6	1.4871
4	4	4	65.535	65.504	0.0307	4.6	1.4238
7	1	1	67.831	67.788	0.043	2.1	1.3813
6	4	2	71.558	71.514	0.0434	3.3	1.3182
7	3	1	73.754	73.711	0.0425	1.2	1.2843
8	0	0	77.344	77.32	0.0243	0.9	1.2331
-	-	-	83.077	-	-	1.0	-
-	-	-	84.677	-	-	2.0	-
-	-	-	88.661	-	-	2.0	-

17 von 22 Reflexen indiziert. Figure of Merit (17) = 34.7 (0.017, 29).

4.4 Charakterisierung und Struktur von Rhodiumselenidchlorid, RhSeCl

Aus der Gruppe der Platinmetalle sind bisher nur wenige Chalkogenidhalogenide in einkristalliner Form bekannt. Die ersten Vertreter wurden 1978 als Einkristalle von PdTeI und Pd₂SeI₃ [45] erhalten und charakterisiert. Über Darstellung und Kristallstruktur von RhTeCl [46] berichteten Kohler und Urland im Jahr 1997, das im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen dieses Systems in einer neuartigen Schichtstruktur kristallisiert. RhTeCl wurde durch chemischen Transport über die Umsetzung von elementarem Rhodium und Tellur mit dem Transportmittel Cl₂/AlCl₃ erhalten. Als Nebenprodukt der Transportreaktion tritt die violette Verbindung Te₄(AlCl₄)₂ auf, die bereits von Corbett *et al.* [65] beschrieben wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente zur Darstellung der hypothetischen Rhodiumchalkogenidhalogenide RhChX (Ch: O, S, Se, Te; X: Cl, Br, I) durchgeführt. Es wurde jedoch nur die neue Phase RhSeCl gefunden. Anders als im Fall des Rhodiumtelluridchlorides konnte die selenhaltige Verbindung nicht über einen chemischen Gasphasentransport mit Aluminiumtrichlorid dargestellt werden. Die Synthese gelang jedoch über eine Zersetzungsreaktion von Rhodiumtrichlorid bei 900 °C in einer Selenatmosphäre (vgl. Abschnitt 3.9).

Die Zusammensetzung der pulverförmigen Proben wurde mittels EDX bestimmt und entspricht der Formel RhSeCl. Die erhaltenen Proben sind dunkelgrau bis schwarz und besitzen einen metallischen Glanz, was die Auswahl eines geeigneten Einkristalls erschwert. Alle getesteten Kristalle zeigen in den Precessionsaufnahmen (s. Abbildungen 4.41) zwischen den Reflexen streifenförmige Intensitäten ohne erkennbare Maxima.

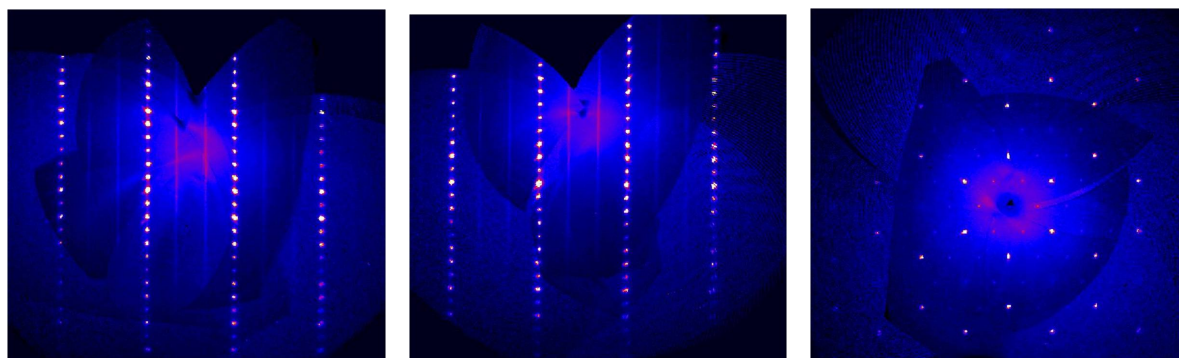


Abbildung 4.41: Simulierte Aufnahmen der Schichten $\{1kl\}$, $\{h1l\}$ und $\{hk1\}$ des reziproken Gitters von RhSeCl, erzeugt aus den Daten des Flächendetektors eines Einkristalls.

Zur Aufklärung der Struktur wurden im ersten Schritt die diffusen Streuanteile ignoriert und der Datensatz in einer monoklinen Aufstellung prozessiert. Die Strukturlösung in der Raumgruppe $A1m1$ konnte mit Hilfe des Programmes *PLATON* [61] in die Raumgruppe $P6_3mc$ transformiert und zufriedenstellend verfeinert werden. Zur Validierung der erhaltenen Ergebnisse wurden Pulverdiffraktogramme des Rhodiumselenidchlorids angefertigt und mit einer Simulation der Reflexlagen und Intensitäten aus den Kristalldaten verglichen (vgl. Abb. 4.42). Die diffusen Streuanteile in den Aufnahmen der Schichten wurden als turbostratische Fehlordnung interpretiert. Eine Simulation der Fehlordnung erbrachte aufgrund der Variati-

onsbreite kein gute Übereinstimmung mit den realen Aufnahmen. Der Effekt der Fehlordnung tritt im Pulverdiffraktogramm jedoch nur schwach bis gar nicht in Erscheinung, wodurch eine zuverlässige Überprüfung der erhaltenen Einkristallstrukturverfeinerung möglich ist.

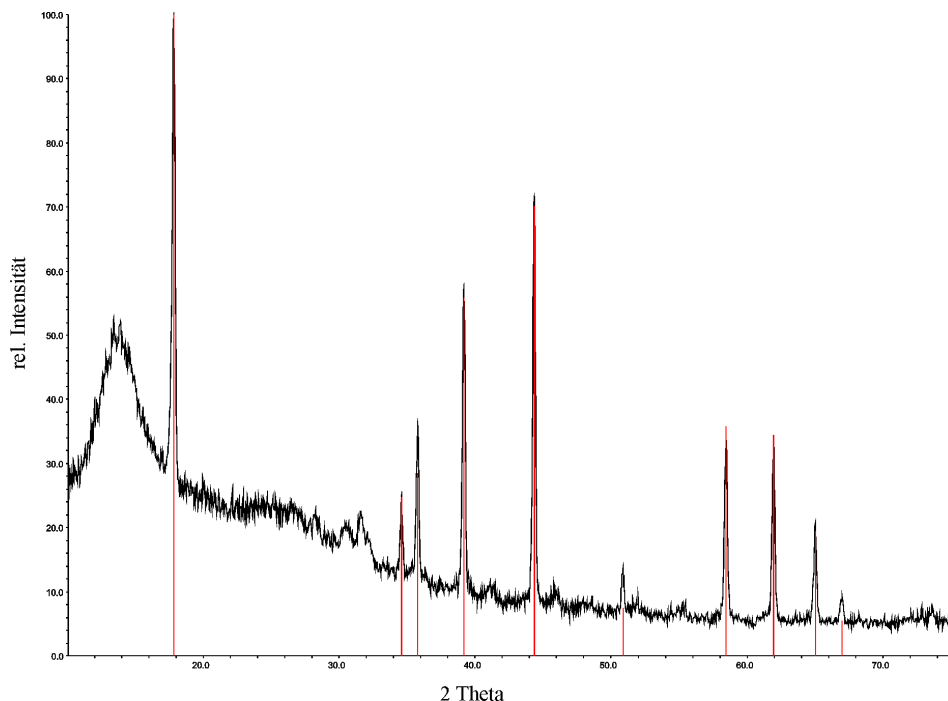


Abbildung 4.42: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung RhSeCl mit Simulation der Reflexlagen und Intensitäten aus Kristalldaten. Schwarz: gemessene Werte, rot: simulierte Werte.

Die Verbindung RhSeCl kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3mc$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 3.4846(2)$ und $c = 11.440(1)$ Å. Die asymmetrische Einheit enthält drei Atome auf speziellen Positionen. Rhodium ist oktaedrisch von jeweils drei Se- und drei Cl-Atomen in facialer Anordnung umgeben (s. Abb. 4.43). Über sechs Kanten werden dabei die $[\text{RhCh}_3\text{Cl}_3]$ -Oktaeder (Ch = Se, Te) zu Schichten verknüpft.

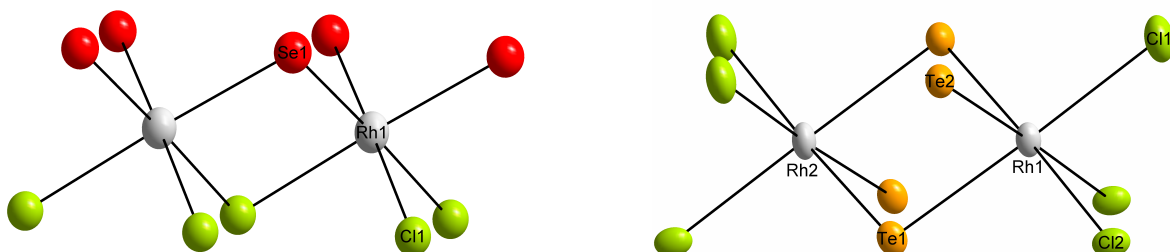


Abbildung 4.43: Ausschnitt aus den Strukturen von RhChCl (Ch: Se, Te). Für die Sklierung der anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gewählt. Rhodium: grau, Tellur: orange, Selen: rot, Chlor: oliv.

Gemeinsam ist Rhodiumtelluridchlorid und Rhodiumselenidchlorid eine schichtartige Struktur.

Diese wird aus hexagonal dicht angeordneten Tellurid/Selenid- und Chloridionen aufgebaut (vgl. Abbildung 4.44).

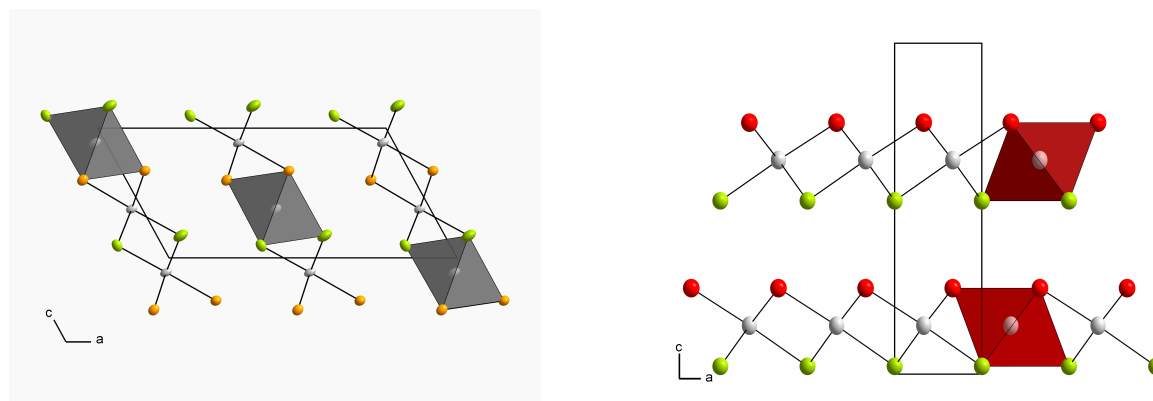


Abbildung 4.44: Ausschnitt aus den Strukturen von *RhTeCl* (links) und *RhSeCl* (rechts). Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gewählt. Koordinationspolyeder: $[\text{RhSe}_3\text{Cl}_3]$ rot, $[\text{RhTe}_3\text{Cl}_3]$ grau, Rhodium: grau, Tellur: orange, Selen: rot, Chlor: oliv.

Die Stapelfolge ist analog zur CdI_2 -Struktur, in der die oktaedrischen Lücken in jeder zweiten Zwischenschicht mit Rhodiumatomen voll besetzt sind. Innerhalb der einzelnen Schichten besetzen die Chalkogenid- und Chlorid-Anionen jeweils definierte Punktlagen und sind nicht statistisch verteilt. Im Fall des Rhodiumtelluridchlorides resultiert entlang der kristallographischen Richtung $\{100\}$ für die Anionen eine dem 2H- MoS_2 -Strukturtyp entsprechende Abfolge mit direkter Übereinanderstapelung jeweils gleicher Anionensorten (Abstand AA-Schichten: $\approx 3.7\text{\AA}$, Abstand AB-Schichten: $\approx 3.4\text{\AA}$). Aus dieser Anordnung heraus bilden sich in alternierender Abfolge (entlang der Blickrichtung $\{001\}$) gewellte Tellur bzw. Chlor-Ebenen parallel zur *ab*-Ebene [46]. Im Gegensatz zu *RhTeCl* zeigt *RhSeCl* die unverzerrte CdI_2 -Struktur.

Die Untersuchungen an Rhodiumselenidchlorid zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften ergaben keine schlüssigen Ergebnisse. Um eine Reaktion mit den Elektroden auszuschließen bzw. zu minimieren, wurde die Probe über Goldkontakte vermessen. In den Stromspannungskurven ist kein lineares Verhalten erkennbar (vgl. Abbildung 4.45). Die Widerstands-Temperaturkurven (vgl. Abb. 4.46) zeigen einen Abfall des Widerstands bei Temperaturerhöhung bis $80\text{ }^\circ\text{C}$, danach jedoch wieder einen Anstieg des Widerstands.

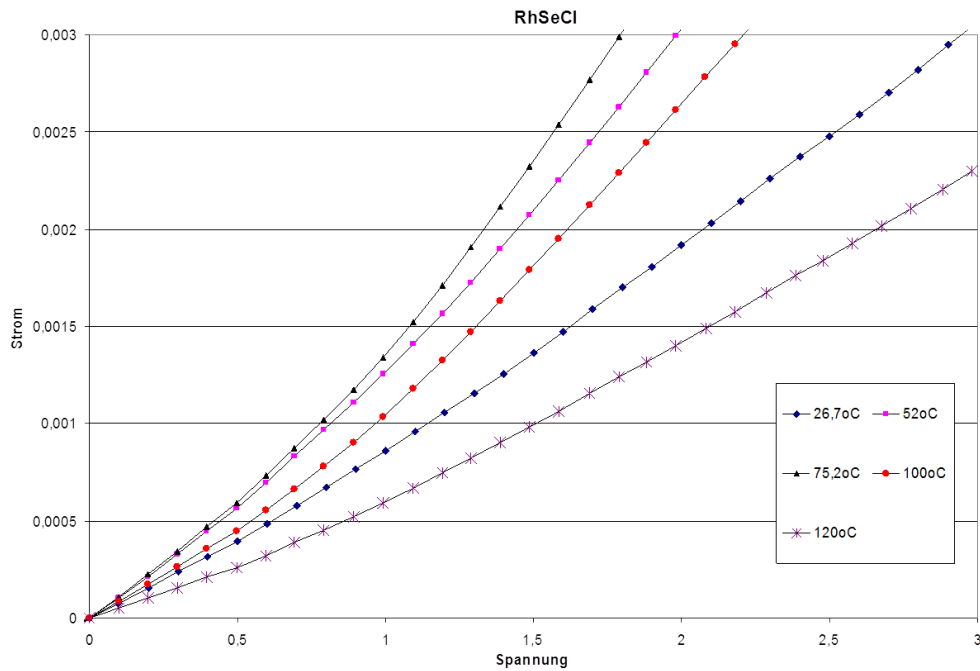


Abbildung 4.45: Messung der Strom-Spannungskurven von Rhodiumselenidchlorid RhSeCl bei unterschiedlichen Temperaturen.

Im Intervall von 25 bis 70 °C zeigt die Substanz RhSeCl die Charakteristika eines Halbleiters, ab 80 °C ist das Verhalten typisch für einen metallischen Leiter.

