

Synthese und Kristallstruktur von Rb_3PbCl_5

H. P. Beck^{a*}, H. Monzel^a, R. Haberkorn^a, P. W. Stephens^b und R. Dinnebier^c

^a Saarbrücken, Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie, Universität des Saarlandes

^b New York/USA, Department of Physics and Astronomy, State University of New York and National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory

^c Bayreuth, Institut für Kristallographie, Universität Bayreuth

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1999.

Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Im System RbCl/PbCl_2 wurde die bisher noch nicht bekannte Phase mit der Formel Rb_3PbCl_5 gefunden und deren Struktur bestimmt. Diese 3:1-Phase zersetzt sich peritektisch bei 305 °C und bildet einen bislang noch unbekanntem Strukturtyp aus. Rb_3PbCl_5 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma ($a = 863,498(5)$ pm,

$b = 1573,11(1)$ pm, $c = 838,875(5)$ pm) und weist in seiner Struktur typische Strukturmerkmale von ns^2 -konfigurierten Kationen auf, obwohl in dieser ternären Verbindung mehr edelgaskonfigurierte Kationen als ns^2 -konfigurierte Kationen vorhanden sind.

Synthesis and Crystal Structure of Rb_3PbCl_5

Abstract. The synthesis of the hitherto unknown compound Rb_3PbCl_5 in the quasi-binary system RbCl/PbCl_2 and its structure determination is reported. This 3:1-phase decomposes peritectoidally at 305 °C and crystallizes in a so far unknown structure type in the orthorhombic space group Pnma ($a = 863.498(5)$ pm, $b = 1573.11(1)$ pm, $c = 838.875(5)$ pm). It

shows typical structural characteristics of ns^2 -configured cations, although there are more noble gas-configured cations than ns^2 -configured cations in the structure.

Keywords: Ternary halides; Lone pair cation

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Wirkung von ns^2 -konfigurierten Kationen auf die Ausbildung bestimmter Kristallstrukturen haben wir für eine Vielzahl von binären und ternären Halogeniden, die solche Kationen enthalten, Strukturbestimmungen durchgeführt. Durch Untersuchung von Phasendiagrammen quasi-binärer Systeme mittels differenzthermoanalytischer Methoden [1–5] konnten in diesem Zusammenhang einige bisher noch nicht bekannte ternäre Halogenide entdeckt und ihre Struktur bestimmt werden. Auf diesem Wege wurden auch im Phasendiagramm des Systems RbCl/PbCl_2 [6] neue ternäre Verbindungen gefunden. Das hier beschriebene Rb_3PbCl_5 zersetzt sich peritektisch bei 305 °C in die Nachbarphasen RbCl und Rb_2PbCl_4 .

Im Folgenden werden die Synthese und die Bestimmung der Struktur von Rb_3PbCl_5 über Pulvermetho-

den beschrieben und im Rahmen von Strukturvergleichen die strukturellen Besonderheiten diskutiert, die auf die Anwesenheit von ns^2 -konfigurierten Kationen zurückzuführen sind.

Experimentelles

Synthese

RbCl (ALFA, SPECURE 99,975%) und PbCl_2 (CHEMPUR 99,999%) wurden unter Hochvakuum bei 312 °C (RbCl) bzw. bei 250 °C (PbCl_2) getrocknet. Die getrockneten Edukte wurden im entsprechenden Mengenverhältnis auf einer Analysenwaage an Luft eingewogen und gut verrieben. Danach wurde das Gemisch in eine Kieselglasampulle gefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Das Aufschmelzen erfolgte eine Stunde lang bei einer Temperatur von ungefähr 600 °C. Abgeschreckt wurde in Eiswasser. Im Anschluss wurde das Gemisch über einen Zeitraum von zwei Wochen bei 250 °C getempert.

