

Heteroatomare Polykationen
aus
Chloroaluminatschmelzen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Stefan Schlüter

aus

Neuss

Bonn, Januar 2004

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

1. Referent: Prof. Dr. J. Beck
2. Referent: Prof. Dr. R. Glaum

Tag der Promotion: 19.02.2004

*„Nie stille steht die Zeit,
der Augenblick entschwebt,
und den du nicht benutzt,
den hast du nicht gelebt.“*

Friedrich Rückert

Für Doris

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	
1.1	Die frühe Geschichte der polykationischen Hauptgruppenelementcluster	1
1.2	Synthese von Polykationen	1
1.3	Polykationen der Chalkogene	2
1.4	Energetische Betrachtung von verschiedenen Strukturen am Beispiel der $(\text{Ch}_2^+)_x$ -Polykationen	6
1.5	Polykationen der Halogene	11
1.6	Polykationen der Pentele	11
1.7	Heteroatomare Polykationen aus Atomen der Elemente der fünften und sechsten Hauptgruppe	13
1.8	Polyanionen	15
2	Synthese, Kristallstruktur und schwingungsspektroskopische Untersuchung von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ und $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ sowie ab initio-Molekülorbital-Rechnungen an $(\text{Bi}_4\text{Te}_4)[\text{AlCl}_4]_4$	17
2.1	Synthese von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$	17
2.2	Synthese von $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$	18
2.3	Chemische Analyse von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ und $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$	18
2.4	Einkristallstrukturanalyse von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ und von $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$	19
2.5	Diskussion der Kristallstrukturen von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ und von $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$	23
2.6	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ und $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$	42
2.7	Der Zusammenhang zwischen Anzahl der Valenzelektronen und der Struktur von achttatomigen Polykationen	45
3	Synthesen und Kristallstrukturen von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	47
3.1	Synthese von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	47
3.2	Synthese von $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	48
3.3	Chemische Analyse von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und von $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	48
3.4	Kristallstrukturanalysen von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	50
3.5	Diskussion der Kristallstrukturen von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	55

4	Synthese und Kristallstruktur von $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)[\text{AlCl}_4]$	67
4.1	Synthese von $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)[\text{AlCl}_4]$	67
4.2	Chemische Analyse von $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)[\text{AlCl}_4]$	67
4.3	Einkristallstrukturanalyse von $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)[\text{AlCl}_4]$	69
4.4	Diskussion der Kristallstruktur von $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)[\text{AlCl}_4]$	73
5	Synthese und Kristallstruktur von $(\text{Sb}_3\text{Te}_4)[\text{AlCl}_4]$	85
5.1	Synthese von $(\text{Sb}_3\text{Te}_4)[\text{AlCl}_4]$	85
5.2	Chemische Analyse von $(\text{Sb}_3\text{Te}_4)[\text{AlCl}_4]$	85
5.3	Einkristallstrukturanalyse von $(\text{Sb}_3\text{Te}_4)[\text{AlCl}_4]$	86
5.4	Diskussion der Kristallstruktur von $(\text{Sb}_3\text{Te}_4)[\text{AlCl}_4]$	89
6	Synthese und Kristallstruktur von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$	97
6.1	Synthese von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$	97
6.2	Chemische Analyse von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$	97
6.3	Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$	99
6.4	Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$	103
6.5	Die Kristallstruktur von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$ bei $-150\text{ }^\circ\text{C}$	111
6.6	Eine nähere Betrachtung der Phasenumwandlung von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$	123
6.7	Die abstrahierte Struktur von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$	129
7	Synthesen und Kristallstrukturen von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ und $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$	131
7.1	Synthese von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$	131
7.2	Synthese von $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$	132
7.3	Chemische Analyse von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ und $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$	133
7.4	Einkristallstrukturanalyse von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ und $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$	134
7.5	Diskussion der Kristallstrukturen von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ und von $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$	141

8	Synthesen und Kristallstrukturen von $(As_3Se_4)[AlCl_4]$ und $(As_3S_5)[AlCl_4]$	155
8.1	Synthese von $(As_3Se_4)[AlCl_4]$	155
8.2	Synthese von $(As_3S_5)[AlCl_4]$	156
8.3	Chemische Analyse von $(As_3Se_4)[AlCl_4]$	156
8.4	Chemische Analyse von $(As_3S_5)[AlCl_4]$	157
8.5	Einkristallstrukturanalyse von $(As_3Se_4)[AlCl_4]$ und $(As_3S_5)[AlCl_4]$	158
8.6	Diskussion der Kristallstrukturen von $(As_3Se_4)[AlCl_4]$ und $(As_3S_5)[AlCl_4]$	162
8.7	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von $(As_3Se_4)[AlCl_4]$ und $(As_3S_5)[AlCl_4]$	176
9	Synthese und Kristallstruktur von $(Bi_2Cl_4)[AlCl_4]_2$	181
9.1	Synthese von $(Bi_2Cl_4)[AlCl_4]_2$	181
9.2	Einkristallstrukturanalyse von $(Bi_2Cl_4)[AlCl_4]_2$	182
9.3	Diskussion der Kristallstruktur von $(Bi_2Cl_4)[AlCl_4]_2$	184
10	Zusammenfassung und Ausblick	195
11	Anhang	203
11.1	Synthese	203
11.2	Isolation von Kristallen	205
11.3	Elementanalytik	207
11.4	Raman-Spektroskopie	207
11.5	IR-Spektroskopie	208
11.6	Rechnungen	208
11.7	Verwendete Chemikalien	210
11.8	Verwendete Programme	210
12	Literatur	211

1 Einleitung

1.1 Die frühe Geschichte der polykationischen Hauptgruppenelementcluster

Die ersten chemischen Reaktionen, bei denen Polykationen eine zentrale Rolle spielten, wurden schon im Jahr 1798 veröffentlicht, als M.H. Klaproth bei der Reaktion von elementarem Tellur mit konzentrierter Schwefelsäure tiefrot gefärbte Lösungen erhielt.¹ Es folgten ähnliche Versuche mit dem Element Schwefel von C.F. Bucholz.² Je nach SO₃-Konzentration des Oleums gelangt man zu roten, gelben oder blauen Lösungen, das erst 1817 entdeckte Selen bildet unter diesen Bedingungen grüne Lösungen.

In den darauffolgenden etwa 150 Jahren wurde über die farbgebende Spezies nur spekuliert. Die erste geklärte Struktur eines chalkogenhaltigen Polykations ist die des farblosen O₂[PtF₆] mit dem leichtesten Chalkogen. Dies gelang 1962 N. Bartlett und D.H. Lohmann.³

1968 berichten N.J. Bjerrum und G.P. Smith über ein als Te_{2n}ⁿ⁺ formuliertes Teilchen, das sie aus Te-TeCl₄-Schmelzen erhielten.⁴ Anhand von spektroskopischen Untersuchungen durch N.J. Bjerrum und R.J. Gillespie wurde klar, dass es sich um Te₄²⁺ handeln musste.⁵ Im selben Jahr wurde auch über das Se₈²⁺-Kation berichtet.⁶

Als Ersten gelang es J.D. Corbett et al., Te₄²⁺ als quadratisch planares Polykation durch Einkristallstrukturanalyse in den Verbindungen Te₄[AlCl₄]₂ und Te₄[Al₂Cl₇]₂ eindeutig nachzuweisen.⁷ Von den Elementen der sechsten Hauptgruppe hebt sich Tellur dadurch hervor, dass es mit Abstand die meisten Polykationen bildet. Vom Selen sind bisher nur vier und vom Schwefel nur drei verschiedene Polykationen literaturbekannt.

1.2 Synthese von Polykationen

Polykationen sind nur stabil mit schwach basischen, nichtoxidierbaren, komplexen Anionen. Durch diese Bedingungen werden die Synthesemöglichkeiten stark eingeschränkt. Es haben sich mittlerweile vier Synthesewege etabliert. An den Anionen in den Verbindungen kann man in der Regel erkennen, welcher Syntheseweg realisiert worden ist.

Der erste Weg ist der der Oxidation der elementaren Chalkogene in Supersäuren oder anderen sehr starken Säuren. Neben Oleum sind HSO₃F-S₂O₆F₂ und wasserfreie HF gängig. Im Fall

¹ M.H. Klaproth, *Phil. Mag.* **1798**, 1, 78

² C.F. Bucholz, *Gehlen's Neues J. Chem.* **1804**, 3, 7

³ N. Bartlett, D.H. Lohmann, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5253

⁴ N.J. Bjerrum, G.P. Smith: Tellurium in the formal electropositive oxidation state one-half in acidic chloride media, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4472-4473

⁵ J. Barr, R.J. Gillespie, R. Kapoor, G.P. Pez: The Te₄²⁺ Cation, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 68, 6855-6856

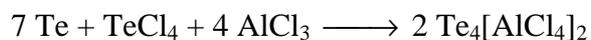
⁶ J. Barr, R.J. Gillespie, R. Kapoor, K.C. Malhotra, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 149

⁷ T.W. Couch, D.A. Lokken, J.D. Corbett: The Crystal Structures of Tetratellurium(2+) Tetrachloroaluminate and Heptachlorodialuminate, Te₄²⁺(AlCl₄⁻)₂, and Te₄²⁺(Al₂Cl₇⁻)₂, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 357-362

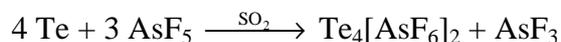
von $S_2O_6F_2$ wirkt das Radikal SO_3F^\bullet als Oxidationsmittel, die entstehenden Salze enthalten $[SO_3F]^-$ -Anionen.



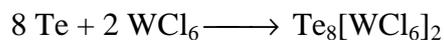
Eine weitere, schon in den 1960er Jahren entwickelte Methode ist die der Synproportionierung des Elements mit seinem Chlorid in sauren $AlCl_3$ - $NaCl$ -Schmelzen. $AlCl_3$ wirkt als Halogenidakzeptor, die Verbindungen werden als Tetrachloroaluminate stabilisiert. Diese Art und Weise der Polykationensynthese wird auch in der hier vorliegenden Arbeit verwendet. Die erste Einkristallstrukturanalyse einer polykationischen Verbindung als Tetrachloroaluminat war die des Te_4^{2+} als $Te_4[AlCl_4]_2$ durch J.D. Corbett et al.⁷



Auf einem dritten Weg gelingt die Synthese von Polykationen in flüssigem SO_2 mit AsF_5 als Oxidationsmittel schon bei Raumtemperatur. Neben dem Reaktionsprodukt AsF_3 entsteht das komplexe $[AsF_6]^-$ -Ion. Aus der Lösung lassen sich Kristalle herstellen, die allerdings sehr empfindlich sind, weil sie häufig SO_2 als Solvatmoleküle enthalten. Sie sind nur bei sehr niedrigen Temperaturen oder einem SO_2 -Partialdruck von 2 bar unter Luftausschluss beständig.



Eine in den 1990er Jahren durch J. Beck erstmals auf die Darstellung von Polykationen angewendete Methode ist die des chemischen Transport mit Übergangsmetallhalogeniden und -oxohalogeniden wie WCl_6 oder $MoOCl_4$, die als Einelektronenoxidantien wirken.⁸



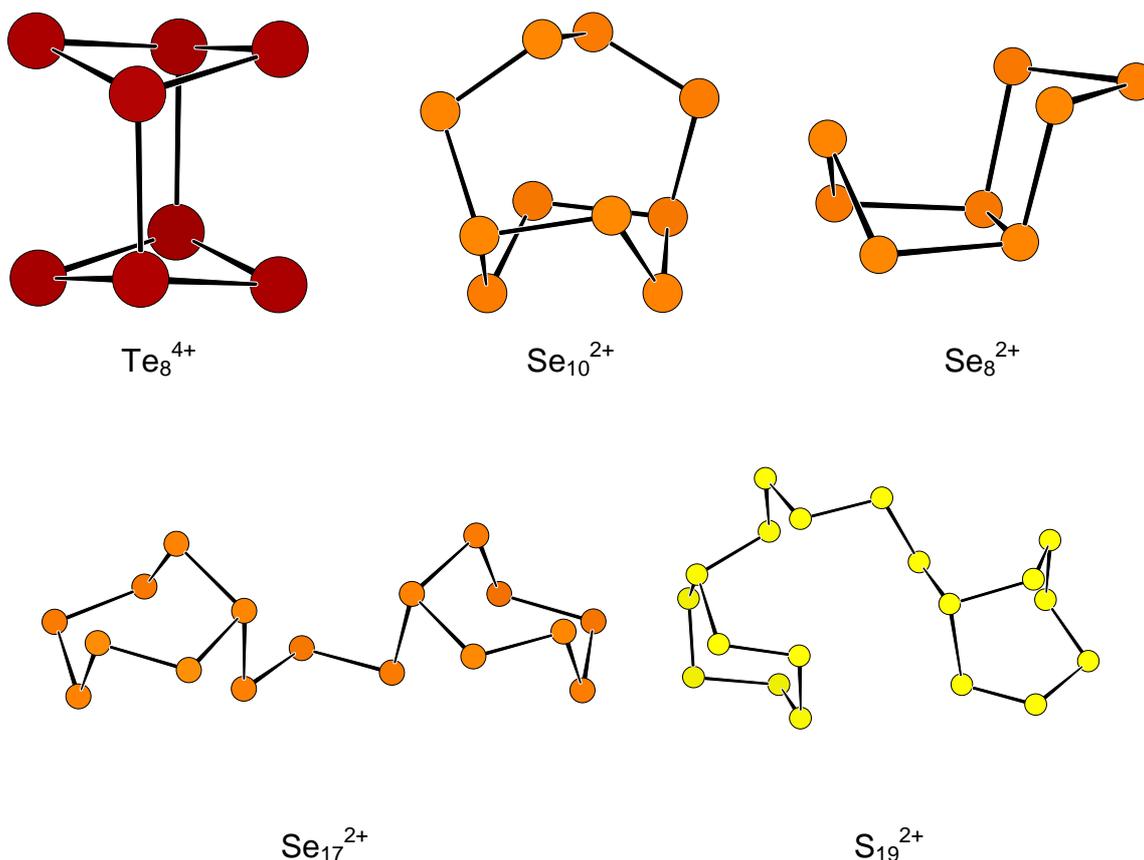
1.3 Polykationen der Chalkogene

Man kann die Polykationen in „klassische“ und „nichtklassische“ Teilchen einteilen. Bei den klassischen Teilchen lässt sich für jeden Abstand zwischen zwei Atomen, der einer kovalenten Bindung entspricht, eine Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindung formulieren. Zur befriedigenden Beschreibung eines solchen Teilchens reicht eine einzige Lewis-

⁷ T.W. Couch, D.A. Lokken, J.D. Corbett: The Crystal Structures of Tetratellurium(2+) Tetrachloroaluminate and Heptachlorodialuminate, $Te_4^{2+}(AlCl_4)_2$, and $Te_4^{2+}(Al_2Cl_7)_2$, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 357-362

⁸ J. Beck: Te_8^{2+} , ein neues Tellur-Polykation, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 301-302

Valenzstrichformel aus, anhand der sich die Atomverknüpfungen und Ladungen des Kations erklären lassen. Die allermeisten Polykationen sind in diesem Sinne klassisch. Es gibt ringförmige, polycyclische, käfigförmige und polymere Formen. In Abbildung 1.1 sind die Kationen der Verbindungen $\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$ ⁹, $\text{Se}_{10}[\text{SbF}_6]_2$ ¹⁰, $\text{Se}_8[\text{AlCl}_4]_2$ ¹¹, $\text{Se}_{17}[\text{NbCl}_6]_2$ ¹², $\text{S}_{19}[\text{AsF}_6]_2$ ¹³ und $\text{Te}_8[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ ¹⁴ gezeigt.



⁹ J. Beck, G. Bock: Te_8^{4+} , ein würfelförmiges Polykation in der Struktur von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2739-2741

¹⁰ R.C. Burns, W.L. Chan, R.J. Gillespie, W.C. Luk, J.F. Sawyer, D.R. Slim: Preparation and Characterization of $\text{Se}_{10}(\text{AsF}_6)_2$, $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$, and $\text{Se}_{10}(\text{AlCl}_4)_2$ and Crystal Structure of $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1432-1439

¹¹ R.K. McMillan, D.J. Prince, J.D. Corbett: The Crystal Structure of Octaselenium(2+) Tetrachloroaluminate, $\text{Se}_8^{2+}(\text{AlCl}_4^-)_2$, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1749-1753

¹² J. Beck, A. Fischer: $\text{Se}_{17}[\text{NbCl}_6]_2$ und $\text{Se}_{17}[\text{TaBr}_6]_2$ - zwei neue Vertreter des Strukturtyps $\text{Se}_{17}[\text{MX}_6]_2$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 780-784

¹³ R.C. Burns, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer: Preparation and Crystal Structure of $\text{S}_{19}(\text{AsF}_6)_2$ and an ESR and Absorption Spectral Study of Solutions Containing the S_{19}^{2+} Cation and Related Systems, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1423-1432

¹⁴ J. Beck, A. Stankowski: A One-Dimensional Polymeric Form of the Polykation Te_8^{2+} in the Structure of $\text{Te}_8[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56 b*, 453-457

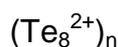
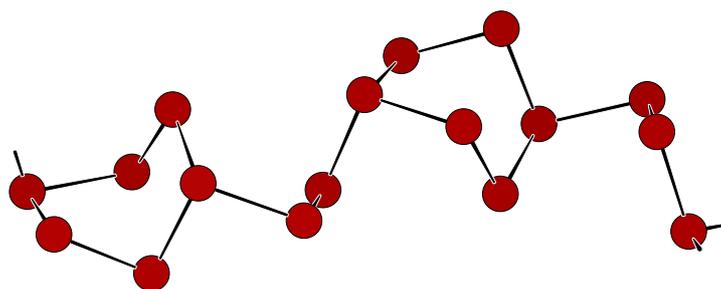
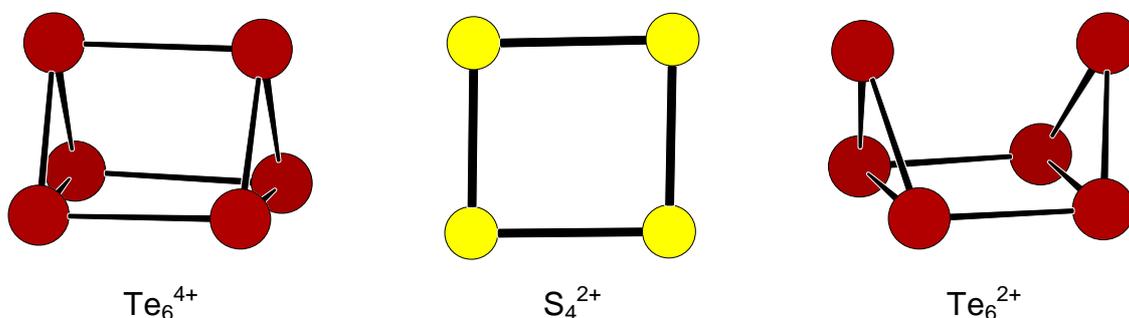


Abb. 1.1: Strukturen von einigen klassischen Homopolykationen der Chalkogene.

Zur Beschreibung nichtklassischer Polykationen müssen mehrere mesomere Lewis-Valenzstrichformeln herangezogen werden oder es muss eine Bindungsanalyse mit Hilfe der Molekülorbitaltheorie durchgeführt werden. Nichtklassische Polykationen sind Ch_4^{2+} ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)^{15,16,17}, Te_6^{2+} ¹⁸, Te_6^{4+} ¹⁹ und $(\text{Te}_7)_n^{2+}$ ²⁰.



¹⁵ T.S. Cameron, I. Dionne, H.D. Brooke Jenkins, S. Parsons, J. Passmore, H.K. Roobottom: Preparation, X-ray Crystal Structure Determination, Lattice Potential Energy, and Energetics of Formation of the Salt $\text{S}_4(\text{AsF}_6)_2 \cdot (\text{AsF}_3)$ Containing the Lattice-Stabilized Tetrasulfur[2+] Cation. Implications for the Understanding of the Stability of M_4^{2+} and M_2^+ ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) Crystalline Salts, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2042-2052

¹⁶ G. Cardinal, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, J.E. Vekris: Charge-transfer Interactions in the Square-planar Chalcogen Cations, M_4^{2+} : Preparation and Crystal Structures of the Compounds $(\text{Se}_4^{2+})\text{-(Sb}_2\text{F}_4^{2+})(\text{Sb}_2\text{F}_5^+)(\text{SbF}_6^-)_5$, $(\text{Se}_4^{2+})(\text{AlCl}_4^-)_2$, and $(\text{Te}_4^{2+})(\text{SbF}_6^-)_2$, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 765-779

¹⁷ J. Barr, R.J. Gillespie, R. Kapoor, G.P. Pez: The Te_4^{2+} Cation, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *68*, 6855-6856

¹⁸ J. Beck, G. Bock: Das prismatische Te_6^{2+} -Ion in der Struktur von $\text{Te}_6(\text{NbOCl}_4)_2$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 823-828

¹⁹ R.C. Burns, R.J. Gillespie, W.-C. Luk, D.R. Slim: Preparation, Spectroscopic Properties, and Crystal Structures of $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_2 \cdot 2\text{AsF}_3$ and $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_4 \cdot 2\text{SO}_2$: A New Trigonal-Prismatic Cluster Cation, Te_6^{4+} , *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3086-3094

²⁰ J. Beck, G. Bock: Tellur-Polykationen stabilisiert durch Nioboxidhalogenide: Synthese und Kristallstrukturen von $\text{Te}_7\text{NbOBr}_5$ und $\text{Te}_7\text{NbOCl}_5$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1971-1975

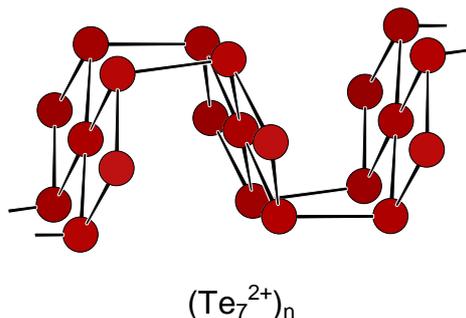


Abb. 1.2: Strukturen von einigen nichtklassischen Homopolykationen der Chalkogene.

Neben diesen homoatomaren Polykationen sind auch eine Reihe Heteropolykationen der Chalkogene entdeckt worden. Es ist auffällig, dass fast ausschließlich die Elementkombinationen Tellur und Schwefel sowie Tellur und Selen auftreten. Polykationen mit Selen und Schwefel sind nur in einer einzigen Veröffentlichung analysiert worden. Neben ^{77}Se -NMR- und Raman-Untersuchungen haben M.J. Collins und R.J. Gillespie et al. 1986 kristallographisch den Vierring $(\text{S}_x\text{Se}_{4-x})^{2+}$ in der Verbindung $(\text{S}_{3,0}\text{Se}_{1,0})[\text{Sb}_4\text{F}_{11}][\text{SbF}_6]_3$ nachgewiesen.²¹ In einer SO_2 -Lösung dieser Verbindung liegen die Vierringe für $x = 0$ bis $x = 3$ nebeneinander vor, wie durch ^{77}Se -NMR nachgewiesen werden konnte. Von dieser Ausnahme abgesehen sind gemischte Polykationen nur mit den Elementen Tellur und Schwefel sowie Tellur und Selen gefunden worden. Die Kationen der Verbindungen $(\text{Te}_2\text{Se}_8)[\text{AsF}_6]_2$ ²², $(\text{Te}_2\text{Se}_2)[\text{Sb}_3\text{F}_{14}][\text{SbF}_6]$ ²³, $(\text{Te}_2\text{S}_4)[\text{SbF}_6]_2$ ²⁴ und $(\text{Te}_3\text{S}_3)[\text{AsF}_6]_2$ ²⁵ sind beispielhaft in Abbildung 1.3 gezeigt.

²¹ M.J. Collins, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, G.J. Schrobilgen: Selenium-77 NMR and Raman Study of $\text{S}_x\text{Se}_{4-x}^{2+}$ Cations and Crystal Structure of $(\text{S}_{3,0}\text{Se}_{1,0})(\text{Sb}_4\text{F}_{17})(\text{SbF}_6)_3$ Containing a Disordered Mixture of $\text{S}_x\text{Se}_{4-x}^{2+}$ Cations, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2053-2057

²² M.J. Collins, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer: Preparation and Crystal Structure of $(\text{Te}_2\text{Se}_8)(\text{AsF}_6)_2$, $(\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{5,5})(\text{AsF}_6)_2$ and $(\text{Te}_2\text{Se}_6)(\text{Te}_2\text{Se}_8)(\text{AsF}_6)_4(\text{SO}_2)_2$, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1476-1481

²³ P. Boldrini, I.D. Brown, M.J. Collins, R.J. Gillespie, E. Maharajh, D.R. Slim, J.F. Sawyer: Preparation and Crystal Structures of $(\text{Te}_2\text{Se}_2)(\text{Sb}_3\text{F}_{14})(\text{SbF}_6)$ Containing the *trans*- $\text{Te}_2\text{Se}_2^{2+}$ Cation and $(\text{Te}_{3,0}\text{Se}_{1,0})(\text{Sb}_3\text{F}_{14})(\text{SbF}_6)$ Containing a Disordered Mixture of the Cations $\text{Te}_3\text{Se}^{2+}$, Te_4^{2+} , $\text{Te}_2\text{Se}_2^{2+}$, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4302-4307

²⁴ R.C. Burns, M.J. Collins, S.M. Eicher, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer: Preparation and Crystal Structures of Compounds Containing the $\text{Te}_x\text{S}_{6-x}^{2+}$ and $\text{Te}_x\text{Se}_{6-x}^{2+}$ Cations, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1807-1813

²⁵ R.J. Gillespie, W. Luk, E. Maharajh, D.R. Slim: Preparation of Crystal structures of $\text{Te}_3\text{S}_3(\text{AsF}_6)$, $\text{Te}_2\text{Se}_4(\text{SbF}_6)_2$, and $\text{Te}_2\text{Se}_4(\text{AsF}_6)_2$, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 892-896

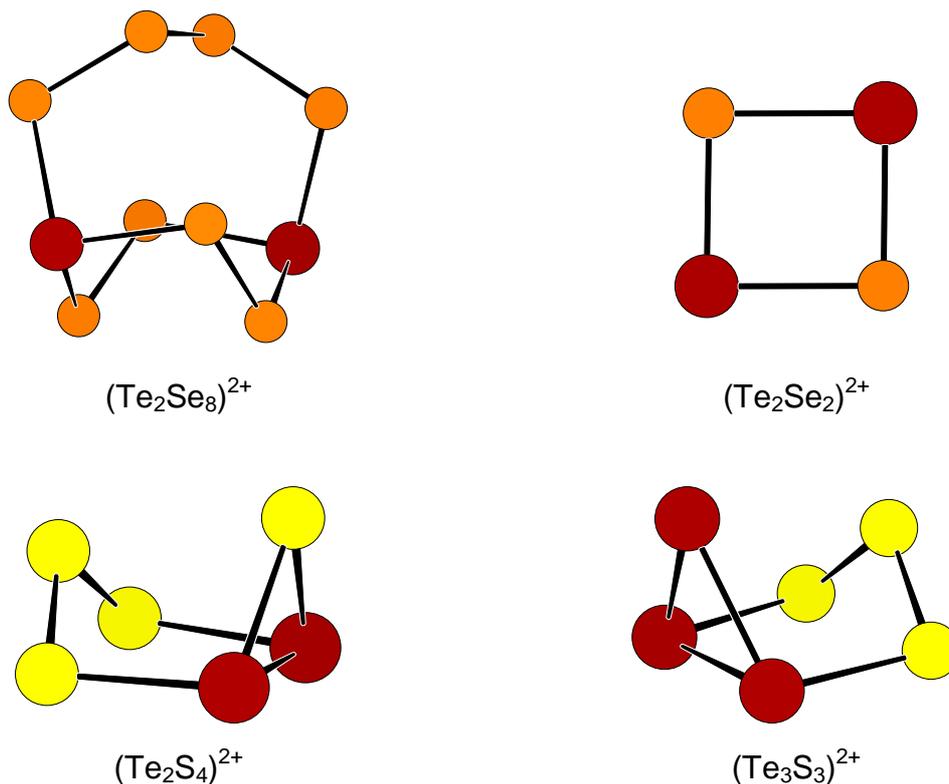


Abb. 1.3: Strukturen einiger Heteropolykationen aus Elementen der sechsten Hauptgruppe.

1.4 Energetische Betrachtung von verschiedenen Strukturen am Beispiel der $(\text{Ch}_2^+)_x$ -Polykationen

Die Einteilung der Polykationen in klassische und nichtklassische ist nur eine formale Unterscheidung. Die Darstellung der klassischen Teilchen durch eine einzige Lewis-Valenzstrichformel genügt zwar zur Deutung der Ladungen in den Molekülonen, jedoch ist diese in den Teilchen immer über mehrere Atome delokalisiert. Diese Ladungsverteilung in den Molekülonen lässt sich durch mehrere mesomere Valenzstrichformeln oder durch MO-Schemas darstellen, was auch für die klassisch formulierbaren Teilchen gilt. Desweiteren wird erst durch die Analyse der Molekülorbitale klar, warum nur sehr wenige Polykationen der leichten Elemente bekannt sind, jedoch viele der Schweren.

Am Beispiel des Teilchens $(\text{Ch}_2^+)_x$ ($\text{Ch} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) mit der Oxidationsstufe $+1/2$ lassen sich diese Überlegungen nachvollziehen. Vom leichtesten Element der Chalkogene ist das $\text{O}_2^{+\cdot}$ -Radikalkation bekannt. Es gibt bisher keinen Hinweis auf ein Dimer O_4^{2+} dieses Teilchens. Alle übrigen Chalkogene bilden ein dimeres Ch_4^{2+} -Kation, in dem die Atome sich in Form eines Quadrats anordnen. Dieses D_{4h} -symmetrische Teilchen bildet einen Hückel-Aromat mit sechs π -Elektronen. Das zugehörige MO-Schema in Abbildung 1.4 zeigt die drei zugehörigen

Elektronenpaare, die in einer π -Bindung und in zwei hauptsächlich nichtbindenden Zuständen lokalisiert sind.

Die Beschreibung dieses Teilchens ist desweiteren durch vier mesomere Lewis-Valenzstrichformeln möglich, wie sie im unteren Bildteil der Abbildung 1.4 dargestellt sind.