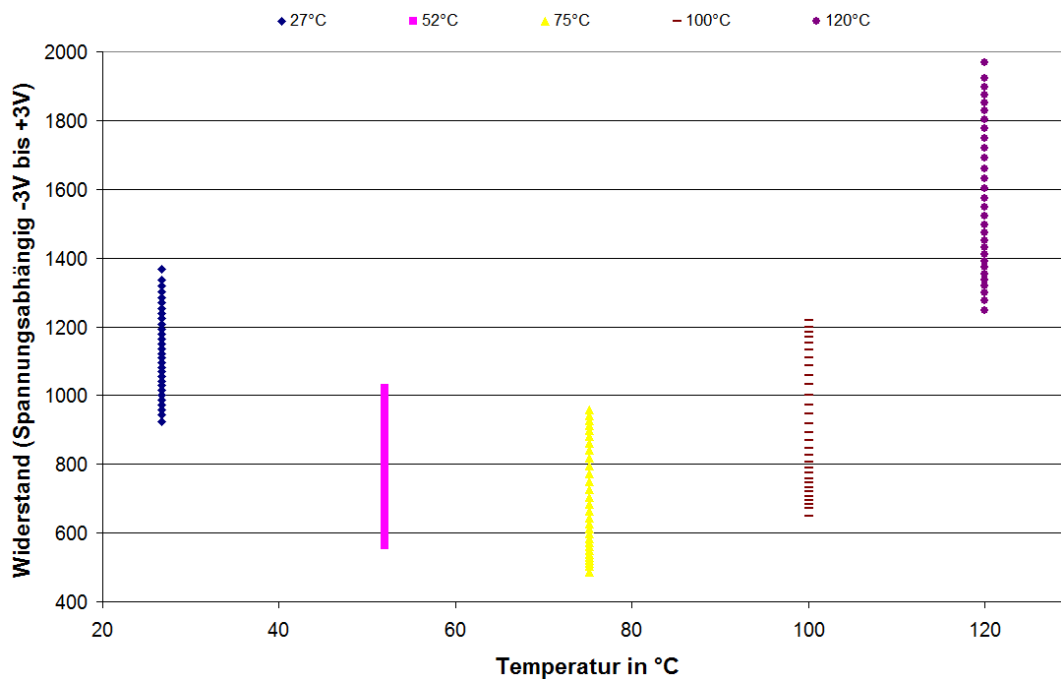


Abbildung 4.46: Messung des Widerstands von Rhodiumselenidchlorid RhSeCl bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Ergebnisse aus den Leitfähigkeitsmessungen zeigen Anzeichen einer Phasenumwandlung, da sich die physikalischen Eigenschaften ab einer bestimmten Temperatur ändern. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde eine differenzkalorimetrische Messung (*DSC*) durchgeführt. Abbildung 4.47 zeigt 3 deutliche Signale in der Aufheizkurve, was für einen möglichen Phasenübergang sprechen würde. In der Abkühlkurve ist kein Signal zu beobachten, was für einen irreversiblen Übergang spräche. Die *DSC*-Untersuchungen wurden in vergoldeten Tiegel durchgeföhrt, um eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial zu verhindern.

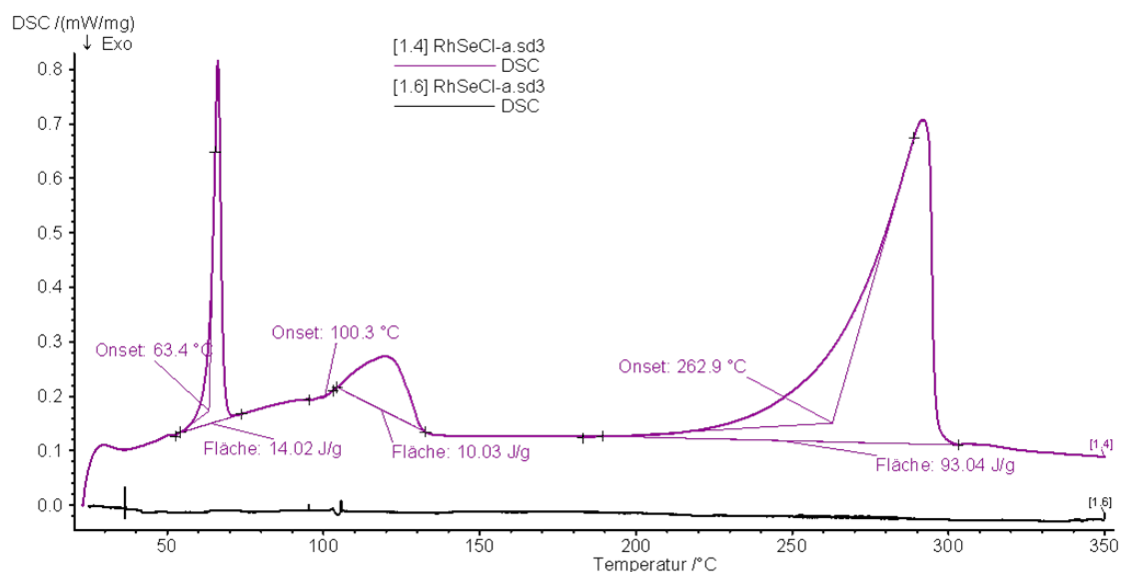


Abbildung 4.47: DSC-Untersuchung der Verbindung RhSeCl. Aufheizkurve: lila, Abkühlkurve: schwarz.

Sowohl vor und nach der Leitfähigkeits- als auch vor und nach der DSC-Messung wurden Röntgenpulverdiffraktogramme angefertigt. Der Vergleich der Diffraktogramme zeigte keine erkennbare Veränderung (vgl. Abb. 6.2, 6.3). Auch EDX-Untersuchungen an den gemessenen Proben ergaben keine Änderung der Zusammensetzung.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Ein Blick in die Literatur beschreibt die Halogenidorhodate als einfach zu kristallisierende Verbindungen. Allerdings trifft dies nur bedingt zu, da aufgrund des langsamen Ligandenaustausches von Rh(III)-haltigen Lösungen $[\text{RhX}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-3}$ mit $n = 0 - 6$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und der damit einhergehenden Vielfalt der möglichen Anionenspezies eine exakte Vorhersage der kristallinen Verbindungen sehr schwierig bis nicht möglich ist.

Rhodium als Zentralatom des Anionenkomplexes weist in allen, in dieser Arbeit dargestellten Substanzen die röntgenographisch charakterisiert wurden, eine oktaedrische Koordination auf. Es konnten neue Vertreter der Diaquatetrachloridorhodate(III) $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, Aquapentachloridorhodate(III) $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, Hexahalogenidorhodate(III) $[\text{RhX}_6]^{3-}$ ($\text{X}: \text{Cl}, \text{Br}$) und Nonabromidodirhodate(III) $[\text{Rh}_2\text{Br}_9]^{3-}$ dargestellt werden.

Das Auftauchen neuer Struktur motive, wie im Fall der beiden isotypen Verbindungen mit der Summenformel $\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_6\text{A}_3\text{Rh}$ ($\text{A}: \text{Rb}, \text{Cs}$), welche kein Hexahalogenidorhodat(III), sondern ein Diaquatetrachloridorhodat(III)-Anion enthalten, sowie zwei nicht an Rhodium koordinierte Chloridionen, sind nur ein Beispiel für die Vielfalt der möglichen Verbindungen. Die zuvor genannten Substanzen lassen sich anschaulich mit der Formel $\text{A}_3[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beschreiben und weisen das neuartige Strukturmotiv von anionischen Strängen $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, freien Chloridionen und Wasser auf.

Bei den Aquapentahalogenidorhodaten(III) konnte die Lücke zwischen der kalium- und cäsiumhaltigen Verbindung mit der Darstellung des Rubidiumaquapentachloridorhodats(III) geschlossen werden. Die Kristallstruktur der neuen Verbindung ist isotyp zu $(\text{NH}_4)_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Bemerkenswert im Fall der Aquapentahalogenidorhodate(III) ist, dass diese bis dato nur in Form von Chloridorhodaten(III) bekannt waren. Erstmals ist es gelungen, ein kondensiertes Bromidorhodat(III) zu erhalten. Zwei $[\text{RhBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Oktaeder sind dabei über eine gemeinsame Kante verbunden und formen ein zweikerniges Anion des formalen Typus $(\text{MX}_5)_2^{n-}$ mit der Formel $[\text{Rh}_2\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Die beiden Wassermoleküle stehen trans zueinander und liegen ober- und unterhalb einer Ebene aus 2 Rhodiumatomen und 6 Bromatomen. Das Anion wurde bisher weder bei spektroskopischen Untersuchungen entdeckt noch gab es Hinweise auf die Kristallisierbarkeit einer solchen Verbindung. Die Frage, ob Aquapentabromidorhodate(III) nur in kondensierter Form auftreten oder auch als einkernige Spezies kristallisierbar sind, bleibt

noch zu klären.

Da Substanzen mit Hexahalogenidorhodat(III)-Anionen als Strukturbestandteil eine große Variation zeigen, werden die Ergebnisse zur besseren Übersichtlichkeit nochmals unterteilt. Im Bereich der Alkalimetallhalogenidorhodate(III) und Halogenidorhodat(III)-Hydrate konnten neue Verbindungen der allgemeinen Summenformel $A_3[RhX_6] \cdot nH_2O$ (A: Na, Rb; X: Cl, Br) (n: 1,10,12) erhalten und in den bestehenden Kontext eingefügt werden. Rubidiumhexachlorido- und bromidorhodat(III)-hydrate $Rb_3[RhX_6] \cdot H_2O$ (X: Cl, Br) kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ und sind isotyp zu der bereits in der Literatur beschriebenen Verbindung $(NH_4)_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ [37]. Die Hexahalogenidorhodate mit viel „Kristallwasser“ wurden in der Literatur bereits um 1892 erwähnt [13]. Eine röntgenographische Charakterisierung wurde aber erst im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Die Verbindung Natriumhexachloridorhodat(III)-dekahydrat $Na_3[RhCl_6] \cdot 10 H_2O$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und zeigt ein neues Strukturmotiv, bei dem Kationenstränge aus NaO_6 -Polyedern durch $[RhCl_6]^{3-}$ -Anionen zu Schichten verknüpft werden. $Na_3[RhBr_6] \cdot 12 H_2O$ ist trotz ähnlicher Summenformel keine wasserreichere Variante des zuvor beschriebenen $Na_3[RhCl_6] \cdot 10 H_2O$. Im Fall des Natriumhexabromidorhodat(III)-dodekahydrats sind die NaO_6 -Oktaeder über Flächen und nicht über Kanten verknüpft. Des Weiteren hat $Na_3[RhBr_6] \cdot 12 H_2O$ einen säulenartigen und nicht wie im Fall des Natriumhexachloridorhodat(III)-dekahydrates einen schichtartigen Aufbau.

Abweichend zu den bis jetzt vorgestellten Verbindungen konnte ein wasserfreies Hexachloridorhodat mit Rhodium in der Oxidationsstufe +IV erhalten werden. Die Darstellung von $Rb_2[RhCl_6]$ ist analog zu der bereits beschriebenen Darstellung des $Cs_2[RhCl_6]$ [17] [18], jedoch zeigt das Pulverdiffraktogramm des hydrolyseempfindlichen $Rb_2[RhCl_6]$ große Ähnlichkeit zum Rubidiumhexachloridoplatinat(IV). Aufgrund einer unvollständigen Oxidation bzw. teilweiser Zersetzung erbrachte die Messung der magnetischen Suszeptibilität lediglich ein magnetisches Moment von 0.8 - 1.1 B.M.. Der Farbwechsel während der Oxidation von rosenrot in grasgrün in Kombination mit dem gemessenen magnetischen Moment ist jedoch ein starker Indikator für eine erfolgreiche Oxidation des Rhodiums.

Chlorido- und Bromidorhodate mit verschiedenen Kationen sind mit Ausnahme des Hexabromidorhodates(III) $HK_8[RhBr_6]_3 \cdot 10 H_2O$ [40] bis dato unbekannt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten folgende neue Hexachloridorhodate(III), welche zwei unterschiedlichen Kationen enthalten, dargestellt werden: $K_2(NEt_4)[RhCl_6] \cdot 2 H_2O$, $K[(Me_3)NH]_2[RhCl_6]$ und $K(EtNH_3)_2[RhCl_6]$. Durch die zuvor genannten Verbindungen existieren nun auch zwei neue wasserfreie Chloridorhodate neben dem bislang einzig bekannten Kaliumhexachloridorhodat(III) $K_3[RhCl_6]$ [39]. Die Substanzen mit einem Kaliumion und zwei Ammoniumionen in der Summenformel bilden Stränge aus Alkalimetallkationen und Hexachloridorhodatanionen. Im Fall mit zwei Alkalimetall- und einem Ammoniumion pro Summenformel findet eine Schichtbildung der Alkalimetallionen mit den Hexachloridorhodatanionen statt, welche durch Tetraethylammoniumkationen separiert werden. Den beschriebenen Substanzen gemein ist, dass ihre Kationen jeweils nur einfach positiv geladen sind.

Der Einbau von zweiwertigen Ionen ist bisher nur bei Fluoridorhodaten bekannt und beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit konnte das erste Chloridorhodat erhalten werden, was neben den

Bariumkationen auch zwei unterschiedliche Chloridorhodat(III)-Anionen in der Verbindung $\text{Ba}_2[\text{RhCl}_6][\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ beinhaltet. Es konnten noch zwei weitere Substanzen dargestellt werden, die Barium enthalten. Die wasserfreien isotypen Hexahalogenidorhodate(III) haben die Summenformel $\text{KBa}[\text{RhX}_6]$ (X: Cl, Br) und kristallisieren als neue Vertreter des $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Strukturtyps.

Neben den einkernigen Halogenidorhodaten konnten Bromidodirrhodate(III) des in der Literatur bekannten Typus $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ [22] dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden. Im Gegensatz zu dem von Cotton verwendeten Trimethylphenylammoniumkation konnten Verbindungen mit Alkalimetallkationen und kleineren organischen Ammoniumkationen realisiert werden. Die bisherigen Ausführungen zeigen deutlich die bis dato unterschätzte Vielfalt der Halogenidorhodate(III) und (IV) und Halogenidorhodat(III)-Hydrate. Im Rahmen dieser Arbeit konnten viele neue Verbindungen und Struktur motive dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden.

Losgelöst vom Gebiet der reinen Halogenidorhodate konnte auch im Bereich Rhodiumchalkogenidhalogenide ein neuer Vertreter dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden. Anders als das von Urland [46] beschriebene RhTeCl konnte das neue Rhodiumselenidchlorid nicht über den chemischen Gasphasentransport dargestellt werden. Die Synthese gelingt über eine Zersetzungsreaktion von Rhodiumtrichlorid bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer Selenatmosphäre. Die Strukturaufklärung gelang durch die Kombination der Ergebnisse aus Einkristall- und Pulverdiffraktionsdaten. RhTeCl und RhSeCl bilden beide eine Schichtstruktur analog der Stapelfolge des CdI_2 , wobei Rhodiumselenidchlorid in einer unverzerrten CdI_2 -Struktur kristallisiert. Die Leitfähigkeit von Rhodiumselenidchlorid bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt ein ungewöhnliches Verhalten, welches nicht auf eine strukturelle Änderung des RhSeCl , eine Reaktion mit dem Elektrodenmaterial oder eine Zersetzung zurückzuführen ist. Weitere Untersuchungen mittels DSC erbrachten kein Ergebnis, welches das Verhalten erklären würde. Rhodiumchalkogenidhalogenide sind Verbindungen mit interessanten physikalischen Eigenschaften und bedürfen weiterer Forschungen, um die erhaltenen Ergebnisse zu erklären.