Röntgenbeugungsmessungen

Mit der oben beschriebenen Methode konnten auch durch längere Temperung keine Einkristalle erhalten werden. Aus diesem Grund musste die Struktur mit Hilfe von Pulverdaten bestimmt werden. Zur Charakterisierung wurde die Probe zunächst als Flachpräparat an einem Zweikreis-Pul-

* Prof. Dr. H. P. Beck

Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie
Universität des Saarlandes
Postfach 15 11 50
D-66041 Saarbrücken
Telefon: 06 81-3 02-24 81
Telefax: 06 81-3 02-42 33
e-mail: hp.beck@rz.uni-sb.de

verdiffraktometer mit Bragg-Bretano-Geometrie für Reflexions-Flachpräparate vom Typ D5000 (Hersteller Fa. Siemens AG, Karlsruhe), bei einer Wellenlänge von $\lambda = 154,06$ pm vermessen. Die Messungen ergaben sehr linienreiche Diagramme mit vielen Überlagerungen der Reflexe. Erste Indizierungsversuche führten zu einer orthorhombischen Elementarzelle mit relativ großen Gitterkonstanten. Allein anhand dieser Diagramme war es unmöglich, eine Strukturbestimmung anzugehen. Um besser aufgelöste Daten zu erhalten, wurden zwei Proben der Zusammensetzung $x(\text{RbCl}) = 0,75$ bzw. $0,79$ mit Synchrotronstrahlung vermessen. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur an der SUNY X3B1 beamline der National Synchrotron Light Source im Brookhaven National Laboratory (Long Island, USA).

Dazu wurde die Probe fein verrieben und anschließend plan in einen Probenhalter eingestrichen. Der Probenhalter bestand aus einer Quarz-Einkristall-Scheibe, in die eine runde Vertiefung mit einem Durchmesser von 19 mm eingefräst war. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung betrug $\lambda = 114,95$ pm, sie wurde mit Hilfe von zwei primärseitigen Si(111)-Planmonochromatoren eingestellt. Zur Kalibrierung der Wellenlänge und des Nullpunktes diente ein Aluminiumoxid-Standard (NBS 1976). Die gebeugte Röntgenstrahlung wurde mit einem Ge(111)-Analysatorkristall monochromatisiert und mit einem Na(Tl)-Szintillationszähler gemessen. Weitere Angaben sind Tab. 1 zu entnehmen.

Strukturbestimmung

Um sicherzugehen, keine weitere Nebenphase als RbCl im Pulverdiffraktogramm zu haben, wurde die Synchrotronmessung des Präparats mit dem Molenbruch $x(\text{RbCl}) = 0,79$ zur Strukturbestimmung herangezogen. Nachdem die Reflex-

Tabelle 1 Kristallographische Daten für Rb_3PbCl_5 und Angaben zur Datenaufnahme

Gitterkonstanten: a = 863.498(5) pm, b = 1573.11(1) pm, c = 838.875(5) pm					
Raumgruppe:	Pnma				
Zellvolumen:	1139.505(15) Å ³				
Verfeinerung:	$R_{\text{wp}} = 0.1970$	(vorderer Teil, s. Text)			$R_p = 0.1540$
	0.1386	(hinterer Teil, s. Text)			0.0936
	0.1377	(Diffraktometermessung)			0.1083
	0.1611	(gesamt)			0.1174
Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B/Å ²
Pb	4c	0.0705(1)	0.2500	0.3566(1)	3.7
Rb1	4c	0.9235(3)	0.2500	0.8564(3)	3.7
Rb2	8d	0.2618(2)	0.4544(1)	0.9643(2)	3.7
Cl1	4c	0.2718(9)	0.2500	0.9998(8)	3.7
Cl2	8d	0.9511(6)	0.3896(2)	0.1772(5)	3.7
Cl3	8d	0.3894(5)	0.6220(3)	0.1391(6)	3.7
		$x(\text{RbCl}) = 0.79$	$x(\text{RbCl}) = 0.77$		
		Synchrotron	Labordiffraktometer		
Wellenlänge (λ)		114,95 pm	154,056 pm		
Messbereich (2θ)		5°–64°	5°–90°		
Ausgelassener Bereich		33,9°–34,3°	–		
Schrittweite der Datenaufnahme		0.004°	0.015°		
Messzeit in jeder 2θ -Position		3 s	~237 s		
Gesamtzahl der Datenpunkte		14751	5490		