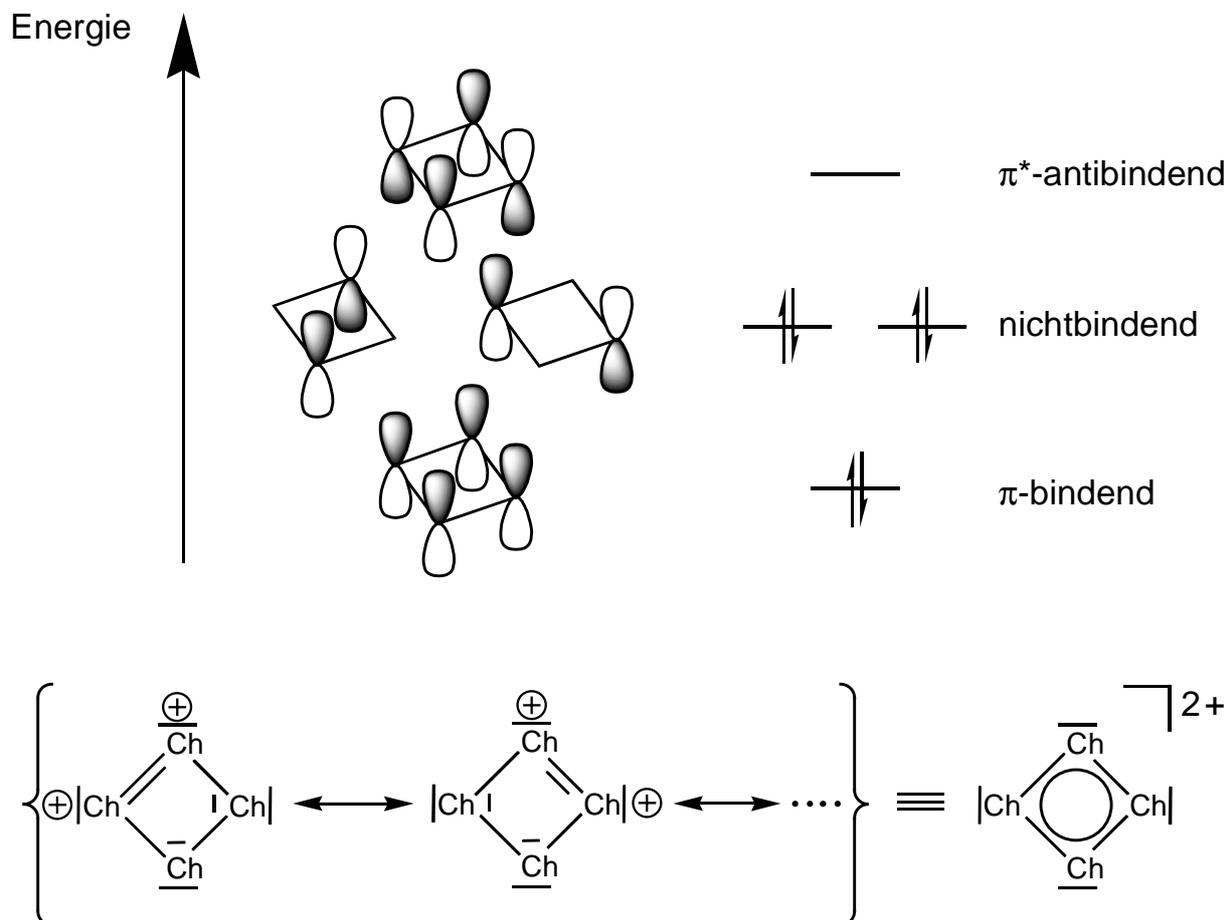


Abb. 1.4: Das CH_4^{2+} -Kation kann durch mesomere Grenzformeln beschrieben werden, wie sie im unteren Teil dargestellt sind. Eine Beschreibung mit Hilfe der MO-Theorie ist im oberen Bildteil dargestellt. Es ist ein Ausschnitt aus dem MO-Schema gezeigt. Dabei sind nur solche MOs berücksichtigt, die durch Überlappung von solchen p-Orbitalen gebildet werden, die senkrecht zur Ebene des viergliedrigen Ring angeordnet sind. Es sind ein bindendes π -Molekülorbital, zwei hauptsächlich nichtbindende MOs und das LUMO gezeigt.

Diese quadratisch-planare Struktur wird nicht nur von den Elementen S, Se und Te als Dikation realisiert, sondern man findet sie auch im neutralen S_2N_2 ²⁶ oder als Anion im As_4 ^{4- 27}.

²⁶ M.J. Cohen, A.F. Garito, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, C.M. Mikulski, M.S. Saran, J. Kleppinger: Solid state polymerization of S_2N_2 to $(\text{SN})_x$, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 1974, 476-477

²⁷ I. Oftedal: The crystal structure of skutterudite and related minerals, *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **1926**, 8, 250-257

Ab initio-MO-Beschreibungen zeigen, dass in der Gasphase wie im Festkörper das D_{4h} -Isomer das globale Minimum auf der Energiehyperfläche darstellt, die beiden anderen in Abbildung 1.5 gezeigten Strukturisomere mit D_{2h} - und C_{2v} -Symmetrie (im Si_4^{6-} verwirklicht) sind jedoch nur wenig energiereicher.²⁸ Diese Rechnungen zeigen, dass das D_{4h} -Isomer mit $p\pi$ - $p\pi$ -Bindungsanteilen für die leichteren Homologen Schwefel und Selen eindeutig bevorzugt sind, während für das Tellur Strukturen ausschließlich mit σ -Bindungen energetisch nur wenig ungünstiger sind.

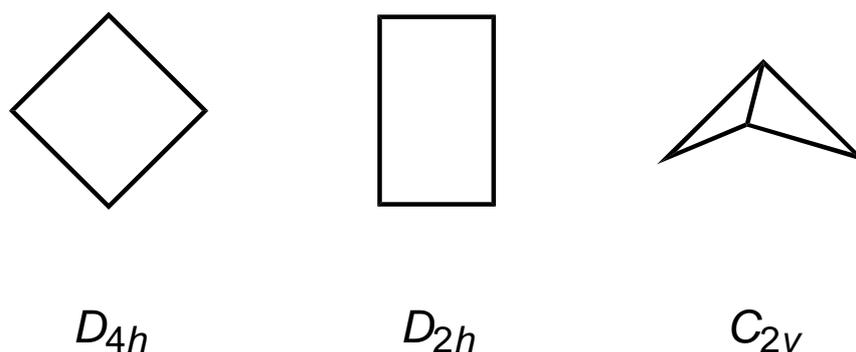


Abb. 1.5: Darstellung der drei verschiedenen Geometrien für Ch_4^{2+} -Teilchen.

Die im C_{2v} -symmetrischen Teilchen nach der Lewis-Formel an den dreibindigen Brückenkopfatomen lokalisierten positiven Ladungen werden durch Orbitalüberlappung verringert. Dies geschieht, wie es in Abbildung 1.6 gezeigt ist, durch Überlappung der besetzten np^2 -Orbitale, die hauptsächlich an den zweibindigen Atomen lokalisiert sind, mit den unbesetzten $n\sigma^*$ -Orbitalen der verbrückenden Atome. Mit dieser Wechselwirkung geht eine Elektronenübertragung einher und die positiver Ladung wird delokalisiert.

Es ergeben sich rechnerische Ladungen von +0,55 bis +0,58 der Brückenkopfatome und entsprechend +0,42 bis +0,45 der anderen Atome. Dies zeigt, dass das Modell der lokalisierten Ladungen nach Lewis die tatsächliche Ladungsverteilung falsch wiedergibt. Dennoch sind Lewis-Valenzstrichformeln häufig gut geeignet, sich über die Gesamtladung eines Moleküls klar zu werden.

²⁸ I. Krossing, J. Passmore: Preference of np_π - np_π Bonding ($n = 3, 4$) over Purely σ -Bonded Species in M_4^{2+} ($\text{M} = \text{S, Se}$): Geometries, Bonding, and Energetics of Several M_4^{2+} Isomers, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5203-5211

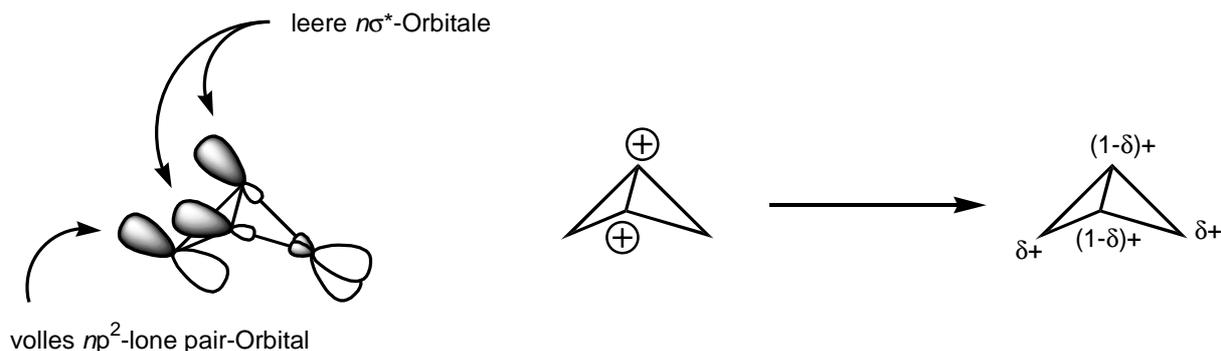


Abb. 1.6: Gezeigt ist die Elektronenübertragung der np^2 -Orbitale in die leeren $n\sigma^*$ -Orbitale im C_{2v} -symmetrischen CH_4^{2+} .

Ein Te_4^{2+} -Dimer bildet Tellur im Kation der Verbindung $Te_8[VOCl_4]_2$. In dem C_{2v} -symmetrischen, würfelförmigen Kation werden die formal ganzen positiven Ladungen der dreibindigen Atome durch Orbitalüberlappung über alle Atome verteilt. Diese $5p^2 \rightarrow 5\sigma^*$ -Elektronenübertragung ist in Abbildung 1.7 dargestellt.

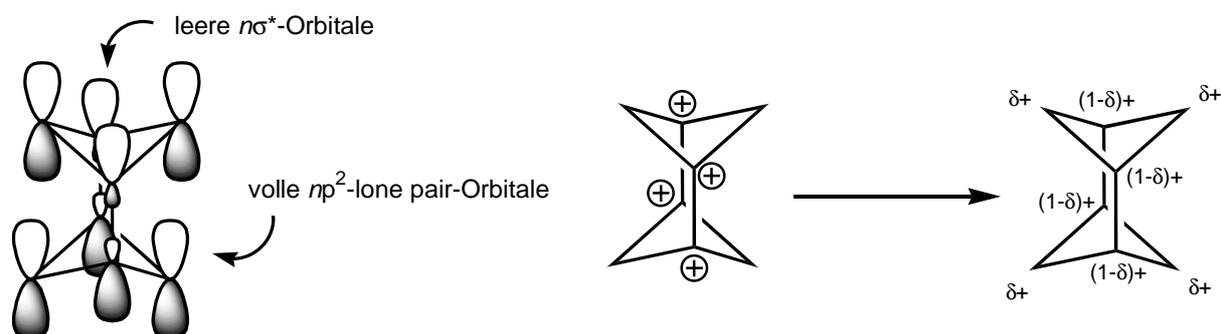


Abb. 1.7: Elektronendichteübertragung im Te_8^{4+} von den np^2 -Orbitalen in die leeren $n\sigma^*$ -Orbitale.

Ein eindimensionales Polymer findet man in der Kristallstruktur von $(Te_4)(Te_{10})[Bi_2Cl_8]_2$.^{29,30} Auch dieses $(Te_4^{2+})_n$ -Teilchen ist formal Lewis-präzise mit zwei lokalisierten positiven Ladungen. Doch auch hier zeigt sich durch Analyse der Orbitale, dass die positiven Ladungen im Molekül delokalisiert sind, wie es in Abbildung 1.8 zu sehen ist. Im Gegensatz zu den quadratischen D_{4h} -Monomeren sind hier hauptsächlich σ -Bindungen beteiligt.

²⁹ J. Beck: Rings, cages and chains – the rich structural chemistry of the polycations of the chalcogens, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 55-70

³⁰ J. Beck, A. Fischer, A. Stankowski: Polymere, bandförmige Tellurkationen in den Strukturen des Chloroberyllats $Te_7[Be_2Cl_6]_n$ und des Chlorobismutats $(Te_4)(Te_{10})[Bi_4Cl_{16}]_n$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2542-2548

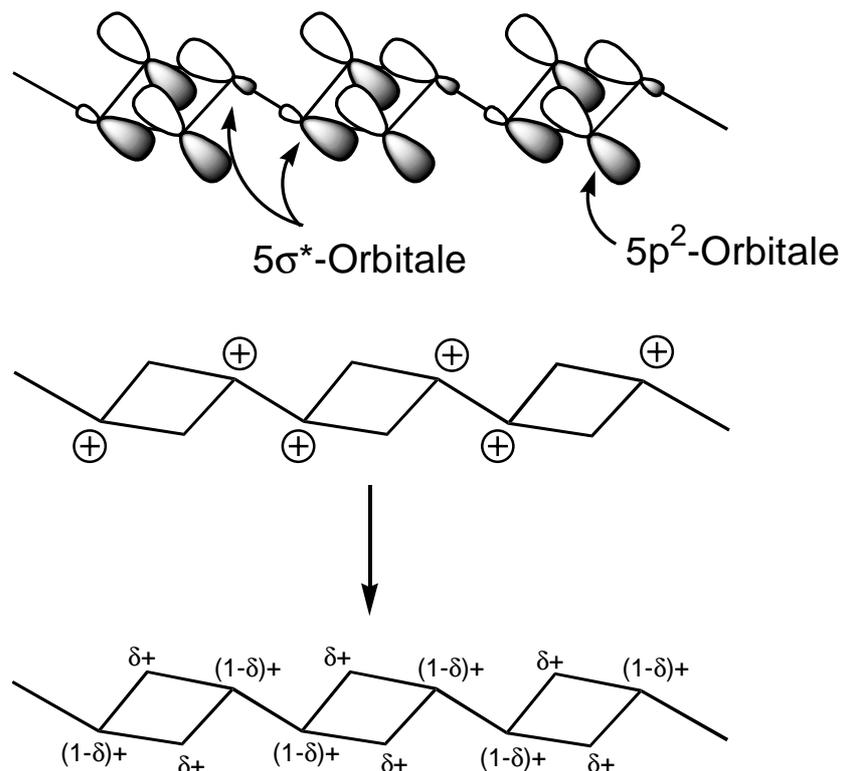


Abb. 1.8: Gezeigt sind die leeren $5\sigma^*$ - und die besetzten $5p^2$ -Orbitale im polymeren $(\text{Te}_4^{2+})_n$. Neben der Zintl-präzisen Schreibweise ausschließlich mit 2e-2c-Bindungen in der Mitte des Bildes darf die Ladungsdelokalisation zur Beschreibung des Teilchens durch die $5p^2 \rightarrow 5\sigma^*$ -Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden.

Die beiden Kationen Te_8^{4+} und $(\text{Te}_4^{2+})_n$ werden durch die hochgeladenen und stärker basischen Dianionen $[\text{VOCl}_4]^{2-}$ und $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ stabilisiert. In beiden Fällen muss man zumindest von einer teilweisen Ladungsübertragung vom Anion auf das Kation ausgehen, die stabilisierende Wirkung hat.

Der Trend, dass die schwereren Homologen einer Gruppe deutlich vielfältigere Strukturen ausbilden, ist so zu erklären, dass die Ladungsdelokalisation, die essenziell für die Ausbildung von Polykationen ist, durch Orbitalüberlappung der p- und σ^* -Orbitale bei hohen Hauptquantenzahlen deutlich effizienter ist als bei niedrigen. Verschiedenste räumliche Anordnungen ermöglichen diese Orbitalüberlappung, wie man eindrucksvoll an der Strukturvielfalt der polykationischen Cluster der schweren Elemente der sechsten Hauptgruppe sehen kann.

1.5 Polykationen der Halogene

Von den Halogenen sind ebenfalls zahlreiche Polykationen bekannt. Auch hier setzt sich der Trend fort, dass mit Cl_3^+ nur ein einziges chlorhaltiges Polykation kristallisiert werden konnte, bromhaltige sind es drei (Br_2^+ , Br_3^+ , Br_5^+), während vom schwereren Iod immerhin sechs Polykationen bekannt sind (I_x^+ , $x = 2, 3, 5, 7, \text{I}_4^{2+}, \text{I}_5^{3+}$).

Neben den homoatomaren Polykationen der Halogene sind einige Interhalogenium-Ionen kristallisiert worden. Als Tetrachloroaluminate sind das $(\text{ICl}_2)^+$ -Ion³¹ und das $(\text{I}_3\text{Cl}_2)^+$ -Ion³² bekannt.

Die neueste, sehr ausführliche Übersicht über homoatomare Polykationen der sechsten und siebten Hauptgruppe ist im Jahr 2000 erschienen. Hier sind alle bis dahin veröffentlichten Polykationen aufgeführt und die Bindungsverhältnisse in diesen Teilchen werden analysiert.³³

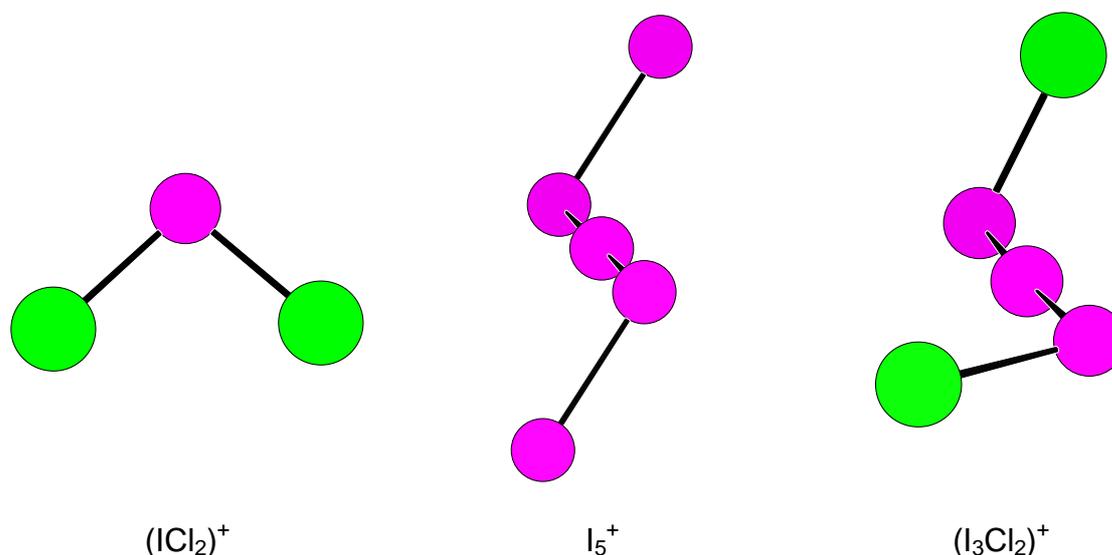


Abb. 1.9: Strukturen einiger Polykationen der Halogene.

1.6 Polykationen der Pentele

Von Elementen der fünften Hauptgruppe sind ebenfalls Polykationen bekannt. Röntgenographisch charakterisiert wurden Polykationen ausschließlich vom Bismut. Zu den

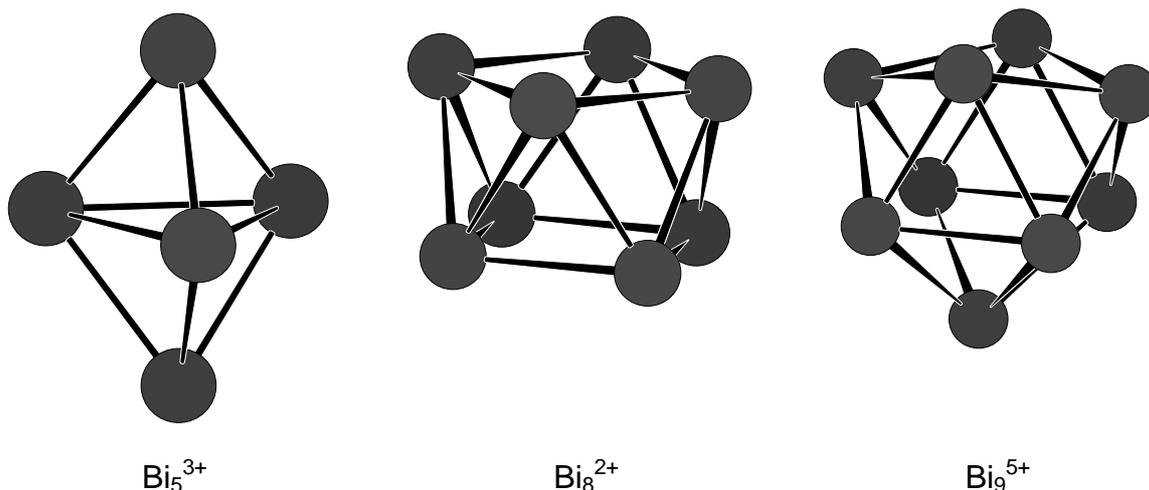
³¹ C.G. Vonk, E.H. Wiebenga: The Crystal Structure of ISbCl_8 and IAlCl_6 , *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 859-866

³² S. Pohl, W. Saak: Interhalogen-Kationen: Darstellung und Kristallstrukturen (143 K) von $\text{I}_3\text{Cl}_2\text{SbCl}_6$, $\text{I}_3\text{Cl}_2\text{AlCl}_4$ und $\text{I}_3\text{Br}_2\text{SbCl}_6$, *Z. Naturforsch. B.* **1981**, *36*, 283-288

³³ S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H.D.B. Jenkins, H.K. Roobottom: Recent advances in the understanding of the synthesis, structures, bonding and energetics of the homopolyatomic cations of Groups 16 and 17, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397-481

drei in die Lehrbücher eingegangenen Clustern Bi_5^{3+} (trigonale Bipyramide)³⁴, Bi_8^{2+} (quadratisches Antiprisma)^{35,36} und Bi_9^{5+} (einfach überkappedes quadratisches Antiprisma bzw. dreifach überkappedes trigonales Prisma)³⁷ sind 1998 durch M. Ruck mit Bi_5^+ und Bi_6^{2+} in der Verbindung $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ noch zwei weitere hinzugekommen, die im Jahre 2002 in ähnlichen Verbindungen erneut nachgewiesen wurden (Abbildung 2.10).^{38,39} Die Bismut-Cluster lassen sich anhand der Wade-Regeln erklären, wenn man für die Zahl der Gerüstelektronen, die das Bi zur Verfügung stellt, ausschließlich die p-Elektronen betrachtet und die energetisch tief liegenden s-Elektronen für die Bindungsbildung vernachlässigt. Bi_6^{2+} muss man als nido-Cluster ansehen, der aus einem siebenatomigen Käfig abgeleitet wird, was sich durch die Verzerrung des oktaederförmigen Ions ausdrückt.

Vom leichteren Homologen Antimon konnte als einziges Polykation Sb_5^{3+} nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.⁴⁰ Neben der chemischen Analyse, die zur Formel $\text{Sb}_5[\text{GaCl}_4]_3$ führt, wurden Raman-spektroskopisch Ga–Ga-Schwingungen gefunden. Eine eingehendere Untersuchung dieser Verbindung steht noch aus.



³⁴ J.D. Corbett: Homopolyatomic Ions of the Heavy Post-Transition Elements. The Preparation, Properties, and Bonding of $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$, and $\text{Bi}_4(\text{AlCl}_4)$, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 198-208

³⁵ B. Krebs, M. Hucke, C.J. Brendel: Struktur des Octabismut(2+)-Clusters in kristallinem $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 453-454

³⁶ J. Beck, C.J. Brendel, L. Bengtsson-Kloo, B. Krebs, M. Mummert, A. Stankowski, S. Ulvenlund: Crystal Structure of $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$ and the Crystal Structure, Conductivity and Theoretical Band Structure of Bi_6Cl_7 and Related Subvalent Bismuth Halides, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1219-1226

³⁷ A. Hershaft, J.D. Corbett: The Crystal Structure of Bismuth Subchloride. Identification of the Ion Bi_9^{5+} , *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 979-985

³⁸ M. Ruck: $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$: Ein pseudosymmetrisches Subbromid aus Bi_5^+ - und Bi_6^{2+} -Polykationen sowie $[\text{IrBi}_6\text{Br}_{12}]^-$ - und $[\text{IrBi}_6\text{Br}_{13}]^{2-}$ - Clusteranionen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 521-528

³⁹ M. Ruck, S. Hampel: Stabilization of homonuclear Bi_5^+ and Bi_6^{2+} polycations by cluster anions in the crystal structures of $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$, $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$, and $\text{Bi}_{12-x}\text{RhBr}_{13-x}$, *Polyhedron* **2002**, 21, 651-656

⁴⁰ S. Ulvenlund, K. Ståhl, L. Bengtsson-Kloo: Structural and Quantum Chemical Study of Bi_5^{3+} and Isoelectronic Main-Group Metal Clusters. The Crystal Structure of Pentabismuth(3+) Tetrachlorogallate(III) Refined from X-ray Powder Diffraction Data and Synthetic Attempts on Its Antimony Analogue, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 223-230

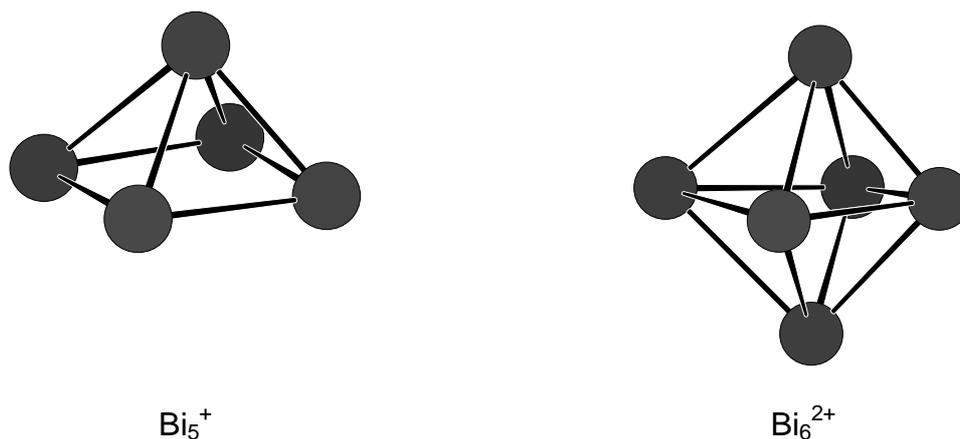


Abb. 1.10: Strukturen der Homopolykationen des Bismut.

1.7 Heteroatomare Polykationen aus Atomen der Elemente der fünften und sechsten Hauptgruppe

Es sind eine ganze Reihe Heteropolykationen bekannt, die aus Atomen der Elemente der fünften und sechsten Hauptgruppe aufgebaut sind. Dabei handelt es sich jedoch fast ausschließlich um die Elementkombination Stickstoff und Schwefel wie z.B. die Kationen $(\text{SN})^+$ ⁴¹, $(\text{S}_2\text{N})^+$ ⁴², $(\text{S}_5\text{N}_5)^+$ ⁴³, $(\text{S}_4\text{N}_4)^{2+}$ ⁴⁴, die alle als Tetrachloroaluminate isoliert werden konnten.

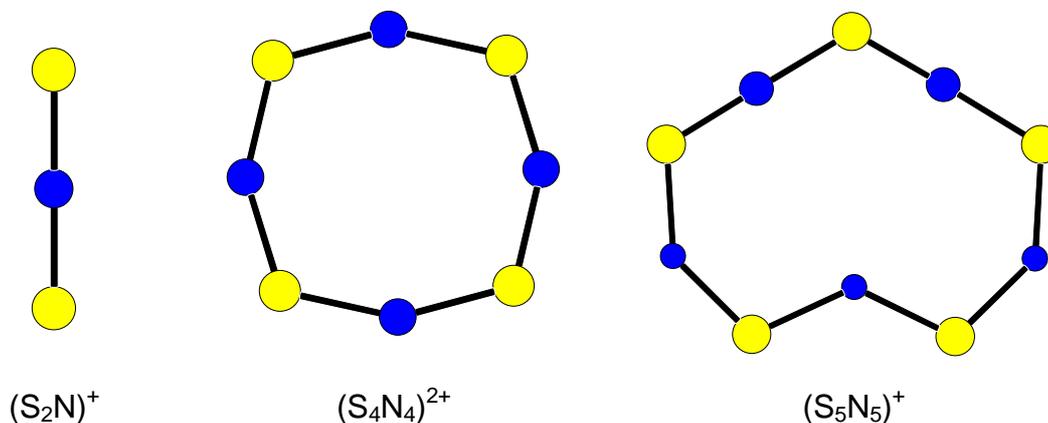


Abb. 1.11: Strukturen einiger S/N-Polykationen.

⁴¹ A. Apblett, T. Chivers, J.F. Fait: A Simple Synthesis of $[\text{NS}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ and the Insertion Reaction with Alkylselenium Halides: X-Ray Structure of $[\text{N}_2\text{S}_2\text{SeCl}]^+[\text{AlCl}_4]^-$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1989, 1596-1598

⁴² U. Thewalt, K. Berhalter, P. Müller: Dithionitryl-tetrachloroaluminat, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 1280-1282

⁴³ A.C. Hazell, R. Grønbæk Hazell: The Crystal Structure of Pentathiazyl Tetrachloroaluminat, $\text{S}_5\text{N}_5\text{AlCl}_4$, *Acta Chemica Scandinavica* **1972**, 26, 1987-1995

⁴⁴ R.J. Gillespie, J.P. Kent, J.F. Sawyer, D.R. Slim, J.D. Tryrer: Reactions of S_4N_4 with SbCl_5 , AsF_5 , PF_5 , and HSO_3F . Preparation and Crystal Structures of the Salts of the $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}$ Cation: $(\text{S}_4\text{N}_4)(\text{Sb}_3\text{F}_{14})(\text{SbF}_6)$, $(\text{S}_4\text{N}_4)(\text{SO}_3\text{F})_2$, $(\text{S}_4\text{N}_4)(\text{AsF}_6)_2 \cdot \text{SO}_2$, $(\text{S}_4\text{N}_4)(\text{AlCl}_4)_2$, and $(\text{S}_4\text{N}_4)(\text{SbCl}_6)_2$, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3799-3812

Von den S/N-Polykationen abgesehen sind in der Literatur nur drei weitere Polykationen dieser Elementkombination röntgenographisch nachgewiesen worden. Dabei handelt es sich um die von R.J. Gillespie et al. aus SO₂-haltigen Lösungen synthetisierten Verbindungen (As₃Se₄)[AsF₆], (As₃S₄)[AsF₆] und (As₃S₄)[SbF₆]⁴⁵ und das von uns aus Lewis-sauren Salzschnmelzen hergestellte (Bi₄Te₄)[AlCl₄]₄^{46,47}.