Kapitel 6

Anhang

6.1 Kristallographische Daten

6.1.1 Einkristallstrukturanalysen

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{K}[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Summenformel	$\text{H}_4\text{Cl}_4\text{KO}_2\text{Rh}$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	319.84
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Triclinic; $P\bar{1}$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 6.0414(2)$; $\alpha = 64.495(2)^\circ$ $b = 6.4970(2)$; $\beta = 87.168(2)^\circ$ $c = 6.5901(3)$; $\gamma = 68.236(2)^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	214.935(14)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	1; 2.471
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	3.638
F(000)	152
Kristallgröße \ mm	$0.088 \times 0.078 \times 0.074$
Messbereich \ °	$3.46 \leq 2\theta \leq 27.53$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 8$ $-8 \leq l \leq 8$
gemessene / unabhängige Reflexe	3268 / 992
R_{int} ; R_σ	0.0415; 0.0329
Absorptionskorrektur	Multiscan
max. / min. Transmission	2.084 / 0.503
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	992 / 0 / 44
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0445; 0.1352
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0433 ($n = 959$)
Goodness-of-fit für F^2	1.227
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+2.133 (0.29 Å von K1) -0.887 (0.84 Å von Rh1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.239

Tabelle 6.2: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $K[RhCl_4(H_2O)_2]$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rh1	1c	-1	1	0.5000	0.0000	0.5000	0.0178(3)
Cl1	2i	1	1	0.7829(3)	0.0692(3)	0.2522(3)	0.0272(4)
Cl2	2i	1	1	0.2666(4)	0.4229(3)	0.3290(3)	0.0408(5)
O1	2i	1	1	0.6658(9)	0.0363(12)	0.7386(9)	0.0351(12)
K1	2i	1	0.50	0.6969(5)	0.6301(5)	0.1543(4)	0.0191(5)

Tabelle 6.3: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $K[RhCl_4(H_2O)_2]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.0163(4)	0.0209(4)	0.0172(4)	-0.0093(3)	0.0028(2)	-0.0075(3)
Cl1	0.0242(8)	0.0348(9)	0.0271(8)	-0.0149(7)	0.0095(6)	-0.0157(7)
Cl2	0.0387(10)	0.0225(9)	0.0411(10)	-0.0060(7)	0.0156(8)	-0.0023(7)
O1	0.031(3)	0.064(4)	0.032(3)	-0.031(3)	0.010(2)	-0.029(3)
K1	0.0209(12)	0.0215(12)	0.0169(11)	-0.0116(9)	0.0026(9)	-0.0067(9)

Tabelle 6.4: Interatomare Abstände $\setminus \text{\AA}$ in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Kalium. Standardabweichungen in Klammern, $n\times$ gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
K1	O1	2.7636(1) [1×]	Cl2	3.2567(1) [1×]	
	O1	2.8199(1) [1×]		Cl2	3.2827(2) [1×]
	Cl1	3.2523(1) [1×]		Cl2	3.2956(1) [1×]
	Cl1	3.3845(1) [1×]		Cl2	3.3354(1) [1×]
	Cl1	3.3970(1) [1×]			
Rh1	O1	2.0459(1) [2×]			
	Cl2	2.3290(1) [2×]			
	Cl1	2.3346(1) [2×]			

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Rb}_3\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{Rb}_3\text{Rh}$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	626.07
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; $C2/c$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 12.6565(9)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.1162(9)$; $\beta = 91.685(4)^\circ$ $c = 9.2790(7)$; $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	1422.31(18)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	4; 2.924
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	12.503
F(000)	1152
Kristallgröße \ mm	$0.095 \times 0.014 \times 0.055$
Messbereich \ °	$3.17 \leq 2\theta \leq 25.24$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-15 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-11 \leq l \leq 11$
gemessene / unabhängige Reflexe	10109 / 1287
R_{int} ; R_σ	0.1965; 0.0779
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
max. / min. Transmission	0.711 / 0.3558
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1287 / 0 / 62
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.1068; 0.1993
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0742 ($n = 915$)
Goodness-of-fit für F^2	1.125
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+1.284 (0.89 Å von Rb2) -0.997 (2.06 Å von Cl2)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.254

Tabelle 6.6: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $\text{Rb}_3\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rh1	4 d	-1	1	0.2500	0.2500	0.5000	0.0440(5)
Cl1	8 f	1	1	0.2465(3)	0.3729(4)	0.3057(4)	0.0585(11)
Cl2	8 f	1	1	0.3874(3)	0.1561(4)	0.3912(5)	0.0569(11)
O1	8 f	1	1	0.1424(9)	0.1503(10)	0.3926(11)	0.060(3)
H1	8 f	1	1	0.1469	0.1571	0.2993	0.090
H2	8 f	1	1	0.0846	0.1688	0.4085	0.090
Cl3	8 f	1	1	0.0956(3)	0.1479(4)	0.0703(4)	0.0540(10)
O2	4 e	2	1	0.0000	0.4196(16)	0.2500	0.088(6)
H3	8 f	1	1	0.0473	0.3732	0.2764	0.132
Rb1	4 e	2	1	0.0000	0.0815(2)	0.7500	0.0538(6)
Rb2	8 f	1	1	0.35148(14)	0.09585(16)	0.03746(19)	0.0628(6)

Tabelle 6.7: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{Rb}_3\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.0410(9)	0.0498(11)	0.0423(9)	-0.0071(8)	0.0189(7)	-0.0080(8)
Cl1	0.055(2)	0.069(3)	0.052(2)	0.004(2)	0.0194(19)	-0.010(2)
Cl2	0.047(2)	0.063(3)	0.062(2)	-0.013(2)	0.0243(18)	0.0001(19)
O1	0.051(6)	0.092(10)	0.038(6)	-0.009(6)	0.019(5)	-0.018(6)
Cl3	0.045(2)	0.067(3)	0.051(2)	-0.0010(19)	0.0139(17)	0.0013(19)
O2	0.069(13)	0.063(13)	0.133(18)	0.000	0.016(12)	0.000
Rb1	0.0511(13)	0.0596(15)	0.0514(13)	0.000	0.0137(10)	0.000
Rb2	0.0546(10)	0.0658(12)	0.0689(12)	-0.0002(9)	0.0195(8)	-0.0020(8)

Tabelle 6.8: Interatomare Abstände \ Å in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Rubidium. Standardabweichungen in Klammern, n× gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rb1	C11	3.3107(2) [2×]	O1	O1	3.5703(2) [2×]
	C12	3.7371(2) [2×]		O1	3.9110(2) [2×]
	C13	3.2759(2) [2×]		C13	3.4764(2) [2×]
1 Rb2	C11	4.4072(2) [1×]	C13	C13	3.3221(2) [1×]
	C11	3.4043(2) [1×]		C13	3.3362(2) [1×]
	C11	3.3255(2) [1×]		O1	4.1828(2) [1×]
	C12	3.3769(2) [1×]		O1	4.3367(3) [1×]
	C12	3.3799(2) [1×]		O2	3.3133(2) [1×]
	C12	3.4302(2) [1×]		O2	3.4303(2) [1×]
Rh1	O1	2.0560(1) [2×]	C11	C11	2.3326(1) [2×]
	C11	2.3326(1) [2×]		C12	2.3378(1) [2×]
	C12	2.3378(1) [2×]			

Tabelle 6.9: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cs}_3\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{H}_6\text{Cl}_6\text{Cs}_3\text{O}_3\text{Rh}$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	768.39
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; $C2/c$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 12.8653(3)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.6002(3)$; $\beta = 93.207(2)^\circ$ $c = 9.5384(2)$; $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	1543.80(6)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	4; 3.306
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	9.094
F(000)	1368
Kristallgröße \ mm	$0.088 \times 0.078 \times 0.074$
Messbereich \ °	$3.05 \leq 2\theta \leq 27.47$
erfasste hkl Indices	$-16 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 16$ $-12 \leq l \leq 12$
gemessene / unabhängige Reflexe	11348 / 1773
R_{int} ; R_σ	0.0362; 0.0245
Absorptionskorrektur	multiscan
max. / min. Transmission	2.084 / 0.503
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1773 / 0 / 63
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0261; 0.0443
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0208 ($n = 1590$)
Goodness-of-fit für F^2	1.084
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+0.816 (0.97 Å von Cl1) -0.821 (0.80 Å von Rh1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.160

Tabelle 6.10: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $\text{Cs}_3\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Cs1	4e	2	1	0.0000	0.08068(2)	0.7500	0.01689(9)
Cs2	8f	1	1	0.353158(16)	0.094584(17)	0.03939(2)	0.01792(8)
Rh1	4d	-1	1	0.2500	0.2500	0.5000	0.01185(10)
Cl1	8f	1	1	0.24192(6)	0.36654(7)	0.30927(9)	0.01696(18)
Cl2	8f	1	1	0.38455(6)	0.16046(7)	0.39577(9)	0.01712(18)
Cl3	8f	1	1	0.09312(6)	0.15059(7)	0.08046(9)	0.01754(18)
O1	8f	1	1	0.14427(18)	0.15302(19)	0.3964(2)	0.0167(5)
O2	4e	2	1	0.0000	0.4244(3)	0.2500	0.0273(9)
H1	8f	1	1	0.1488	0.1598	0.3031	0.025
H2	8f	1	1	0.0864	0.1715	0.4124	0.025
H3	8f	1	1	0.0473	0.3781	0.2764	0.041

Tabelle 6.11: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{Cs}_3\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh3	0.00894(18)	0.0158(2)	0.01086(18)	-0.00080(14)	0.00143(13)	-0.00052(13)
Cl1	0.0150(4)	0.0208(4)	0.0151(4)	0.0030(3)	0.0012(3)	-0.0009(3)
Cl2	0.0134(4)	0.0210(4)	0.0174(4)	-0.0018(3)	0.0047(3)	0.0025(3)
O1	0.0117(12)	0.0238(13)	0.0150(12)	-0.0018(10)	0.0037(9)	-0.0014(10)
Cl3	0.0140(4)	0.0232(4)	0.0154(4)	0.0005(3)	0.0009(3)	-0.0006(3)
O2	0.0183(19)	0.031(2)	0.032(2)	0.000	-0.0007(16)	0.000
Cs1	0.01506(16)	0.02031(17)	0.01534(16)	0.000	0.00133(11)	0.000
Cs2	0.01491(12)	0.02069(13)	0.01829(13)	0.00097(9)	0.00201(8)	-0.00067(8)

Tabelle 6.12: Interatomare Abstände \ Å in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Cäsium. Standardabweichungen in Klammern, n× gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Cs1	C11	3.4635(1) [2×]		O1	3.7107(1) [2×]
	C12	3.8746(1) [2×]		O1	4.0440(1) [2×]
	C13	3.4239(1) [2×]		C13	3.5720(1) [2×]
Cs2	C11	4.5641(1) [1×]		C13	3.4628(1) [1×]
	C11	3.4689(1) [1×]		C13	3.4900(1) [1×]
	C11	3.5131(1) [1×]		O1	4.2908(1) [1×]
	C12	3.4968(1) [1×]		O1	4.5147(1) [1×]
	C12	3.5003(1) [1×]		O2	3.4315(1) [1×]
	C12	3.5254(1) [1×]		O2	3.4394(1) [1×]
Rh1	O1	2.0428(0) [2×]			
	C12	2.3344(0) [2×]			
	C11	2.3357(0) [2×]			

Tabelle 6.13: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$.

Summenformel	$\text{H}_2\text{Cl}_5\text{ORb}_2\text{Rh}$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	469.12
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch; <i>Pnma</i>
Gitterkonstanten \ Å	$a = 13.8347(2)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.7310(1)$; $\beta = 90^\circ$ $c = 7.1160(1)$; $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	957.99(2)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	4; 3.253
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	13.200
F(000)	856
Kristallgröße \ mm	0.1 × 0.1 × 0.04
Messbereich \ °	$2.94 \leq 2\theta \leq 27.46$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-16 \leq h \leq 17$ $-12 \leq k \leq 12$ $-9 \leq l \leq 9$
gemessene / unabhängige Reflexe	18253 / 1156
R_{int} ; R_σ	0.0520; 0.0183
Absorptionskorrektur	multiscan
max. / min. Transmission	0.3011 / 0.1653
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1156 / 0 / 53
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0437; 0.0945
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0363 ($n = 1010$)
Goodness-of-fit für F^2	1.072
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+1.632 (1.45 Å von Cl3) -1.244 (0.84 Å von Rh1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.217

Tabelle 6.14: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rb1	8 d	1	1	0.14433(4)	0.00240(5)	0.15816(8)	0.0416(2)
Rh1	4 c	.m.	1	0.39065(4)	0.2500	0.19256(7)	0.02693(18)
Cl1	4 c	.m.	1	0.26011(12)	0.2500	0.3928(2)	0.0320(4)
Cl2	4 c	.m.	1	0.28582(16)	0.2500	-0.0643(3)	0.0443(5)
Cl3	4 c	.m.	1	0.49359(13)	0.2500	0.4563(3)	0.0407(4)
Cl4	8 d	1	1	0.39342(10)	0.00945(13)	0.1868(2)	0.0380(3)
O1	4 c	.m.	1	0.5119(5)	0.2500	0.0146(10)	0.0535(19)
H1	8 d	1	1	0.52693	0.18491	-0.02621	0.0624(1)

Tabelle 6.15: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb1	0.0415(4)	0.0375(3)	0.0460(3)	-0.0036(2)	-0.0070(2)	0.0018(2)
Rh1	0.0271(3)	0.0232(3)	0.0305(3)	0.000	0.0056(2)	0.000
Cl1	0.0310(8)	0.0342(8)	0.0308(8)	0.000	0.0056(7)	0.000
Cl2	0.0613(12)	0.0439(10)	0.0276(8)	0.000	-0.0066(8)	0.000
Cl3	0.0331(9)	0.0353(9)	0.0536(11)	0.000	-0.0098(8)	0.000
Cl4	0.0425(8)	0.0244(6)	0.0470(7)	-0.0022(5)	0.0093(6)	0.0003(5)
O1	0.051(4)	0.031(3)	0.078(5)	0.000	0.045(3)	0.000

Tabelle 6.16: Interatomare Abstände \ Å in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Rubidium. Standardabweichungen in Klammern, n× gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	O1	2.102(5) [1×]		C14	2.3414(12) [2×]
	C11	2.3007(16)[1×]		C13	2.3554(19) [1×]
	C12	2.333(2) [1×]			
Rb1	C13	3.2889(14) [1×]		C14	3.4530(15) [1×]
	C12	3.2965(14) [1×]		C12	3.4847(16) [1×]
	C11	3.3407(13) [1×]		C14	3.6428(16) [1×]
	C11	3.3683(13) [1×]		C14	3.7991(15) [1×]
	C14	3.3971(15) [1×]		O1	3.8194(11) [1×]
	C13	3.4260(15) [1×]		O1	4.1393(10) [1×]

Tabelle 6.17: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$.

Summenformel	$\text{H}_2\text{Cl}_5\text{Cs}_2\text{ORh}$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	564.00
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch; <i>Cmcm</i>
Gitterkonstanten \ Å	$a = 7.2996(9)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.110(4)$; $\beta = 90^\circ$ $c = 7.9969(10)$; $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	998.8(3)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	6; 5.626
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	15.243
F(000)	1500
Kristallgröße \ mm	$0.071 \times 0.035 \times 0.018$
Messbereich \ °	$3.03 \leq 2\theta \leq 27.46$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-6 \leq h \leq 9$ $-17 \leq k \leq 4$ $-9 \leq l \leq 7$
gemessene / unabhängige Reflexe	739 / 427
R_{int} ; R_σ	0.0473; 0.060
Absorptionskorrektur	Multiscan
max. / min. Transmission	0.8102 / 0.7515
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	427 / 0 / 30
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0571; 0.0827
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0365 ($n = 324$)
Goodness-of-fit für F^2	1.118
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+1.303 (1.41 Å von Cs1) -1.747 (0.86 Å von Rh1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.377

Tabelle 6.18: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rh1	4 c	m2m	1	0.0000	0.11392(9)	0.2500	0.0099(4)
Cl1	4 c	m2m	1	0.0000	0.2483(3)	0.2500	0.0195(11)
Cl2	16h	1	1	0.2241(2)	0.11185(17)	0.4581(2)	0.0220(6)
Cs1	4 c	m2m	1	-0.5000	-0.02960(10)	0.2500	0.0262(4)
Cs2	4 c	m2m	1	-0.5000	0.25548(8)	0.2500	0.0197(4)
O1	4 c	m2m	1	0.0000	-0.0089(9)	0.2500	0.022(4)

Tabelle 6.19: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.0102(6)	0.0096(11)	0.0098(6)	0.000	0.000	0.000
Cs1	0.0454(7)	0.0191(12)	0.0142(6)	0.000	0.000	0.000
Cs2	0.0194(6)	0.0159(10)	0.0240(6)	0.000	0.000	0.000
Cl1	0.0208(19)	0.019(4)	0.019(2)	0.000	0.000	0.000
Cl2	0.0226(11)	0.0201(19)	0.0235(10)	-0.0023(10)	-0.0122(7)	0.0028(8)
O1	0.016(5)	0.038(13)	0.012(5)	0.000	0.000	0.000

Tabelle 6.20: Interatomare Abstände $\setminus \text{\AA}$ in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Cäsium. Standardabweichungen in Klammern, n \times gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	O1	2.1069(5)[1 \times]			
	Cl1	2.2987(5)[1 \times]			
	Cl2	2.3332(2)[4 \times]			
Cs1	Cl2	3.3895(3) [4 \times]	Cs2	Cl2	3.5872(4) [4 \times]
	Cl2	3.5613(4) [4 \times]		Cl2	3.6438(4) [4 \times]
	O1	3.6664(4) [2 \times]		Cl1	3.6519(4) [2 \times]
	Cl1	3.8007(9) [1 \times]		Cl1	3.9990(5) [2 \times]
				O1	4.0261(9) [1 \times]