lagen in 2θ mit Hilfe eines Fit-Programms (FormFit [7], GSAS [8]) bestimmt waren, konnten sie mit dem Indizierungsprogramm TRIAL [7] orthorhombisch indiziert werden. Durch erneutes Anfitzen wurden die Intensitäten der einfach indizierten Reflexe so weit bestimmt, dass über systematische Auslöschungsbedingungen zunächst die Raumgruppe Pbnm abgeleitet werden konnte, die durch Umstellen der Gitterkonstanten in die Standardaufstellung Pnma überführt wurde. Bei der Anpassung der Reflexprofile stellte man fest, dass die Reflexe im vorderen Bereich immer mit geringerer Intensität berechnet wurden als beobachtet. Die Vermutung liegt nahe, dass sich die Arbeitsweise des Detektors während der Aufnahme des Diffraktogramms trotz Einsatzes eines Monitordetektors für die Primärstrahlintensität geändert hat. Aufgrund dessen wurde das Diffraktogramm in einen „vorderen“ (5°–33,9°, Abb. 1) und einen „hinteren“ (34,3°–64°) Bereich geteilt. Beide wurden mit unabhängigen Skalierungsfaktoren und Profilparametern, aber gekoppelter Metrik und Nullpunktlage verfeinert. Der Winkelbereich dazwischen wurde aus den Rechnungen ausgeschlossen. Die auf diese Weise ermittelten Intensitäten der einzelnen Reflexe wurden als Strukturfaktorliste exportiert und mit dem Programm SIRPOW [9] ausgewertet. Die über direkte Methoden ermittelten Atomlagen wurden mit dem Programm GSAS [8] nach der Rietveld-Methode verfeinert. Dabei war es schwierig, die Asymmetrie der Reflexe anzugleichen, was Einfluss auf die Gütefaktoren hat (s. Tab. 1). Um die gefundenen Atomlagen zu „sichern“, wurde die Synchrotronmessung zusammen mit einer über eine Korrekturfunktion korrigierten Pulver-Röntgen-Diffraktometer-Messung verfeinert, die Strahlintensitätsverluste durch eine eventuelle Verschiebung der Probe im Probenhalter berücksichtigt. Dabei wurden die Atomlagen und die isotropen Temperaturfaktoren als „overall B“, sowie die Metrik für beide Datensätze gekoppelt verfeinert, während der Skalierungsfaktor und die Profilparameter unabhängig voneinander blieben. Die so erhaltenen Atomlagen und Temperaturfaktoren sind in Tab. 1 aufgelistet. Sie stellen eine solide Ausgangsbasis zur Beschreibung der Struktur von Rb_3PbCl_5 dar. Durch Einführung von Texturparametern, Besetzungsfaktoren bzw. flexiblere thermische Parameter konnten zwar etwas bessere R-Werte erzielt werden, aber im Rahmen der zur Verfügung stehenden Daten sind diese Verbesserungen als nicht signifikant anzusehen.

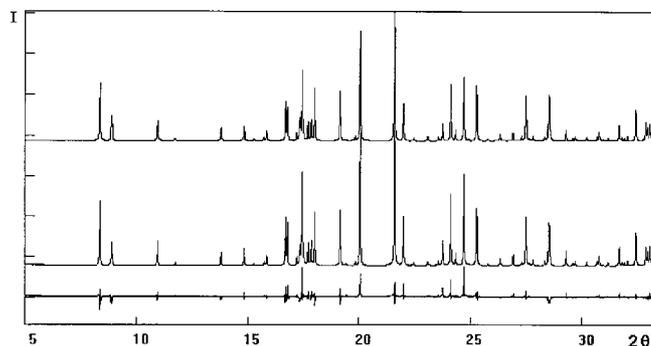


Abb. 1 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung des vorderen Teils der Synchrotronmessung (von oben nach unten: berechnetes Diagramm, gemessenes Diagramm bei $\lambda = 114,95$ pm, Differenzkurve)

Diskussion

Kristallstruktur von Rb_3PbCl_5

Rb_3PbCl_5 weist drei verschiedene Kationenlagen auf (Tab. 1), für die jeweils ein eigenes Koordinationspolyeder beschrieben werden kann. In Tab. 2 sind die kürzesten heteroatomaren Abstände zusammengestellt.

Rb1 ist von acht nächsten Chlornachbarn in Form eines nicht ganz regelmäßigen zweifach überkappten trigonalen Prismas umgeben (Abb. 2 a). Die 8er Koordination wird durch die Berechnung der effektiven Koordinationszahl nach Hoppe [10] zu $EKZ = 7,54$ mit dem Programm ECON [11] voll bestätigt. Abweichungen von der regulären Prismenform ergeben sich durch unterschiedlich lange Prismenhöhen und leicht verschobene Prismenkappen.