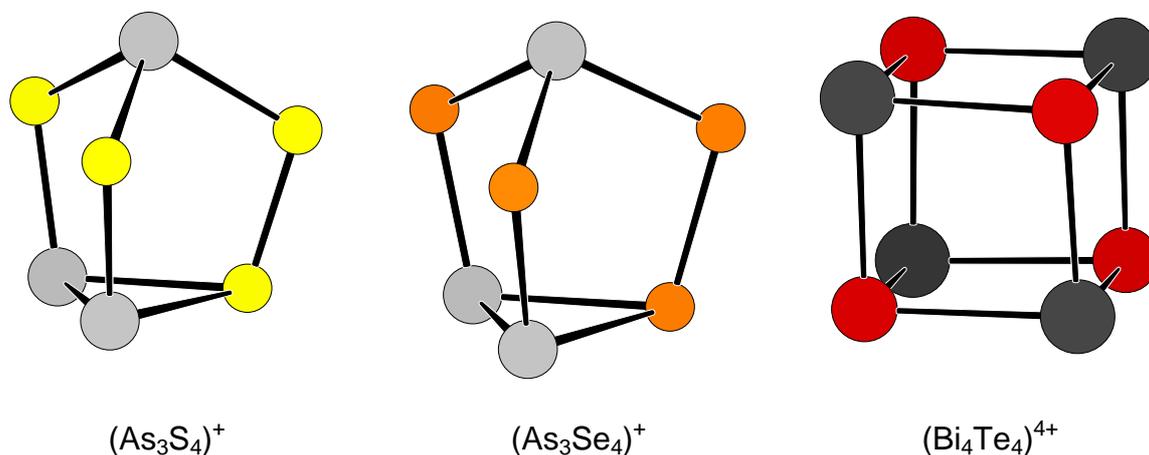


Abb. 1.12: Strukturen der Heteropolykationen aus Atomen der Elemente der fünften und sechsten Hauptgruppe.

Neben diesen veröffentlichten, gemischten polykationischen Clustern konnte in unserem Arbeitskreis F. Steden die Verbindungen (Te₅Bi)[AsF₆]₃ · SO₂, (Te₆)(Te₅Bi)[AsF₆]₇ · 4 SO₂, (Te₅Sb)[AsF₆]₃ und (Te₅Bi)[AsF₆]₃ darstellen, deren Kationen sich von dem trigonal-prismatischen Te₆⁴⁺ ableiten lassen.⁴⁸

⁴⁵ B.H.Christian, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer: Preparation, X-ray Crystal Structures, and Vibrational Spectra of Some Salts of the As₃S₄⁺ and As₃Se₄⁺ Cations, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3410-3420

⁴⁶ J. Beck, M. Dolg, S. Schlüter: Bi₄Te₄⁴⁺ – ein würfelförmiger, polykationischer Hauptgruppenelementcluster, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2347-2350

⁴⁷ S. Schlüter: Ein neues, würfelförmiges Polykation: Synthese und Kristallstruktur von Bi₄Te₄[AlCl₄]₄, *Diplomarbeit, Universität Bonn, 2000*

⁴⁸ F. Steden: Strukturchemie der Homo- und Hetero-Polykationen aus schweren Atomen der fünften und sechsten Hauptgruppe sowie Koordinationspolymere aus Silbersalzen und sechsgliedrigen Selenringen, *Dissertation, Universität Bonn, 2002*

1.8 Polyanionen

Neben den Polykationen existieren eine ganze Reihe von Polyanionen, die in ihrer Strukturchemie den Kationen sehr ähnlich sind.

Manche der Polyanionen sind isoelektronisch und isostrukturell zu ihren polykationischen Homologen, z.B. Sn_9^{4-} und Bi_9^{5+} , Pb_5^{2-} und Bi_5^{3+} , Te_4^{2+} und Bi_4^{2-} ⁴⁹. Durch den Elektronenreichtum der polyanionischen Cluster ergeben sich aber meistens andere Strukturen, wie die Beispiele in Abbildung 1.13 zeigen.

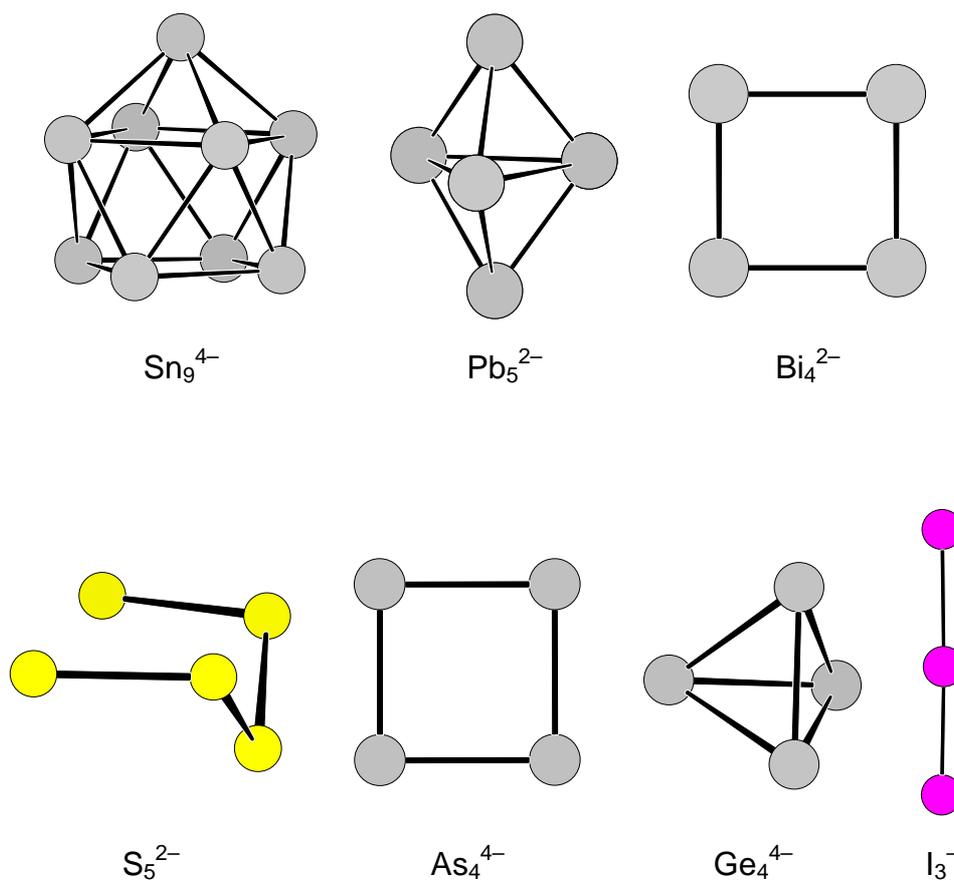


Abb. 1.13: Strukturen einiger Polyanionen.

⁴⁹ A. Cisar, J.D. Corbett: Polybismuth Anions. Synthesis and Crystal Structure of a Salt of the Tetrabismuthide(2-) Ion, Bi_4^{2-} . A Basis for the Interpretation of the Structure of Some Complex Intermetallic Phases, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2482-2487

2 Synthese, Kristallstruktur und schwingungsspektroskopische Untersuchung von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ und (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄ sowie ab initio-Molekülorbital-Rechnungen an (Bi₄Te₄)[AlCl₄]₄

Bei früheren Arbeiten gelang die Synthese von (Bi₄Te₄)[AlCl₄]₄.^{46,47} Daher lag der Wunsch nahe, die leichteren Homologen dieser Verbindung zu synthetisieren, bei denen Tellur durch Selen und Schwefel substituiert ist.

2.1 Synthese von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄

(Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ bildete sich bei der Reaktion von 103,3 mg (0,48 mmol) Bi mit 56,9 mg (0,72 mmol) Se, 75,7 mg (0,24 mmol) BiCl₃, 264,0 mg (1,98 mmol) AlCl₃ und 10,5 mg (0,18 mmol) NaCl. Die Edukte wurden unter Inertgasatmosphäre eingewogen, gemörsert, unter Vakuum in einer Duranglas-Ampulle eingeschmolzen und in einem horizontalen Röhrenofen bei 130 °C zur Reaktion gebracht. (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ bildete sich nach wenigen Tagen in Form von bernsteinfarbenen, bis etwa 0,5 mm großen, isometrischen, spröden Kristallen. Ließ man die Ampullen bei Raumtemperatur einige Tage liegen, so bildeten sich durch Sublimation große Kristalle von überschüssigem AlCl₃, die sich auf den (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄-Kristallen niederschlugen. Sie ließen sich jedoch leicht bei 130 °C im Temperaturgradienten an ein kaltes Ampullenende sublimieren.

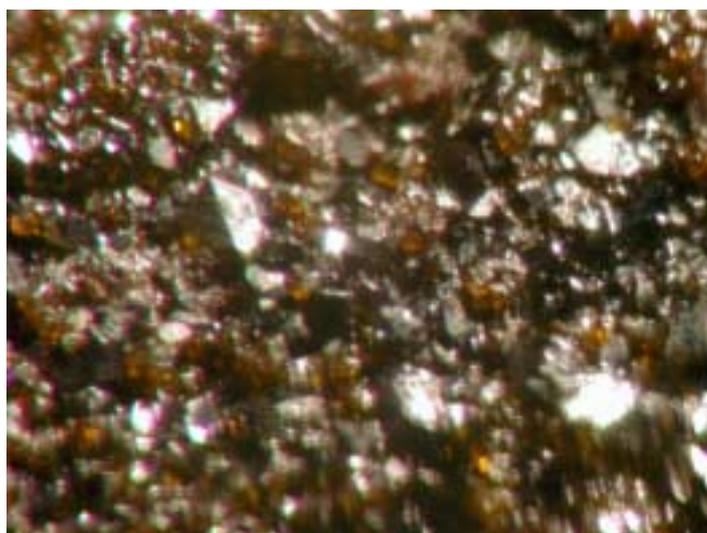


Abb. 2.1: Kristalle von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄.

⁴⁶ J. Beck, M. Dolg, S. Schlüter: Bi₄Te₄⁴⁺ – ein würfelförmiger, polykationischer Hauptgruppenelementcluster, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2347-2350

⁴⁷ S. Schlüter: Ein neues, würfelförmiges Polykation: Synthese und Kristallstruktur von Bi₄Te₄[AlCl₄]₄, *Diplomarbeit, Universität Bonn*, **2000**

2.2 Synthese von $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$

$(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ bildete sich bei der Reaktion von 103,3 mg (0,48 mmol) Bi mit 23,1 mg (0,72 mmol) S, 75,7 mg (0,24 mmol) BiCl_3 , 264,0 mg (1,98 mmol) AlCl_3 und 10,5 mg (0,18 mmol) NaCl .

Auch hier wurden die Edukte im Handschuhkasten eingewogen und in einer Duranglas-Vakuumampulle zur Reaktion gebracht. Die roten bis 5 mm großen Kristalle mit sechseckigen Flächen bildeten sich bei 130 °C innerhalb einiger Tage.

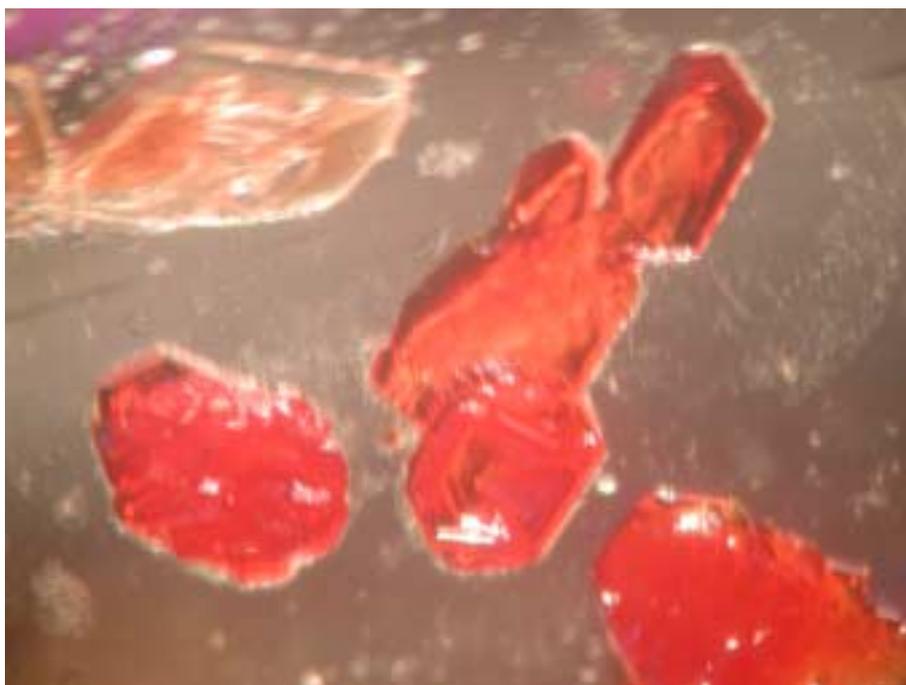


Abb. 2.2: Kristalle von $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$.

2.3 Chemische Analyse von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ und $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$

Zur energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) wurden Kristalle von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ und $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ im Handschuhkasten manipuliert und in die unter Kapitel 11 beschriebene Schleuse gebracht, die den Transport der hydrolyseempfindlichen Substanzen zum Spektrometer ermöglichte. Die Beschleunigungsspannung betrug 25 kV bei der Se-haltigen Substanz und 15 kV bei der S-haltigen. Es wurden von Bismut und Selen die L-Linien detektiert, von Schwefel, Aluminium und Chlor die K-Linien. In der Tabelle 2.1 sind die ermittelten Zusammensetzungen in Molprozent angegeben.

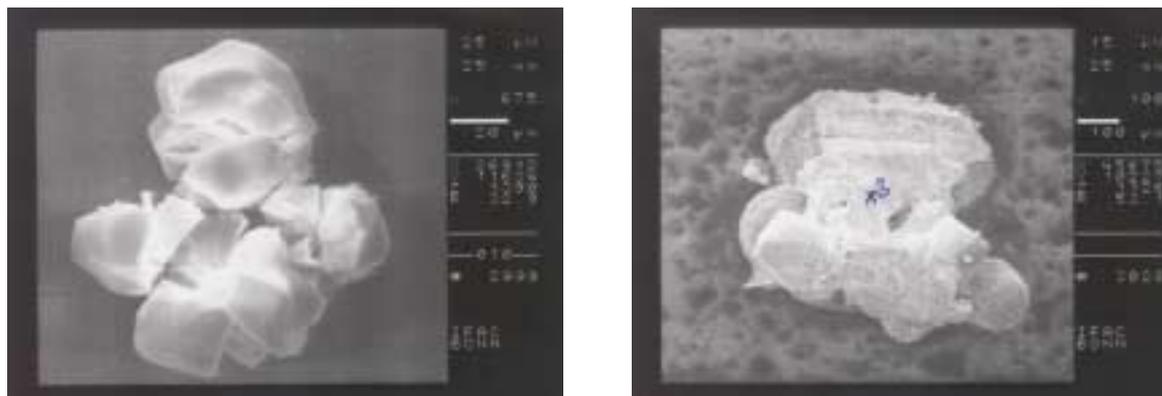


Abb. 2.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindung $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ (links) und $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ (rechts). Die Kristalle von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ sind im Laufe der Untersuchung durch den Elektronenbeschuss auseinandergebrochen. Im rechten Bild ist eine Markierung eingezeichnet.

Tab. 2.1: Die mit Hilfe von EDX ermittelten und die berechneten Zusammensetzungen von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ und $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ in Molprozent.

	Bi	Se/S	Al	Cl
$(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$	13,0	11,8	13,0	62,3
$(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$	15,1	16,8	16,6	51,5
berechnet für				
$(\text{Bi}_4\text{Ch}_4)[\text{AlCl}_4]_4$	14,3	14,3	14,3	57,0

2.4 Einkristallstrukturanalyse von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ und von $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$

Zur röntgenographischen Untersuchung wurde jeweils ein Kristall von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ und von $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ zum Schutz gegen Hydrolyse im Handschuhkasten in ein Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,2 mm gebracht und mit wenig Kel-F-Fett an der Innenwand festgeklebt. Das Röhrchen wurde mit Hilfe eines Glühdrahts zugeschmolzen.

Die Datensammlung beider Kristalle erfolgte mit dem Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD. Der Datensatz von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ umfasste 10571 gemessene Reflexe, die bei der Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe einen Datensatz von 1849 Reflexen ergab. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 21,69 %.

Beim $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ wurden 23514 Reflexe gemessen. Es ergab sich ein Gütefaktor der Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe von 15,01 %. Der neue Datensatz enthielt 1758 symmetrieunabhängige Reflexe.

Anhand der Lagen der Reflexe ergab sich in beiden Fällen eine tetragonale Elementarzelle. Die Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe ergab einen sehr schlechten Gütefaktor für die höhere Laue-Symmetrie $4/mmm$, so dass $4/m$ als korrekte Laue-Gruppe angenommen wurde. Aus dieser Laue-Gruppe ergaben sich die drei möglichen Kristallklassen 4 , $\bar{4}$, und $4/m$. Die integrale Auslöschung für hkl : $h + k + l = 2n + 1$ ergibt eine Innenzentrierung. Eine weitere Einschränkung der Kristallklasse durch Auslöschungsbedingungen war nicht möglich. Es zeigte sich durch die Verfeinerungsrechnungen, dass von den drei möglichen Raumgruppen $I 4$ (Nr. 79), $I \bar{4}$ (Nr. 82) und $I 4/m$ (Nr. 87), die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe $I \bar{4}$ (Nr. 82) die zutreffende war.

Mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS 97) wurden das eine unabhängige Schweratom Bi sowie das Ch-Atom Se bzw. S lokalisiert. Aus der Differenz-Fourier-Synthese (SHELXL 97) ergaben sich das Al-Atom und die übrigen vier Cl-Atome.

Der Mittelungs- R -Wert von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ verbessert sich nach der Absorptionskorrektur bei Vorgabe der ausgemessenen Kristallgestalt von 21,69 % auf 14,64 %. Bei (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄ verschlechtert sich jedoch der Mittelungs- R -Wert nach der Absorptionskorrektur bei Vorgabe der ausgemessenen Kristallgestalt von 15,01 % auf 15,48 %.

In den Tabellen 2.3 bis 2.6 sind die Lageparameter der Kristallstrukturen von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ und (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄ aufgelistet.

Tab. 2.2: Kristallographische Daten von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ und (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄ und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	(Bi ₄ Se ₄)[AlCl ₄] ₄	(Bi ₄ S ₄)[AlCl ₄] ₄
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$I \bar{4}$ (Nr. 82)	$I \bar{4}$ (Nr. 82)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1199,32(2)$ $c = 1118,64(3)$	$a = 1181,60(2)$ $c = 1104,75(2)$
Zellvolumen [10^6 pm ³]	1609,02(6)	1543,42(5)
Zahl der Formeleinheiten	2	2
berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	3,77	3,53
Farbe	bernsteinfarben	rot
Kristallgröße [mm ³]	0,16 · 0,16 · 0,14	0,16 · 0,20 · 0,23
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	27,77	24,52
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
benutze Röntgenstrahlung	Mo-K _α , $\lambda = 71,073$ pm	Mo-K _α , $\lambda = 71,073$ pm

Messbereich	$1,99^\circ < 2 \Theta < 54,97^\circ$	$5,82^\circ < 2 \Theta < 54,97^\circ$
	$\bar{15} \leq h \leq 15$	$\bar{15} \leq h \leq 15$
	$\bar{15} \leq k \leq 15$	$\bar{15} \leq k \leq 15$
	$\bar{14} \leq l \leq 14$	$\bar{14} \leq l \leq 14$
Zahl der gemessenen Reflexe	10571	23514
Zahl der unabhängigen Reflexe	1849	1758
Zahl der verfeinerten Parameter	65	65
Verhältnis Reflexe / Parameter	28,45	27,05
Gütefaktor der Mittelung R_{int}	14,64 %	15,48 %
Absorptionskorrektur	numerisch, ausgemessene Kristallgestalt, 10 Flächen	numerisch, ausgemessene Kristallgestalt, 12 Flächen
minimale und maximale Transmission	0,036 0,131	0,023 0,101
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	3,31 %	3,69 %
$R(F)$ für alle Reflexe	3,89 %	3,75 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	8,22 %	9,08 %
$Goof$	1,048	1,085
Flack- x -Parameter	-0,03(1)	0,00(2)
max. / min. Restelektronendichte [e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	+1,22 / -1,33	+1,82 / -1,50

Tab. 2.3: Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10⁴pm²] von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die achtzählige Lage mit dem Wyckoff-Symbol 8 g.

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Bi	0,65706(3)	0,05988(3)	0,37084(3)	2,53(1)
Se	0,44453(8)	0,14732(7)	0,38109(8)	2,46(2)
Al	0,3017(3)	0,5711(3)	0,2146(3)	2,58(6)
Cl1	0,1379(3)	0,5500(3)	0,1384(3)	3,55(6)
Cl2	0,3917(3)	0,6508(3)	0,0727(3)	3,46(6)
Cl3	0,3659(3)	0,4157(3)	0,2709(3)	4,32(7)
Cl4	0,2992(3)	0,6815(2)	0,3656(3)	3,86(6)

Tab. 2.4: Koeffizienten U^{ij} [pm²] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi	322(2)	327(2)	314(2)	-7(2)	-50(2)	-6(1)
Se	348(5)	285(5)	301(4)	-27(5)	13(5)	16(4)
Al	346(15)	301(15)	334(14)	-24(12)	6(13)	-27(12)
Cl1	358(12)	655(18)	336(11)	-26(15)	-19(12)	-97(12)
Cl2	460(15)	433(14)	420(12)	-13(12)	107(12)	-119(12)
Cl3	624(18)	345(13)	671(19)	90(14)	-44(15)	57(13)
Cl4	683(17)	398(12)	386(12)	-76(13)	27(15)	-53(11)

Tab. 2.5: Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10⁴pm²] von (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die achtzählige Lage mit dem Wyckoff-Symbol 8 g.

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Bi	0,65446(3)	0,06115(3)	0,36889(3)	1,92(1)
S	0,4459(2)	0,1403(2)	0,3746(3)	1,97(5)
Al	0,3029(3)	0,5701(3)	0,2165(3)	1,98(6)
Cl1	0,1363(3)	0,5499(3)	0,1368(3)	2,70(6)
Cl2	0,3930(3)	0,6534(3)	0,0721(3)	2,64(6)
Cl3	0,3673(3)	0,4118(3)	0,2715(3)	3,08(6)
Cl4	0,3015(3)	0,6802(2)	0,3696(3)	2,88(6)

Tab. 2.6: Koeffizienten U^{ij} [pm²] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi	244(2)	235(2)	252(2)	-4(1)	-37(1)	-1(1)
S	266(12)	229(10)	255(10)	-31(10)	5(10)	21(9)
Al	259(14)	220(14)	273(14)	-10(10)	-1(12)	-33(11)
Cl1	248(10)	510(16)	267(11)	-24(12)	5(10)	-71(10)
Cl2	359(14)	318(12)	326(12)	14(10)	58(10)	-91(9)
Cl3	465(16)	247(12)	458(15)	33(11)	-20(12)	48(10)
Cl4	517(15)	269(11)	309(11)	-62(10)	-16(12)	-15(10)

2.5 Diskussion der Kristallstrukturen von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ und von (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄

Die zu (Bi₄Te₄)[AlCl₄]₄ isotyp kristallisierenden Verbindungen setzen sich aus Molekül-Ionen zusammen, dem (Bi₄Ch₄)⁴⁺-Kation und dem [AlCl₄]⁻-Anion. Die tetragonale Zelle enthält zwei Formeleinheiten (Bi₄Ch₄)[AlCl₄]₄.

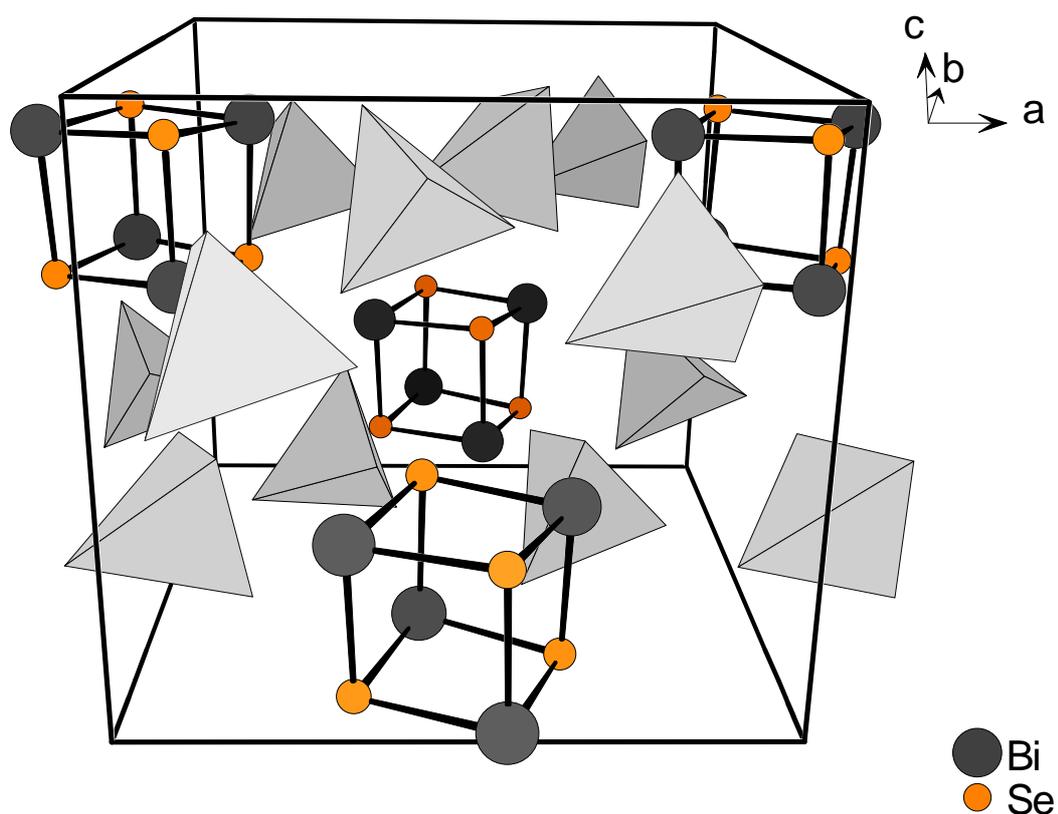


Abb. 2.4: Ansicht der Elementarzelle von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ in einem perspektivischen Blick entlang der *b*-Achse. Die [AlCl₄]⁻-Ionen sind als graue Tetraeder dargestellt.

Das würfelförmige (Bi₄Ch₄)⁴⁺-Kation enthält nur zwei kristallographisch unabhängige Atome, ein Bi- und ein Chalkogen-Atom. Durch die Anwendung der $\bar{4}$ -Drehinversionsachsen auf diese zwei Atome wird das Kation vervollständigt. Sein Schwerpunkt liegt auf 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ und damit speziell auf der Wyckoff-Lage $2d$ mit der Lagesymmetrie $\bar{4}$.

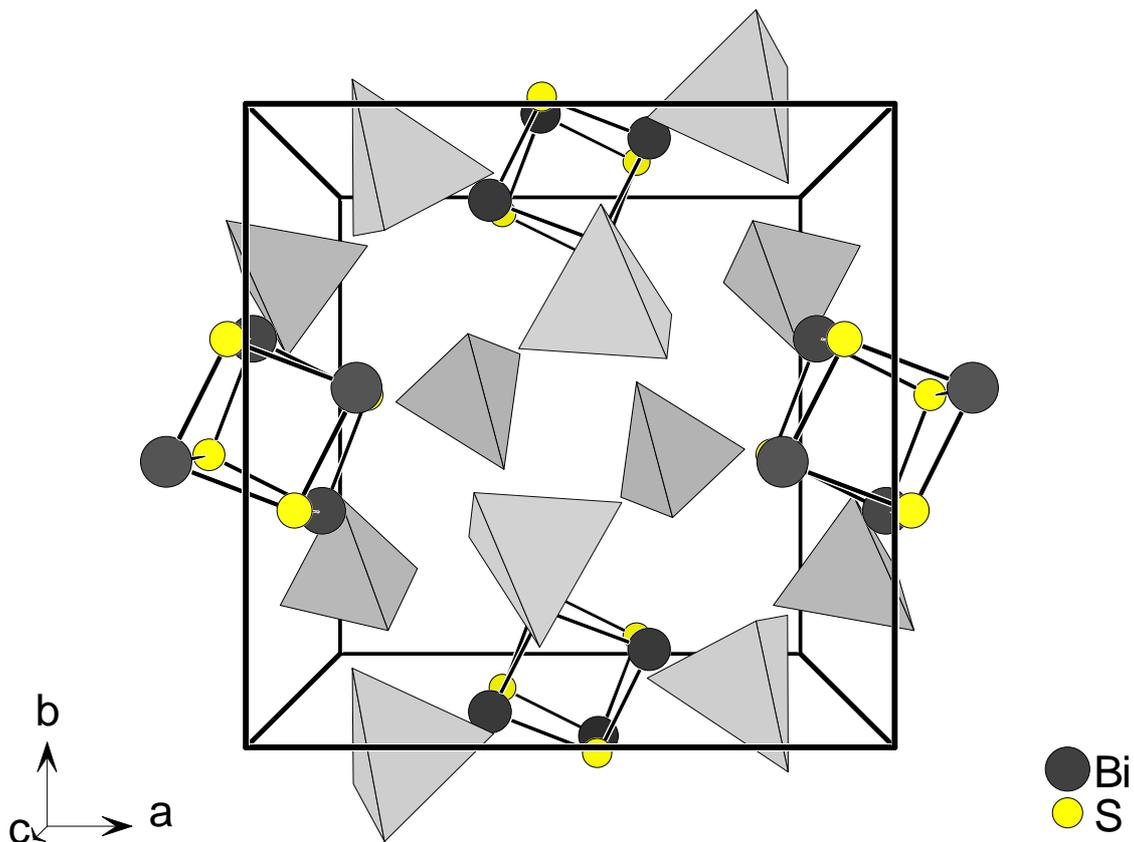


Abb. 2.5: Ansicht der Elementarzelle von (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄ in einem perspektivischen Blick entlang der *c*-Achse. Die [AlCl₄]⁻-Ionen sind als graue Tetraeder dargestellt.

Die Winkel im *S*₄-symmetrischen Kation in (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ liegen zwischen 86,2° und 93,7°, die Bindungslängen reichen von 275,9 pm bis 282,1 pm. Die Differenzen zu ihren Mittelwerten von 90° und 278,7 pm sind sehr klein, das Teilchen weist nur einen geringen Unterschied zur idealen Tetraedersymmetrie auf.

Tab. 2.7: Indices für ausgewählte Symmetrieeoperationen wie sie im Folgenden benutzt werden.

Bezeichnung	Symmetrieeoperation
I	$1 - x; -y; z$
II	$\frac{1}{2} + y; \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} - z$
III	$\frac{1}{2} - y; -\frac{1}{2} + x; \frac{1}{2} - z$

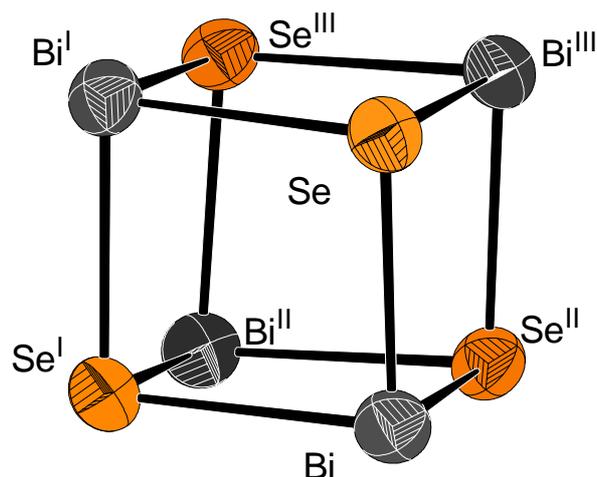


Abb. 2.6: Das kristallographisch unabhängige würfelförmige (Bi₄Se₄)⁴⁺-Ion in der Struktur von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄. Die Größe der Schwingungsellipsoide in dieser Abbildung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab. 2.8: Einige ausgewählte interatomare Abstände [pm] in (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebene Stelle.