Tabelle 6.21: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{H}_2\text{Cl}_6\text{ORb}_3\text{Rh}$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	590.04
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch; <i>Pnma</i>
Gitterkonstanten \ Å	$a = 12.2947(3)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.01780(10)$; $\beta = 90^\circ$ $c = 14.2233(2)$; $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	1227.21(4)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	4; 3.194
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	14.469
F(000)	1072
Kristallgröße \ mm	$0.144 \times 0.02 \times 0.009$
Messbereich \ °	$3.24 \leq 2\theta \leq 27.55$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-15 \leq h \leq 15$ $-9 \leq k \leq 9$ $-18 \leq l \leq 18$
gemessene / unabhängige Reflexe	24272 / 1522
R_{int} ; R_σ	0.0749; 0.0270
Absorptionskorrektur	multiscan
max. / min. Transmission	0.5781 / 0.4243
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1522 / 0 / 61
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0601; 0.0999
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0433 ($n = 1219$)
Goodness-of-fit für F^2	1.098
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+1.180 (0.93 Å von Rb3) -1.861 (0.68 Å von Rb3)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.192

Tabelle 6.22: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $\text{Rb}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rh1	4 c	.m.	1	0.22348(5)	0.2500	0.40310(4)	0.02721(19)
Cl1	8 d	1	1	0.10332(13)	0.0167(2)	0.34693(10)	0.0402(4)
Cl2	8 d	1	1	0.34221(14)	0.0151(2)	0.46050(11)	0.0450(4)
Cl3	4 c	.m.	1	0.13564(19)	0.2500	0.54856(14)	0.0410(5)
Cl4	4 c	.m.	1	0.3121(2)	0.2500	0.25576(15)	0.0422(5)
O1	4 c	.m.	1	0.4371(9)	0.2500	0.6550(6)	0.089(3)
H1	4 c	.m.	1	0.4001	0.2500	0.7055	0.133
H2	4 c	.m.	1	0.3957	0.2500	0.6071	0.133
Rb1	4 c	.m.	1	0.05512(9)	0.2500	0.14288(7)	0.0720(4)
Rb2	4 c	.m.	1	0.17125(13)	0.2500	0.77362(7)	0.0698(4)
Rb3	4 c	.m.	1	0.38973(7)	0.2500	0.03704(6)	0.0387(2)

Tabelle 6.23: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb1	0.0434(5)	0.0390(5)	0.0314(4)	0.000	-0.0030(4)	0.000
Rb2	0.0412(6)	0.1329(13)	0.0401(6)	0.000	-0.0001(5)	0.000
Rb3	0.1191(12)	0.0500(6)	0.0380(6)	0.000	-0.0090(6)	0.000
Rh1	0.0318(3)	0.0241(3)	0.0236(3)	0.000	-0.0009(3)	0.000
Cl1	0.0482(9)	0.0400(9)	0.0447(9)	-0.0025(7)	0.0046(7)	0.0126(7)
Cl2	0.0499(9)	0.0305(8)	0.0381(8)	0.0011(6)	0.0035(7)	-0.0090(7)
Cl3	0.0449(13)	0.0492(13)	0.0268(10)	0.000	-0.0071(9)	0.000
Cl4	0.0440(13)	0.0519(13)	0.0286(10)	0.000	-0.0093(9)	0.000
O1	0.111(8)	0.094(7)	0.053(5)	0.000	0.012(6)	0.000

Tabelle 6.24: Interatomare Abstände \ Å in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Rubidium. Standardabweichungen in Klammern, n× gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	C11	2.3454(15) [2×]		C14	2.362(2) [1×]
	C12	2.3483(16) [2×]			
	C13	2.334(2) [1×]			
Rb1	C14	3.318(3) [1×]	Rb2	O1	3.053(11) [1×]
	C11	3.3845(17) [2×]		C13	3.231(2) [1×]
	C12	3.425(2) [2×]		C12	3.2487(18) [2×]
	C12	3.4329(18) [2×]		C11	3.503(2) [2×]
	O1	3.5144(5) [2×]		C14	3.5240(3) [2×]
	C14	3.5438(1) [1×]		O1	3.6779(1) [1×]
Rb3	C14	3.254(2) [1×]			
	C13	3.259(3) [1×]			
	C11	3.2896(16) [2×]			
	C11	3.5071(18) [2×]			
	C13	3.5265(3) [2×]			
	C12	3.5747(19) [2×]			

Tabelle 6.25: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Rb}_3[\text{RhBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{H}_2\text{Br}_6\text{ORb}_3\text{Rh}$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	856.80
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch; <i>Pnma</i>
Gitterkonstanten \ Å	$a = 12.7497(2)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.37590(10)$; $\beta = 90^\circ$ $c = 14.9876(2)$; $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	1409.44(3)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	4; 4.038
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	28.472
F(000)	1504
Kristallgröße \ mm	$0.124 \times 0.056 \times 0.052$
Messbereich \ °	$3.08 \leq 2\theta \leq 27.49$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-16 \leq h \leq 16$ $-9 \leq k \leq 9$ $-19 \leq l \leq 19$
gemessene / unabhängige Reflexe	47940 / 1744
R_{int} ; R_σ	0.0827; 0.0208
Absorptionskorrektur	multiscan
max. / min. Transmission	0.0704 / 0.0152
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1744 / 0 / 62
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0438; 0.0883
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0349 ($n = 1473$)
Goodness-of-fit für F^2	1.061
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+1.893 (0.88 Å von Rb2) -1.765 (0.81 Å von Rb2)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.181

Tabelle 6.26: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $\text{Rb}_3[\text{RhBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rh1	4 c	.m.	1	0.22587(5)	0.2500	0.40284(4)	0.03396(18)
Br1	8 d	1	1	0.10233(6)	0.01451(9)	0.34701(4)	0.0505(2)
Br2	8 d	1	1	0.34774(6)	0.01311(9)	0.45977(5)	0.0549(2)
Br3	4 c	.m.	1	0.13723(8)	0.2500	0.54948(6)	0.0513(3)
Br4	4 c	.m.	1	0.31477(8)	0.2500	0.25378(6)	0.0509(2)
O1	4 c	.m.	1	0.4386(10)	0.2500	0.6553(6)	0.117(4)
H1	4 c	.m.	1	0.3792	0.2500	0.6634	0.175
H2	4 c	.m.	1	0.4226	0.2500	0.6039	0.175
Rb1	4 c	.m.	1	0.05840(9)	0.2500	0.14608(8)	0.0936(5)
Rb2	4 c	.m.	1	0.16965(15)	0.2500	0.77388(8)	0.0908(5)
Rb3	4 c	.m.	1	0.38874(8)	0.2500	0.03598(6)	0.0500(2)

Tabelle 6.27: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{Rb}_3[\text{RhBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.0379(3)	0.0328(3)	0.0312(3)	0.000	0.0007(2)	0.000
Br1	0.0586(4)	0.0422(3)	0.0507(4)	-0.0013(3)	-0.0044(3)	-0.0112(3)
Br2	0.0594(4)	0.0507(4)	0.0547(4)	0.0028(3)	-0.0063(3)	0.0160(3)
Br3	0.0542(5)	0.0644(6)	0.0353(4)	0.000	0.0077(4)	0.000
Br4	0.0496(5)	0.0672(6)	0.0360(4)	0.000	0.0084(4)	0.000
O1	0.134(9)	0.146(10)	0.070(6)	0.000	0.018(6)	0.000
Rb1	0.0488(6)	0.1848(16)	0.0471(6)	0.000	-0.0005(5)	0.000
Rb2	0.1616(15)	0.0612(7)	0.0496(6)	0.000	-0.0172(8)	0.000
Rb3	0.0550(5)	0.0535(5)	0.0414(4)	0.000	0.0039(4)	0.000

Tabelle 6.28: Interatomare Abstände \ Å in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Rubidium. Standardabweichungen in Klammern, n× gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	Br1	2.4897(8) [2×]		Br4	2.5052(10) [1×]
	Br2	2.4889(8) [2×]			
	Br3	2.4714(10) [1×]			
Rb1	Br4	3.4498(15) [1×]	Rb2	O1	3.131(13) [1×]
	Br1	3.5213(12) [2×]		Br3	3.3885(14) [1×]
	Br2	3.5754(13) [2×]		Br2	3.4024(12) [2×]
	Br2	3.6050(12) [2×]		Br1	3.6686(17) [2×]
	Br4	3.6455(15) [1×]		Br4	3.70554(18) [2×]
	O1	3.6907(1) [2×]		O1	3.8625(1) [1×]
Rb3	Br4	3.3978(12) [1×]			
	Br3	3.4173(14) [1×]			
	Br1	3.4410(10) [2×]			
	Br1	3.6754(11) [2×]			
	Br3	3.70829(15)[2×]			
	Br2	3.7632(11) [2×]			

Tabelle 6.29: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{H}_{19}\text{Cl}_6\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{Rh}$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	563.73
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	triklin; $P\bar{1}$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 9.26160(10)$; $\alpha = 76.0190(10)^\circ$ $b = 9.66460(10)$; $\beta = 76.9150(10)^\circ$ $c = 11.62720(10)$; $\gamma = 72.5840(10)^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	950.181(16)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	2; 1.970
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	1.840
F(000)	558
Kristallgröße \ mm	? × ? × ?
Messbereich \ °	$3.15 \leq 2\theta \leq 27.52$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-15 \leq l \leq 15$
gemessene / unabhängige Reflexe	29029 / 4352
R_{int} ; R_σ	0.0411; 0.0223
Absorptionskorrektur	analytisch
max. / min. Transmission	0.8372 / 0.7113
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	4352 / 0 / 188
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0331; 0.0631
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0259 ($n = 3791$)
Goodness-of-fit für F^2	1.073
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+0.540 (1.73 Å von Cl3) -0.912 (0.81 Å von Rh1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.083

Tabelle 6.30: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rh1	1d	-1	1	0.5000	1.0000	0.0000	0.02148(8)
Rh2	1g	-1	1	0.0000	0.5000	0.5000	0.02165(8)
Cl1	2i	1	1	0.48992(7)	0.75917(6)	0.09701(5)	0.03591(14)
Cl2	2i	1	1	0.69129(7)	0.98206(7)	0.10996(5)	0.03667(14)
Cl3	2i	1	1	0.31589(7)	1.09357(7)	0.15538(5)	0.03683(14)
Cl4	2i	1	1	-0.11376(7)	0.67768(7)	0.34887(5)	0.03912(15)
Cl5	2i	1	1	0.02855(7)	0.31771(7)	0.38874(6)	0.04129(16)
Cl6	2i	1	1	0.23995(6)	0.53312(7)	0.39702(5)	0.03392(14)
O1	2i	1	1	0.1277(2)	0.7853(2)	0.12008(16)	0.0408(4)
O2	2i	1	1	0.6671(2)	0.3550(2)	0.36427(15)	0.0392(4)
O3	2i	1	1	0.4714(2)	0.2667(2)	0.62452(16)	0.0435(4)
O4	2i	1	1	0.6205(2)	0.3405(2)	0.13566(17)	0.0496(5)
O5	2i	1	1	0.2820(3)	0.4407(2)	0.13411(17)	0.0532(5)
O6	2i	1	1	0.9641(2)	0.1679(2)	0.13456(17)	0.0463(5)
O7	2i	1	1	0.1743(2)	0.8923(2)	0.39787(19)	0.0547(5)
O8	2i	1	1	0.4103(2)	0.1214(2)	0.40264(18)	0.0525(5)
O9	2i	1	1	0.8789(2)	0.5862(2)	0.09644(19)	0.0559(5)
O10	2i	1	1	0.1494(2)	-0.0149(2)	0.64190(18)	0.0548(5)
Na1	1h	-1	1	0.5000	0.5000	0.5000	0.0381(3)
Na2	2i	1	1	0.62961(13)	0.12103(12)	0.48432(10)	0.0423(2)
Na3	1a	-1	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0441(3)
Na4	2i	1	1	0.85436(13)	0.39016(11)	0.01237(9)	0.0402(2)

Tabelle 6.31: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.01995(12)	0.02502(13)	0.02019(12)	-0.00343(9)	-0.00383(8)	-0.00715(9)
Cl1	0.0430(3)	0.0294(3)	0.0366(3)	0.0023(2)	-0.0115(2)	-0.0144(2)
Cl2	0.0322(3)	0.0479(3)	0.0350(3)	-0.0018(2)	-0.0146(2)	-0.0159(3)
Cl3	0.0313(3)	0.0463(3)	0.0313(3)	-0.0145(2)	0.0034(2)	-0.0085(3)
Rh2	0.01917(12)	0.02668(13)	0.02021(12)	-0.00462(9)	-0.00301(8)	-0.00758(9)
Cl4	0.0324(3)	0.0449(3)	0.0339(3)	0.0075(2)	-0.0113(2)	-0.0084(3)
Cl5	0.0397(3)	0.0472(4)	0.0454(3)	-0.0255(3)	0.0025(3)	-0.0176(3)
Cl6	0.0242(3)	0.0503(3)	0.0302(3)	-0.0087(2)	-0.0001(2)	-0.0164(2)
O1	0.0393(10)	0.0444(10)	0.0359(9)	-0.0027(8)	-0.0032(8)	-0.0127(8)
O2	0.0377(10)	0.0475(10)	0.0337(9)	-0.0122(8)	-0.0043(7)	-0.0107(8)
O3	0.0342(10)	0.0606(12)	0.0340(9)	-0.0087(8)	-0.0027(7)	-0.0118(9)
O4	0.0441(11)	0.0623(13)	0.0455(11)	-0.0170(9)	-0.0082(9)	-0.0123(10)
O5	0.0758(15)	0.0387(10)	0.0405(11)	-0.0068(8)	-0.0113(10)	-0.0075(10)
O6	0.0362(10)	0.0543(12)	0.0482(11)	-0.0036(9)	-0.0142(8)	-0.0109(9)
O7	0.0593(13)	0.0452(11)	0.0589(13)	0.0043(9)	-0.0156(10)	-0.0195(10)
O8	0.0595(13)	0.0513(12)	0.0488(12)	-0.0020(9)	-0.0226(10)	-0.0132(10)
O9	0.0505(12)	0.0661(14)	0.0583(13)	-0.0326(11)	-0.0018(10)	-0.0142(11)
O10	0.0560(13)	0.0510(12)	0.0524(12)	-0.0142(10)	-0.0026(10)	-0.0079(10)
Na1	0.0357(8)	0.0391(7)	0.0403(8)	-0.0135(6)	-0.0092(6)	-0.0039(6)
Na2	0.0463(6)	0.0398(6)	0.0418(6)	-0.0102(4)	-0.0013(5)	-0.0149(5)
Na3	0.0435(9)	0.0355(8)	0.0460(8)	-0.0075(6)	-0.0025(7)	-0.0032(6)
Na4	0.0471(6)	0.0378(5)	0.0372(5)	-0.0050(4)	-0.0085(4)	-0.0138(5)

Tabelle 6.32: Interatomare Abstände \ Å in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Natrium. Standardabweichungen in Klammern, n× gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	Cl1	2.3478(5) [2×]	Rh2	Cl4	2.3332(6) [2×]
	Cl2	2.3532(5) [2×]		Cl5	2.3484(6) [2×]
	Cl3	2.3368(6) [2×]		Cl6	2.3475(5) [2×]
Na1	O2	2.3480(17) [2×]	Na3	O1	2.3523(18) [2×]
	O3	2.4198(19) [2×]		O6	2.421(2) [2×]
	Cl6	2.8278(5) [2×]		Cl2	2.8938(6) [2×]
Na2	O10	2.346(2) [1×]	Na4	O6	2.353(2) [1×]
	O3	2.362(2) [1×]		O5	2.358(2) [1×]
	O8	2.428(2) [1×]		O9	2.419(2) [1×]
	O2	2.431(2) [1×]		O4	2.421(2) [1×]
	O7	2.468(2) [1×]		O1	2.500(2) [1×]
	O8	2.483(2) [1×]		O9	2.557(2) [1×]
Na2	Na2	3.731(2)	Na4	Na4	3.828(2)
Na1	Na2	3.5328(11)	Na3	Na4	3.6315(10)

Tabelle 6.33: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{H}_{24}\text{Br}_6\text{Na}_3\text{O}_{12}\text{Rh}$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	861.48
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Trigonal; $R\bar{3}c$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 10.3280(3)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.3280(3)$; $\beta = 90^\circ$ $c = 35.7506(7)$; $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	3302.5(2)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	6; 2.599
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	11.762
F(000)	2412
Kristallgröße \ mm	$0.084 \times 0.084 \times 0.07$
Messbereich \ °	$3.222 \leq 2\theta \leq 27.463$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-13 \leq h \leq 13$ $-12 \leq k \leq 13$ $-46 \leq l \leq 46$
gemessene / unabhängige Reflexe	7896 / 825
R_{int} ; R_σ	0.0407; 0.0186
Absorptionskorrektur	multiscan
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	825 / 0 / 35
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0251; 0.0561
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0205 ($n = 734$)
Goodness-of-fit für F^2	1.119
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+0.594 (0.81 Å von Rh1) -0.563 (0.86 Å von Rh1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.097

Tabelle 6.34: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \backslash \text{\AA}^2$
Rh1	6b	-3.	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.02220(15)
Br1	36f	1	1	-0.21666(3)	-0.05787(4)	-0.04098(2)	0.02745(13)
O1	36f	1	1	-0.1618(2)	0.2975(3)	-0.04363(6)	0.0324(5)
O2	36f	1	1	-0.5597(3)	-0.4273(3)	-0.03853(6)	0.0313(5)
Na1	6a	32	1	-0.6667	-0.3333	-0.0833	0.0314(7)
Na2	12c	3.	1	0.0000	0.0000	-0.16018(6)	0.0296(5)

Tabelle 6.35: Koeffizienten $U_{ij} \backslash \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.0222(2)	0.0222(2)	0.0221(3)	0.000	0.000	0.01112(10)
Br2	0.02520(19)	0.0299(2)	0.02735(17)	-0.00127(11)	-0.00299(11)	0.01388(14)
O1	0.0381(14)	0.0337(13)	0.0300(11)	0.0005(9)	0.0002(9)	0.0213(11)
O2	0.0297(12)	0.0318(13)	0.0342(11)	0.0010(10)	0.0024(10)	0.0167(11)
Na1	0.0334(10)	0.0334(10)	0.0275(14)	0.000	0.000	0.0167(5)
Na2	0.0311(7)	0.0311(7)	0.0264(10)	0.000	0.000	0.0156(4)

Tabelle 6.36: Interatomare Abstände $\backslash \text{\AA}$ in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Natrium. Standardabweichungen in Klammern, $n \times$ gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	Br2	2.4846(3) [6 \times]			
Na1	O2	2.408(2) [6 \times]	Na2	O1	2.386(2) [3 \times]
				O2	2.413(2) [3 \times]
Na2	Na1	3.211(2)			

Tabelle 6.37: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{K}(\text{N}(\text{Me})_3\text{H})_2[\text{RhCl}_6]$.