Für Pb wird nach Hoppe [10] eine effektive Koordinationszahl (EKZ) von 4,95 berechnet. Betrachtet man aber die Koordination des Pb-Atoms nicht nur in der ersten Koordinationssphäre, so wird diese ergänzt zu einem nur leicht verzerrten zweifach überkappten trigonalen Prisma. Dieses ist in Größe und Art der Verzerrung dem Prisma um Rb1 sehr ähnlich und mit ihm über die nicht überkappte Vierecksfläche zu einem vierfach überkappten trigonalen Doppelprisma verknüpft (Abb. 2 b). Die dezentrale Lage des Pb-Atoms im trigonalen Prisma lässt sich nun über die Größe dieses „erweiterten“ Polyeders erklären. Das im Gegensatz zum Rb^+ -Ion (160 pm) viel kleinere Pb^{2+} -Ion (129 pm) rückt, um überhaupt noch etwas von der anionischen Umgebung zu „spüren“, aus dem Zentrum auf eine Kappe zu und umgibt sich dort formal mit drei weiteren Liganden.

Tabelle 2 Interatomare Abstände in den Koordinationspolyedern

Zentralatom	Ligand	Abstand	Anzahl
Rb1	Cl3	316,0 pm	2×
	Cl1	323,9 pm	1×
	Cl1	326,2 pm	1×
	Cl3	337,0 pm	2×
	Cl2	348,2 pm	2×
	Mittelwert:	331,6 pm	
Pb	Cl1	284,7 pm	1×
	Cl2	285,6 pm	2×
	Cl3	312,8 pm	2×
	Cl1	346,2 pm	1×
	Cl2	396,3 pm	2×
	Mittelwert:	327,5 pm	
Rb2	Cl3	321,2 pm	1×
	Cl1	323,1 pm	1×
	Cl3	325,4 pm	1×
	Cl2	328,7 pm	1×
	Cl3	335,7 pm	1×
	Cl2	338,0 pm	1×
	Cl2	357,2 pm	1×
	Cl2	423,8 pm	1×
	Mittelwert:	344,1 pm	

Die so resultierenden Doppelprismen (Abb. 2 b) bilden über eine „Spitze-Flanke“-Verknüpfung innerhalb der ac-Ebene Schichten mit einem pseudo-tetragonalen Muster, das sehr an Windmühlenflügel erinnert (Abb. 2 c). Die Ausbildung solcher Schichten wird oft in Verbindung mit lone-pair-Kationen beobachtet. Sie werden hier als „Windmühlenflügel“-Schichten bezeichnet.

Als weitere Beispiele seien der tetragonale $NH_4Pb_2Br_5$ -Typ [15] und die monoklinen Tieftemperaturmodifikationen von In_3SnI_5 [12] zu nennen, in denen beide Doppelprismenhälften von einem ns^2 -Kation zentriert sind. Es wurde diskutiert, dass die starke Kation-Kation-Repulsion, die durch den gerin-

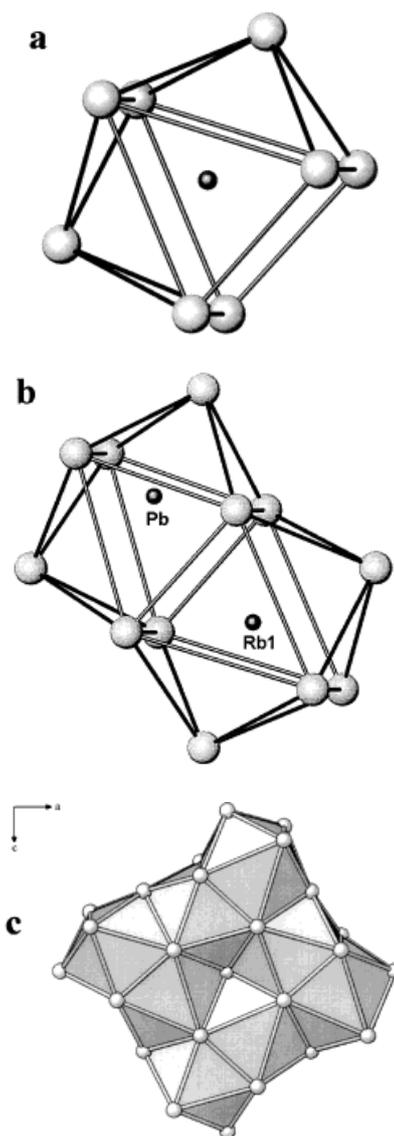


Abb. 2 a: Rb1-Koordinationspolyeder in Rb_3PbCl_5 ; b: Rb1-Pb-Doppelprismen in Rb_3PbCl_5 ; c: Verknüpfung der Rb1-Pb-Doppelprismen in Rb_3PbCl_5 , Ausschnitt einer „Windmühlenflügel“-Schicht