Atome	Abstände
Bi–Se	275,9(1)
Bi–Se ^I	277,0(1)
Bi–Se ^{II}	282,1(1)

Tab. 2.9: Einige ausgewählte Bindungswinkel [°] in (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel
Bi–Se–Bi ^{III}	89,51(1)
Bi–Se–Bi ^I	93,65(1)
Bi ^I –Se–Bi ^{III}	89,29(1)

Atome	Winkel
Se–Bi–Se ^I	86,15(1)
Se ^I –Bi–Se ^{II}	90,36(1)
Se–Bi–Se ^{II}	90,60(1)

Die formalen Oxidationszahlen im (Bi₄Se₄)⁴⁺ sind Bi(+3) und Se(–2). Zum Vergleich und zur Einordnung der Struktur des würfelförmigen (Bi₄Se₄)⁴⁺-Ions bietet sich die Gegenüberstellung mit der Struktur des binären Bismutselenids Bi₂Se₃ an, von dem es zwei Modifikationen gibt. In der von S. Nakajima veröffentlichten Strukturvariante des Bi₂Se₃ sind Schichten vorhanden, in denen ein kristallographisch unabhängiges Bi-Atom annähernd oktaedrisch

umgeben ist, ebenso wie ein Se-Atom, ein zweites Se-Atom ist trigonal pyramidal gebunden.⁴⁹ Diese Struktur wird im Folgenden als Bi₂Se₃-I bezeichnet.

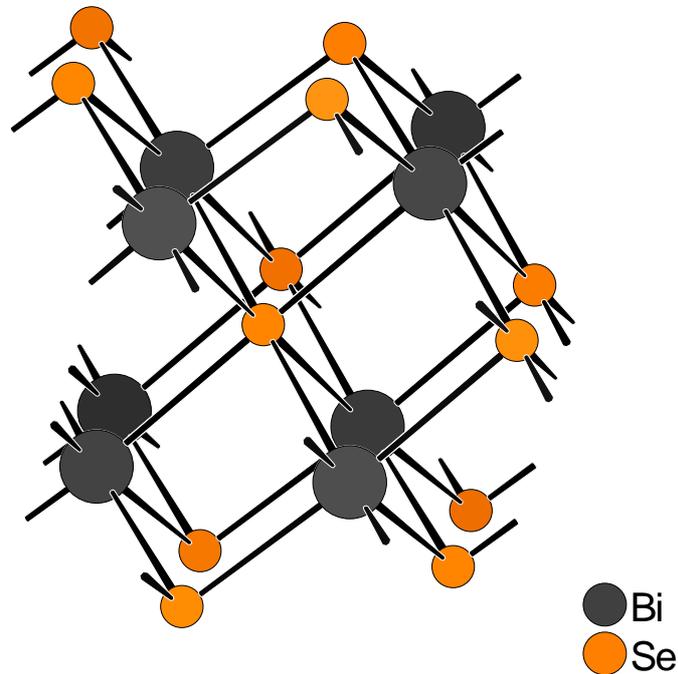


Abb. 2.7: Ausschnitt aus der Struktur von Bi₂Se₃-I.

Die als Bi₂Se₃-II bezeichnete Modifikation ist aus Bändern aufgebaut, in denen ein Bismut und zwei Se-Atome trigonal pyramidal koordiniert sind.⁵⁰ Desweiteren sind ein fünffach gebundenes Bi-Atom sowie ein in erste Näherung zweifach gebundenes Se-Atom vorhanden.

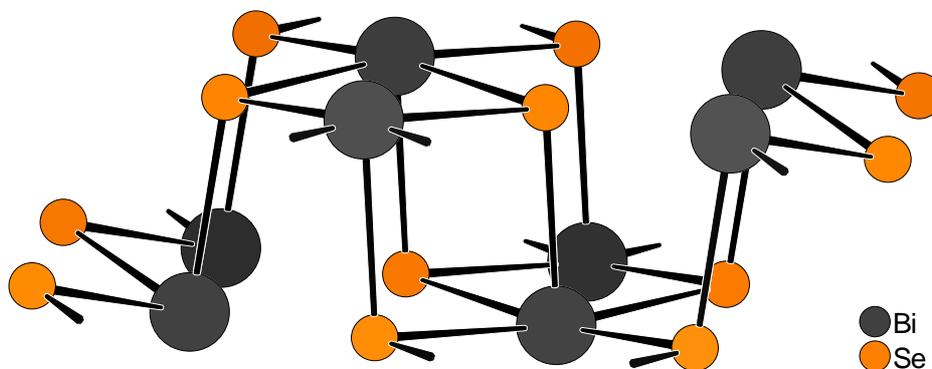


Abb. 2.8: Ausschnitt aus der Struktur von Bi₂Se₃-II.

⁴⁹ S. Nakajima: The crystal structure of Bi₂Te_{3-x}Se_x, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **1963**, 24, 479-485

⁵⁰ E.Y. Atabaeva, S.A. Mashkov, S.V. Popova: Die Kristallstruktur der neuen Modifikation von Bi₂Se₃ II, *Kristallografiya*, **1973**, 18, 173-174

In beiden Strukturen sind nur heteroatomare Bindungen vorhanden. Die Bi–Se-Bindungslängen entsprechen sich in diesen drei Verbindungen sehr gut. Dass der kürzeste Abstand im Bi₂Se₃-I mit 289,0 pm relativ lang ist, ebenso wie die längsten aufgelisteten Bindungen, hat damit zu tun, dass Atome beteiligt sind, deren Bindigkeit drei übersteigt. Eine erhöhte Zahl an Bindungspartnern bedeutet zugleich auch einen vergrößerten Abstand.

Tab. 2.10: In dieser Tabelle sind die Bi–Se-Abstände in pm und die Se–Bi–Se-Winkel in ° in den drei beschriebenen Verbindungen gegenübergestellt.

	(Bi ₄ Se ₄) ⁴⁺	Bi ₂ Se ₃ -I	Bi ₂ Se ₃ -II
Bi–Se-Abstände	275,9 bis 282,1	289,0 bis 303,4	281,9 bis 294,6
Se–Bi–Se-Winkel	86,2 bis 90,6	86,1 bis 91,1	81,4 bis 93,0

Auch in der Struktur von (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄ weicht das Kation nur wenig vom idealen Kubus ab. Die Bindungslängen reichen von 263,7 bis 269,7 pm. Die Winkel schwanken um den idealen 90°-Winkel, die S-Atome schließen mit dem Bi-Atom Winkel zwischen 84,3 und 88,7° ein, die Bi-Atome mit dem S-Atom solche von 91,1 und 95,7°.

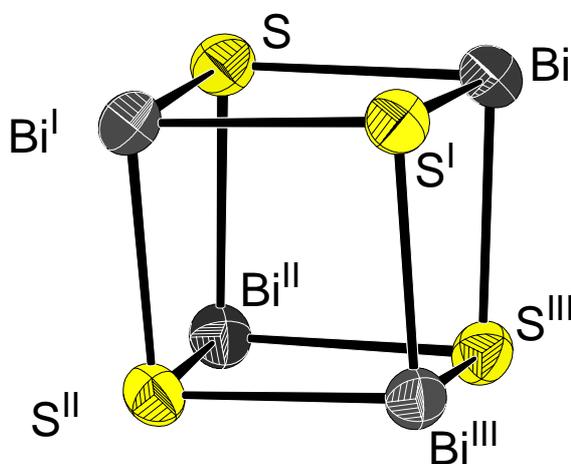


Abb. 2.9: Das kristallographisch unabhängige würfelförmige (Bi₄S₄)⁴⁺-Ion in der Struktur von (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄. Die Größe der Schwingungsellipsoide in dieser Abbildung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab. 2.11: Einige ausgewählte interatomare Abstände [pm] in (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände
Bi–S	263,7(1)
Bi–S ^I	266,0(1)
Bi–S ^{II}	269,7(1)

Tab. 2.12: Einige ausgewählte Bindungswinkel [°] in (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel
Bi–S–Bi ^{III}	91,54(1)
Bi–S–Bi ^I	95,68(1)
Bi ^I –S–Bi ^{III}	91,05(1)

Atome	Winkel
S–Bi–S ^I	84,26(1)
S ^I –Bi–S ^{II}	88,19(1)
S–Bi–S ^{II}	88,66(1)

Genau wie man das Kation der selenhaltigen Verbindung mit Strukturausschnitten der Bismutselenide vergleichen kann, kann man den schwefelhaltigen Kubus mit entsprechenden Ausschnitten der Struktur von Bi₂S₃ vergleichen. Bi₂S₃ bildet Bänder aus, die ein dreibindiges S- und zwei dreibindige Bi-Atome enthalten. Die beiden anderen S-Atome sind in erster Näherung einfach bzw. zweifach gebunden (Abbildung 2.10).⁵¹

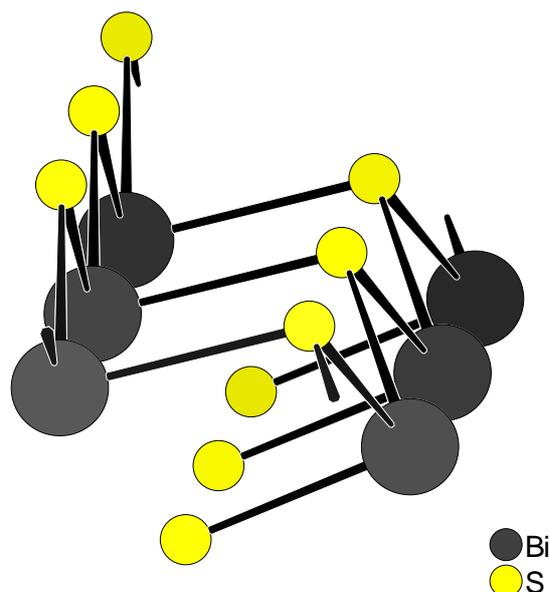


Abb. 2.10: Eindimensionaler Strang in der Struktur von Bi₂S₃.

⁵¹ V. Kupcik, L. Vesela-Novakova: Zur Kristallstruktur des Bismuthinites, Bi₂S₃, *National Bureau of Standards*, **1955**, 539, 11-23

Von der sehr kurzen Bi–S-Bindung des einfach gebundenen S abgesehen, entsprechen sich die Abstände in den beiden Verbindungen sehr gut, wie in Tabelle 2.13 gezeigt ist.

Tab. 2.13: In dieser Tabelle sind die Bi–S-Abstände in pm und die S–Bi–S-Winkel in ° in den beiden beschriebenen Verbindungen gegenübergestellt.

	(Bi ₄ S ₄) ⁴⁺	Bi ₂ S ₃
Bi–S-Abstände	263,7 bis 269,7	256,1 bis 274,3
S–Bi–S-Winkel	84,3 bis 88,7	83,3 bis 96,0

Vergleicht man die drei Kationen (Bi₄Te₄)⁴⁺, (Bi₄Se₄)⁴⁺ und (Bi₄S₄)⁴⁺, so stellt man fest, dass die Abweichung von der idealen Würfelform bei der schwefelhaltigen Verbindung am größten ist, bei der tellurhaltigen am geringsten. Die Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen im (Bi₄Te₄)⁴⁺ werden von aufeinander senkrecht stehenden p-Orbitalen gebildet. Nach der heute akzeptierten MO-Theorie lässt sich die Verzerrung so erklären, dass die Überlappung der 6p-Orbitale des Bi-Atoms mit den 5p-Orbitalen des Te-Atoms sehr viel effektiver ist als die der 4p- und der 3p-Orbitale von Se-Atomen und S-Atomen. Die Überlappung wird besser, wenn die leichten Atome auf das Zentrum des Würfels zurücken, wie es in Abbildung 2.11 gezeigt ist. Mit der effektiveren Orbitalüberlappung ist ein zusätzlicher Energiegewinn verbunden. Auf diese Weise gelangt man zu einem tetraedrisch verzerrten (Bi₄Ch₄)⁴⁺-Würfel. Dieser Tetraeder wird im Festkörper durch Packungseffekte der Teilchen zusätzlich deformiert, denn die Umgebung des Kations ist von der idealen Kugelsymmetrie weit entfernt.

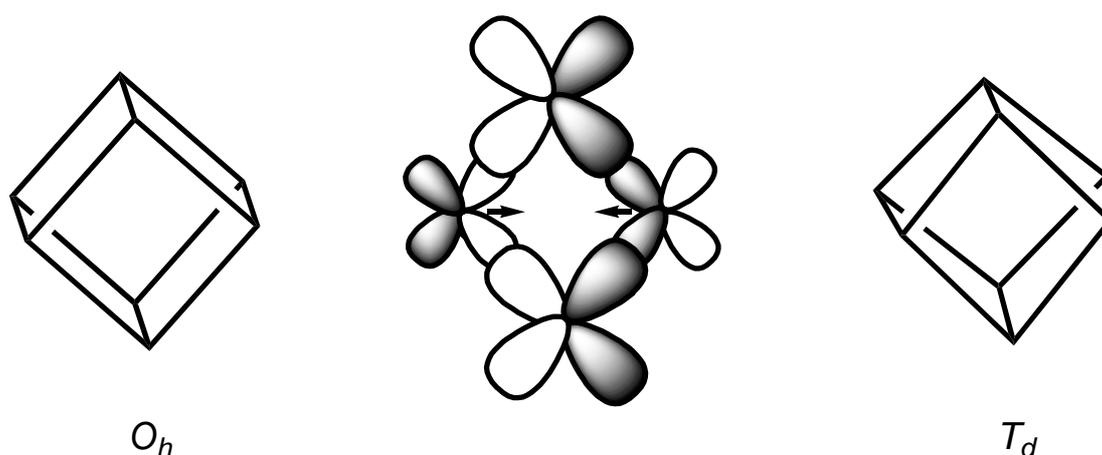


Abb. 2.11: Schematisch gezeigt ist die Verzerrung der Würfel- zur Tetraedersymmetrie. Die Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen werden durch senkrecht aufeinander stehende p-Orbitale ausgebildet. Dadurch, dass die p-Orbitale des Bi-Atoms größer sind als die der Ch-Atome, ist eine effektive Überlappung nur möglich, wenn die Ch-Atome in Richtung der Würfelmitte aufeinander zurücken, wie es in der Mitte des Bildes beispielhaft anhand einer Vierecksfläche gezeigt ist. So gelangt man zum tetraedrisch verzerrten Würfel.

Die Ladung des Kations ergibt sich aus der Zusammensetzung der Verbindungen. Das einfach geladene [AlCl₄]⁻-Anion lässt eindeutig den Schluss auf ein vierfach positiv geladenes Kation zu.

Die Ladungsverteilung lässt sich mit einer einfachen Lewis-Valenzstrichformel nachvollziehen. Die Atome sind entlang der Würfelkanten durch Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen verknüpft. Jedes Atom trägt noch ein freies Elektronenpaar. Demnach ist das dreibindige Bi-Atom formal neutral, das dreibindige Chalkogen-Atom trägt formal die positive Ladung. Wie in Abbildung 2.12 gezeigt, lässt sich das Teilchen durch eine einzige Lewis-Valenzstrichformel befriedigend darstellen, es zählt somit zu den klassischen Polykationen.

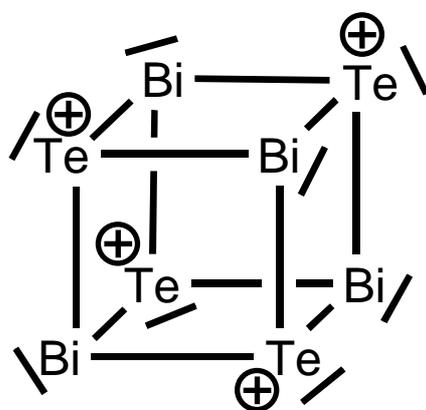


Abb. 2.12: Lewis-Valenzstrichformel und Formalladungen des (Bi₄Te₄)⁴⁺-Ions.

Vergleichbare homoatomare Polykationen des Bismuts zeichnen sich durch die Tendenz aus, Polyeder mit Dreiecksflächen zu bilden, wie Bi₅⁺ (quadratische Pyramide), Bi₅³⁺ (trigonale Bipyramide), Bi₆²⁺ (Oktaeder), Bi₈²⁺ (quadratisches Antiprisma) und Bi₉⁵⁺ (dreifach überkappedes trigonales Prisma). Sie können mit Hilfe der Wade-Regeln gedeutet werden. Bei den (Bi₄Ch₄)⁴⁺-Würfeln ist das nicht möglich, denn sie werden nicht durch Dreiecks-, sondern ausschließlich durch Vierecksflächen begrenzt.

Zur Klärung wurden Ab-initio-Untersuchungen am Beispiel des (Bi₄Te₄)⁴⁺-Kations durchgeführt. Sie basieren auf der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2), gradientenkorrigerter Dichtefunktionaltheorie (DFT), relativistischen, energiekonsistenten Ab-initio-Pseudopotenzialen (PP) und Rumpfpolarisierungspotenzialen (CPP). Die Rechnungen mit den Programmpaketen TURBOMOLE⁵² und MOLPRO⁵³ durchgeführt.⁵⁴

⁵² TURBOMOLE: Version 4; M. Haeser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104 - 111; R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, C. Koelmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165 - 169

⁵³ MOLPRO: Version 96,4; MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner and P.J. Knowles, with contributions from R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Korona, R. Lindh, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, F.R.

Die Strukturoptimierung führte zur höheren T_d -Symmetrie. Der Grund für die Verzerrung zur niederen S_4 -Symmetrie ist in den starken Kation-Anion-Wechselwirkungen im Festkörper zu suchen. Die Rechnungen am unverzerrten Kation ergeben für den PP/CPP/MP2-Ansatz einen Bi–Te-Abstand von 297,8 pm, einen Bi–Te–Bi-Winkel von 86,13° und einen entsprechenden Te–Bi–Te-Winkel von 93,71°. Entsprechende PP/DFT-Rechnungen ohne Einschluss der Rumpfpolarisation liefern Werte von 304,1 pm bzw. 87,8° und 92,2°. Diese entsprechen sehr gut den aus der Kristallstruktur erhaltenen Werten.

Tab. 2.14: Berechnete und gemessene Bindungslängen in pm und -winkel in ° im (Bi₄Te₄)⁴⁺-Kation.

	PP/CPP/MP2	PP/DFT	gemessen
Bi–Te	297,8	304,1	294,9 bis 301,7
Bi–Te–Bi	86,13	87,8	87,7 bis 91,9
Te–Bi–Te	93,71	92,2	87,7 bis 92,3

Tab. 2.15: Bindungslängen in pm und -winkel in ° der (Bi₄Ch₄)⁴⁺-Kationen in den Verbindungen (Bi₄Te₄)[AlCl₄]₄, (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ und (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄.

	(Bi ₄ Te ₄)[AlCl ₄] ₄	(Bi ₄ Se ₄)[AlCl ₄] ₄	(Bi ₄ S ₄)[AlCl ₄] ₄
Bi–Ch	294,9 bis 301,7	275,9 bis 282,1	263,7 bis 269,7
Bi–Ch–Bi	87,7 bis 91,9	89,3 bis 93,7	91,1 bis 95,7
Ch–Bi–Ch	87,7 bis 92,3	86,2 bis 90,6	84,3 bis 88,7

Die Erklärung, warum das (Bi₄Te₄)⁴⁺-Ion in Form eines Würfels vorliegt und nicht wie Bi₈²⁺ als quadratisches Antiprisma, ist anhand der entsprechenden Molekülorbital-Schemas leicht zu erkennen.

(Bi₄Te₄)⁴⁺ hat $4 \cdot 5 + 4 \cdot 6 - 4 = 40$ Elektronen, zwei mehr als Bi₈²⁺ mit $8 \cdot 5 - 2 = 38$. Der D_{4d} -symmetrische Cluster mit 38 Gerüstelektronen hat einen geschlossenschaligen Grundzustand mit einem großen HOMO-LUMO-Abstand. Zufügen von zwei Elektronen in diesen D_{4d} -Cluster führt zu Besetzung der fast entarteten LUMOs mit b - bzw. e -Symmetrie. Dies führt zu einer Jahn-Teller-Verzerrung, die Symmetrie wird erniedrigt.

Ein zu (Bi₄Te₄)⁴⁺ isoelektronischer neutraler Bi₈-Cluster mit O_h -Symmetrie hat ebenfalls einen geschlossenschaligen Grundzustand mit hohem HOMO-LUMO-Gap. Ein Entfernen von zwei Elektronen aus dem dreifach entarteten HOMO führt auch hier zu Jahn-Teller-

Verzerrung. In beiden hypothetischen Fällen kommt es zu einer Verzerrung der idealen Struktur und der HOMO-LUMO-Abstand wird deutlich abgesenkt, dies führt zu einer Destabilisierung des Systems. Mit Hilfe der MOs lässt sich also erklären, dass die experimentell gefundenen Cluster die energetisch günstigsten sind. Das 2000 von S. Bobev und S.C. Sevov veröffentlichte Zintl-Anion Sn₈⁶⁻ hat wie das Bi₈²⁺ ebenfalls 38 Gerüstelektronen und daher bildet es wie dieses auch ein quadratisches Antiprisma.⁵⁵ Das hypothetische P₈-Molekül, ein Dimerisierungsprodukt von P₄, ist ebenfalls ein 40-Valenzelektronencluster. Über mehrere Jahre war die Struktur von P₈ Gegenstand einer Reihe von theoretischen Arbeiten mit teilweise variierenden Ergebnissen. Die cuban- und die cuneanaloge Strukturen wurden stets als energiegünstigste Formen berechnet.^{56,57,58,59} Die würfelförmige Struktur eines 40-Elektronen-Clusters findet mit (Bi₄Ch₄)⁴⁺ erstmals eine experimentelle Bestätigung.

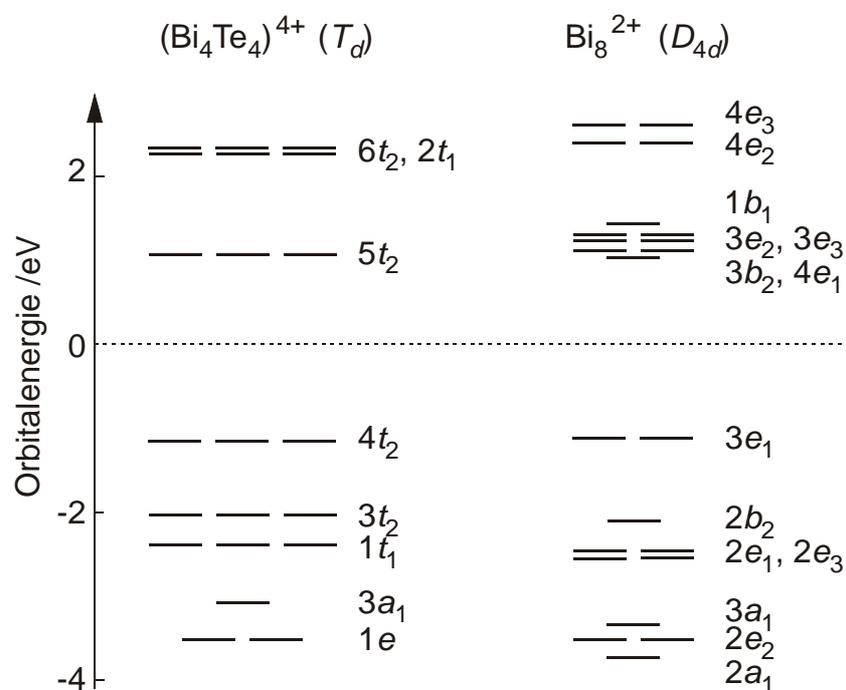


Abb. 2.13: MO-Schemas der T_d - und D_{4d} -symmetrischen Cluster $(\text{Bi}_4\text{Te}_4)^{4+}$ und Bi_8^{2+} . Sämtliche MOs unterhalb der gestrichelt gezeichneten Fermi-Energie sind voll besetzt, die Niveaus oberhalb sind leer. Die sich aus den s-Orbitalen ergebenden MOs sind nicht dargestellt, sie liegen unterhalb den hier gezeigten. Das Nullniveau wurde auf die Fermi-Energie in die Mitte zwischen HOMO und LUMO gelagert, nur so können die Orbitalenergien der verschieden geladenen Cluster verglichen werden.

⁵⁴ Die Berechnungen zur elektronischen Struktur von $(\text{Bi}_4\text{Te}_4)^{4+}$ und Bi_8^{2+} entstanden in Kooperation mit Prof. Dr. M. Dolg, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn.

⁵⁵ S. Bobev, S.C. Sevov: *arachno*-[Sn₈]⁶⁻ or *closo*-[Li₂Sn₈]⁴⁻? Synthesis and Characterisation of A₄Li₂Sn₈ (A = Rb, K), *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4274-4276

⁵⁶ B.M. Gimarc, D.W. Scott: Relative Energies and Strain Energies of Proposed Structures for P₈, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1850-1856

⁵⁷ M.W. Schmidt, A.S. Gordon: On the Observability of Cubic P₈, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4503-4506

⁵⁸ R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt: Theoretical Study of Stability of Molecular P₂, P₄ (T_d), and P₈ (O_h), *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7260-7264

⁵⁹ G. Trinquier, J.-P. Daudey, N. Komihia: On the Stability of Cubic P₈, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7210-7212

Die Ladungsverteilung im (Bi₄Te₄)⁴⁺-Ion kann als Oxidationsstufen beschrieben werden. Sie betragen von Bi und Te +3 und –2. Dieser Beschreibung liegen die Elektronegativitäten zugrunde, die nach Allred und Rochow für Bi 1,7 und für Te 2,0 betragen.

Eine Berechnung der Ladungsverteilung kann nach der Mulliken-Populationsanalyse der Kohn-Sham-Wellenfunktion erfolgen. Dabei kommt man auf Werte von +0,74 für Bi und +0,26 für Te. Eine alternative Analyse nach Roby und Davidson ergibt mit +0,68 und +0,32 ähnliche Werte. Die Betrachtung der Ladungsschwerpunkte der nach Foster und Boys lokalisierten Orbitale zeigt, dass beide Atome ein inertes s-Orbital tragen. Die Bi–Te-Einfachbindung ist leicht im Verhältnis 3 : 2 in Richtung Te polarisiert. Es resultieren Oxidationszahlen von +0,6 für Bi und +0,4 für Te.

Die alternierende Anordnung der Elemente mit verschiedenen Elektronegativitäten führt zu einer maximalen Zahl von Wechselwirkungen und polarisierten Bindungen, die Gesamtenergie des Teilchens wird abgesenkt.

Tab. 2.16: Ladungsverteilung im (Bi₄Te₄)⁴⁺.

	Mulliken	Roby/Davidson	Foster/Boys
Bi	+0,74	+0,68	+0,6
Te	+0,26	+0,32	+0,4

Die höhere positive Ladung der Bi-Atome wird bestätigt durch den deutlich kürzeren Abstand der Cl-Atome der negativ geladenen [AlCl₄][–]-Ionen zum Bi-Atom. Die drei symmetrisch unabhängigen Bi–Cl-Abstände der insgesamt 12 in Abbildung 2.14 gezeigten betragen 304,9, 319,3 und 323,1 pm. Die Abstände der Te-Atome zu den nächstgelegenen Cl-Atomen beginnen erst bei 367,2 pm.

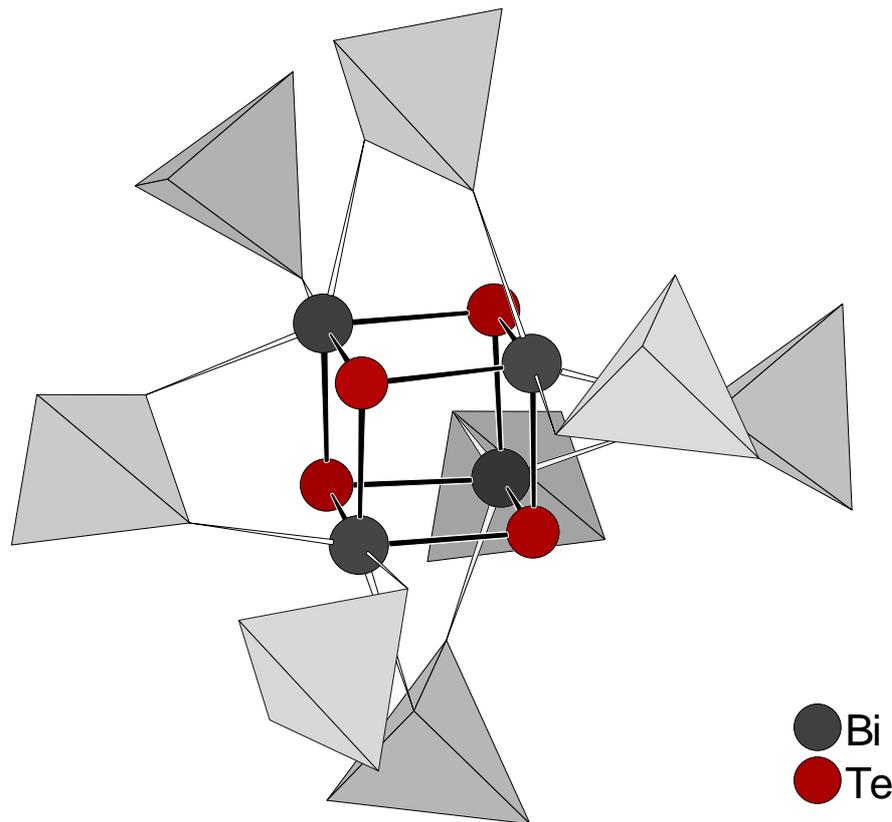


Abb. 2.14: Die erweiterte Koordinationssphäre zeigt die an Bi koordinierenden [AlCl₄]-Tetraeder bis zu einem Bi-Cl-Abstand von 323,1 pm in (Bi₄Te₄)[AlCl₄]₄.

Vergleicht man die würfelförmigen Kationen der drei isostrukturellen Verbindungen miteinander, so zeigt sich, dass die Bindungslängen in der Reihe Te - Se - S erwartungsgemäß stark abnehmen. Die durchschnittlichen Bi-Ch-Bindungslängen betragen im (Bi₄Te₄)⁴⁺ 297,3 pm, im (Bi₄Se₄)⁴⁺ 278,3 pm und im (Bi₄S₄)⁴⁺ 266,7 pm. Mit der Größe des Chalkogen-Atoms nimmt auch die Bindungslänge ab. Die Ionenradien der Ch-Atome mit der Oxidationszahl -2 betragen 221, 198 und 184 pm.⁶⁰ Die Differenzen der Bindungslängen betragen vom tellur- bis zum schwefelhaltigen Kubus 19,0 und 11,6 pm. In derselben Reihenfolge sind die beiden Differenzen der Ionenradien 23 und 14 pm. Sie entsprechen sich sehr gut, was darauf hindeutet, dass die Bindungsverkürzung durch die Radienabnahme der Chalkogen-Atome verursacht wird.