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{KN}_2\text{Rh}$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	474.95
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch ; <i>Pnmm</i>
Gitterkonstanten \ Å	$a = 12.9767(3)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.37250(10)$; $\beta = 90^\circ$ $c = 9.2072(2)$; $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	880.86(3)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	2; 1.791
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	2.095
F(000)	472
Kristallgröße \ mm	$0.11 \times 0.06 \times 0.042$
Messbereich \ °	$3.14 \leq 2\theta \leq 34.97$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-20 \leq h \leq 20$ $-11 \leq k \leq 11$ $-14 \leq l \leq 14$
gemessene / unabhängige Reflexe	38499 / 2025
R_{int} ; R_σ	0.1263; 0.0415
Absorptionskorrektur	analytisch
max. / min. Transmission	0.8457 / 0.6752
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	2025 / 1 / 46
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0810; 0.1196
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0437 ($n = 1336$)
Goodness-of-fit für F^2	1.058
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+0.658 (1.79 Å von K1) -1.818 (0.00 Å von Rh1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.184

Tabelle 6.38: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $K(N(Me)_3H)_2[RhCl_6]$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rh1	2 d	..2/m	1	0.0000	0.5000	0.5000	0.02754(12)
K1	2 b	..2/m	1	0.0000	0.0000	0.5000	0.0534(4)
Cl2	8 h	1	1	0.07857(6)	0.32031(9)	0.31852(8)	0.04082(18)
Cl3	4 g	..m	0.5	0.14884(7)	0.68407(13)	0.5000	0.0388(2)
N1	4 g	..m	0.5	0.3068(3)	0.3098(5)	0.5000	0.0415(8)
C1	8 h	1	1	0.3526(4)	0.3941(9)	0.3713(5)	0.1002(19)
C3	4 g	..m	0.5	0.3145(7)	0.1080(10)	0.5000	0.150(5)

Tabelle 6.39: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $K(N(Me)_3H)_2[RhCl_6]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.02722(19)	0.02533(19)	0.0301(2)	0.000	0.000	-0.00038(15)
K1	0.0575(9)	0.0277(6)	0.0750(11)	0.000	0.000	-0.0006(6)
Cl2	0.0403(4)	0.0403(4)	0.0418(4)	-0.0094(3)	0.0067(3)	0.0007(3)
Cl3	0.0326(4)	0.0358(5)	0.0481(5)	0.000	0.000	-0.0050(4)
N1	0.0320(16)	0.049(2)	0.0430(18)	0.000	0.000	0.0037(15)
C1	0.063(3)	0.172(6)	0.065(3)	0.035(4)	0.024(2)	0.014(4)
C3	0.092(6)	0.058(4)	0.301(16)	0.000	0.000	0.012(4)

Tabelle 6.40: Interatomare Abstände $\setminus \text{\AA}$ in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Kalium. Standardabweichungen in Klammern, n \times gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	Cl3	2.3606(9) [2 \times]	K1	Cl3	3.0258(10) [2 \times]
	Cl2	2.3636(7) [4 \times]		Cl2	3.0673(7) [4 \times]
N1	C1	1.464(5) [2 \times]			
	C3	1.491(7) [1 \times]			

Tabelle 6.41: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{K}(\text{EtNH}_3)_2[\text{RhCl}_6]$.

Summenformel	$\text{C}_4\text{Cl}_6\text{KN}_2\text{Rh}$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	430.77
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Trigonal; $P\bar{3}m1$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 7.5246(2)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.5246(2)$; $\beta = 90^\circ$ $c = 7.6274(2)$; $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	374.00(2)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	1; 1.913
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	2.458
F(000)	204
Kristallgröße \ mm	$0.07 \times 0.085 \times 0.02$
Messbereich \ °	$3.126 \leq 2\theta \leq 27.381$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-9 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 9$ $-9 \leq l \leq 9$
gemessene / unabhängige Reflexe	3935 / 351
R_{int} ; R_σ	0.0487; 0.0184
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	351 / 0 / 26
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0309; 0.0810
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0290 ($n = 335$)
Goodness-of-fit für F^2	1.113
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+0.341 (0.59 Å von Cl1) -0.836 (0.79 Å von Rh1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.108

Tabelle 6.42: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $K(EtNH_3)_2[RhCl_6]$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rh1	1 b	-3m.	1	0.0000	0.0000	0.5000	0.0305(3)
Cl1	6 i	.m.	1	0.85161(8)	0.14839(8)	0.32379(13)	0.0513(4)
K3	1 a	-3m.	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0567(7)
N1	2 d	3m.	1	0.3333	0.6667	0.3739(10)	0.071(2)
C1	6 i	.m.	0.3333	0.3670(13)	0.6330(13)	0.192(2)	0.090(7)
C2	6 i	.m.	0.3333	0.3734(14)	0.6266(14)	0.0601(19)	0.082(7)

Tabelle 6.43: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $K(EtNH_3)_2[RhCl_6]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.0327(3)	0.0327(3)	0.0261(4)	0.000	0.000	0.01635(16)
Cl1	0.0683(6)	0.0683(6)	0.0386(6)	0.0038(2)	-0.0038(2)	0.0501(6)
K3	0.0700(11)	0.0700(11)	0.0300(11)	0.000	0.000	0.0350(5)
N1	0.085(4)	0.085(4)	0.041(4)	0.000	0.000	0.0427(19)
C1	0.122(15)	0.122(15)	0.075(10)	0.000(4)	0.000(4)	0.098(14)
C2	0.111(12)	0.111(12)	0.041(7)	-0.008(4)	0.008(4)	0.069(11)

Tabelle 6.44: Interatomare Abstände $\setminus \text{\AA}$ in den Koordinationspolyedern von Rhodium, Kalium und Bindungsabstände im $EtNH_3$. Standardabweichungen in Klammern, $n \times$ gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	Cl1	2.3551(10) [6 \times]	K1	Cl1	3.1368(11) [6 \times]
N1	C1	1.458(17)	C1	C2	1.304(19)

Tabelle 6.45: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $K_2(Et_4N)[RhCl_6]$.

Summenformel	$H_{20}C_8Cl_6K_2NRh$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	556.06
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Triclinic; $P\bar{1}$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 7.5087(3)$; $\alpha = 111.760(2)^\circ$ $b = 11.8194(4)$; $\beta = 91.577(2)^\circ$ $c = 12.6621(3)$; $\gamma = 99.472(2)^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	1024.62(6)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	2; 1.802
verwendete Wellenlänge	$MoK\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	2.020
F(000)	552
Kristallgröße \ mm	$0.04 \times 0.06 \times 0.018$
Messbereich \ °	$3.017 \leq 2\theta \leq 26.038$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-9 \leq h \leq 9$ $-14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 15$
gemessene / unabhängige Reflexe	29787 / 4007
R_{int} ; R_σ	0.0764; 0.0381
Absorptionskorrektur	analytisch
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	4007 / 0 / 184
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0611; 0.0930
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0369 ($n = 3011$)
Goodness-of-fit für F^2	1.113
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+0.529 (0.57 Å von Cl2) -0.641 (0.79 Å von Rh2)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.100

Tabelle 6.46: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $K_2(Et_4N)[RhCl_6]$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rh1	1 f	1	1	0.5000	0.0000	0.5000	0.03403(14)
Rh2	1 a	-1	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.03198(14)
Cl1	2 i	1	1	0.69689(17)	0.13575(11)	0.66256(10)	0.0427(3)
Cl2	2 i	1	1	0.53053(17)	0.15715(11)	0.42343(10)	0.0409(3)
Cl3	2 i	1	1	0.24954(17)	0.07231(12)	0.59359(11)	0.0437(3)
Cl4	2 i	1	1	0.06009(17)	0.14029(11)	-0.09389(10)	0.0398(3)
Cl5	2 i	1	1	-0.11748(17)	0.14982(11)	0.14844(10)	0.0403(3)
Cl6	2 i	1	1	0.29160(16)	0.07843(11)	0.09918(10)	0.0417(3)
O1	2 i	1	1	0.3087(6)	0.7485(4)	0.0320(4)	0.0706(12)
O2	2 i	1	1	0.0265(8)	0.7404(4)	0.4812(5)	0.0894(16)
K1	2 i	1	1	0.10038(17)	0.07350(12)	0.33729(11)	0.0511(3)
K2	2 i	1	1	0.42561(17)	0.05263(12)	0.82832(11)	0.0534(3)
N1	2 i	1	1	0.4513(7)	0.4799(4)	0.2494(4)	0.0479(11)
C1	2 i	1	1	0.3550(8)	0.4989(5)	0.3554(5)	0.0552(15)
C2	2 i	1	1	0.5541(9)	0.6071(5)	0.2636(5)	0.0605(16)
C3	2 i	1	1	0.5810(9)	0.3911(5)	0.2368(5)	0.0581(15)
C4	2 i	1	1	0.3191(10)	0.4223(6)	0.1427(5)	0.0673(18)
C5	2 i	1	1	0.2464(9)	0.3807(6)	0.3603(5)	0.0702(19)
C6	2 i	1	1	0.6620(13)	0.6106(8)	0.1671(7)	0.101(3)
C7	2 i	1	1	0.1714(12)	0.4908(8)	0.1375(8)	0.099(3)
C8	2 i	1	1	0.7220(10)	0.4259(6)	0.3346(6)	0.0707(18)

Tabelle 6.47: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{K}_2(\text{Et}_4\text{N})[\text{RhCl}_6]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0.064(3)	0.035(2)	0.041(2)	0.0125(18)	0.010(2)	0.003(2)
C1	0.064(4)	0.048(3)	0.048(3)	0.014(3)	0.012(3)	0.004(3)
C2	0.079(5)	0.037(3)	0.069(4)	0.025(3)	0.019(3)	0.005(3)
C3	0.078(4)	0.035(3)	0.055(3)	0.010(3)	0.014(3)	0.009(3)
C4	0.088(5)	0.055(4)	0.054(4)	0.020(3)	-0.006(3)	0.003(3)
C5	0.074(5)	0.065(4)	0.057(4)	0.020(3)	0.007(3)	-0.017(3)
C6	0.135(8)	0.083(6)	0.086(5)	0.045(5)	0.036(5)	-0.013(5)
C7	0.090(6)	0.100(6)	0.111(7)	0.049(5)	-0.018(5)	0.011(5)
C8	0.077(5)	0.060(4)	0.076(4)	0.024(3)	0.010(4)	0.016(4)
Rh1	0.0312(3)	0.0349(3)	0.0376(3)	0.0170(2)	0.0031(2)	0.0032(2)
Cl1	0.0410(7)	0.0414(7)	0.0427(7)	0.0152(5)	-0.0013(5)	0.0027(5)
Cl2	0.0442(7)	0.0381(6)	0.0453(7)	0.0242(5)	0.0007(5)	0.0020(5)
Cl3	0.0362(7)	0.0478(7)	0.0483(7)	0.0189(6)	0.0097(5)	0.0083(5)
Rh2	0.0323(3)	0.0297(3)	0.0334(3)	0.0124(2)	0.0033(2)	0.0036(2)
Cl4	0.0431(7)	0.0381(6)	0.0434(6)	0.0221(5)	0.0085(5)	0.0055(5)
Cl5	0.0432(7)	0.0357(6)	0.0390(6)	0.0099(5)	0.0086(5)	0.0083(5)
Cl6	0.0345(6)	0.0385(6)	0.0479(7)	0.0145(5)	-0.0049(5)	0.0016(5)
O1	0.079(3)	0.066(3)	0.063(3)	0.015(2)	0.006(2)	0.026(2)
O2	0.096(4)	0.060(3)	0.103(4)	0.027(3)	0.040(3)	-0.006(3)
K1	0.0469(7)	0.0505(7)	0.0561(7)	0.0216(6)	0.0029(5)	0.0075(6)
K2	0.0436(7)	0.0571(8)	0.0642(8)	0.0285(6)	0.0085(6)	0.0094(6)

Tabelle 6.48: Interatomare Abstände \ Å in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Kalium. Standardabweichungen in Klammern, n× gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	C13	2.3605(12) [2×]	Rh2	C16	2.3554(12) [2×]
	C11	2.3664(12) [2×]		C15	2.3631(11) [2×]
	C12	2.3769(11) [2×]		C14	2.3688(11) [2×]
K1	O2	2.844(5) [1×]	K2	O1	2.795(5) [1×]
	C11	3.1107(18) [1×]		C16	3.1274(18) [1×]
	C14	3.2179(18) [1×]		C15	3.1468(18) [1×]
	C13	3.2241(17) [1×]		C14	3.1471(17) [1×]
	C12	3.2488(18) [1×]		C11	3.2596(18) [1×]
	C15	3.3283(18) [1×]		C12	3.2991(18) [1×]
	C16	3.3906(18) [1×]		C13	3.3217(18) [1×]
	C13	3.4095(17) [1×]		C16	3.5190(18) [1×]
N1	C1	1.503(7) [1×]	C1	C5	1.522(8) [1×]
	C4	1.515(8) [1×]		C4	1.491(10) [1×]
	C3	1.516(7) [1×]		C3	1.494(9) [1×]
	C2	1.516(7) [1×]		C2	1.495(9) [1×]

Tabelle 6.49: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $(Pr4N)_4[Rh_2Br_8(H_2O)_2] \cdot H_2O$.