gen Abstand der Kationen untereinander in den flächenverknüpften Polyedern herrscht, über die aufeinander zu gerichteten lone-pair-Elektronen abgeschwächt werden kann (in Tab. 3 als Typ A bezeichnet) [16]. Das Bauelement der vierfach überkappten Doppelprismenschichten kann aber auch, wie im tetragonalen Cs_3CoCl_5 -Typ [13] bei edelgaskonfigurierten Kationen auftreten. Hier zentrieren die „weichen“, leicht polarisierbaren edelgaskonfigurierten Cs^+ -Ionen beide Doppelprismenhälften. Da die abschirmenden lone-pair-Elektronen fehlen, sind diese Doppelprismen sehr stark elongiert (Abb. 3) (in Tab. 3 als Typ C bezeichnet). Ein weiterer Effekt, der allgemein zur Elongation der Doppelprismen führt, ist eine höhere Ladung der Kationen (in Tab. 3 als Typ B bezeichnet).

Die Besonderheit der Struktur von Rb_3PbCl_5 besteht nun darin, dass sich sowohl Ladung als auch Elektronenkonfiguration der Kationen in den Doppel-

Tabelle 3 Vergleich der Elongation von Doppelprismen, die mit unterschiedlichen Kationen besetzt sind

	Verbindung	d_l/d_k -Verhältnis
Typ A	$\text{TT}(1)\text{In}_3\text{SnI}_5$	1.89
Doppelprismen nur mit einfach geladenen ns^2 -Kationen besetzt	$\text{TT}(2)\text{In}_3\text{SnI}_5$	1.88
	$\text{TT}(3)\text{In}_3\text{SnI}_5$	1.88
Typ B		
Doppelprismen mit einem zweifach geladenen ns^2 -Kation und einem Edelgas-konfigurierten Kation oder mit zweifach geladenen ns^2 -Kationen besetzt	Rb_3PbCl_5	2.04
	$\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$	2.07
Typ C		
Doppelprismen nur mit Edelgas-konfigurierten Kationen besetzt	Cs_3CoCl_5	2.53
	Cs_3NiCl_5	2.64

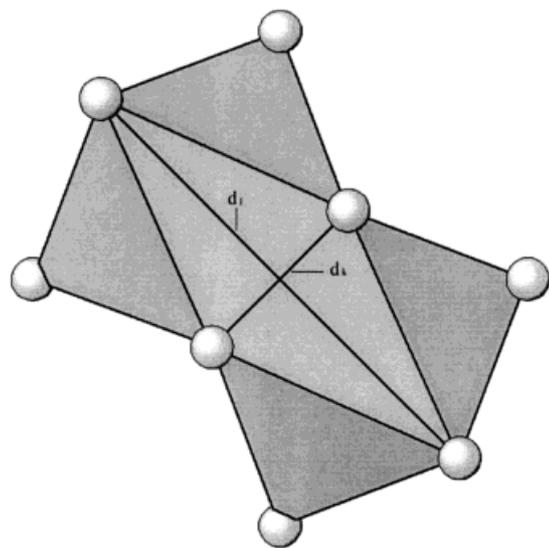


Abb. 3 Cs_2 -Doppelprisma in Cs_3NiCl_5 [14], markiert sind die Strecken d_l und d_k

prismen unterscheiden. Vergleicht man, als Maß für die Elongation der Doppelprismen ihr d_l/d_k -Verhältnis (s. Abb. 3) in den entsprechenden Strukturen (Tab. 3), so stellt man fest, dass in Rb_3PbCl_5 die Doppelprismen im Vergleich zu Typ A schon leicht elongiert sind, aber viel weniger als in Typ C. Das heißt, typische Strukturmerkmale von ns^2 -Kationen sind in Rb_3PbCl_5 noch recht gut erhalten.