In Abbildung 2.15 sind die drei würfelförmigen Kationen im selben Maßstab dargestellt. Man erkennt hier gut den Größenunterschied zwischen ihnen.

⁶⁰ R.D. Shannon, C.T. Prewitt: Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides, *Acta Cryst. B* **1969**, 25, 925-946

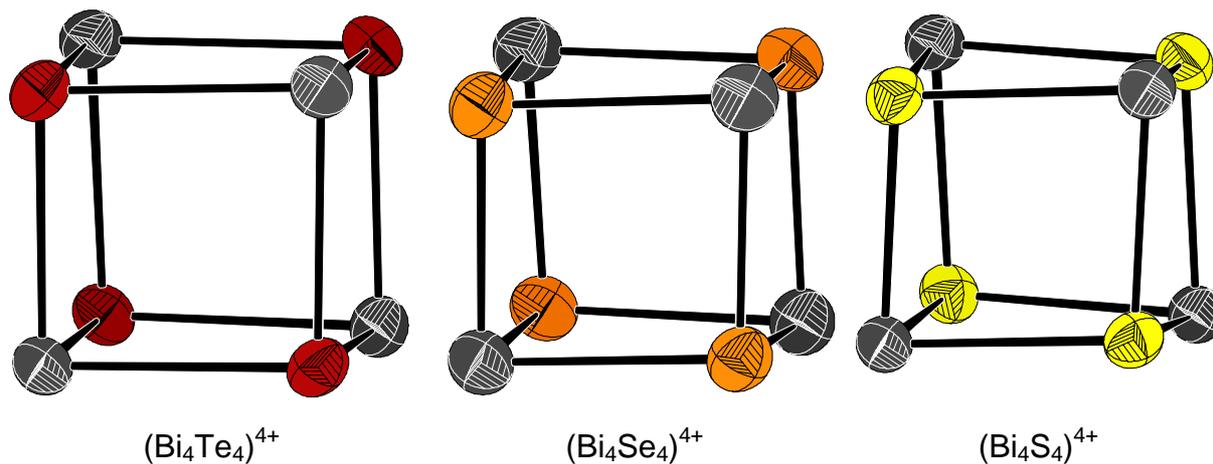


Abb. 2.15: Gezeigt sind die Kationen $(\text{Bi}_4\text{Ch}_4)^{4+}$. Sie sind im selben Maßstab dargestellt.

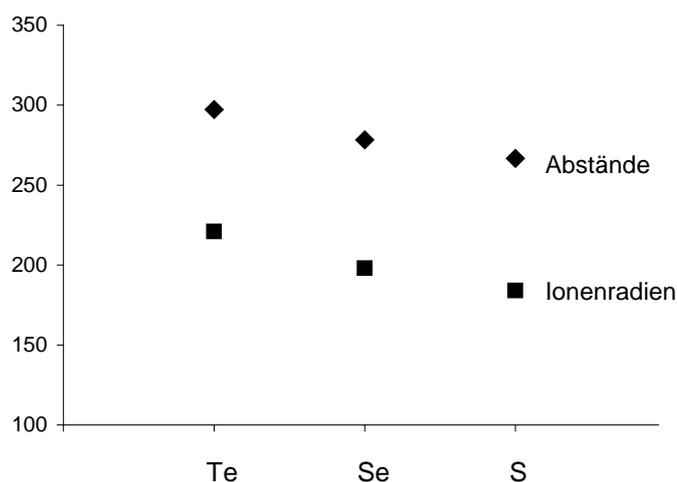


Abb. 2.16: Aufgetragen sind die Bi–Ch-Abstände und die Ionenradien der Chalkogene in pm.

Betrachtet man die Ladungsverteilung, muss man berücksichtigen, dass die Elektronegativitäten der Chalkogen-Atome verschieden sind. Nach Allred und Rochow betragen sie für Te 2,0, für Se 2,5 und für S 2,4.⁶¹ Je größer die Elektronegativität des im Kation anwesenden Chalkogens ist, desto stärker sind die Atome polarisiert. Das Bi-Atom sollte im Vergleich zum $(\text{Bi}_4\text{Te}_4)^{4+}$ bei den beiden anderen Verbindungen stärker positiviert sein. Das macht sich in den Abständen zu den nächsten Cl-Atomen bemerkbar. Nimmt man das arithmetische Mittel der drei symmetrieunabhängigen Bi–Cl-Bindungen aller drei Verbindungen, so lassen sich diese Werte gut miteinander vergleichen. Die entsprechenden

⁶¹ A.L. Allred, E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264-268

durchschnittlichen Bindungslängen in den Strukturen der Te-, Se- und S-haltigen Verbindungen betragen 315,8, 309,3 und 305,3 pm. (Tabelle 2.17)

Gleichzeitig wird die Entfernung zu den Cl-Atomen beeinflusst durch die absolute Größe des Kations, die sich auf die Packungsdichte von Kationen und Anionen auswirkt. Denn auch die kürzesten Abstände der weniger positivierten Ch-Atome zum Cl nehmen in der Reihenfolge Te - Se - S ab von 367,2 über 357,4 bis zu 352,8 pm.

Tab. 2.17: M–Cl-Bindungslängen in den Verbindungen (Bi₄Te₄)[AlCl₄]₄, (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ und (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄. Gezeigt sind die drei kürzesten Abstände zum Bi, ihr arithmetisches Mittel und der kürzeste Ch–Cl-Abstand.

	(Bi ₄ Te ₄) ⁴⁺	(Bi ₄ Se ₄) ⁴⁺	(Bi ₄ S ₄) ⁴⁺
Bi–Cl	304,9	300,4	297,1
	319,3	312,8	308,7
	323,1	314,7	310,1
Mittelwert	315,8	309,3	305,3
Ch–Cl	367,2	357,4	352,8

Die Schwerpunkte der [AlCl₄][–]-Anionen liegen allgemein auf der Wyckoff-Position 8 g. Das Anion weist keine Auffälligkeiten auf und hat völlig normale Bindungsparameter wie in anderen Verbindungen mit demselben Anion. Die Bindungslängen erstrecken sich im (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ von 211,3 bis 215,7 pm und die Cl–Al–Cl-Winkel bewegen sich um den idealen Tetraederwinkel von 109,5° mit Werten von 102,6° bis 115,5°. In der Struktur von (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄ reichen die Bindungslängen des [AlCl₄][–]-Anions von 211,0 bis 216,9 pm und die Bindungswinkel von 101,5 bis 116,1°. Im Vergleich zum (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ ist das Anion ein wenig stärker verzerrt.

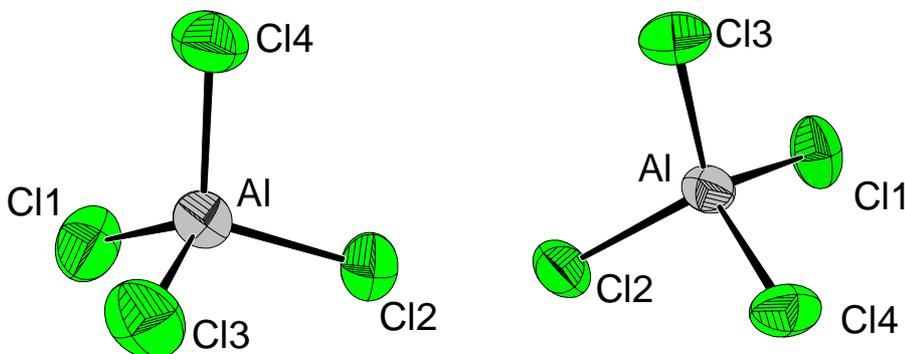


Abb. 2.17: Die kristallographisch unabhängigen tetraedrischen [AlCl₄][–]-Ionen in den Strukturen von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ (links) und (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄ (rechts). Die Größe der Schwingungsellipsoide in dieser Abbildung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab. 2.18: Die interatomaren Abstände [pm] der [AlCl₄]⁻-Ionen im (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ (links) und im (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄ (rechts). Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
Al–Cl1	215,7(4)	Al–Cl1	216,9(4)
Al–Cl2	214,4(4)	Al–Cl2	215,6(4)
Al–Cl3	211,3(5)	Al–Cl3	211,0(4)
Al–Cl4	214,6(4)	Al–Cl4	213,4(4)

Tab. 2.19: Die Bindungswinkel [°] der [AlCl₄]⁻-Ionen im (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ (links) und im (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄ (rechts). Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Cl1–Al–Cl2	102,6(2)	Cl1–Al–Cl2	101,5(2)
Cl1–Al–Cl3	110,3(2)	Cl1–Al–Cl3	110,3(2)
Cl1–Al–Cl4	111,8(2)	Cl1–Al–Cl4	112,4(2)
Cl2–Al–Cl3	115,5(2)	Cl2–Al–Cl3	116,1(2)
Cl2–Al–Cl4	108,4(2)	Cl2–Al–Cl4	108,2(2)
Cl3–Al–Cl4	108,3(2)	Cl3–Al–Cl4	108,3(2)

Betrachtet man die erweiterte Koordinationssphäre des [AlCl₄]⁻-Ions, so fällt auf, dass das Atom Cl3 in erster Näherung nicht koordiniert ist. Der nächste Abstand liegt im (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ erst bei 357,4 pm zum Se. Daher ist Cl3 3,1 pm näher und damit deutlich stärker an das zentrale Al gebunden als die anderen drei Cl-Atome. Cl2 und Cl4 sind an dasselbe Kation gebunden, Cl1 an ein anderes. Der Unterschied in der Al–Cl-Bindungslänge macht immerhin etwa 1,7 % aus. Entsprechendes gilt für die S-haltige Verbindung.

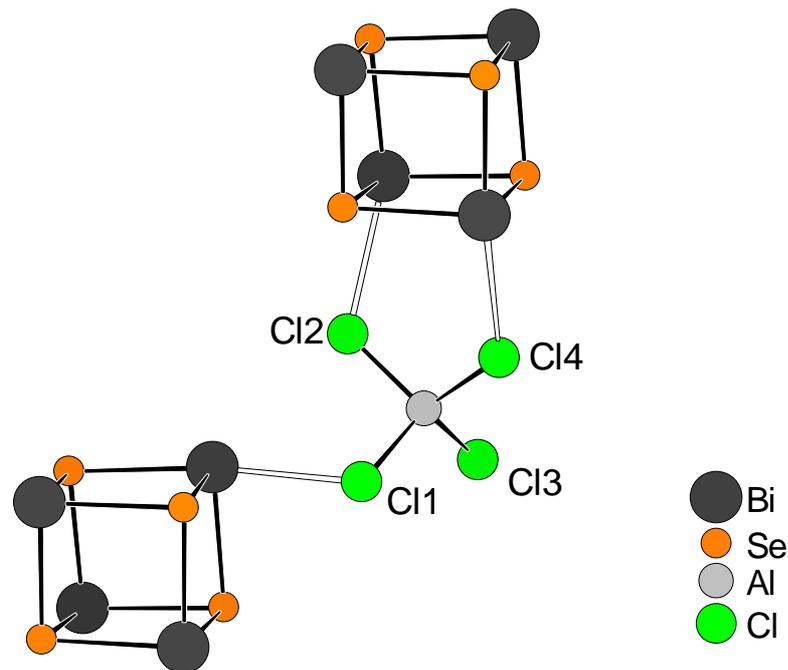


Abb. 2.18: Koordinationssphäre des $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ions in der Struktur von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$. Gezeigt sind Bi-Cl-Bindungen bis 314,7 pm.

Versucht man die Packung von Kationen und Anionen im Festkörper zu beschreiben, ist es zweckmäßig, die Strukturen stark zu abstrahieren. Man ersetzt die würfelförmigen Kationen durch Kugeln in ihren Schwerpunkten und die tetraedrischen Anionen ebenfalls durch ihre Schwerpunkte, man betrachtet also nur die zentralen Al-Atome. Dies ist am Beispiel von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ in den Abbildungen 2.19 bis 2.21 dargestellt.

Auf diese Weise kommt man zu einer Schichtstruktur, die aus annähernd quadratischen Netzen gebildet wird. Bei diesen Netzen aus Al-Atomen ist jeder fünfte Netzknoten durch einen Kationenwürfel ersetzt, was der 4 : 1-Stöchiometrie entspricht. Dabei sind die Al-Atome 505 und 532 pm voneinander entfernt, der Abstand zu den Würfelschwerpunkten beträgt 568 pm. Die Winkel liegen zwischen 83 und 102°.

Diese so gebildeten Schichten sind versetzt zueinander gestapelt. Der kürzeste Abstand zwischen den Schichten beträgt 639 pm und liegt zwischen einem Kationen- und einem Anionenschwerpunkt.

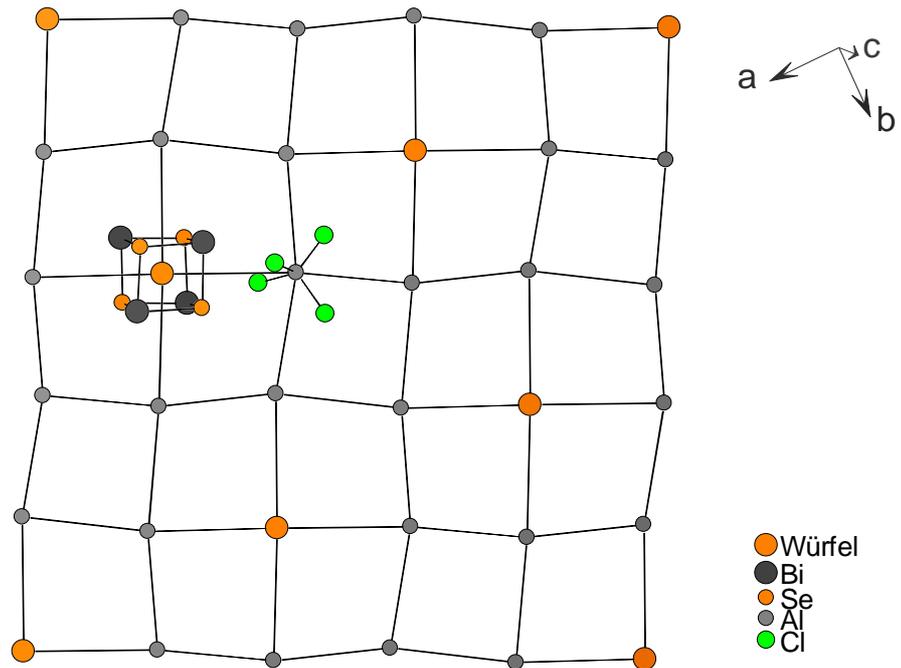


Abb. 2.19: Ausschnitt aus der abstrahierten Struktur von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$. Die Al-Atome sind grau dargestellt, die orangenen Atome stehen für die Schwerpunkte der $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)^{4+}$ -Würfel. Die eingezeichneten Bindungen dieser Schicht reichen von 505 bis 568 pm.

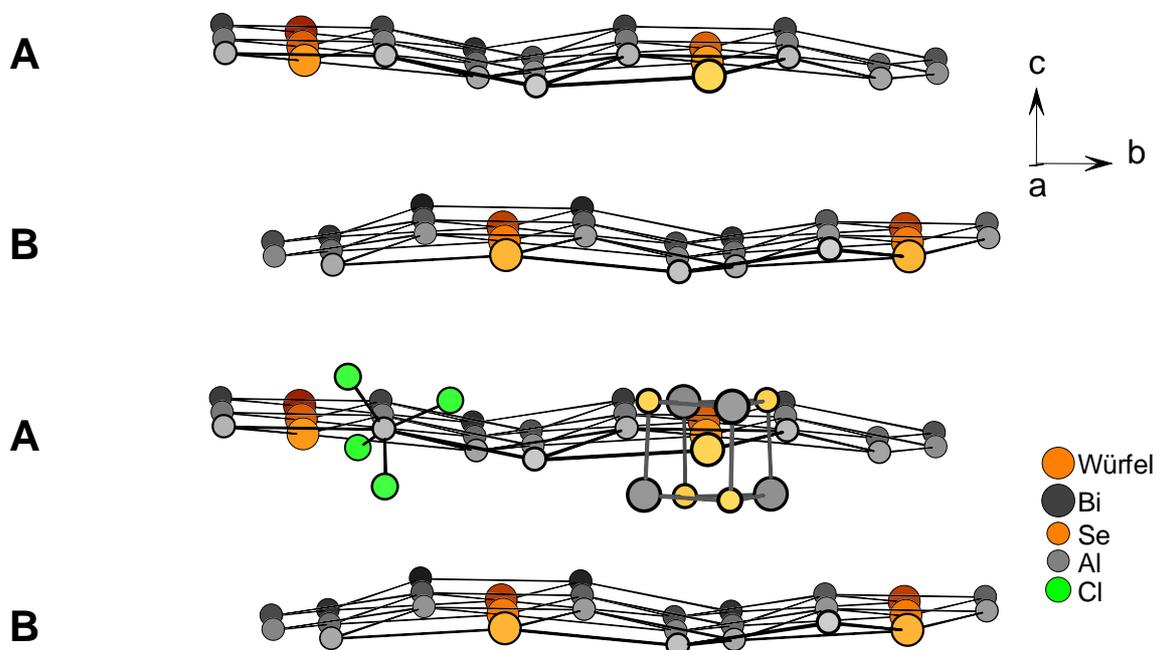


Abb. 2.20: Darstellung der abstrahierten Struktur von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$. Die Al-Atome sind grau dargestellt, die orangenen Atome stehen für die Schwerpunkte der $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)^{4+}$ -Würfel. Die Schichten sind entlang der kristallographischen c-Achse gestapelt.

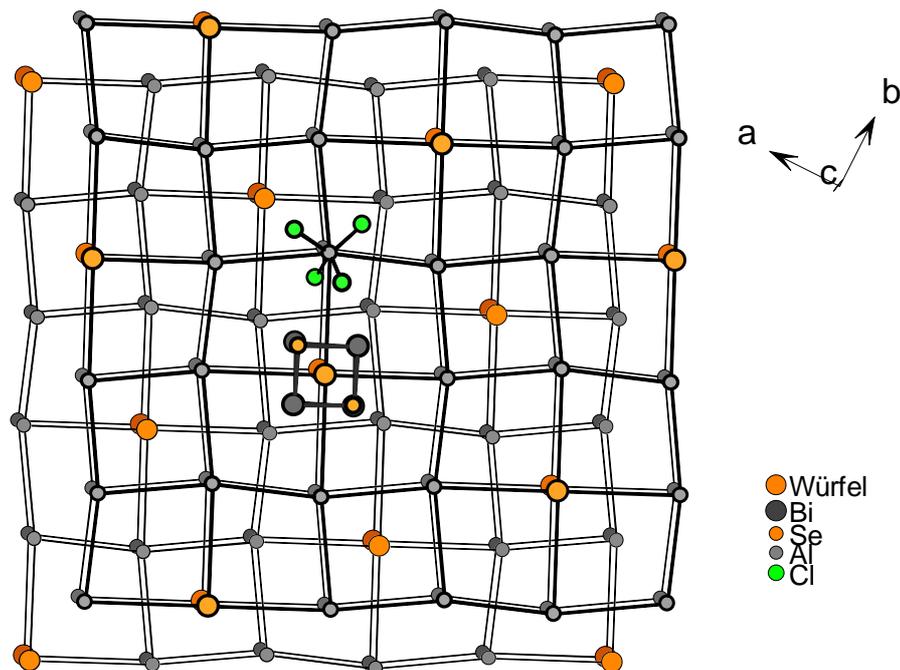


Abb. 2.21: Darstellung der abstrahierten Struktur von $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$. Die Al-Atome sind grau dargestellt, die orangen Atome stehen für die Schwerpunkte der $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)^{4+}$ -Würfel. Die Schichten sind entlang der kristallographischen c-Achse gestapelt.

Diese Struktur lässt sich ableiten vom Wolfram-Typ. Er ist der Grundtyp der kubisch innenzentrierten Kugelpackung. Bei ihr sind die W-Atome würfelförmig von acht weiteren W-Atomen umgeben und die nächsten sechs Nachbarn sind nur wenig weiter entfernt. Diese W–W-Bindungen sind senkrecht zu den quadratischen Flächen des Würfels angeordnet.

In einer tetragonal verzerrten Variante kristallisiert Indium. Die ursprüngliche 8+6-Koordination der Atome ist zu einer 8+4-Koordination reduziert. Die kubische Zelle hat eine Gitterkonstante von 317 pm, die Werte für die tetragonale Zelle betragen 325 und 495 pm. Beide Typen sind in Abbildung 2.22 dargestellt.

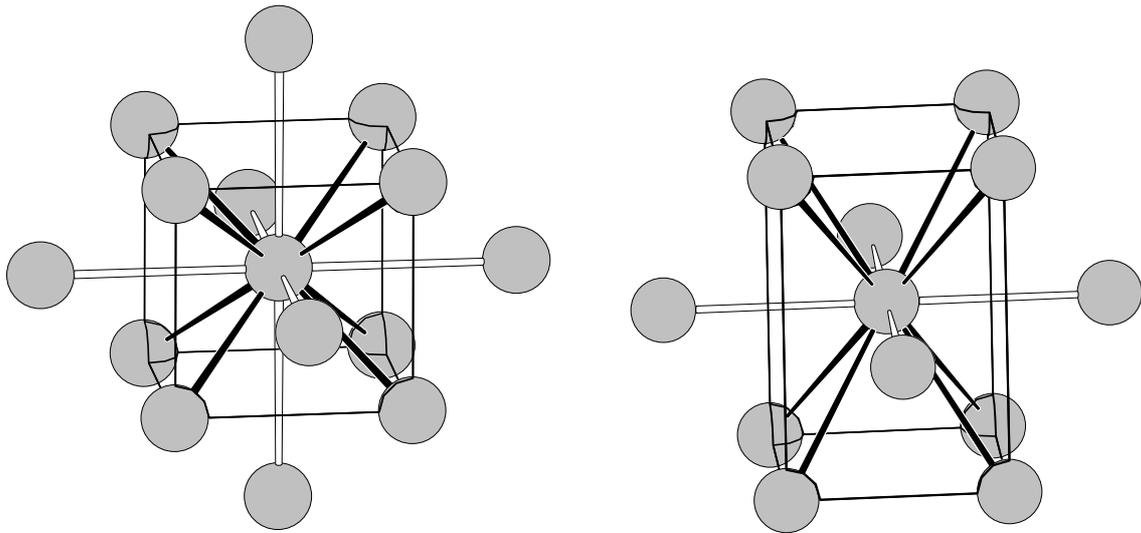


Abb. 2.22: Im linken Teil der Abbildung ist der Wolfram-Typ zu sehen, dessen Atome eine kubisch innenzentrierten Kugelpackung bilden. Im rechten Teil ist der Indium-Typ gezeigt, der eine tetragonal verzerrte Variante des W-Typs darstellt.

Nun stellt die Packung der Schwerpunkte der Molekülonen im $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ eine Verzerrung des In-Typs dar. Auch hier liegt eine 8+4-Koordination der Ionen vor. Jedoch handelt es sich bei den Teilchen sowohl um Kationen als auch um Anionen und die Abweichung vom tetragonalen ist relativ groß. Die dem In-Typ entsprechenden Koordinationen sind in Abbildung 2.23 gezeigt.

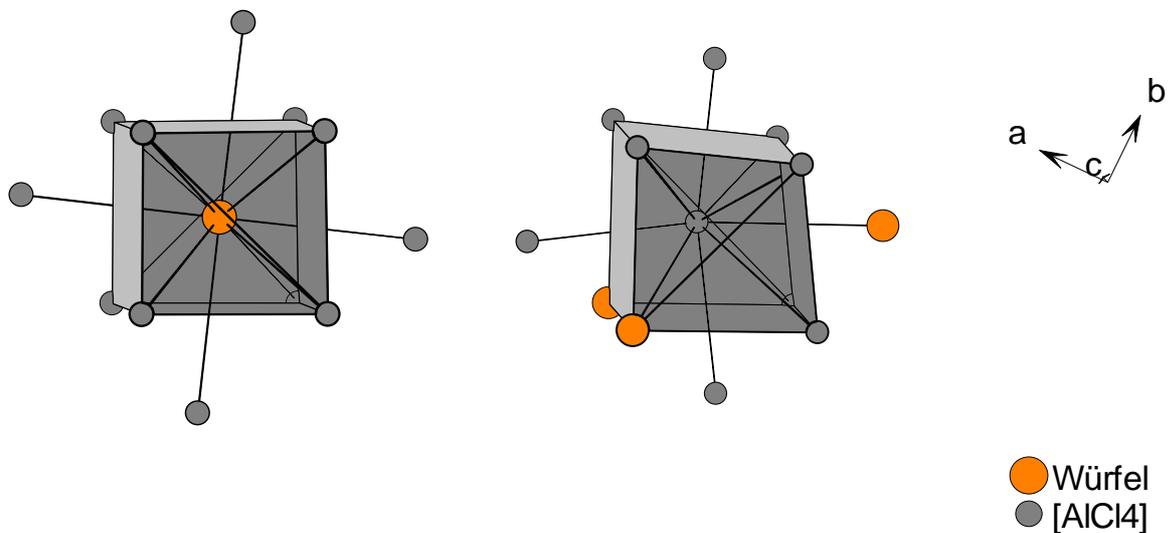


Abb. 2.23: Darstellung der 8+4-Koordination der Ionen im $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$.

2.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ und (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄

Neben der kristallographischen und elementanalytischen Methoden wurden die Verbindungen schwingungsspektroskopisch untersucht. Die Raman-Spektren wurden von Reinsubstanzen aufgenommen, die gegen Hydrolyse in Glaskapillaren eingeschmolzen wurden, für die IR-Untersuchungen wurden Presslinge mit getrocknetem Polyethylen angefertigt.

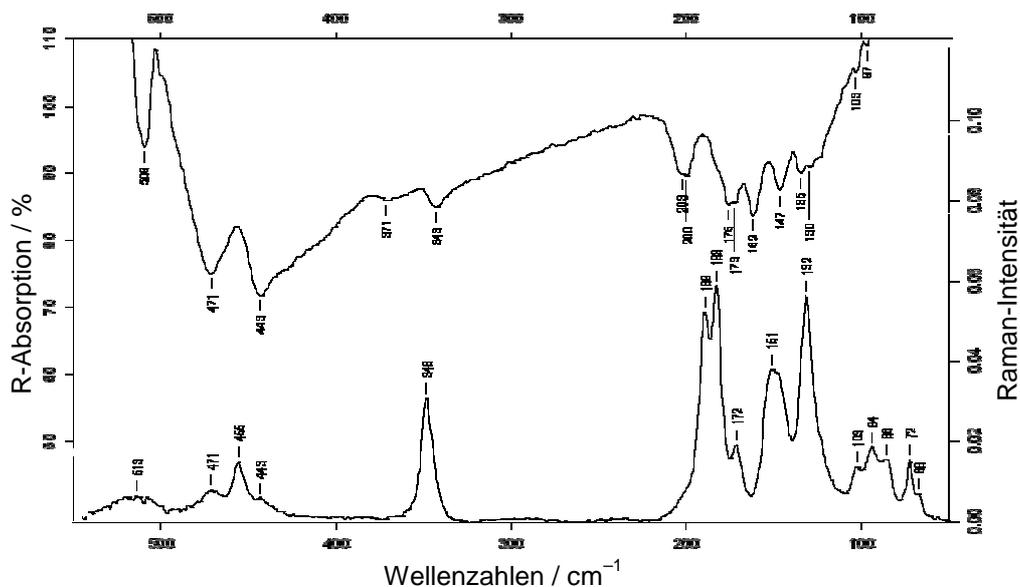


Abb. 2.24: Schwingungsspektren von (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄.

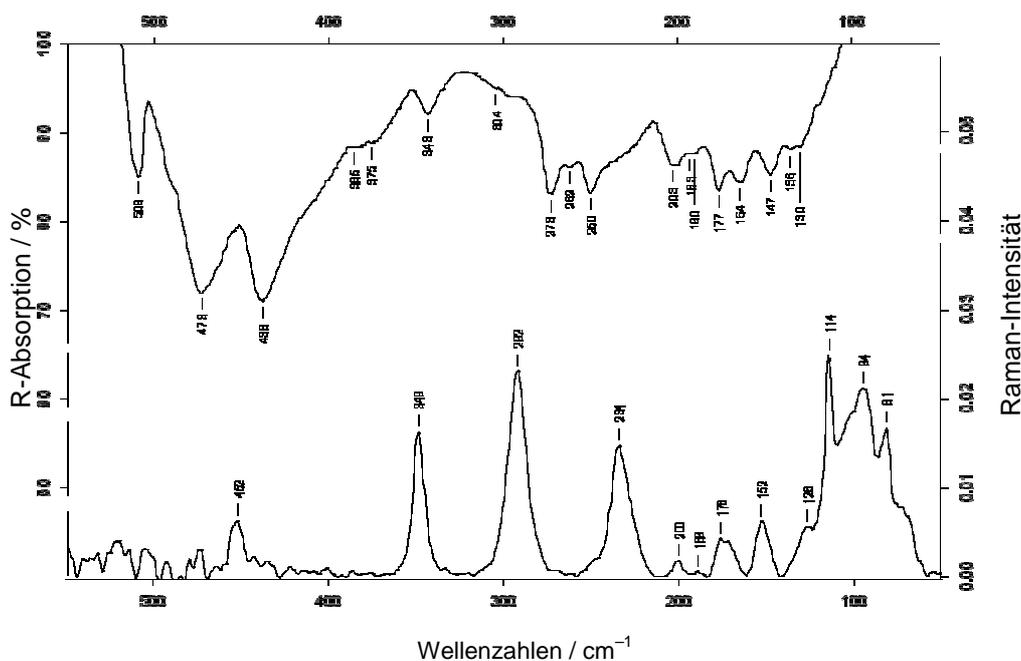


Abb. 2.25: Schwingungsspektren von (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄.

Die Zuordnung der gefundenen Banden wurde mit Hilfe von Rechnungen durchgeführt, wie sie in Kapitel 11.6 beschrieben sind. Dabei wurden die Kraftkonstanten nach dem Kirkwood-Potenzial angepasst, bei dem der Streckschwingungs- von dem Deformationsschwingungsanteil getrennt ist. Es ergeben sich vier Kraftkonstanten für die (Bi₄Ch₄)⁴⁺-Käfige, die in Tabelle 2.18 gezeigt sind.* Die Banden und ihre Zuordnungen sind in den Tabellen 2.19 und 2.20 aufgeführt.

Tab. 2.18: Die ermittelten Kraftkonstanten in N · m⁻¹ der Kationen in der Verbindungen (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄ und (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄. α bezeichnet die Streckschwingungs-, β die Deformationsschwingungskraftkonstate.