Summenformel	$C_{12}H_{30}Br_4NO_2Rh$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	642.92
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoclinic; $P2_1/c$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 11.0189(6)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.4531(8)$; $\beta = 119.823(3)^\circ$ $c = 16.4849(7)$; $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	2120.1(2)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	4; 2.014
verwendete Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	8.345
F(000)	1240
Kristallgröße \ mm	0.05 × 0.09 × 0.05
Messbereich \ °	$2.985 \leq 2\theta \leq 27.491$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-12 \leq h \leq 14$ $-17 \leq k \leq 16$ $-21 \leq l \leq 21$
gemessene / unabhängige Reflexe	19623 / 4863
R _{int} ; R _σ	0.1111; 0.0800
Absorptionskorrektur	analytisch
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	4863 / 0 / 185
R(F); wR (F ²)	0.1106; 0.1542
R(F) ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0549 ($n = 2883$)
Goodness-of-fit für F ²	1.025
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+1.023 (0.68 Å von O1) -1.132 (0.92 Å von Rh1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.150

Tabelle 6.50: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $(\text{Pr}_4\text{N})_4[\text{Rh}_2\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rh1	4 e	1	1	-0.42680(6)	-0.37681(4)	-0.48295(4)	0.04211(19)
Br1	4 e	1	1	-0.36588(8)	-0.54517(6)	-0.51407(5)	0.0471(2)
Br2	4 e	1	1	-0.22490(10)	-0.30534(8)	-0.48762(8)	0.0727(3)
Br3	4 e	1	1	-0.50457(11)	-0.21311(7)	-0.45947(7)	0.0677(3)
Br4	4 e	1	1	-0.28589(10)	-0.40526(8)	-0.31474(6)	0.0691(3)
O1	4 e	1	1	-0.5606(5)	-0.3598(3)	-0.6359(3)	0.0418(11)
O2	4 e	1	1	0.5602(8)	-0.2270(5)	-0.2264(6)	0.091(2)
N1	4 e	1	1	0.2014(6)	-0.4715(5)	-0.2490(4)	0.0438(14)
C1	4 e	1	1	0.1625(9)	-0.3930(6)	-0.3251(6)	0.057(2)
C2	4 e	1	1	0.1657(9)	-0.5720(6)	-0.2939(6)	0.054(2)
C3	4 e	1	1	0.3591(8)	-0.4678(6)	-0.1769(5)	0.0505(19)
C4	4 e	1	1	0.1216(9)	-0.4509(6)	-0.1980(6)	0.054(2)
C5	4 e	1	1	0.4569(8)	-0.4722(7)	-0.2143(6)	0.056(2)
C6	4 e	1	1	0.0116(10)	-0.5920(7)	-0.3599(8)	0.077(3)
C7	4 e	1	1	0.1276(11)	-0.5318(8)	-0.1340(7)	0.072(3)
C8	4 e	1	1	0.1932(11)	-0.2871(7)	-0.2909(7)	0.073(3)
C9	4 e	1	1	0.6053(9)	-0.4743(7)	-0.1317(7)	0.069(3)
C10	4 e	1	1	-0.0093(11)	-0.7034(8)	-0.3788(8)	0.085(3)
C11	4 e	1	1	0.0614(11)	-0.4930(9)	-0.0769(7)	0.082(3)
C12	4 e	1	1	0.1748(13)	-0.2176(8)	-0.3664(9)	0.097(4)

Tabelle 6.51: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $(\text{Pr}_4\text{N})_4[\text{Rh}_2\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.0376(3)	0.0455(3)	0.0431(3)	-0.0001(3)	0.0201(3)	0.0004(2)
Br1	0.0385(4)	0.0525(5)	0.0546(4)	-0.0006(3)	0.0263(4)	0.0047(3)
Br2	0.0555(5)	0.0784(7)	0.0905(7)	0.0043(5)	0.0410(5)	-0.0141(5)
Br3	0.0806(7)	0.0495(5)	0.0782(6)	-0.0051(4)	0.0434(6)	0.0041(4)
Br4	0.0566(5)	0.0924(7)	0.0469(5)	-0.0050(5)	0.0173(4)	0.0010(5)
O1	0.048(3)	0.039(3)	0.046(3)	0.011(2)	0.029(2)	0.014(2)
O2	0.112(6)	0.088(5)	0.099(6)	-0.003(4)	0.072(5)	0.005(5)
N1	0.042(3)	0.045(4)	0.042(3)	-0.003(3)	0.019(3)	0.002(3)
C1	0.056(5)	0.066(6)	0.044(4)	0.012(4)	0.020(4)	0.004(4)
C2	0.053(5)	0.059(5)	0.054(5)	-0.010(4)	0.029(4)	-0.007(4)
C3	0.044(4)	0.059(5)	0.041(4)	0.002(4)	0.015(3)	0.005(4)
C4	0.052(5)	0.066(5)	0.050(4)	-0.002(4)	0.031(4)	0.003(4)
C5	0.049(5)	0.067(6)	0.058(5)	-0.006(4)	0.031(4)	-0.005(4)
C6	0.054(5)	0.075(7)	0.087(7)	-0.014(6)	0.023(5)	-0.007(5)
C7	0.071(6)	0.085(7)	0.072(6)	0.012(5)	0.045(5)	0.009(5)
C8	0.075(6)	0.062(6)	0.074(6)	0.002(5)	0.032(5)	-0.002(5)
C9	0.047(5)	0.078(6)	0.082(6)	0.003(5)	0.033(5)	-0.005(5)
C10	0.072(7)	0.085(8)	0.096(8)	-0.019(6)	0.040(6)	-0.030(6)
C11	0.075(7)	0.119(9)	0.070(6)	0.011(6)	0.049(6)	0.008(6)
C12	0.092(8)	0.086(8)	0.103(9)	0.034(7)	0.042(7)	-0.004(7)

Tabelle 6.52: Interatomare Abstände \ Å in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Kalium. Standardabweichungen in Klammern, n× gibt die Häufigkeit an und Winkel in \ ° durch Symmetrie erzeugte Winkel sind mit # gekennzeichnet

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand	
Rh1	O1	2.211(5) [1×]	Br4		2.4626(11) [1×]	
	Br5	2.4421(10) [1×]		Br2	2.4873(10) [1×]	
	Br3	2.4597(11) [1×]		Br2	2.4922(10) [1×]	
K1	O2	2.844(5) [1×]	K2	O1	2.795(5) [1×]	
	Cl1	3.1107(18) [1×]		Cl6	3.1274(18) [1×]	
	Cl4	3.2179(18) [1×]		Cl5	3.1468(18) [1×]	
	Cl3	3.2241(17) [1×]		Cl4	3.1471(17) [1×]	
	Cl2	3.2488(18) [1×]		Cl1	3.2596(18) [1×]	
	Cl5	3.3283(18) [1×]		Cl2	3.2991(18) [1×]	
	Cl6	3.3906(18) [1×]		Cl3	3.3217(18) [1×]	
	Cl3	3.4095(17) [1×]		Cl6	3.5190(18) [1×]	
N1	C2	1.497(10) [1×]	C2	C6	1.517(12) [1×]	
	C4	1.513(10) [1×]		C4	1.495(12)[1×]	
	C1	1.529(10) [1×]		C1	1.508(12)[1×]	
	C3	1.542(9) [1×]		C3	1.485(11)[1×]	
				C6	C10	1.525(13) [1×]
				C7	C11	1.540(13)[1×]
				C8	C12	1.487(14)[1×]
				C5	C9	1.521(12)[1×]
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel	Winkel #		
O(1)	Rh(1)	Br(5)	176.55(13)			
O(1)	Rh(1)	Br(3)	91.38(13)			
O(1)	Rh(1)	Br(2)	87.39(12)	86.36(13)#		
O(1)	Rh(1)	Br(4)	89.98(12)			
Br(5)	Rh(1)	Br(3)	91.30(4)			
Br(5)	Rh(1)	Br(2)	90.41(4)	90.88(4)#		
Br(5)	Rh(1)	Br(4)	92.07(4)			
Br(4)	Rh(1)	Br(2)	175.96(4)	89.57(4)#		
Br(3)	Rh(1)	Br(4)	92.65(4)			
Br(3)	Rh(1)	Br(2)	90.48(4)	176.84(4)#		
Br(2)	Rh(1)	Br(2)	87.20(3)			
Rh(1)	Br(2)	Rh(1)	92.80(3)			

Tabelle 6.53: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $K_3[Rh_2Br_9]$.

Summenformel	$Br_9K_3Rh_2$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	521.16
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	Hexagonal; $P6_3/mmc$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 7.1926(3)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.1926(3)$; $\beta = 90^\circ$ $c = 18.3461(10)$; $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	821.95(8)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	2; 4.211
verwendete Wellenlänge	$MoK\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	24.607
F(000)	924
Kristallgröße \ mm	$0.104 \times 0.17 \times 0.01$
Messbereich \ °	$3.271 \leq 2\theta \leq 27.521$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-9 \leq h \leq 8$ $-9 \leq k \leq 9$ $-23 \leq l \leq 22$
gemessene / unabhängige Reflexe	7650 / 409
R_{int} ; R_σ	0.0652; 0.0237
Absorptionskorrektur	multiscan
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	409 / 0 / 19
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0479; 0.0943
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0327 ($n = 321$)
Goodness-of-fit für F^2	1.098
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+1.022 (0.34 Å von Br1) / -0.779 (0.69 Å von Rh1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.143

Tabelle 6.54: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $K_3[Rh_2Br_9]$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rh1	4f	3m.	1	0.6667	0.3333	0.33502(7)	0.0470(4)
Br1	6h	mm2	1	0.50825(9)	0.01649(18)	0.2500	0.0527(4)
Br2	12k	.m.	1	0.82789(8)	0.65577(15)	0.41031(6)	0.0699(4)
K1	2b	-6m2	1	1.0000	0.0000	0.2500	0.0700(15)
K2	4f	3m.	1	0.6667	0.3333	0.5637(3)	0.0823(13)

Tabelle 6.55: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $K_3[Rh_2Br_9]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.0383(4)	0.0383(4)	0.0642(7)	0.000	0.000	0.0192(2)
Br1	0.0490(5)	0.0326(5)	0.0710(8)	0.000	0.000	0.0163(3)
Br2	0.0734(6)	0.0524(6)	0.0768(7)	-0.0140(5)	-0.0070(3)	0.0262(3)
K1	0.0565(17)	0.0565(17)	0.097(4)	0.000	0.000	0.0283(9)
K2	0.0773(17)	0.0773(17)	0.092(3)	0.000	0.000	0.0387(8)

Tabelle 6.56: Interatomare Abstände \ Å in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Kalium. Standardabweichungen in Klammern, n× gibt die Häufigkeit an und Winkel in [°] durch Symmetrie erzeugte Winkel sind mit # gekennzeichnet

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	Br2	2.4431(10) [3×]	K1	Br1	3.59777(15) [6×]
	Br1	2.5225(10) [3×]		Br2	3.6397(11) [6×]
	Rh1'	3.141(2) [1×]	K2	Br2	3.457(4) [3×]
				Br2	3.6397(11) [6×]
				BR1	4.0542(2) [3×]

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel	Winkel #
Br(2)	Rh(1)	Br(2)		91.05(5)
Br(2)	Rh(1)	Br(1)		91.61(2)
Br(2)	Rh(1)	Br(1)		176.20(5)
Br(1)	Rh(1)	Br(1)		85.60(4)
Rh(1)	Br(1)	Rh(1)		76.64(6)

Tabelle 6.57: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$.

Summenformel	$\text{H}_{12}\text{Br}_9\text{N}_3\text{Rh}_2$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	967.04
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	hexagonal ; $P6_3/mmc$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 7.2426(1)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.24260(10)$; $\beta = 90^\circ$ $c = 18.4618(3)$; $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	838.67(2)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	2; 3.829
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	23.379
F(000)	852
Kristallgröße \ mm	$0.094 \times 0.066 \times 0.004$
Messbereich \ °	$3.25 \leq 2\theta \leq 27.48$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-23 \leq l \leq 23$
gemessene / unabhängige Reflexe	16763 / 414
R_{int} ; R_σ	0.0626; 0.0161
Absorptionskorrektur	analytisch
max. / min. Transmission	0.9092 / 0.2057
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	414 / 0 / 19
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0386; 0.0983
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0334 ($n = 369$)
Goodness-of-fit für F^2	1.194
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+1.138 (0.15 Å von Br1) -1.614 (0.52 Å von Rh1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.245

Tabelle 6.58: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \backslash \text{Å}^2$
Rh1	4 f	3m.	1	0.3333	-0.3333	-0.16494(6)	0.0265(3)
Br1	6 h	mm2	1	0.49070(8)	-0.49070(8)	-0.2500	0.0301(3)
Br2	12k	.m.	1	0.17277(7)	-0.17277(7)	-0.09004(5)	0.0409(3)
N2	4 f	3m.	1	0.6667	0.3333	-0.0672(9)	0.052(4)
N1	2 b	-6m2	1	1.0000	0.0000	-0.2500	0.044(4)

Tabelle 6.59: Koeffizienten $U_{ij} \backslash \text{Å}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.0213(4)	0.0213(4)	0.0369(6)	0.000	0.000	0.01064(18)
Br1	0.0275(4)	0.0275(4)	0.0413(6)	0.000	0.000	0.0182(4)
Br2	0.0420(4)	0.0420(4)	0.0468(5)	-0.00437(16)	0.00437(16)	0.0270(4)
N2	0.043(5)	0.043(5)	0.070(10)	0.000	0.000	0.022(2)
N1	0.034(5)	0.034(5)	0.064(12)	0.000	0.000	0.017(3)

Tabelle 6.60: Interatomare Abstände $\backslash \text{Å}$ in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Kalium. Standardabweichungen in Klammern, $n \times$ gibt die Häufigkeit an und Winkel in $\backslash ^\circ$ durch Symmetrie erzeugte Winkel sind mit # gekennzeichnet.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	Br2	2.4431(10) [3×]			
	Br1	2.5225(10) [3×]			
	Rh1'	3.141(2) [1×]			

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel	Winkel #
Br(2)	Rh(1)	Br(2)	91.12(4)	
Br(2)	Rh(1)	Br(1)	91.705(19)	
Br(2)	Rh(1)	Br(1)	175.97(4)	
Br(1)	Rh(1)	Br(1)	85.34(3)	
Br(2)	Rh(1)	Rh(1)	124.47(3)	
Br(1)	Rh(1)	Rh(1)	51.50(2)	
Rh(1)	Br(1)	Rh(1)	77.00(5)	

Tabelle 6.61: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $(\text{NMe}_4)_3\text{Rh}_2\text{Br}_9$.

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Br}_9\text{N}_3\text{Rh}_2$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	1132.41
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	hexagonal; $P\bar{6}2c$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 9.30870(10)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.30870(10)$; $\beta = 90^\circ$ $c = 21.1965(4)$; $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	1590.64(4)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	2; 2.364
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	12.345
F(000)	1050
Kristallgröße \ mm	$0.14 \times 0.14 \times 0.02$
Messbereich \ °	$3.17 \leq 2\theta \leq 33.17$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-32 \leq l \leq 32$
gemessene / unabhängige Reflexe	60158 / 2087
R_{int} ; R_σ	0.0782; 0.0187
Absorptionskorrektur	multiscan
max. / min. Transmission	0.5116 / 0.2209
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	2087 / 0 / 45
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0498; 0.1029
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0396 ($n = 1806$)
Goodness-of-fit für F^2	1.145
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+0.881 (0.60 Å von Br1) -1.278 (0.73 Å von Br1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.149

Tabelle 6.62: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $(\text{NMe}_4)_3\text{Rh}_2\text{Br}_9$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Rh1	4 f	3..	1	0.6667	0.3333	0.17364(3)	0.03508(15)
Br1	12	i 1	1	0.42113(9)	0.24736(10)	0.10771(3)	0.0568(2)
Br2	6 h	m..	1	0.90318(8)	0.41889(8)	0.2500	0.03608(16)
N1	4 f	3..	1	0.3333	0.6667	0.0880(4)	0.0375(14)
N2	2 b	-6..	1	0.0000	0.0000	0.2500	0.070(5)
C1	12	i 1	1	0.1978(10)	0.5043(10)	0.0657(5)	0.073(2)
C2	4 f	3..	1	0.3333	0.6667	0.1577(6)	0.090(5)
C3	6 h	m..	1	0.1324(16)	0.1748(12)	0.2500	0.091(5)
C4	4 e	3..	0.5	0.0000	0.0000	0.1716(15)	0.35(3)

Tabelle 6.63: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $(\text{NMe}_4)_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.03127(18)	0.03127(18)	0.0427(3)	0.000	0.000	0.01563(9)
Br1	0.0551(4)	0.0582(4)	0.0594(4)	-0.0105(3)	-0.0217(3)	0.0300(3)
Br2	0.0244(3)	0.0290(3)	0.0544(4)	0.000	0.000	0.0131(2)
N1	0.036(2)	0.036(2)	0.040(3)	0.000	0.000	0.0181(10)
N2	0.030(3)	0.030(3)	0.151(16)	0.000	0.000	0.0149(16)
C1	0.049(4)	0.054(4)	0.109(7)	-0.029(5)	-0.022(4)	0.020(3)
C2	0.106(8)	0.106(8)	0.056(7)	0.000	0.000	0.053(4)
C3	0.061(7)	0.031(4)	0.177(15)	0.000	0.000	0.020(4)
C4	0.41(5)	0.41(5)	0.24(5)	0.000	0.000	0.20(2)

Tabelle 6.64: Interatomare Abstände \ Å in den Koordinationspolyedern von Rhodium. Standardabweichungen in Klammern, n× gibt die Häufigkeit an und Winkel in \ ° durch Symmetrie erzeugte Winkel sind mit # gekennzeichnet.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	Br1	2.4472(7) [3×]			
	Br2	2.5192(6) [3×]			
	Rh1'	3.2372(1) [1×]			
N1	C2	1.481(14) [1×]	N2	C3	1.449(10) [3×]
	C1	1.486(7) [3×]		C4	1.52(4) [2×]

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel	Winkel #
Br(1)	Rh(1)	Br(2)	93.41(2)	92.60(2)
				174.83(3)
Br(1)	Rh(1)	Br(1)	90.61(3)	
Br(2)	Rh(1)	Br(2)	83.17(2)	
Rh(1)	Br(2)	Rh(1)	79.94(3)	

Tabelle 6.65: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{KBa}[\text{RhCl}_6]$.