Betrachtet man den räumlichen Aufbau der Struktur von Rb_3PbCl_5 , so kann man sich die Polyeder in Schichten angeordnet denken, die in b -Richtung mit der Folge $A B A' B' A$ gestapelt sind (Abb. 4), wobei mit A bzw. A' die beschriebenen „Windmühlenflügel“-Schichten in nicht deckungsgleicher Stapelung gemeint sind und mit B weitere Schichten, die mit „Spitzen“ in die „Windmühlenflügel“-Schichten hineinragen, sie sozusagen „verankern“. Diese „Anker“-Schichten bestehen aus Anionenpolyedern um die Rb_2 -Atome. Nach Berechnungen der effektiven Koordinationszahl nach *Hoppe* [10] ($\text{EKZ} = 6.76$) erhält man eine 7er Koordination für diese Rb_2 -Atome. Die resultierenden Polyeder können als 1:4:2-Polyeder beschrieben werden (Abb. 5 a). Unter Einbeziehen eines entfernteren Cl -Atoms können diese Polyeder wiederum als stark verzerrte zweifach überkappte trigonale Prismen beschrieben werden, die ihrerseits über Flächenverknüpfung vierfach überkappte trigonale Doppelprismen bilden (Abb. 5 b). Die starke Verzerrung der Prismen äußert sich in den ungleich hohen Prismensäulen und einer leichten Verdrehung der Basis- und Deckfläche zueinander, zusätzlich sind die Prismenkappen verschoben. Zur Beschreibung und zum Verständnis der Struktur ist es einfacher, diese 7(+1)-Koordination der Rb_2 -Atome anzunehmen. Als Polyeder treten so auch in dieser Schicht vierfach überkappte trigonale Doppelprismen auf. Die Doppelprismen sind so orientiert, dass zwei der Kappen in die „Windmühlenflügel“-Schichten hineinragen und diese verbinden (Abb. 5 c).

Zusammenfassend kann man die Struktur von Rb_3PbCl_5 als aus Polyederschichten aufgebaut be-