	(Bi ₄ Se ₄) ⁴⁺	(Bi ₄ S ₄) ⁴⁺
α (Bi–Ch)	82,8	80,8
α (Bi–Bi)	11,0	128,0
β (Ch–Bi–Ch)	10,5	9,5
β (Bi–Ch–Bi)	10,5	11,5

Tab. 2.19: Zuordnung der Banden in (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄. Folgende Bezeichnungen werden verwendet: vs: sehr stark, s: stark, m: mittelstark, w: schwach, sh: Schulter.

exp. Ra	exp. IR	berechnet	Zuordnung	ber. Int. Ra	ber. Int. IR
202 sh	203	193	<i>E</i>	w	m
	200	192	<i>B</i>	w	m
189 vs		189	<i>A</i>	vs	m
183 vs	182 sh	186	<i>E</i>	m	m
		184	<i>A</i>	m	m
172 m	172	177	<i>B</i>	w	m
		174	<i>E</i>	w	m
	162	164	<i>B</i>	w	m
147 sh	147	162	<i>A</i>	w	m
132 vs	135	131	<i>A</i>	vs	m
	130				
	125				
103 w	103	103	<i>A</i>	s	m
94 w	97	102	<i>E</i>	s	m
73 w		74	<i>B</i>	-	m
67 w		72	<i>B</i>	w	m

* Die Rechnungen entstanden in Kooperation mit N. Zotov, Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn.

Tab. 2.20: Zuordnung der Banden in (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄.

exp. Ra	exp. IR	berechnet	Zuordnung	ber. Int. Ra	ber. Int. IR
292 vs		292	A	vs	m
		282	E	m	m
		277	A	w	m
271 vw		274	E	w	m
	273 s	273	E	w	m
262 vw	262 w	258	A oder B	w	m
	250 s	251	E	-	m
		247	B	-	m
		244	A	m	m
234 s		235	A	vs	m
200 w	203 m	172	A oder B	m	m
189 w	190 w				
176 w	177 s	171	E	m	m
170 w	164 s				
152 m	147 s				
137 w	136				
128 w	130	123	A oder B	w	m
115 w	115	119	A oder B	w	m

Die Banden in Tabelle 2.21 der tetraedrischen [AlCl₄]⁻-Ionen wurden anhand von Literaturdaten zugeordnet.⁶²

Tab. 2.21: Zuordnung der Banden der [AlCl₄]⁻-Ionen in (Bi₄S₄)[AlCl₄]₄ und (Bi₄Se₄)[AlCl₄]₄. Die Wellenzahlen haben die Dimension cm⁻¹.

Symmetrierassen	(Bi ₄ S ₄)[AlCl ₄] ₄	(Bi ₄ Se ₄)[AlCl ₄] ₄
F ₂	492 w	499 w
A ₁	349	348
F ₂	171	171
E	153	153

⁶² G.L. Carlson: Vibrational spectra of some MCl₅ molecules: SbCl₅, PCl₅, TaCl₅ and NbCl₅, *Spectrochim. Acta*, **1963**, 19, 1291-1307

2.7 Der Zusammenhang zwischen Anzahl der Valenzelektronen und der Struktur von achttatomigen Polykationen

Mittlerweile sind schon einige achttomige Polykationen bekannt, die sich durch verschiedene chemische Zusammensetzungen und Ladungen unterscheiden. Auffällig ist die verschiedene Struktur dieser Molekülonen.

Betrachtet man die Cluster Bi₈²⁺, (Bi₄Te₄)⁴⁺, Te₈⁴⁺, (Te₄²⁺)_n und Te₈²⁺, kann man sich den in Abbildung 2.26 gezeigten Mechanismus einer stufenweisen Reduktion vorstellen. Dabei werden nacheinander Bindungen geöffnet und teilweise umgelagert, Substitution von Atomen bleiben unberücksichtigt. Außer bei Bi₈²⁺ sind ausschließlich Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen dargestellt.

Die Elektronenzählweise ist beim eindimensional verknüpften (Te₄²⁺)_n nur korrekt, wenn man die Elektronen der Bindungen, die für die Eindimensionalität verantwortlich sind und in der Abbildung 2.26 durch wellenförmige Linien getrennt sind, als volle Paare zählt.

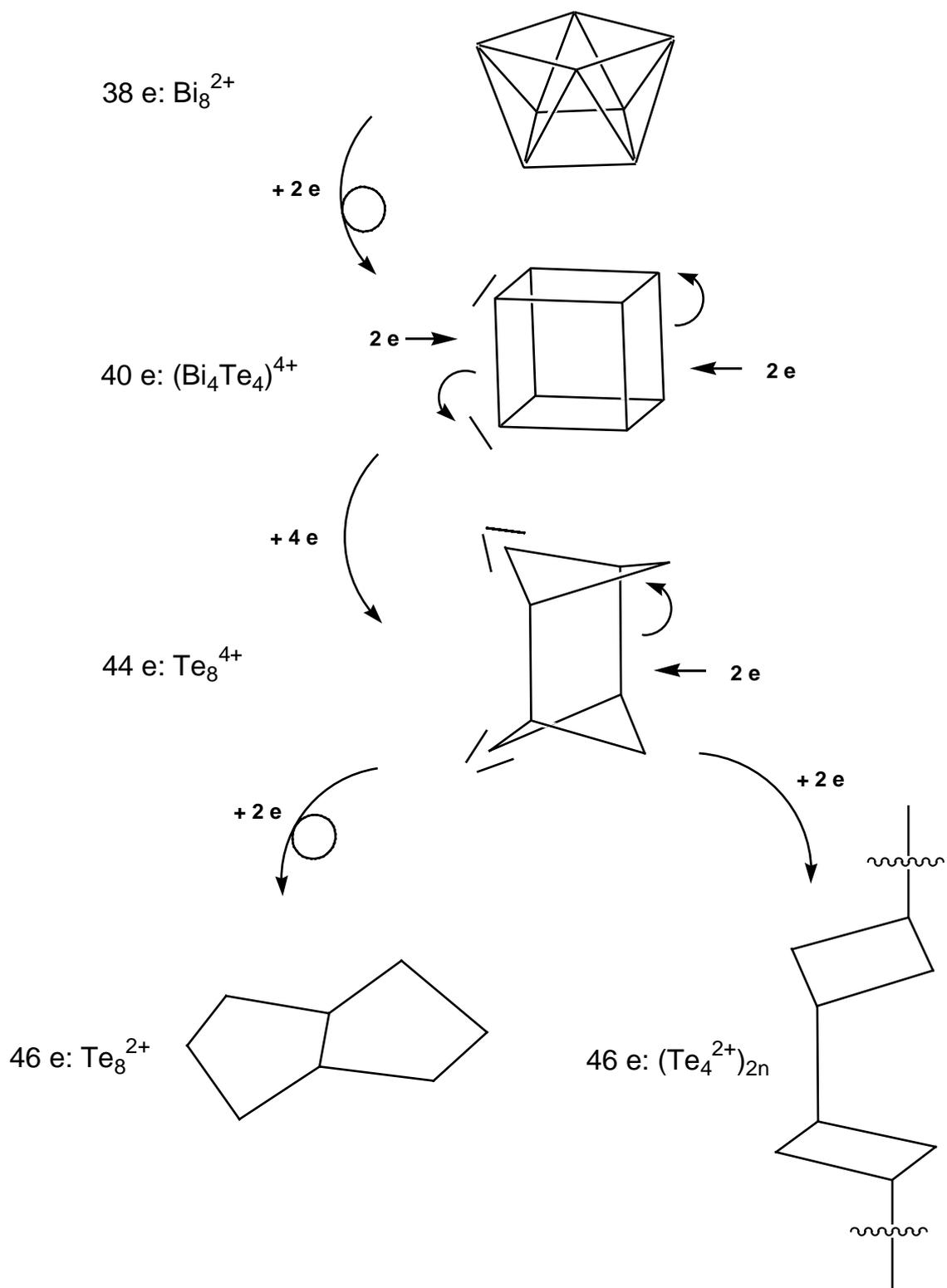


Abb. 2.26: In dieser Abbildung ist der Weg der Reduktion von achtatomigen polykationischen Clustern dargestellt. Reaktionspfeile mit Kreis symbolisieren Umlagerungen.

3 Synthesen und Kristallstrukturen von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$

Die Versuche, die drei Verbindungen $(\text{Bi}_4\text{Ch}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ mit $\text{Ch} = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ in Reaktionsansätzen, die der Zusammensetzung der Produkte entsprachen, zu synthetisieren, waren unerwarteterweise misslungen. Die Reaktion mit Schwefel führte nicht zu kristallinen Produkten, bei den Versuchen mit Tellur und Selen bildeten sich an Stelle von großen, kompakten Kristallen, wie sie für die Verbindungen $(\text{Bi}_4\text{Ch}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ mit $\text{Ch} = \text{Te}, \text{Se}$ typisch sind, lange Nadeln, die stark verwachsen waren.

3.1 Synthese von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$

Zur Synthese von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ wurden 83,6 mg (0,4 mmol) Bi, 76,6 mg (0,6 mmol) Te, 63,1 mg (0,2 mmol) BiCl_3 und 80,0 mg (0,6 mmol) AlCl_3 im Handschuhkasten eingewogen, gemörsert und an der Schutzgasanlage in Vakuumampullen aus Duran-Glas eingeschmolzen. In einem horizontalen Röhrenofen wurde die Ampulle auf 420 °C erhitzt. Die Ausgangsstoffe lagen bei dieser Temperatur als schwarze Schmelze vor. Beim Abkühlen auf 200 °C bildeten sich schwarze Kristalle von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ mit spiegelnden Flächen und nadelförmigem Habitus. Die Kristalle waren stark miteinander verwachsen wie man in Abbildung 3.1 erkennt.

Für die weiteren Untersuchungen wurde die Ampulle wie in Kapitel 11.2 beschrieben geöffnet. Im Handschuhkasten wurden Kristalle zur chemischen Analyse und zur röntgenographischen Untersuchung unter dem Mikroskop ausgesucht und isoliert.



Abb. 3.1: Kristalle von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$.

3.2 Synthese von $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$

Zur Darstellung von $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ wurden im Handschuhkasten 83,6 mg (0,4 mmol) Bi, 47,4 mg (0,6 mmol) Se, 63,1 mg (0,2 mmol) BiCl_3 und 80,0 mg (0,6 mmol) AlCl_3 eingewogen, gemörsert und an der Schutzgasanlage in Vakuumampullen aus Duran-Glas eingeschmolzen.

Die Ampulle wurde auf 420 °C erhitzt und stufenweise auf 250 °C abgekühlt. Die Kristalle bildeten sich in Form dunkelroter zusammengewachsener Nadeln, wie sie in Abbildung 3.2 gezeigt sind. Zur Isolierung von Kristallen wurde, wie oben für $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ beschrieben, verfahren.



Abb. 3.2: Kristalle von $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$.

3.3 Chemische Analyse von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und von $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$

Die chemische Zusammensetzung wurde mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) bestimmt. Kristalle von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ wurden im Handschuhkasten in eine tragbare Schleuse gebracht, die den Transport der hydrolyseempfindlichen Substanz unter Schutzgas zum Rasterelektronenmikroskop ermöglicht. Die Beschleunigungsspannung betrug in beiden Fällen 25 kV. Detektiert wurden die Bi- und Ch-L-Linien und die Al- und Cl-K-Linien. Die ermittelten Werte sind in Atomprozent in Tabelle 3.1 angegeben.

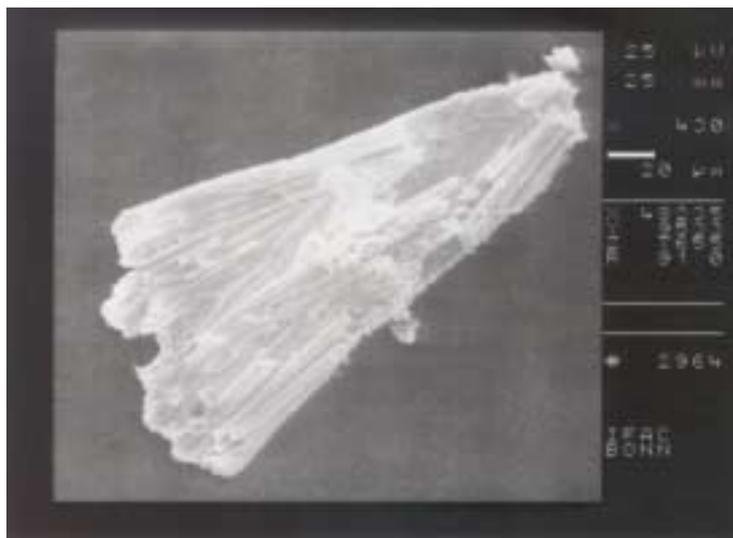


Abb. 3.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Verbindung $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$.

Tab. 3.1: Die mit Hilfe von EDX ermittelten und die berechneten Zusammensetzungen in Atomprozent von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und von $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$.

	Bi	Ch	Al	Cl
$(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	15,1	15,3	14,8	54,9
$(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	15,9	15,9	13,4	55,2
berechnet für				
$(\text{Bi}_2\text{Ch}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	20,0	20,0	10,0	50,0

Das Atomverhältnis Bi : Ch entsprach für Kristalle beider Substanzen dem erwarteten Verhältnis 2 : 2, jedoch waren die gemessenen Werte für Al und Cl zu hoch. Das lag daran, dass durch diese oberflächensensitive Methode anhaftendes AlCl_3 mitgemessen wurde.

Für $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ erwartet man ein auf den Bi- und Se-Gehalt normiertes Atomverhältnis von 15,9 : 15,9 : 7,95 : 39,75. Die Differenz zu den gemessenen Werten entspricht der Summenformel $\text{Al}_{5,45}\text{Cl}_{15,45}$, was bis auf eine kleine Abweichung dem Atomverhältnis von AlCl_3 entspricht. Gemessen wurde also nicht das oberflächenreine $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$, sondern etwa $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4] \cdot 0,69 \text{ AlCl}_3$. Da AlCl_3 sehr leicht zu sublimieren ist, sind die Analysenwerte gut zu verstehen.

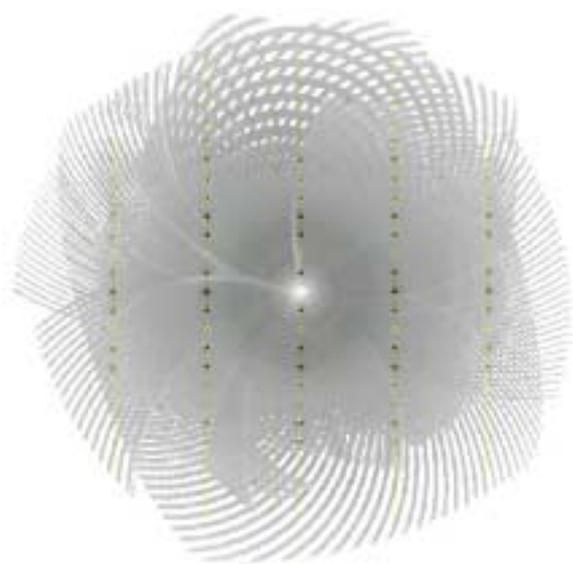
$(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ verhält sich bei dieser Analysenmethode fast identisch. Auch diese Kristalle waren von einer Oberflächenschicht von AlCl_3 bedeckt, was die erhöhten Al- und Cl-Gehalte erklärt.

3.4 Kristallstrukturanalysen von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$

Die Kristallstrukturanalysen dieser beiden Verbindungen gestaltete sich recht schwierig. Auf den Kristallfotos in den Abbildungen 3.1 und 3.2 ist zu erkennen, dass die Nadelkristalle zwar relativ dick waren, diese Dicke aber auch mit Verwachsungen einherging. So war es in beiden Fällen nicht möglich, einen Kristall mit einem fehlerfreien Beugungsbild zu finden und diesen zu untersuchen.

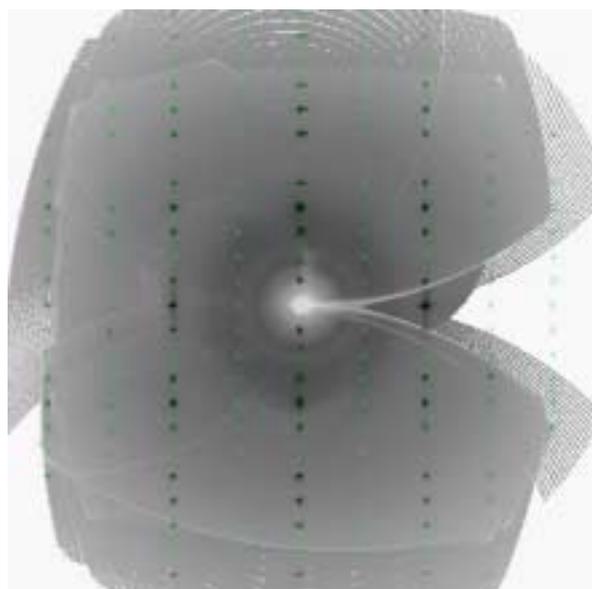
Ein Kristallsplitter der Verbindung $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ wurde im Handschuhkasten ausgesucht und zum Schutz gegen Hydrolyse in ein Markröhrchen gebracht. Gegen ein Verwackeln des Kristalls wurde etwas Kel-F-Fett hinzugegeben und das Markröhrchen wurde anschließend zugeschmolzen. Auf dem Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD wurde der Kristall röntgenographisch untersucht. Auf den simulierten Schichtaufnahmen in Abbildung 3.4 sind gelbe und grüne Kreise eingezeichnet. Sie begrenzen die Bereiche, innerhalb der sich die Reflexe befinden, die für die Verfeinerungsrechnungen berücksichtigt wurden. Idealerweise sollten diese Reflexe punktförmig sein. Man erkennt an der Verbreiterung der Reflexe, dass es sich bei den untersuchten Kristallen nicht um Einkristalle handelte. Das ist der Grund dafür, dass das Ergebnis der Verfeinerungsrechnungen unbefriedigend ist. Alle weiteren Versuche, bessere Kristalle zu finden, scheiterten.

$(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$



0kl

$(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$



0kl

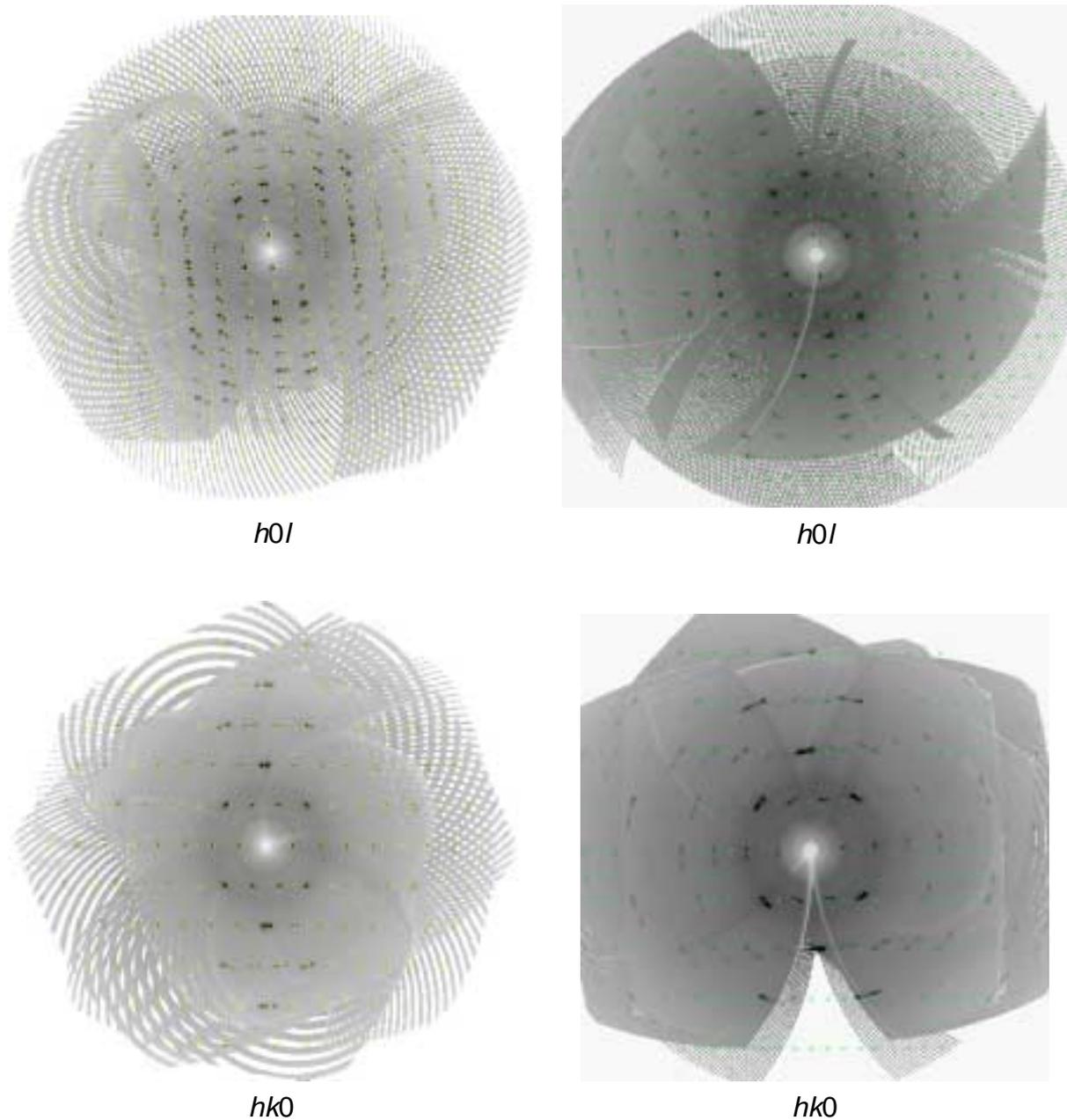


Abb. 3.4: Simulierte Präzessionsaufnahmen aus den Messdaten des Diffraktometers von Kristallen der Verbindungen (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄] und (Bi₂Se₂)Cl[AlCl₄].

Aufgrund der Symmetrie des Beugungsbilds ergab sich eine monokline Raumgruppe mit der Laue-Klasse $2/m$. Systematisch ausgelöscht ist die Reflexgruppe hkl : $h + k = 2n + 1$, die auf eine C -Zentrierung hinweist. Die weiteren systematischen Auslöschungen für $h0l$: $h = 2n + 1$ und $h00$: $h = 2n + 1$ ergaben das Auslöschungssymbol C 1-1 mit den zugehörigen Raumgruppen C 2 (Nr. 5), C m (Nr. 8) und C $2/m$ (Nr. 12).

Als Grundlage für die nachfolgenden Rechnungen wurde die höchstsymmetrische Raumgruppe C $2/m$ (Nr. 12) angenommen. Verfeinerungsrechnungen in den beiden anderen

möglichen Raumgruppen brachten keine Veränderungen oder eine bessere Anpassung des Strukturmodells.

Alle Atome wurden unter Annahme einer anisotropen thermischen Bewegung verfeinert. Die Datensammlung für $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ umfasste 6640 unabhängige Reflexe. Bei der Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe ergab sich ein Datensatz mit 823 unabhängigen Reflexen und einem Gütefaktor der Mittelung von 18,31 %. Die sehr hohen Restelektronendichtepeaks befanden sich alle in der Nähe der Schweratome Bi und Te. Der Datensatz wurde einer numerischen Absorptionskorrektur unterworfen, der die ausgemessene Kristallgestalt zugrundelag. Der interne *R*-Wert sank auf 15,42 %, auch die Restelektronendichten verringerten sich. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.2 gezeigt.

Die gleichen Probleme bei den Verfeinerungsrechnungen traten auch bei Kristallen von $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ auf.

In den Tabellen 3.3 bis 3.6 sind die Atomparameter der Verbindungen $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ gezeigt.

Tab. 3.2: Kristallographische Daten von (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄] und von (Bi₂Se₂)Cl[AlCl₄] und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	(Bi ₂ Te ₂)Cl[AlCl ₄]	(Bi ₂ Se ₂)Cl[AlCl ₄]
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)
Gitterkonstanten [pm], [°]	<i>a</i> = 1298,17(7) <i>b</i> = 424,29(2) <i>c</i> = 1059,43(7) <i>β</i> = 98,299(2)	<i>a</i> = 1271,0(2) <i>b</i> = 407,50(4) <i>c</i> = 1052,6(2) <i>β</i> = 100,217(4)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	577,42(6)	536,53(9)
Zahl der Formeleinheiten	2	2
berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	5,41	4,83
Farbe	glänzend schwarz	schwarzrot
Kristallgröße [mm ³]	0,065 · 0,215 · 0,065	0,04 · 0,38 · 0,05
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	36,87	40,79
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
benutze Röntgenstrahlung	Mo-K _α , λ = 71,073 pm	Mo-K _α , λ = 71,073 pm
Messbereich	6,34° < 2 θ < 57,08° $\overline{17} \leq h \leq 17$ $\overline{5} \leq k \leq 5$ $\overline{14} \leq l \leq 14$	1,96° < 2 θ < 50,14° $\overline{14} \leq h \leq 14$ $\overline{4} \leq k \leq 4$ $\overline{12} \leq l \leq 12$
Zahl der gemessenen Reflexe	6640	2951
Zahl der unabhängigen Reflexe	823	535
Zahl der verfeinerten Parameter	39	36
Verhältnis Reflexe / Parameter	21,10	14,86
Gütefaktor der Mittelung <i>R</i> _{int}	15,42 %	13,99 %
Absorptionskorrektur	numerisch, ausgemessene	numerisch, ausgemessene
Kristallgestalt, 6 Flächen	Kristallgestalt, 6 Flächen	Kristallgestalt, 6 Flächen
minimale und	0,039	0,069
maximale Transmission	0,170	0,250
<i>R</i> (<i>F</i>) für <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)	4,09 %	7,29 %
<i>R</i> (<i>F</i>) für alle Reflexe	4,25 %	7,44 %
Gütefaktor <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	10,66 %	19,66 %
<i>Goof</i>	1,066	1,141
max. / min. Restelektronendichte [e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	+4,88 / -1,59	+5,64 / -3,55

Tab. 3.3: Ortskoordinaten, Lagesymmetrien und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10^4pm^2] von (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	x/a	y/b	z/c	Zähligkeit der Punktlage mit Wyckoff- Symbol	Lage- sym- metrie	Beset- zungs- zahl	B_{eq}
Bi	0,36532(4)	½	0,12397(5)	4 i	m		2,04(2)
Te	0,21000(8)	0	0,15383(9)	4 i	m		1,95(3)
Cl1	½	0	0	2 b	2/ m		2,3(2)
Cl2	0,4721(5)	0	0,6652(4)	4 i	m		3,5(2)
Cl3	0,3356(6)	0,417(2)	0,4232(6)	8 j	1	½	3,2(2)
Al	0,4247(8)	0	0,4686(9)	4 i	m	½	2,3(3)

Tab. 3.4: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi	305(4)	206(4)	253(4)	0	7(3)	0
Te	332(6)	199(5)	225(6)	0	85(4)	0
Cl1	333(26)	288(25)	278(28)	0	96(21)	0
Cl2	645(30)	496(26)	189(19)	0	121(19)	0
Cl3	513(32)	332(39)	353(29)	33(20)	-39(24)	36(21)
Al	342(49)	324(49)	197(45)	0	27(37)	0

Tab. 3.5: Ortskoordinaten, Lagesymmetrien und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10^4pm^2] von (Bi₂Se₂)Cl[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	x/a	y/b	z/c	Zähligkeit der Punktlage mit Wyckoff- Symbol	Lage- sym- metrie	Beset- zungs- zahl	B_{eq}
Bi	0,36297(8)	½	0,12310(9)	4 i	m		2,37(5)
Se	0,2167(3)	0	0,1405(3)	4 i	m		2,20(8)
Cl1	½	0	0	2 b	$2/m$		2,4(3)
Cl2	0,4687(8)	0	0,6661(7)	4 i	m		3,1(2)
Cl3	0,3292(8)	½	0,4129(8)	4 i	m		4,9(3)
Al	0,418(2)	0	0,462(2)	4 i	m	½	2,2(5)

Tab. 3.6: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von (Bi₂Se₂)Cl[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi	500(12)	203(11)	195(10)	0	61(6)	0
Se	472(18)	207(17)	176(16)	0	108(12)	0
Cl1	476(54)	248(54)	202(46)	0	114(38)	0
Cl2	671(51)	371(44)	168(30)	0	151(32)	0
Cl3	611(55)	1049(92)	204(38)	0	97(37)	0
Al	682(116)	85(84)	98(72)	0	123(71)	0

3.5 Diskussion der Kristallstrukturen von (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄] und (Bi₂Se₂)Cl[AlCl₄]

Die Verbindungen (Bi₂Ch₂)Cl[AlCl₄] sind strukturell eng miteinander verwandt, aber nicht streng isotyp. Sie kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $C 2/m$ (Nr. 12). Die Elementarzellen sind in den Abbildungen 3.5 und 3.6 dargestellt. Die Strukturen sind aus drei verschiedenen Ionen aufgebaut. Eindimensional unendliche Stränge von $((\text{Bi}_2\text{Ch}_2)^+)_n$ -Kationen verlaufen entlang der kristallographischen b -Achse. Sie liegen in der a/b -Ebene auf den 2_1 -Schraubenachsen. Die Cl⁻-Ionen liegen auf der speziellen Lage ½, 0, 0 und somit auf den Kantenmitten der a/b -Ebene. Die [AlCl₄]⁻-Tetraeder sind in Form von Strängen

angeordnet. Sie verlaufen entlang der b -Achse, sind jedoch im Gegensatz zu den Kationen um c -Richtung um $\frac{1}{2}$ verschoben. Auf die besondere Situation der Fehlorderungen im Anion wird weiter unten im Text noch genauer eingegangen.

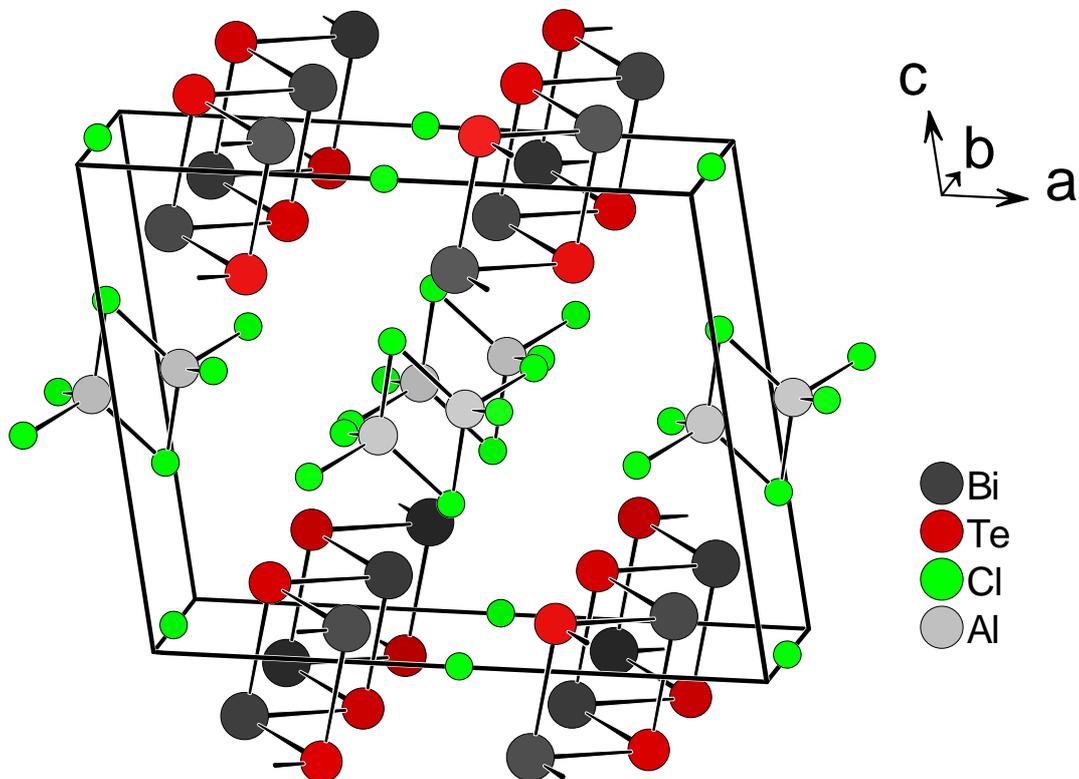


Abb. 3.5: Ansicht der Elementarzelle der Struktur von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ in einem Blick entlang der b -Achse.