Summenformel	BaCl_6KRh
Molmasse \ g · mol ⁻¹	328.03
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	kubisch; $Fm\bar{3}m$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 9.5950(3)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.5950(3)$; $\beta = 90^\circ$ $c = 9.5950(3)$; $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	883.35(5)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	6; 3.700
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	8.494
F(000)	888
Kristallgröße \ mm	$0.1 \times 0.1 \times 0.1$
Messbereich \ °	$3.68 \leq 2\theta \leq 27.46$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-11 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-12 \leq l \leq 12$
gemessene / unabhängige Reflexe	2906 / 78
R_{int} ; R_σ	0.0503; 0.0164
Absorptionskorrektur	Analytical
max. / min. Transmission	0.5818 / 0.4295
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	78 / 0 / 7
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0269; 0.0533
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0267 ($n = 75$)
Goodness-of-fit für F^2	1.333
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+0.401 (1.84 Å von Cl1) -1.502 (0.2 Å von Cl1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.335

Tabelle 6.66: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von KBaRhCl_6 .

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \backslash \text{\AA}^2$
Rh1	4 a	m-3m	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0073(4)
Ba1	8 c	-43m	0.5	0.2500	0.2500	0.2500	0.0144(4)
K1	8 c	-43m	0.5	0.2500	0.2500	0.2500	0.0144(4)
Cl1	24e	4m.m	1	0.24247(14)	0.0000	0.0000	0.0172(5)

Tabelle 6.67: Koeffizienten $U_{ij} \backslash \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{KBa}[\text{RhCl}_6]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.0073(4)	0.0073(4)	0.0073(4)	0.000	0.000	0.000
Ba1	0.0144(4)	0.0144(4)	0.0144(4)	0.000	0.000	0.000
K1	0.0144(4)	0.0144(4)	0.0144(4)	0.000	0.000	0.000
Cl1	0.0080(7)	0.0219(7)	0.0219(7)	0.000	0.000	0.000

Tabelle 6.68: Interatomare Abstände $\backslash \text{\AA}$ in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Kalium/Barium. Standardabweichungen in Klammern, n \times gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	Cl1	2.3295(10) [6 \times]			
K1/Ba1	Cl1	3.41021(14) [12 \times]			

Tabelle 6.69: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{KBa}[\text{RhBr}_6]$.

Summenformel	BaBr_6KRh
Molmasse \ g · mol ⁻¹	1517.62
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	kubisch; $Fm\bar{3}m$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 10.1602(4)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.1602(4)$; $\beta = 90^\circ$ $c = 10.1602(4)$; $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	1048.83(7)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	2; 4.805
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	28.485
F(000)	1320
Kristallgröße \ mm	$0.043 \times 0.035 \times 0.034$
Messbereich \ °	$3.47 \leq 2\theta \leq 27.30$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-12 \leq h \leq 13$ $-12 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 12$
gemessene / unabhängige Reflexe	2567 / 89
R_{int} ; R_σ	0.0742; 0.0216
Absorptionskorrektur	analytisch
max. / min. Transmission	0.5921 / 0.5415
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	89 / 0 / 6
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0536; 0.1406
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0529 ($n = 88$)
Goodness-of-fit für F^2	1.214
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+1.249 (0.0 Å von Rh1) -5.975 (0.0 Å von Ba1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.552

Tabelle 6.70: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $\text{KBa}[\text{RhBr}_6]$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \backslash \text{\AA}^2$
Rh1	4a	m-3m	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0096(8)
Br1	24e	4m.m	1	0.0000	0.0000	0.24305(13)	0.0254(11)
K1	8 c	-43m	0.50	0.2500	0.2500	0.2500	0.0273(11)
Ba1	8 c	-43m	0.50	0.2500	0.2500	0.2500	0.0273(11)

Tabelle 6.71: Koeffizienten $U_{ij} \backslash \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{KBa}[\text{RhBr}_6]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.0096(8)	0.0096(8)	0.0096(8)	0.000	0.000	0.000
Br1	0.0328(12)	0.0328(12)	0.0107(10)	0.000	0.000	0.000
K1	0.0273(11)	0.0273(11)	0.0273(11)	0.000	0.000	0.000
Ba1	0.0273(11)	0.0273(11)	0.0273(11)	0.000	0.000	0.000

Tabelle 6.72: Interatomare Abstände $\backslash \text{\AA}$ in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Kalium/Barium. Standardabweichungen in Klammern, $n \times$ gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Rh1	Br1	2.4662(7) [6 \times]			
K1/Ba1	Br1	3.60129(11) [12 \times]			

Tabelle 6.73: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ba}_2[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{RhCl}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{H}_{24}\text{Ba}_2\text{Cl}_{10}\text{O}_{12}\text{Rh}_2$
Molmasse \ g · mol ⁻¹	1027.00
Temperatur \ K	293(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; $P2_1/c$
Gitterkonstanten \ Å	$a = 13.2711(3)$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.8233(2)$; $\beta = 125.5970(10)^\circ$ $c = 17.4354(4)$; $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen \ Å ³	1283.79(6)
Z; berechnete Dichte \ g · cm ⁻³	2; 2.657
verwendete Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Absorptionskoeffizient \ mm ⁻¹	5.367
F(000)	936
Kristallgröße \ mm	$0.191 \times 0.089 \times 0.08$
Messbereich \ °	$3.14 \leq 2\theta \leq 30.02$
erfasste <i>hkl</i> Indices	$-17 \leq h \leq 12$ $-9 \leq k \leq 9$ $-21 \leq l \leq 24$
gemessene / unabhängige Reflexe	15200 / 3551
R_{int} ; R_σ	0.0364; 0.0280
Absorptionskorrektur	multiscan
max. / min. Transmission	0.5759 / 0.4799
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	3551 / 0 / 121
$R(F)$; $wR(F^2)$	0.0339; 0.0950
$R(F)$ ($n(F_0) > 4\sigma(F_0)$)	0.0296 ($n = 3161$)
Goodness-of-fit für F^2	1.209
größte Differenzelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	+1.384 (0.72 Å von Ba1) -2.037 (0.80 Å von Ba1)
mittlere Restelektronendichte \ e ⁻ · Å ⁻³	0.376

Tabelle 6.74: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} der Atome in der Struktur von $\text{Ba}_2[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{RhCl}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyckofflage	Symmetrie	SOF	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} \setminus \text{\AA}^2$
Ba1	4 e	1	1	-0.68367(2)	-0.00062(2)	-0.515854(14)	0.00947(9)
Rh1	2 c	-1	1	-0.5000	0.0000	0.0000	0.00640(10)
Cl1	4 e	1	1	-0.31383(8)	-0.01118(9)	0.01599(6)	0.01093(18)
Cl2	4 e	1	1	-0.57692(7)	-0.24747(10)	-0.11427(5)	0.01094(16)
Cl3	4 e	1	1	-0.57513(7)	0.24475(10)	-0.11564(5)	0.01113(16)
Rh2	2 b	-1	1	0.0000	-1.0000	-0.5000	0.00714(10)
Cl4	4 e	1	1	-0.11371(7)	-0.75490(10)	-0.48975(6)	0.01216(15)
Cl5	4 e	1	1	-0.07885(7)	-1.22745(10)	-0.44788(5)	0.01207(15)
O1	4 e	1	1	0.1453(2)	-0.9347(3)	-0.36384(15)	0.0108(4)
O2	4 e	1	1	-0.3721(3)	-0.5257(4)	-0.1614(2)	0.0162(5)
O3	4 e	1	1	-0.1730(2)	-0.0502(4)	-0.16388(17)	0.0155(5)
O4	4 e	1	1	-0.1075(2)	-0.5490(4)	-0.26488(16)	0.0154(5)
O5	4 e	1	1	-0.6076(2)	-0.4328(4)	-0.30758(16)	0.0164(5)
O6	4 e	1	1	-0.1313(2)	-0.9517(4)	-0.29641(18)	0.0168(5)

Tabelle 6.75: Koeffizienten $U_{ij} \setminus \text{\AA}^2$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{Ba}_2[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{RhCl}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	0.01000(14)	0.00832(12)	0.01202(12)	-0.00004(5)	0.00750(10)	-0.00014(5)
Rh1	0.0075(2)	0.00427(16)	0.00949(17)	0.00002(9)	0.00608(15)	-0.00013(9)
Cl1	0.0098(4)	0.0119(4)	0.0142(4)	0.0000(2)	0.0088(3)	-0.0003(2)
Cl2	0.0135(4)	0.0082(3)	0.0117(3)	-0.0021(2)	0.0076(3)	-0.0009(2)
Cl3	0.0141(4)	0.0080(3)	0.0123(3)	0.0022(2)	0.0083(3)	0.0011(2)
Rh2	0.00750(19)	0.00471(17)	0.01104(18)	-0.00008(9)	0.00644(15)	0.00004(9)
Cl4	0.0121(3)	0.0083(3)	0.0193(4)	-0.0006(2)	0.0109(3)	0.0010(2)
Cl5	0.0136(4)	0.0085(3)	0.0180(3)	0.0013(2)	0.0114(3)	-0.0005(2)
O1	0.0097(10)	0.0102(10)	0.0134(10)	-0.0011(8)	0.0072(9)	-0.0006(8)
O2	0.0152(13)	0.0199(11)	0.0174(12)	0.0000(9)	0.0116(11)	-0.0012(9)
O3	0.0173(12)	0.0128(10)	0.0160(11)	0.0000(9)	0.0095(10)	-0.0002(10)
O4	0.0155(12)	0.0164(10)	0.0131(11)	-0.0007(9)	0.0076(10)	-0.0001(9)
O5	0.0186(12)	0.0170(12)	0.0166(11)	-0.0007(9)	0.0119(10)	0.0003(10)
O6	0.0142(12)	0.0213(11)	0.0156(11)	0.0005(10)	0.0092(10)	0.0021(10)

Tabelle 6.76: Interatomare Abstände \ Å in den Koordinationspolyedern von Rhodium und Barium. Standardabweichungen in Klammern, n× gibt die Häufigkeit an.

Zentralatom	Ligand	Abstand	Zentralatom	Ligand	Abstand
Ba1	O2	2.735(2) [1×]		C11	3.3027(6) [1×]
	O3	2.733(2) [1×]		C12	3.3098(6) [1×]
	C14	3.2137(6) [1×]		C11	3.3266(6) [1×]
	C15	3.2296(6) [1×]		C13	3.3401(5) [1×]
	C12	3.2766(6) [1×]		C13	3.4836(5) [1×]
Rh1	C13	2.3211(6) [2×]	Rh2	O5	2.0527(18) [2×]
	C12	2.3448(6) [2×]		C14	2.3282(6) [2×]
	C11	2.3475(6) [2×]		C15	2.3320(6) [2×]

6.1.2 Pulverdiffraktogramme

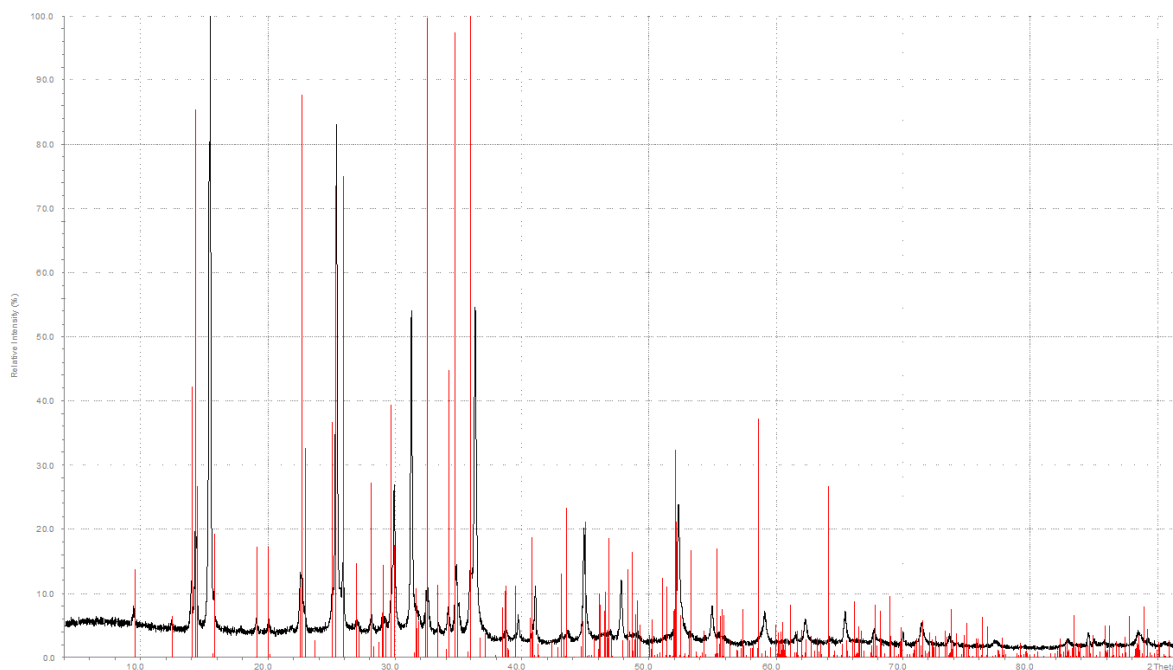


Abbildung 6.1: Pulverdiffraktogramm Rb_2RhCl_6 schwarz: gemessene Daten, rot: simulierte Intensitäten und Reflexlagen auf Grundlage von Einkristalldaten von $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$.

Tabelle 6.77: Vergleich der gemessenen und simulierten d -Werte aus Röntgenpulverdiffraktogrammen. Gemessene Diffraktogramme: $\text{Rb}_2[\text{Rh}(\text{IV})\text{Cl}_6]$, $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, Simulationen auf Einkristalldaten $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{Rh}(\text{III})_{0,5}\text{Sb}(\text{V})_{0,5}\text{Cl}_6]$ (Quelle: *ICSD*).

$\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$	$\text{Rb}_2[\text{Rh}_{0,5}^{(+\text{III})}\text{Sb}_{0,5}^{(+\text{V})}\text{Cl}_6]$	$\text{Rb}_2[\text{Rh}^{(+\text{IV})}\text{Cl}_6]$	$\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
-	-	9.346093 (2.58)	9.301371 (13.69)
-	-	-	7.111650 (6.43)
-	-	6.310718 (7.76)	6.293434 (42.20)
-	-	6.160664 (20.11)	6.155984 (85.48)
-	-	-	6.147350 (26.70)
5.705375 (100.00)	5.721137 (70.76)	5.727143 (100.00)	-
-	-	5.676603 (6.31)	-
-	-	-	5.602141 (19.22)
4.941000 (11.43)	4.954650 (0.62)	4.955253 (0.54)	-
-	-	4.632963 (2.45)	-
-	-	4.414581 (1.95)	4.423592 (17.33)

Tabelle 6.77: Vergleich der gemessenen und simulierten d -Werte aus Röntgenpulverdiffraktogrammen. Gemessene Diffraktogramme: $\text{Rb}_2[\text{Rh(IV)Cl}_6]$, $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, Simulationen auf Einkristalldaten $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{Rh(III)}_{0.5}\text{Sb(V)}_{0.5}\text{Cl}_6]$ (Quelle: *ICSD*).