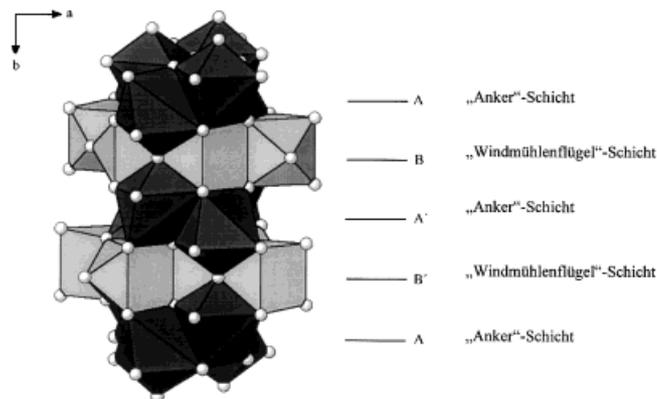


Abb. 4 Polyeder-Schichten in Rb_3PbCl_5

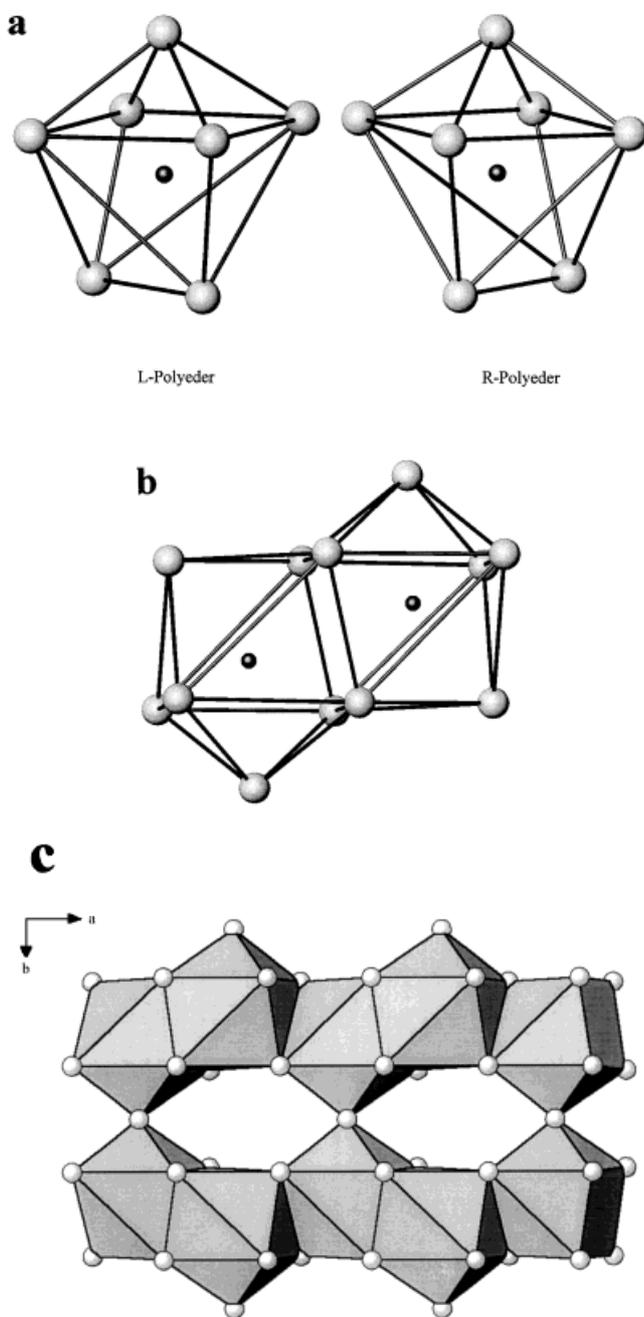


Abb. 5 a: Koordinationspolyeder um Rb2 in Rb_3PbCl_5 ; b: Doppelprisma um Rb2 in Rb_3PbCl_5 ; c: Verknüpfung der „Rb2-Doppelprismen“ in [001]-Projektion in Rb_3PbCl_5

schreiben, wobei als alleiniges Bauelement vierfach überkappte trigonale Doppelprismen auftreten. Zum einen findet man solche in den schon von anderen A_3BX_5 -Strukturen bekannten „Windmühlenflügel“-Schichten, wobei die Doppelprismen hier von zwei unterschiedlich geladenen und bezüglich ihrer Elektronenkonfiguration verschiedenen Kationen besetzt sind. Zum anderen bilden sie sogenannte „Anker“-Schichten und verbinden ähnlich den Tieftemperaturmodifikationen von In_3SnI_5 [12] die „Windmühlenflügel“-Schichten untereinander. In den „Anker“-Schichten sind die Doppelprismen allerdings von zwei edelgaskonfigurierten Kationen besetzt, was zu einer deutlichen Elongation der Doppelprismen aufgrund der stärkeren elektrostatischen Repulsion zwischen ns^0 -Kationen führt.

Die Messungen an der Strahlenquelle SUNY X3 des NSLS werden gefördert von der Division of Basic Energy Sciences des U.S. Department of Energy unter der Fördernummer DE-FG-02-86ER45231.

Literatur

- [1] H. P. Beck, H. Nau, *Z. Anorg. Chem.* **1987**, 554, 43.
- [2] H. P. Beck, D. Willhelm, A. Hartl-Gunselmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 602, 65.
- [3] K. Stöwe, H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 115.
- [4] K. Stöwe, H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 119.
- [5] H. P. Beck, H. Glaser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 550.
- [6] H. Monzel, M. Schramm, K. Stöwe, H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, im Druck.
- [7] R. Haberkorn: ErlRay-Programme zur Interpretation von Röntgenbeugungsdiagrammen, Dudweiler **1998**.
- [8] R. B. von Dreele, A. C. Larson, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- [9] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovassi, A. Guagliardi, G. Polidori: SIRPOW92, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, Vol. 3, 26, 343.
- [10] D. Fink, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 422, 1.
- [11] P. Trübenbach, *Diplomarbeit*, Univ. Erlangen-Nürnberg, **1986**.
- [12] K. Stöwe, *Dissertation*, Univ. Erlangen-Nürnberg **1990**.
- [13] B. N. Figgis, E. S. Kucharski, P. A. Reynolds, *Acta Crystallogr.* **1989**, B 45, 232.
- [14] M. Sassmanshausen, H. D. Lutz, *Acta Crystallogr.* **1998**, C 54, 704.
- [15] H. M. Powell, H. S. Tasker, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1, 119.
- [16] H. P. Beck, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 562, 105.