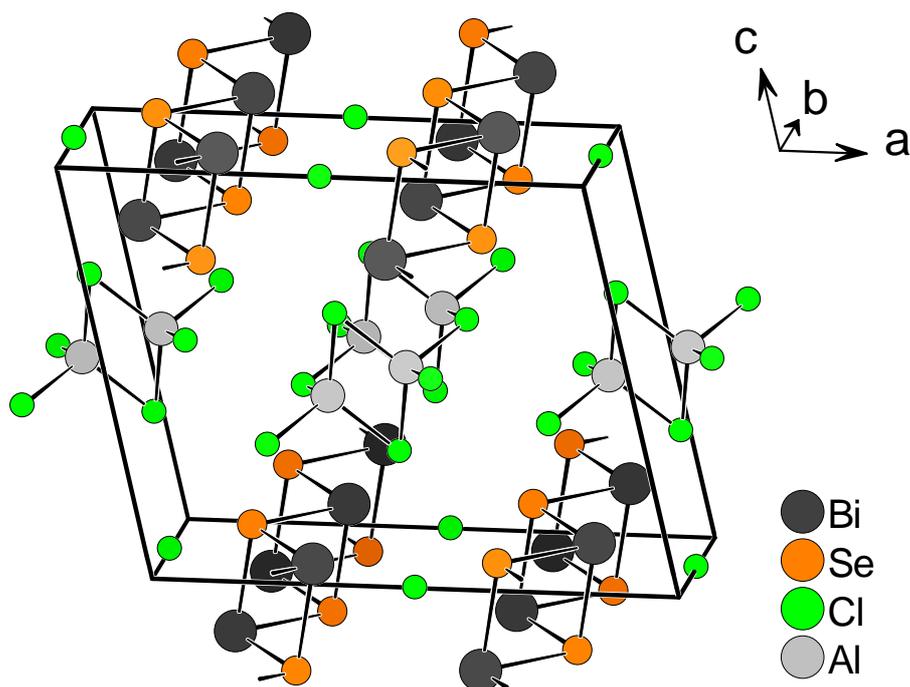


Abb. 3.6: Ansicht der Elementarzelle der Struktur von (Bi₂Se₂)Cl[AlCl₄] in einem Blick entlang der *b*-Achse.

Das Kationen bildet ein aus Rechtecken aufgebautes, gewelltes Band. Es wird aus nur zwei kristallographisch unabhängigen Atomen aufgebaut, die spezielle Lagen mit der Symmetrie *m* besetzen. Die Winkel im (Bi₂Te₂)-Band weichen mit 88,5° und 91,5° nur wenig vom rechten Winkel ab. Die Bindungslängen sind sich mit 296,4 und 297,5 pm sehr ähnlich. Für das (Bi₂Se₂)-Band liegen die Werte bei 86,4 bis 94,0° bzw. bei 278,0 und 278,6 pm.

Die Formalladung in dieser Teilstruktur ist für das dreibindige Bi-Atom ±0 und für das dreibindige Ch-Atom +1, was mit der Formel (Bi₂Ch₂)²⁺Cl⁻[AlCl₄]⁻ im Einklang steht. Beide Atome bilden drei Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen aus und tragen ein weiteres freies Elektronenpaar, das sich in einem s-Orbital befindet. Die Bindungen werden durch die aufeinander senkrecht stehenden p-Orbitale gebildet, was durch die Bindungswinkel bestätigt wird.

Tab. 3.7: Indices für ausgewählte Symmetrieeoperationen wie sie im Folgenden benutzt werden.

Bezeichnung	Symmetrieeoperation
I	$\frac{1}{2} - x; -\frac{1}{2} + y; -z$
II	$x; -1 + y; z$
III	$\frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} + y; -z$
IV	$x; 1 + y; z$

Bezeichnung	Symmetrieeoperation
V	$1 - x; y; 1 - z$
VI	$x; -y; z$
VII	$x; 1 - y; z$
VIII	$1 - x; -y; 1 - z$

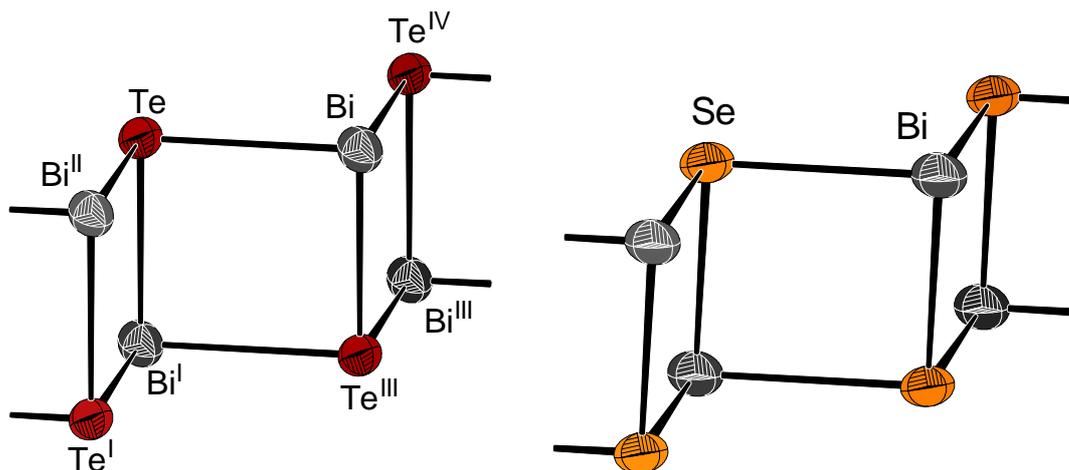


Abb. 3.7: Das gewellte (Bi_2Ch_2) -Band in den Strukturen von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab. 3.8: Einige ausgewählte interatomare Abstände [pm] in $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

$(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	
Atome	Abstände
Bi–Te	297,49(8)
Bi–Te ^{III}	296,4(1)
Bi–Te ^{IV}	297,49(8)
Te–Bi ^I	296,4(1)
Te–Bi ^{II}	297,49(8)
Bi–Cl _I	315,4(1)
Te ^{III} –Cl _I	364,8(2)

$(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	
Atome	Abstände
Bi–Se	278,6(1)
Bi–Se ^{III}	278,0(4)
Bi–Se ^{IV}	278,6(1)
Se–Bi ^I	278,0(4)
Se–Bi ^{II}	278,6(1)
Bi–Cl _I	310,9(3)
Se ^{III} –Cl _I	353,3(5)

Tab. 3.9: Einige ausgewählte Bindungswinkel [°] in $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

$(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	
Atome	Winkel
Te–Bi–Te ^{III}	88,51(8)
Te–Bi–Te ^{IV}	90,97(8)
Te ^{III} –Bi–Te ^{IV}	88,51(8)
Bi–Te–Bi ^{II}	90,97(8)
Bi–Te–Bi ^I	91,49(8)
Bi ^I –Te–Bi ^{II}	91,49(8)

$(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$	
Atome	Winkel
Se–Bi–Se ^{III}	86,4(1)
Se–Bi–Se ^{IV}	94,0(1)
Se ^{III} –Bi–Se ^{IV}	86,4(1)
Bi–Se–Bi ^{II}	94,0(1)
Bi–Se–Bi ^I	93,6(1)
Bi ^I –Se–Bi ^{II}	93,6(1)

Das Motiv der gewellten Bänder findet man im SbSBr-Strukturtyp wieder. Auf die gleiche Weise sind die Pentel- und Chalkogen-Atome in den Strukturen von BiSbCl⁶³, BiSbBr⁶³, BiSI⁶³; BiSeCl⁶⁴, BiSeBr⁶⁴, SbSbBr⁶³, SbSI⁶³, SbSeI⁶⁴ und SbTeI⁶⁵ miteinander verknüpft. Das Halogen-Atom ist jeweils über zwei Bindungen an das weniger elektronegative Pentel-Atom gebunden.

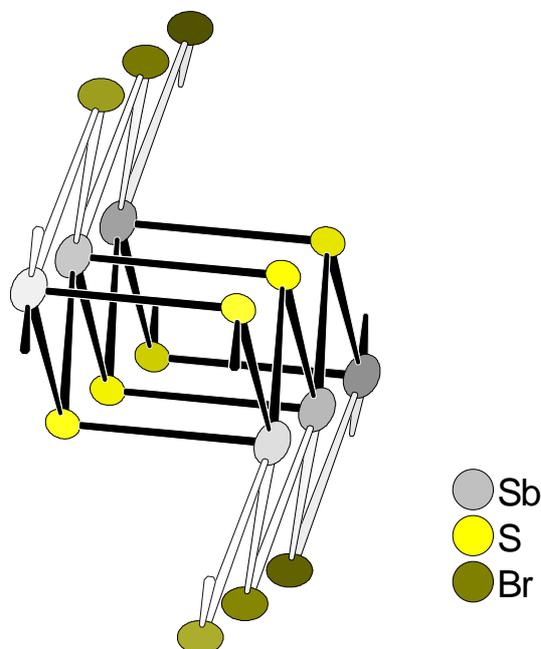


Abb. 3.8: Das gewellte (SbS)-Band in der Struktur von SbSBr. Die Br-Atome sind über zwei Bindungen mit den Sb-Atomen verknüpft.

Die (Bi₂Te₂)-Bänder sind über die ClI-Atome miteinander verknüpft. Der Bi–Cl-Abstand beträgt 315,4 pm, im Vergleich zum BiCl₃ mit etwa 250 pm ist er deutlich länger. Man kann daher von zwei Sorten Anionen sprechen, von „nackten“ Cl⁻ und von komplexen [AlCl₄]⁻-Ionen. Der Cl–Te-Abstand ist mit 364,8 pm deutlich größer. Wäre jedes Cl-Atom mit nur einem (Bi₂Te₂)-Band verknüpft, entspräche dieses Bindungsmuster dem SbSbBr-Strukturtyp.

Die Abstände im (Bi₂Se₂)Cl[AlCl₄] lassen sich gut mit denen in der Struktur von BiSeCl vergleichen. Eine entsprechende Verbindung BiTeCl mit diesem Strukturtyp ist nicht bekannt. Die Bi–Cl-Bindungen betragen 310,9 pm bzw. 290,0 pm für BiSeCl. Es ist verständlich, dass die Bindungen eines vierfach und annähernd quadratisch koordinierten Cl-Atoms im (Bi₂Se₂)Cl[AlCl₄] länger sind als die eines nur zweifach umgebenen im BiSeCl.

⁶³ E. Dönges: Über Thiohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 263, 112-132

⁶⁴ E. Dönges: Über Selenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts und über Antimon(III)-selenid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 263, 280-291

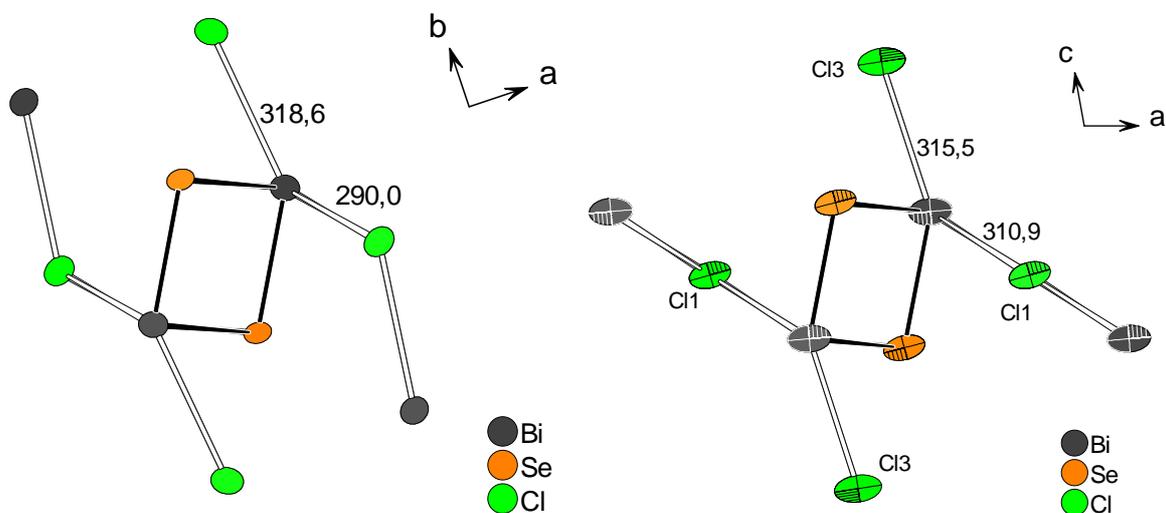


Abb. 3.9: Die Koordination des (Bi_2Se_2) -Bandes in BiSeCl (links) und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ (rechts). Die eingezeichneten Abstände sind in pm angegeben.

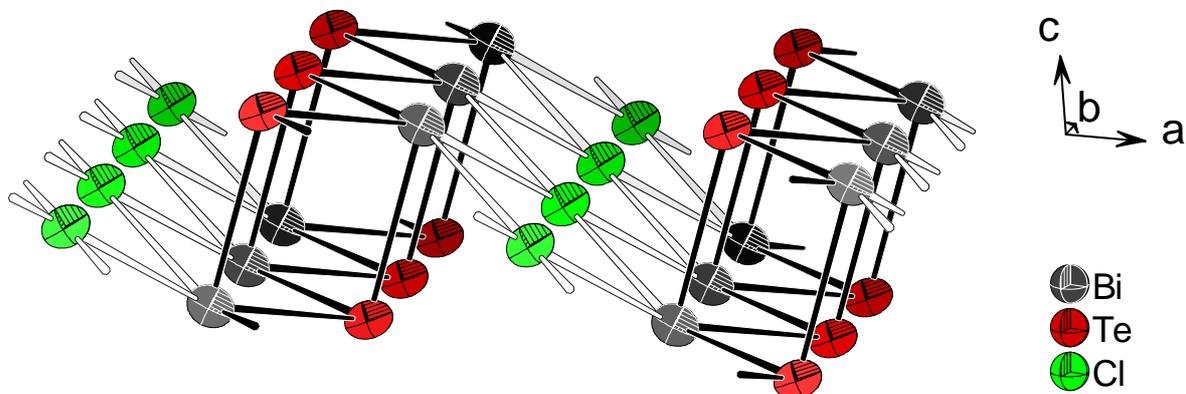


Abb. 3.10: Gezeigt ist die Verbrückung der (Bi_2Te_2) -Bänder durch die Cl1-Atome in der Struktur von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

⁶⁵ E. Dönges: Über Tellurohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts und über Antimon- und Wismut(III)-tellurid und Wismut(III)-selenid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, 265, 56-61

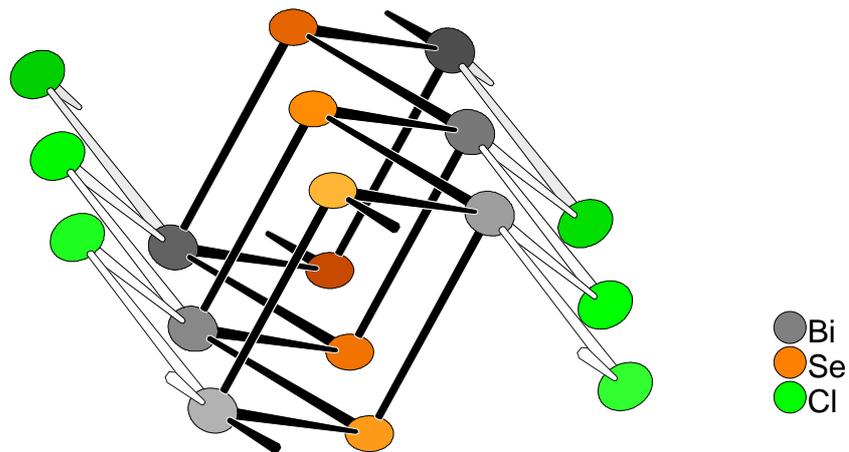


Abb. 3.11: Eindimensional-unendliche Stränge in der Struktur von BiSeCl .

Die Cl-Atome der komplexen $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen sind mit 326,7 pm nur unwesentlich weiter von den Bi-Atomen entfernt als die Cl^- -Ionen. Über sie sind die zweidimensional unendlichen Schichten im Raum verknüpft.

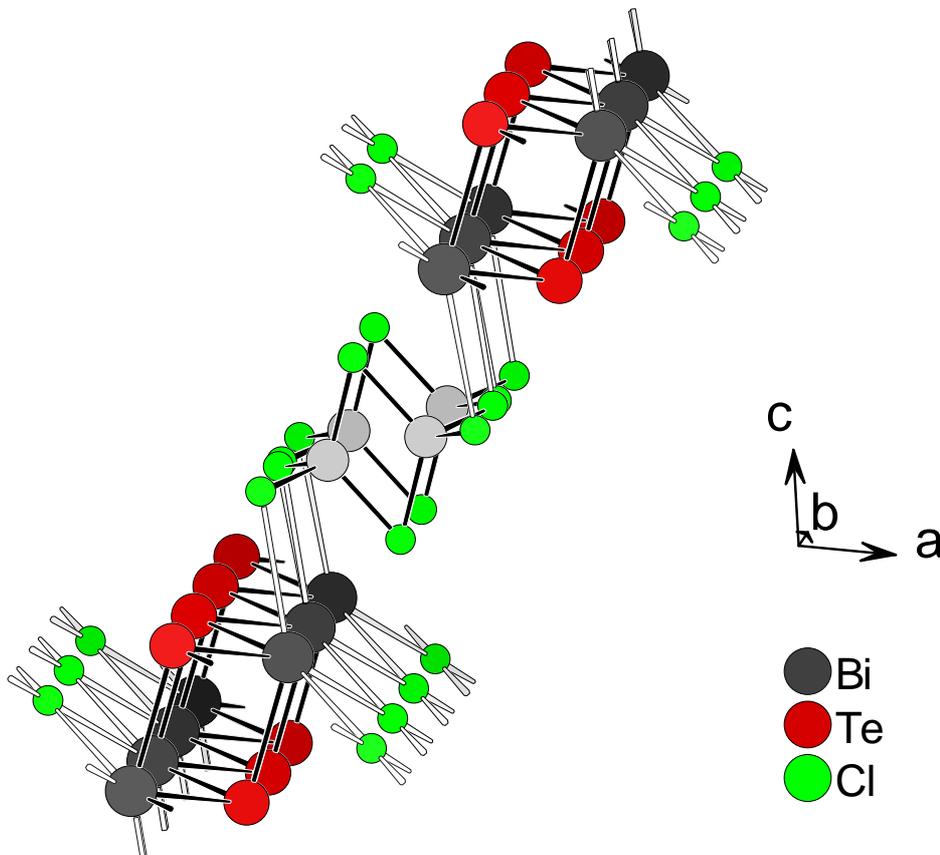


Abb. 3.12: Verknüpfung der $[(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}]$ -Schichten über $[\text{AlCl}_4]^-$ -Tetraeder im Raum in der Struktur von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$.

Die komplexen $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen unterscheiden sich in den beiden Strukturen geringfügig. In der tellurhaltigen Verbindung lässt sich das Cl3-Atom über zwei dicht beisammenliegende Splitlagen verfeinern. Es liegt auf einer allgemeinen Lage $8j$ und ist auf dieser Position halbbesetzt. Im $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ hat das entsprechende Cl3-Atom die Lagesymmetrie m , die 4 i -Position ist vollbesetzt.

Bei Verfeinerungsrechnungen, bei denen das Cl3-Atom auf zwei Splitlagen wie in der Te-Verbindung gerechnet wurde, fielen die beiden Positionen nach einigen Rechenzyklen wieder aufeinander. Die thermische Auslenkung dieses Atoms war auch in grober Näherung isotrop. Im $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ hingegen war der Auslenkungsparameter dieses Atoms auf der 4 i -Lage in b -Richtung sehr groß.

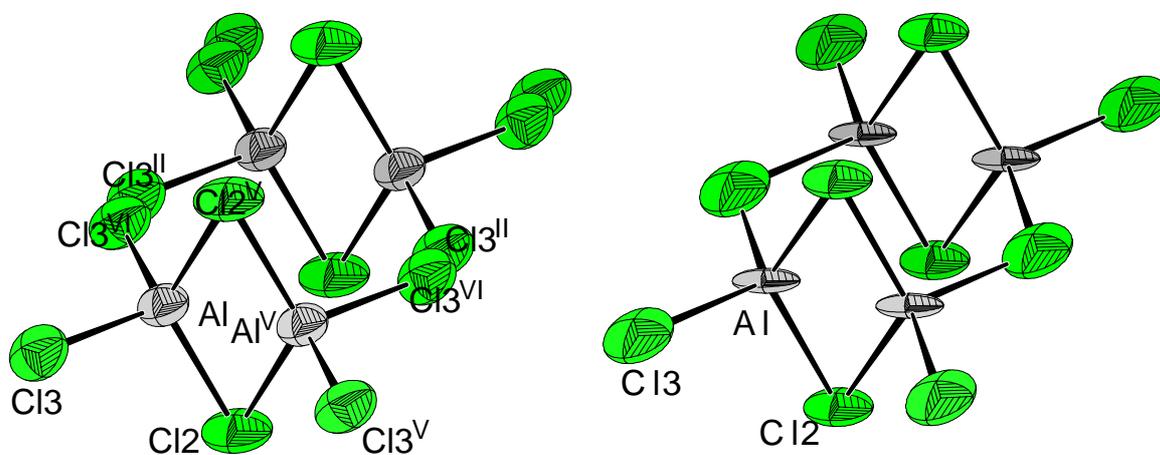


Abb. 3.13: Gezeigt sind die $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen in den Strukturen von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ (links) und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ (rechts). Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

In Abbildung 3.14 ist die Fehlordnung in den Anionensträngen aufgehoben. Es ist nur jeder zweite Tetraeder gezeichnet. Auf diese Weise löst man das Problem der kantenverknüpften $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen, die chemisch gesehen unsinnig sind.

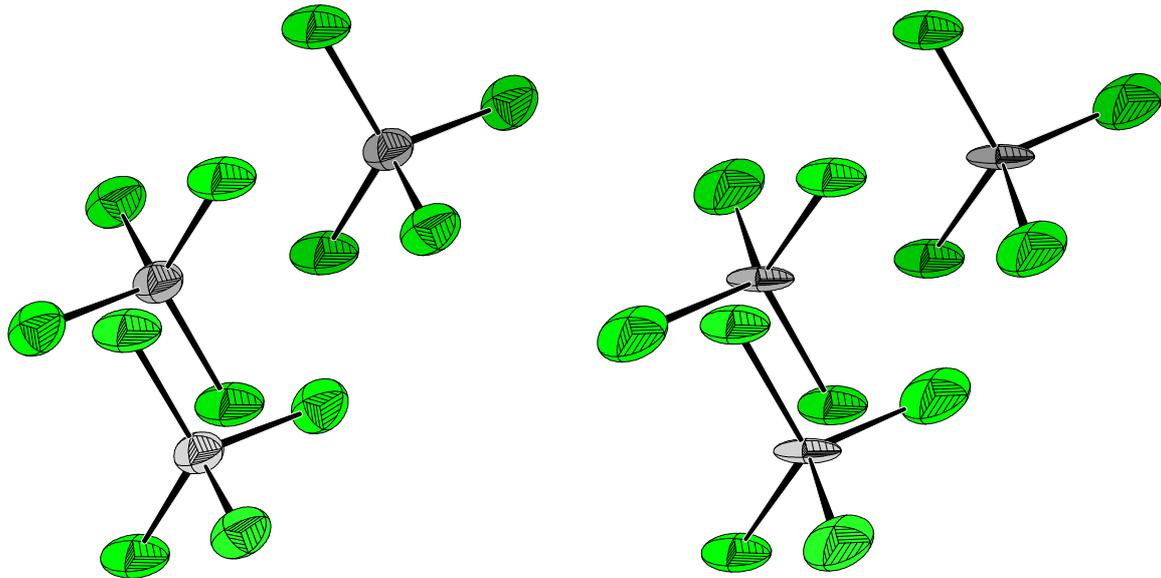


Abb. 3.14: In dieser Darstellung ist nur jedes zweite Al-Atom gezeichnet und so erscheint die Fehlordnung der Atome in den Anionen der Strukturen von (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄] (links) und (Bi₂Se₂)Cl[AlCl₄] (rechts) aufgehoben.

Die Al–Cl₂-Abstände betragen in der tellurhaltigen Verbindung 208,4 und 208,6 pm, in der selenhaltigen 213,1 und 213,6 pm. In letzteren ist jedoch die Bindung Al–Cl₃ mit 234,4 pm deutlich zu lang für eine Al–Cl-Bindung in einem Tetrachloroaluminat. Rechnet man die Tellurverbindung ebenfalls ohne Splitlage, kommt man mit 243,8 pm zu einem ähnlichen Wert. Durch die Verteilung des Cl₃-Atoms auf zwei nur 70,4 pm auseinanderliegenden Lagen verkürzt sich die Bindung auf reguläre 213,1 pm.

Tab. 3.10: Interatomare Abstände der [AlCl₄][–]-Anionen in pm im (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄] (links) und im (Bi₂Se₂)Cl[AlCl₄] (rechts). Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

(Bi ₂ Te ₂)Cl[AlCl ₄]	
Atome	Abstände
Al–Cl ₂	208,4(1)
Al–Cl ₂ ^V	208,6(2)
Al–Cl ₃	213,1(1)
Al–Al ^V	197,2(1)
Cl ₃ ^{II} –Cl ₃ ^{VI}	70,4(2)

(Bi ₂ Se ₂)Cl[AlCl ₄]	
Atome	Abstände
Al–Cl ₂	213,1(3)
Al–Cl ₂ ^V	213,6(4)
Al–Cl ₃	234,4(1)
Al–Al ^V	208,8(3)

Tab. 3.11: Interatomare Winkel [°] in den [AlCl₄]⁻-Anionen im (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄] (links) und im (Bi₂Se₂)Cl[AlCl₄] (rechts). Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

(Bi ₂ Te ₂)Cl[AlCl ₄]		(Bi ₂ Se ₂)Cl[AlCl ₄]	
Atome	Winkel	Atome	Winkel
Cl ^{II} -Al-Cl ^V	123,6(2)	Cl ^{II} -Al-Cl ^V	121,4(3)
Cl ^{II} -Al-Cl ^{III}	107,4(2)	Cl ^{II} -Al-Cl ^{III}	105,6(3)
Cl ^V -Al-Cl ^{III}	103,1(2)	Cl ^V -Al-Cl ^{III}	102,4(3)
Cl ^{III} -Al-Cl ^{VI}	112,3(2)	Cl ^{III} -Al-Cl ^{VI}	120,7(3)
Al-Cl ^{II} -Al ^V	56,5(2)	Al-Cl ^{II} -Al ^V	58,6(3)

Es ist nicht davon auszugehen, dass es sich in der Verbindung (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄] um ein dynamisches Fehlordnungphänomen der Al- und der Cl^{III}-Atompositionen handelt, da für einen dynamischen Platzwechsel kovalente Al-Cl-Bindungen gebrochen und neu geknüpft werden müssten. Vielmehr scheint es sich um ein Problem zu handeln, das in der schlechten Kristallqualität zu suchen ist. Diese angesprochenen Verwachsungen sind in der Struktur begründet, denn die ausgeprägt eindimensionalen Baueinheiten führen zu nadelförmigem Kristallwachstum. In der Folge kommt es sehr leicht zur Mehrlingsbildung durch Längsverwachsung der Kristallnadeln.

Die Halbbesetzungen der angesprochenen Atome lässt sich aufheben, wenn man die zweizählige Achse, welche die Atome vervielfältigt, durch eine 2₁-Schraubenachse ersetzt, also die Symmetrie erniedrigt. Dies gelingt nur, wenn man die kristallographische *b*-Achse verdoppelt. Eine Vergrößerung der Elementarzelle müsste man auf Präzessionsaufnahmen durch zusätzliche Reflexe erkennen, die aber nichtvorhanden sind (Abbildung 3.4). Geht man davon aus, dass sie sehr schwach sind und transformiert den Datensatz, um eine doppelte Zelle zu erhalten, und verfeinert die Struktur in der Raumgruppe *P* 2₁/*a* (Nr. 14), löst man das Problem der Halbbesetzung wider Erwarten nicht, denn auch hier finden sich Restelektronendichten, die wiederum Al- und Cl-Atomen zugeordnet werden können. Man erhält einen entsprechenden Strang halbbesetzter Al- und Cl-Atome wie in der Verfeinerung in *C* 2/*m*. Das Problem der Fehlordnung der Tetrachloroaluminat-Ionen ließ sich durch Symmetriereduktion nicht lösen.

Das Problem, dass sich keine geeigneten Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse finden lassen, kann man dadurch umgehen, dass man Pulvermessungen durchführt. In dem hier vorliegenden Fall war das aus mehreren Gründen nicht ganz einfach. Zum einen konnten keine einphasigen Produkte erhalten werden. Die Kristalle waren immer von einer zähen, klebrigen Masse umgeben. Diese machten das mechanische Zerkleinern und ein anschließendes Befüllen von Kapillarröhrchen praktisch unmöglich. Auch ein Beimischen

von Glas vereinfachte die Sache nicht. Desweiteren ist mit Textureffekten aufgrund des nadelförmigen Habitus zu rechnen.

In den Abbildungen sind simulierte Pulverdiffraktogramme gezeigt. Die Simulationen wurden beispielhaft für die Te-Verbindung durchgeführt. Blau dargestellt sind Rechnungen in der Raumgruppe $C 2/m$ (Nr. 12) mit fehlgeordneten Atomen, rot dargestellt sind die Rechnungen in der Raumgruppe $P 2_1/a$ (Nr. 14) ohne Fehlordnung. Selbst bei einer starken Vergrößerung erkennt man kaum einen Unterschied zwischen beiden Spektren. Das ist dadurch zu erklären, dass der strukturelle Unterschied allein durch die Al-Atome verursacht wird. Als am schwächsten streuendes Element ist der hat es einen äußerst geringen Einfluss auf das erhaltene Diffraktogramm.