$\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$	$\text{Rb}_2[\text{Rh}_{0.5}^{(+\text{III})}\text{Sb}_{0.5}^{(+\text{V})}\text{Cl}_6]$	$\text{Rb}_2[\text{Rh}^{(+\text{IV})}\text{Cl}_6]$	$\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
-	-	4.065671 (0.79)	
-	-	-	3.938021 (10.89)
-	-	3.923301 (10.43)	3.928594 (87.73)
-	-	3.876518 (3.09)	3.876690 (32.60)
-	-	3.544001 (4.80)	3.550833 (36.74)
3.493815 (98.60)	3.503467 (92.04)	3.499569 (82.87)	3.508900 (73.54)
-	-	3.439042 (9.21)	3.434266 (75.04)
-	-	-	3.310337 (14.63)
-	-	3.299318 (1.51)	3.283055 (4.45)
-	-	3.166784 (2.30)	3.168353 (27.28)
-	-	-	3.077992 (6.96)
-	-	-	3.073675 (14.39)
-	-	3.060754 (1.80)	3.071333 (3.19)
-	-	-	3.047405 (5.88)
-	-	-	3.004325 (39.40)
2.979535 (54.66)	2.987766 (31.10)	2.982816 (22.28)	2.979779 (17.53)
2.852688 (18.44)	2.860568 (63.02)	2.854867 (52.78)	-
-	-	2.834078 (3.91)	2.821430 (3.48)
-	-	-	2.818787 (10.80)
-	-	-	2.815471 (4.56)
-	-	-	2.801070 (5.75)
-	-	-	-
-	-	-	2.761881 (10.48)
-	-	2.746745 (7.43)	2.749053 (99.77)
-	-	-	2.685793 (11.30)
-	-	-	-
-	-	-	2.619796 (44.70)

Tabelle 6.77: Vergleich der gemessenen und simulierten d -Werte aus Röntgenpulverdiffraktogrammen. Gemessene Diffraktogramme: $\text{Rb}_2[\text{Rh}(\text{IV})\text{Cl}_6]$, $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, Simulationen auf Einkristalldaten $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{Rh}(\text{III})_{0.5}\text{Sb}(\text{V})_{0.5}\text{Cl}_6]$ (Quelle: *ICSD*).

$\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$	$\text{Rb}_2[\text{Rh}_{0.5}^{(+\text{III})}\text{Sb}_{0.5}^{(+\text{V})}\text{Cl}_6]$	$\text{Rb}_2[\text{Rh}^{(+\text{IV})}\text{Cl}_6]$	$\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
-	-	2.618783 (4.05)	-
-	-	-	2.581649 (97.34)
-	-	-	2.579100 (6.38)
-	-	2.570654 (11.37)	2.577716 (34.18)
-	-	-	2.563521 (11.54)
-	-	2.492930 (9.53)	2.495861 (100.00)
2.470500 (77.77)	2.477325 (100.00)	2.471590 (55.34)	-
-	-	2.456442 (3.88)	2.447600 (3.10)
-	-	-	2.422997 (3.73)
-	-	-	2.336875 (7.77)
-	-	-	2.325343 (10.33)
-	-	2.320693 (1.42)	2.323404 (11.06)
-	-	-	2.282115 (11.18)
2.267086 (22.04)	2.273349 (9.84)	2.267517 (3.85)	-
-	-	-	2.217181 (6.22)
-	-	-	2.211796 (18.65)
2.209682 (5.49)	2.215787 (0.06)	2.204327 (2.29)	2.209321 (11.08)
-	-	2.194952 (9.47)	-
-	-	2.095067 (0.72)	2.097811 (12.99)
-	-	-	2.079462 (11.47)
-	-	2.075493 (1.41)	2.078130 (23.38)
2.017155 (46.41)	2.022727 (42.08)	2.016211 (17.59)	2.011190 (21.22)
-	-	1.959924 (0.81)	1.948438 (10.19)
-	-	-	1.945009 (4.19)
-	-	1.934542 (1.00)	1.938345 (18.55)
1.901792 (21.92)	1.907046 (16.09)	1.900891 (9.84)	-
1.901792 (3.67)	1.907046 (1.21)	-	-

Tabelle 6.77: Vergleich der gemessenen und simulierten d -Werte aus Röntgenpulverdiffraktogrammen. Gemessene Diffraktogramme: $\text{Rb}_2[\text{Rh(IV)Cl}_6]$, $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, Simulationen auf Einkristalldaten $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{Rh(III)}_{0.5}\text{Sb(V)}_{0.5}\text{Cl}_6]$ (Quelle: *ICSD*).

$\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$	$\text{Rb}_2[\text{Rh}_{0.5}^{(+\text{III})}\text{Sb}_{0.5}^{(+\text{V})}\text{Cl}_6]$	$\text{Rb}_2[\text{Rh}^{(+\text{IV})}\text{Cl}_6]$	$\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
-	-	-	1.880953 (13.73)
1.746907 (51.27)	1.751733 (64.03)	1.746260 (20.11)	-
1.670363 (25.08)	1.674977 (15.82)	1.669094 (4.85)	-
1.647000 (0.64)	1.651550 (0.02)	-	-
1.647000 (2.16)	1.651550 (0.00)	-	-
1.562481 (21.84)	1.566798 (20.13)	1.562045 (4.49)	-
1.506991 (7.68)	1.511154 (4.04)	1.505560 (0.79)	-
1.489768 (4.65)	1.493883 (19.63)	1.488549 (3.52)	-
-	-	1.447691 (0.44)	-
1.426344 (17.08)	1.430284 (20.92)	1.424865 (4.57)	-
1.383757 (4.97)	1.387580 (2.13)	1.382089 (2.05)	-
1.383757 (8.95)	1.387580 (6.91)	-	-
1.370387 (1.36)	1.374173 (0.02)	-	-
-	-	1.342638 (1.89)	-
1.320538 (24.91)	1.324186 (22.29)	1.318900 (3.29)	-
1.286527 (6.58)	1.290081 (2.10)	1.284940 (1.17)	-
1.286527 (6.19)	1.290081 (4.24)	-	-
1.235250 (7.99)	1.238662 (9.65)	1.233837 (0.89)	-
1.207278 (2.23)	1.210614 (0.46)	-	-
1.198369 (0.74)	1.201679 (0.01)	-	-
1.198369 (0.87)	1.201679 (0.00)	-	-
1.164605 (8.01)	1.167822 (6.64)	-	-
1.164605 (4.43)	1.167822 (4.04)	-	-
1.141075 (6.59)	1.144227 (3.31)	1.144679 (2.03)	-
1.141075 (1.89)	1.144227 (1.55)	-	-
-	-	1.139738 (0.75)	-
1.133543 (1.80)	1.136675 (8.02)	1.132027 (0.55)	-

Tabelle 6.77: Vergleich der gemessenen und simulierten d -Werte aus Röntgenpulverdiffraktogrammen. Gemessene Diffraktogramme: $\text{Rb}_2[\text{Rh}(\text{IV})\text{Cl}_6]$, $\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, Simulationen auf Einkristalldaten $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{Rh}(\text{III})_{0.5}\text{Sb}(\text{V})_{0.5}\text{Cl}_6]$ (Quelle: *ICSD*).

$\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$	$\text{Rb}_2[\text{Rh}_{0.5}^{(+\text{III})}\text{Sb}_{0.5}^{(+\text{V})}\text{Cl}_6]$	$\text{Rb}_2[\text{Rh}^{(+\text{IV})}\text{Cl}_6]$	$\text{Rb}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
1.104841 (23.56)	1.107893 (28.11)	1.103255 (2.12)	

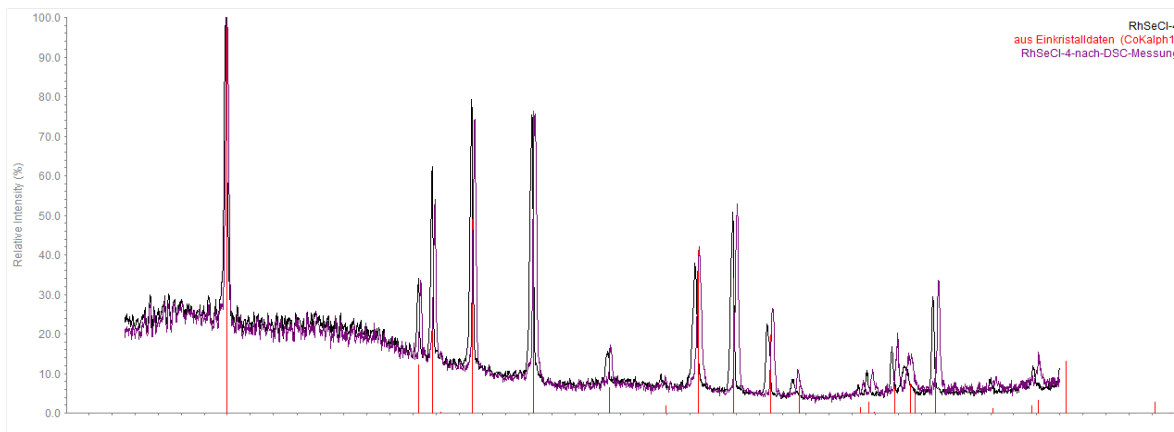


Abbildung 6.2: Pulverdiffraktogramm RhSeCl_4 , Schwarz: vor, Lila: nach der DSC-Messung, rot: Simulation aus Einkristalldaten.

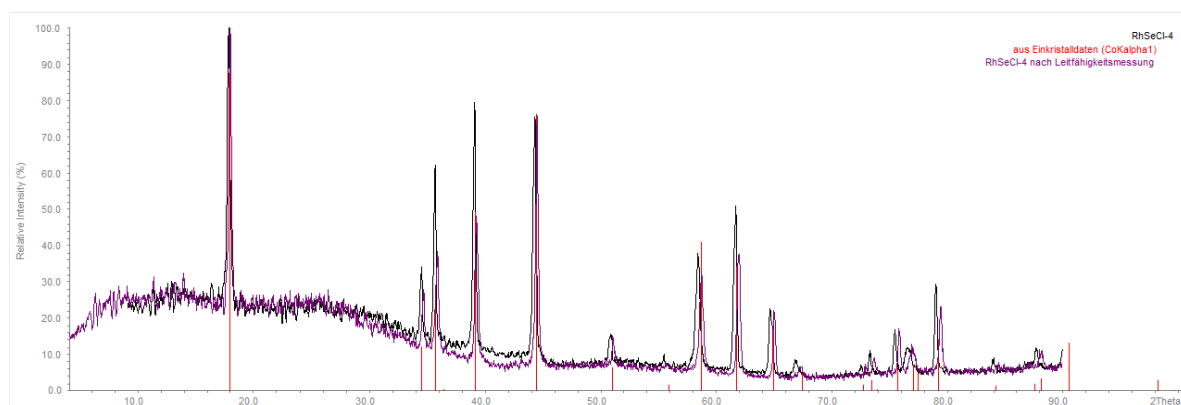


Abbildung 6.3: Pulverdiffraktogramm RhSeCl, Schwarz: vor, Lila: nach der Leitfähigkeitsmessung, rot: Simulation aus Einkristalldaten.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Wollaston, *Philosophical transactions of the royal society of london* **1804**, *94*, 419–430.
- [2] A. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, **2007**.
- [3] V. Wilhelm, R. Hoppe, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1975**, *414*(1), 91–96.
- [4] V. Wilhelm, R. Hoppe, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1974**, *407*(1), 13 – 22.
- [5] V. Wilhelm, R. Hoppe, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1974**, *405*(2), 193–196.
- [6] A. Westland, *Canadian Journal of Chemistry* **1968**, *46*, 3591.
- [7] E. Weise, W. Klemm, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1953**, *272*(1), 211–220.
- [8] W. Viebahn, P. Epple, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1976**, *427*(1), 45 – 54.
- [9] J. Meyer, H. Kienitz, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1939**, *242*(3), 281–301.
- [10] C. Claus, *Journal für Praktische Chemie* **1847**, *42*(1), 348–365.
- [11] T. Wilm, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1883**, *16*(2), 3033–3044.
- [12] C. Vincent, *Comptes Rendus Biologies* **1885**, *101*, 322.
- [13] T. Wilm, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1892**, *2*(1), 51–64.
- [14] O. v. Fraenkel, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1914**, *35*(2), 119–135.
- [15] A. Gutbier, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1923**, *129*(1), 67–82.
- [16] A. Gutbier, E. Leutheusser, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1925**, *149*(1), 181–190.
- [17] F. P. Dwyer, R. S. Nyholm, *Nature* **1947**, *160*, 502.
- [18] F. P. Dwyer, R. S. Nyholm, *Journal and proceedings of the Royal Society of New South Wales* **1947**, *81*, 267–71.
- [19] I. Feldman, R. Nyholm, E. Watton, *Journal of the Chemical Society* **1965**, 4724–4727.

- [20] I. J. Ellison, R. Gillard, *Polyhedron* **1996**, *15*(2), 339–348.
- [21] R. A. Work, M. L. Good, *Inorganic Chemistry* **1970**, *9*(4), 956–958.
- [22] F. Cotton, D. A. Ucko, *Inorganica Chimica Acta* **1972**, *6*, 161–172.
- [23] W. C. Wolsey, C. A. Reynolds, J. Kleinberg, *Inorganic Chemistry* **1963**, *2*(3), 463–468.
- [24] C. K. Jorgensen, *Molecular Physics* **1959**, *2*(3), 309–332.
- [25] W. Robb, M. M. Steyn, *Inorganic Chemistry* **1967**, *6*(3), 616–619.
- [26] W. Robb, G. M. Harris, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*(20), 4472–4476.
- [27] D. Cozzi, F. Pantani, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1958**, *8*, 385–398.
- [28] M. Mihailov, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1974**, *36*(1), 107–113.
- [29] E. Benguerel, G. Demopoulos, G. Cote, D. Bauer, *Hydrometallurgy* **1994**, *12*(3), 497–516.
- [30] *International Crystal Structure Database Find It, Version 2011.2*, Eggenstein-Leopoldshafen, **2011**.
- [31] C. K. Thomas, J. A. Stanko, *Journal of Coordination Chemistry* **1973**, *2*(3), 211–215.
- [32] S. S. Tavale, V. G. Puranik, P. Umapathy, C. S. Dorai, *Journal of Chemical Crystallography* **1993**, *23*(1), 19–22.
- [33] G. Bugli, C. Potvin, *Acta Crystallographica Section B, Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1981**, *37*(7), 1394–1396.
- [34] C. K. Thomas, J. A. Stanko, *Journal of Coordination Chemistry* **1973**, *2*(3), 231–234.
- [35] P. Murray Rust, J. Murray Rust, *Acta Crystallographica* **1975**, *B31*, 1037.
- [36] P. Cresswell, J. Fergusson, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1972**, *3*, 254–262.
- [37] U. Treiber, M. Zwilling, *Zeitschrift für Naturforschung, Teil B. Anorganische, Organische Chemie (33,1978-41,1986)* **1986**, *41*, 1–3.
- [38] W. Frank, G. Reiss, *Zeitschrift für Naturforschung* **1996**, *51*, 1464–1468.
- [39] V. G. Puranik, S. S. Tavale, P. Umapathy, C. S. Dorai, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* **1993**, *23*(4), 345–347.
- [40] J. Coetzer, W. Robb, P. v. Z. Bekker, *Acta Crystallographica b* **1972**, *28*(12), 3587–3591.
- [41] D. Makitova, *Koordinatsionnaya Khimiya (= Coordination Chemistry (USSR))* **1987**, *13*, 383–387.
- [42] G. Reiss, *Zeitschrift für Kristallographie* **2002**, *217*, 550–556.
- [43] L. Grosse, R. Hoppe, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1987**, *552*(9), 123 – 131.
- [44] W. Robb, P. van Z. Bekker, *Inorganica Chimica Acta* **1973**, *7:4*, 626–628.

- [45] G. M. Thiele, K. Wittmann, G. Zoubek, *Angewandte Chemie* **1978**, *90*(11), 897–898.
- [46] J. Köhler, W. Umland, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1997**, *623*, 583–586.
- [47] G. Schmidt, R. Gruehn, *Journal of Crystal Growth* **1982**, *57*(3), 585–592.
- [48] R. Bunsen, *Journal für Praktische Chemie* **1852**, *56*, 53.
- [49] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1890**, *57*, 749–753.
- [50] A. E. van Arkel, J. H. de Boer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1925**, *148*(1), 345–350.
- [51] H. Schäfer, H. Jacob, K. Etzel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1956**, *286*(1-2), 27–41.
- [52] Stoe, *WinXPow, Powder Diffraction Software*, Stoe Cie Ltd., Darmstadt, Germany, **1999**.
- [53] *International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, Ver. 2.02, Philadelphia, 1999*.
- [54] *Match! Phase Identification from Powder Diffraction*, 1.11g Aufl., Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2003-2013**.
- [55] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Solution of Crystal Structures, Göttingen 1997*.
- [56] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen 1997*.
- [57] L. J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 837–838.
- [58] *Diamond 3*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2011**.
- [59] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. auflage, Aufl., Bd. Band 1-3, Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart, **1981**.
- [60] L. Palatinus, G. Chapuis, *Journal of Applied Crystallography* **2007**, *40*(4), 786–790.
- [61] A. L. Spek, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*(1), 7–13.
- [62] W. Robb, P. van Z. Bekker, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1975**, *37*(5), 1225–1227.
- [63] A. Buckley, J. Busby, I. Ellison, R. Gillard, *Polyhedron* **1993**, *12*(2), 247–253.
- [64] K. Prassides, P. Day, A. K. Cheetham, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*(4), 545–552.
- [65] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*(2), 357–362.