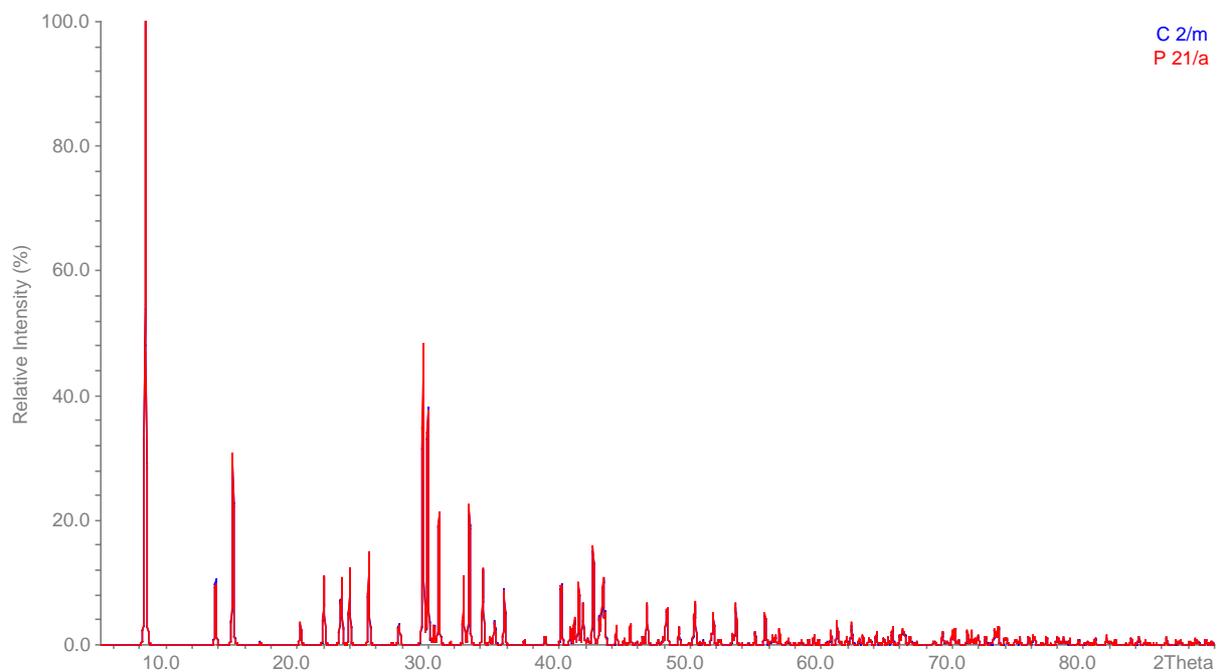


Abb. 3.15: Simulierte Debye-Scherrer-Aufnahmen von (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄] in den Raumgruppen $C 2/m$ (blau) und $P 2_1/a$ (rot).

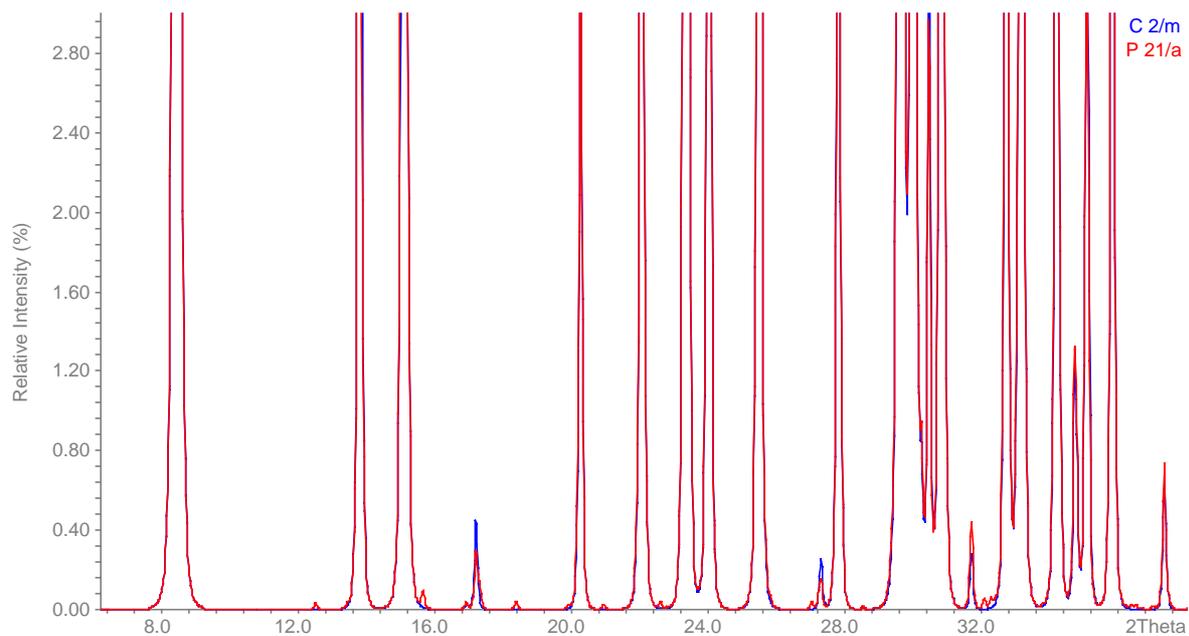


Abb. 3.16: Ausschnitt aus den simulierte Debye-Scherrer-Aufnahmen von $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ in den Raumgruppen $C 2/m$ (blau) und $P 2_1/a$ (rot).

4 Synthese und Kristallstruktur von (Sb₂Te₂)[AlCl₄]

4.1 Synthese von (Sb₂Te₂)[AlCl₄]

Kristalle von (Sb₂Te₂)[AlCl₄] entstanden aus derselben Eduktmischung in derselben Glasampulle, jedoch an anderer Stelle wie die Verbindung Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ (Kapitel 6). Zur Synthese eingesetzt wurden 58,4 mg (0,48 mmol) Sb, 91,8 mg (0,72 mmol) Te, 54,7 mg (0,24 mmol) SbCl₃, 264,0 mg (1,98 mmol) AlCl₃ und 10,5 mg (0,18 mmol) NaCl. Nach einigen Wochen bilden sich in der Vakuumampulle bei 130 °C im horizontalen Röhrenofen die in Abbildung 4.1 gezeigten stäbchenförmigen Kristalle von (Sb₂Te₂)[AlCl₄], die aus der Salzschnmelze herauswuchsen. Sie unterscheiden sich deutlich im Habitus von den Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆-Kristallen, die eher isometrischen Formen aufweisen. Die dunkelrote bis schwarze Farbe ist bei beiden Verbindungen dieselbe.



Abb. 4.1: Kristalle von (Sb₂Te₂)[AlCl₄].

4.2 Chemische Analyse von (Sb₂Te₂)[AlCl₄]

Die chemische Analyse fand mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) statt. Dazu wurden Kristalle von (Sb₂Te₂)[AlCl₄] im Handschuhkasten ausgesucht und in die unter Kapitel 11.3 beschriebene Schleuse gebracht. Die Beschleunigungsspannung

betrug 15 kV. Auf der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme sind die untersuchten Stellen dieser Probe an Löchern zu erkennen, die durch Verdampfung der Probe entstanden. Die Zusammensetzung wurde durch Detektion der Sb_L- und Te_L-Linien sowie der Al_K- und Cl_K-Linien ermittelt. Sie ist in Tabelle 4.1 wiedergegeben.



Abb. 4.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls der Verbindung (Sb₂Te₂)[AlCl₄].

Tab. 4.1: Die experimentell ermittelte und die berechnete prozentuale Zusammensetzung von (Sb₂Te₂)[AlCl₄].

	Sb	Te	Al	Cl
gemessen	22,9	24,9	13,1	39,1
berechnet	22,2	22,2	11,1	44,4

Die gemessenen Werte stimmen mit der berechneten Zusammensetzung gut überein. Besonders wichtig ist das Verhältnis von Sb : Te, denn allein aufgrund der Kristallstrukturanalyse durch Röntgenbeugung kann das Verhältnis dieser beiden Elemente nicht mit Sicherheit bestimmt werden, da die Streufaktoren von Sb und Te zu ähnlich sind. Die Messungen weichen nur wenig von der 1 : 1-Zusammensetzung ab.

4.3 Einkristallstrukturanalyse von (Sb₂Te₂)[AlCl₄]

Lagerte man die Ampulle nach beendeter Reaktion über einige Tage bei Raumtemperatur, so bildeten sich im Laufe von Tagen und Wochen große Kristalle von überschüssigem AlCl₃. Bevor die Ampulle geöffnet wurde, wurde das AlCl₃ im Temperaturgradienten von 90 °C bis Raumtemperatur an ein Ampullenende sublimiert. Im direkten zeitlichen Anschluss wurde die Ampulle im Handschuhkasten geöffnet. Ein stäbchenförmiger Kristall wurde zum Schutz gegen Hydrolyse in ein Markröhrchen gebracht und mit etwas Kel-F-Fett an der Innenwand fixiert. Der Kristall wurde in dem zugeschmolzenen Röhrchen auf das Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD gebracht und röntgenographisch untersucht.

Der Datensatz umfasste 14219 unabhängige Reflexe. Bei der Mittelung über alle symmetrieäquivalenten Reflexe ergab sich ein Datensatz von 7685 Reflexen, dessen Gütefaktor der Mittelung 18,56 % betrug. Die Absorptionskorrektur der Daten durch Skalierung des Datensatzes verbesserte den internen *R*-Wert auf 7,35 %.⁶⁶ In beiden Fällen ließ sich die Struktur lösen, jedoch ergaben sich Probleme bei der Unterscheidung von Sb- und Te-Lagen beim unkorrigierten Datensatz. Darauf wird weiter unten noch ausführlicher eingegangen.

Fehlende Auslöschungen wiesen auf die triklone Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) hin, in der die Struktur gelöst und verfeinert wurde. Mit Hilfe der Direkten Methoden wurden alle 16 Schweratomlagen gefunden. Aus der Differenz-Fourier-Synthese ergaben sich alle übrigen Al- und Cl-Atomlagen. Nach der korrekten Zuordnung der Sb- und der Te-Lagen ergab sich ein Gütefaktor für alle Reflexe mit signifikanter Intensität von mehr als $4\sigma(F_o)$ von 5,97 %.

In den Tabellen 4.3 und 4.4 sind die Lageparameter der Kristallstruktur von (Sb₂Te₂)[AlCl₄] gezeigt.

⁶⁶ Z. Otwinowski, W. Minor: Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode, *Macromolecular Crystallography, Pt A*, **1997**, 276, 307-326

Tab. 4.2: Kristallographische Daten von (Sb₂Te₂)[AlCl₄] und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	(Sb ₂ Te ₂)[AlCl ₄]
Messtemperatur [K]	293(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten [pm], [°]	$a = 949,30(2)$ $b = 1348,24(3)$ $c = 1804,97(5)$ $\alpha = 78,983(2)$ $\beta = 88,060(1)$ $\gamma = 88,444(1)$
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	2239,65(9)
Zahl der Formeleinheiten	8
berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	3,959
Farbe	rotschwarz
Kristallgröße [mm ³]	0,057 · 0,124 · 0,045
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	18,89
Diffraktometer	Nonius KappaCCD
benutze Röntgenstrahlung	Mo-K _α , $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$6,08^\circ < 2\theta < 50,00^\circ$ $\bar{1}1 \leq h \leq 11$ $\bar{1}6 \leq k \leq 15$ $\bar{2}1 \leq l \leq 21$
Zahl der gemessenen Reflexe	14219
Zahl der unabhängigen Reflexe	7685
Zahl der verfeinerten Parameter	326
Verhältnis Reflexe / Parameter	23,57
Gütefaktor der Mittelung R_{int}	7,35 %
Absorptionskorrektur	SCALEPACK
minimale und maximale Transmission	0,320 0,629
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	5,97 %
$R(F)$ für alle Reflexe	11,97 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	10,81 %
$Goof$	1,074
max. / min. Restelektronendichte [e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	+1,34 / -1,37

Tab. 4.3: Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10^4 pm²] von (Sb₂Te₂)[AlCl₄] der Einkristallstrukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die zweizählige allgemeine Lage mit dem Wyckoff-Symbol $2i$.

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Sb1A	0,3340(2)	0,01169(9)	0,06477(7)	3,08(4)
Te1A	0,6290(2)	0,01242(9)	0,08663(7)	2,91(4)
Sb2A	0,2948(2)	0,2321(1)	0,00321(7)	2,97(4)
Te2A	0,4355(2)	0,25111(9)	0,13526(7)	2,60(3)
Sb3A	0,6888(2)	0,2358(1)	0,05109(7)	2,91(4)
Te3A	0,5466(2)	0,26761(9)	-0,08626(7)	2,68(4)
Sb4A	0,4237(2)	0,48425(9)	0,10501(7)	2,91(4)
Te4A	0,6956(2)	0,48847(9)	0,03923(7)	2,68(4)
Sb1B	-0,1890(2)	0,04662(9)	0,46707(8)	2,96(4)
Te1B	-0,0564(2)	0,00831(9)	0,61049(7)	2,90(4)
Sb2B	-0,1214(2)	0,26396(9)	0,41716(7)	2,95(4)
Te2B	-0,2247(2)	0,28005(9)	0,56294(7)	2,51(4)
Sb3B	0,0448(2)	0,21403(9)	0,61839(7)	2,86(4)
Te3B	0,1571(2)	0,24660(9)	0,46899(7)	2,85(4)
Sb4B	-0,1953(2)	0,50932(9)	0,53027(7)	2,80(4)
Te4B	0,0533(2)	0,46840(9)	0,61262(7)	2,71(4)
Al1	0,5215(6)	0,9963(5)	0,3372(4)	3,1(2)
Cl11	0,5016(7)	0,8900(5)	0,4458(3)	5,0(2)
Cl12	0,7309(6)	0,9801(5)	0,2922(4)	4,7(2)
Cl13	0,3741(6)	0,9647(5)	0,2606(3)	5,2(2)
Cl14	0,4916(7)	1,1468(5)	0,3509(4)	5,3(28)
Al2	0,0069(6)	0,2537(5)	0,1870(4)	3,1(2)
Cl21	-0,2068(6)	0,2541(5)	0,2245(3)	4,1(2)
Cl22	0,0410(6)	0,3680(4)	0,0842(4)	4,4(2)
Cl23	0,0579(7)	0,1093(5)	0,1635(4)	5,2(2)
Cl24	0,1386(7)	0,2832(6)	0,2723(4)	6,0(3)
Al3	0,0147(6)	0,7571(5)	0,1432(4)	3,1(2)
Cl31	-0,1984(6)	0,7570(5)	0,1806(4)	4,6(2)
Cl32	0,0817(7)	0,6162(5)	0,1206(4)	6,0(3)
Cl33	0,1462(6)	0,7941(5)	0,2257(3)	4,7(2)
Cl34	0,0371(6)	0,8720(5)	0,0384(3)	4,9(2)
Al4	0,5296(7)	0,5195(5)	0,3290(4)	3,4(2)
Cl41	0,5423(6)	0,3880(5)	0,4227(4)	5,3(3)
Cl42	0,6604(6)	0,4989(5)	0,2374(3)	5,0(2)
Cl43	0,3180(6)	0,5392(5)	0,2939(3)	4,8(2)
Cl44	0,5923(7)	0,6468(5)	0,3697(4)	5,8(3)

Tab. 4.4: Koeffizienten U^{ij} [pm²] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von (Sb₂Te₂)[AlCl₄] der Einkristallstrukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb1A	405(8)	365(8)	437(8)	-177(6)	115(7)	-108(6)
Te1A	471(8)	306(7)	342(7)	-106(6)	-63(6)	41(6)
Sb2A	297(8)	421(8)	450(8)	-187(7)	-19(6)	14(6)
Te2A	364(8)	305(7)	332(7)	-100(6)	21(6)	-27(5)
Sb3A	308(8)	402(8)	424(8)	-155(6)	-33(6)	13(6)
Te3A	380(8)	313(7)	334(7)	-99(6)	0(6)	-8(6)
Sb4A	416(8)	392(8)	295(7)	-94(6)	44(6)	41(6)
Te4A	336(8)	320(7)	361(7)	-86(6)	5(6)	-3(5)
Sb1B	316(8)	378(8)	478(9)	-185(7)	-74(6)	-9(6)
Te1B	394(8)	332(7)	385(8)	-103(6)	-1(6)	-12(6)
Sb2B	434(9)	375(8)	328(8)	-113(6)	-64(6)	45(6)
Te2B	289(7)	308(7)	371(7)	-106(6)	6(6)	-16(5)
Sb3B	367(8)	406(8)	329(8)	-114(6)	-77(6)	42(6)
Te3B	336(8)	344(7)	417(8)	-124(6)	39(6)	11(6)
Sb4B	278(7)	377(8)	408(8)	-96(6)	12(6)	25(6)
Te4B	339(8)	345(7)	354(7)	-97(6)	-32(6)	-7(5)
Al1	311(34)	505(37)	326(33)	-31(28)	-82(27)	-49(27)
Cl11	769(43)	659(37)	421(32)	-31(28)	-60(29)	-302(31)
Cl12	418(34)	803(40)	569(36)	-189(31)	-48(28)	60(29)
Cl13	532(37)	1033(47)	406(32)	-106(31)	-126(27)	-179(32)
Cl14	868(46)	603(37)	544(37)	-164(30)	6(32)	184(32)
Al2	351(35)	496(37)	344(34)	-122(29)	15(28)	-4(28)
Cl21	362(30)	744(37)	459(32)	-162(28)	66(25)	-39(26)
Cl22	444(33)	586(34)	567(35)	-14(27)	103(27)	5(26)
Cl23	769(42)	547(35)	662(40)	-166(30)	89(33)	164(30)
Cl24	498(38)	1345(59)	519(37)	-356(38)	-113(29)	-90(37)
Al3	346(35)	470(36)	371(35)	-137(29)	-19(28)	-48(27)
Cl31	320(30)	775(40)	631(38)	-167(31)	38(27)	-44(27)
Cl32	719(43)	635(39)	1015(51)	-413(37)	-102(37)	142(32)
Cl33	533(36)	859(42)	427(32)	-204(30)	-50(27)	-194(30)
Cl34	613(39)	750(40)	414(32)	65(28)	-78(28)	-147(31)
Al4	368(36)	592(40)	283(33)	-59(29)	-19(28)	114(30)
Cl41	491(35)	780(41)	578(37)	151(31)	-83(29)	146(30)
Cl42	610(38)	888(43)	441(34)	-264(31)	92(29)	104(32)
Cl43	386(32)	1019(46)	404(32)	-160(30)	-58(25)	159(30)
Cl44	641(41)	892(46)	819(45)	-489(38)	-44(34)	90(34)

4.4 Diskussion der Kristallstruktur von (Sb₂Te₂)[AlCl₄]

Die Struktur von (Sb₂Te₂)[AlCl₄] ist ionisch aufgebaut. Neben den tetraedrischen [AlCl₄]⁻-Anionen liegen polymere Kationenstränge vor, welche die Summenformel ((Sb₂Te₂)⁺)_n haben. Die Stränge verlaufen parallel und sind entlang der kristallographischen *b*-Achse ausgerichtet. Es sind acht Formeleinheiten (Sb₂Te₂)[AlCl₄] in der Elementarzelle vorhanden.

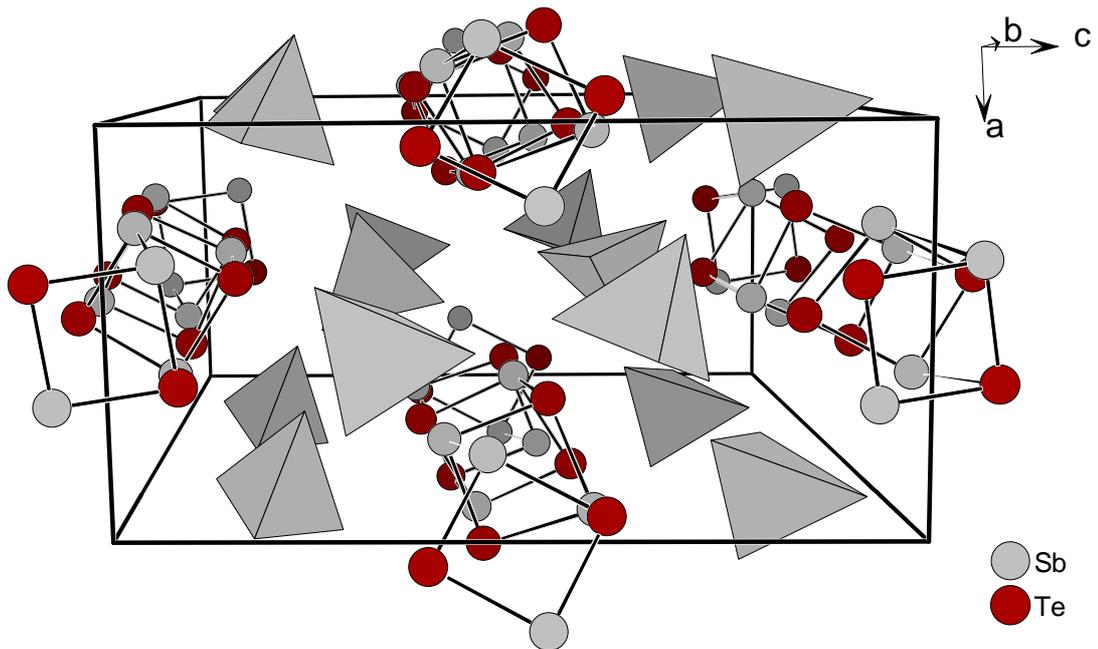
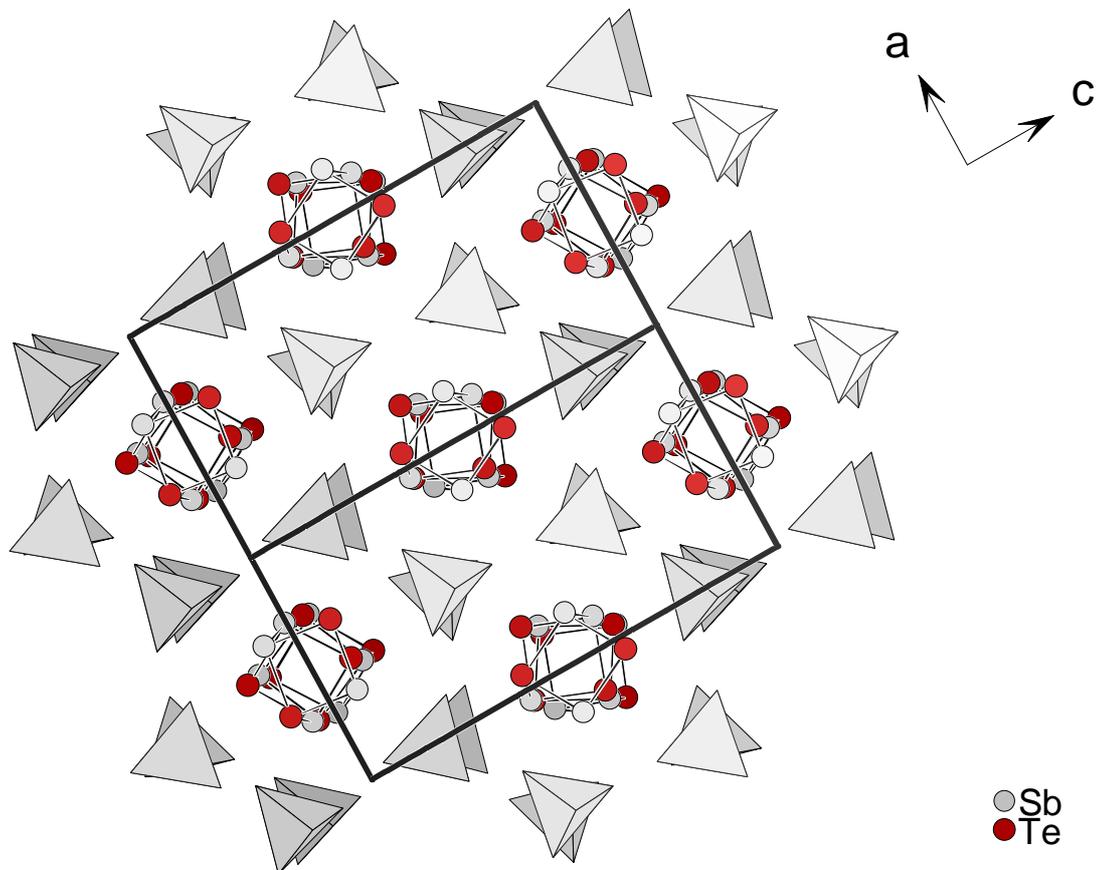


Abb. 4.3: Ansicht der Elementarzelle von (Sb₂Te₂)[AlCl₄] in einem perspektivischen Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die [AlCl₄]⁻-Anionen sind als graue Tetraeder dargestellt.

Das strukturbestimmende Motiv der Verbindung (Sb₂Te₂)[AlCl₄] sind die eindimensionalen Ketten der ((Te₂Sb₂)⁺)_n-Kationen. Eine effiziente Packung im Festkörper ist sicherlich die Anordnung einer hexagonalen Stabpackung. Diese ist auch entlang der kristallographischen *b*-Achse verwirklicht und in Abbildung 4.4 durch eine Projektion der Struktur in diese Richtung herausgestellt. Die tetraedrischen Anionen sind zwischen den Kationenstäben angeordnet.



Tab. 4.4: Gezeigt ist die in a -Richtung verdoppelte Elementarzelle von $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)[\text{AlCl}_4]$. Die $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen sind als graue Polyeder dargestellt. Man erkennt die hexagonale Packung der Kationenstränge.

Die Unterscheidung der Te- von den Sb-Lagen ist nicht einfach. Die atomaren Streufaktoren sind für beide Elemente sehr ähnlich, denn sie unterscheiden sich nur durch ein einziges Elektron. Nur bei einem sehr guten Datensatz lassen sich diese minimalen Unterschiede sichtbar machen.

Um diese Unterscheidung treffen zu können, wurden alle Schweratomlagen unter Annahme einer Besetzung mit Te-Atomen verfeinert. Dann wurden die Besetzungsfaktoren freigegeben. Da Te einen geringfügig höheren Atomstreudefaktor hat als Sb, erwartet man auf den Lagen, auf denen sich Sb befindet, eine Unterbesetzung. Die Besetzungsfaktoren sind in Abbildung 4.5 graphisch dargestellt. Es fällt auf, dass sich immer zwei Paare von Atomen mit ähnlichen Besetzungsfaktoren zusammenfinden. Es sind zwei Kationenstränge in der Struktur von $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)[\text{AlCl}_4]$ vorhanden, die zwar kristallographisch unabhängig voneinander, sich chemisch jedoch sehr ähnlich sind. So entsprechen sich jeweils die Atome, die in Tabelle 4.5 nebeneinander aufgelistet sind.

Entsprechend der chemischen Analyse findet man jeweils vier Paare von Atomen mit eher höheren und mit eher niedrigeren Besetzungszahlen. Der Schnitt wurde bei 98 % gesetzt. Dieses Ergebnis der Te/Sb-Verteilung stimmt sehr gut mit der Analyse der Koordination der nächsten Cl-Atome überein, wie sie weiter unten durchgeführt wird.

Tab. 4.5: In dieser Tabelle sind sich chemisch entsprechende Atome der Kationenstränge in (Sb₂Te₂)[AlCl₄] gegenübergestellt.

Te1A	Te1B
Te2A	Te2B
Te3A	Te3B
Te4A	Te4B
Sb1A	Sb1B
Sb2A	Sb2B
Sb3A	Sb3B
Sb4A	Sb4B

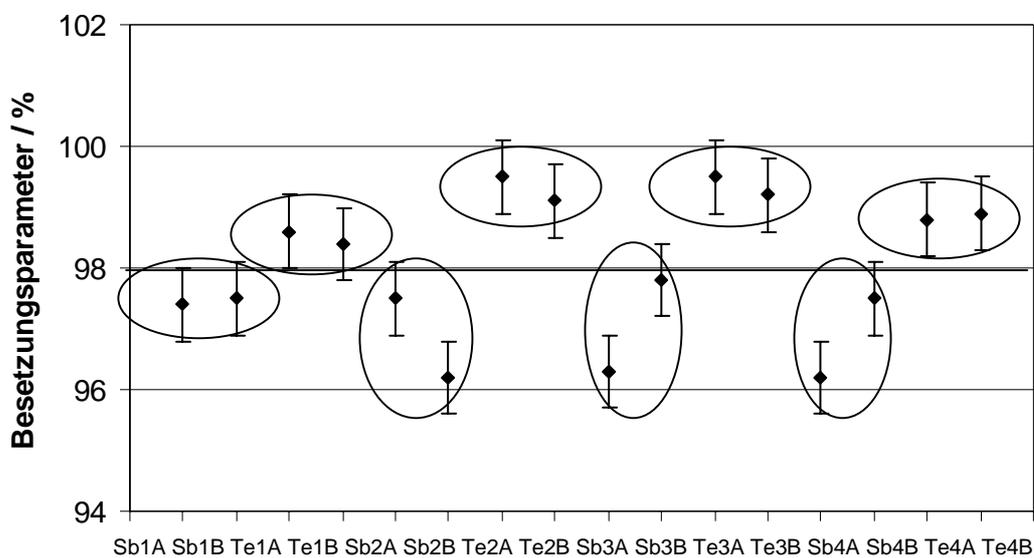


Abb. 4.5: Gezeigt ist das Ergebnis der Verfeinerungsrechnungen an (Sb₂Te₂)[AlCl₄], bei denen Te auf den Te- wie den Sb-Lagen verfeinert wurde und die Besetzungszahlen freigegeben wurden.

Die beiden voneinander symmetrisch unabhängigen Kationenstränge sind ((Sb₂Te₂)⁺)_n-Ketten. Die asymmetrische Einheit jedes der beiden Stränge besteht jeweils aus drei Vierringen, die entlang der kristallographischen *b*-Achse miteinander verknüpft sind. Es liegen ebene und nichtebene Ringe vor. Interessant ist, dass sich die beiden Stränge einander sehr gut entsprechen. Jedoch sind sie symmetrieeunabhängig und es wurde sorgfältig geprüft, dass sich die Struktur nicht in einer höhersymmetrischen Raumgruppe verfeinern lässt. Eine Verkleinerung der triklinen Elementarzelle auf das halbe Volumen, in denen die Kationenstränge auf den neuen *b*-Achsen liegen würden, ist ebenfalls nicht möglich. Wie aus Abbildung 4.4 ersichtlich ist, lassen sich diese Stränge nur durch eine Verdrehung gegeneinander ineinander überführen und sind damit nicht translationssymmetrisch.

In der Mitte der planaren Vierringe liegt ein Inversionszentrum, es handelt sich um die Ringe, die durch die Atome Te1 und Sb1, Te2 sowie Te4 und Sb4 aufgebaut sind. Die Ringe mit den Atomen Te1 und Sb1 sind über alle vier Atome mit den Nachbarringen zur Kette vernetzt, die Ringe mit den Atomen Te4 und Sb4 sind lediglich über zwei Bindungen in die Kette eingebunden. Die beiden nicht planaren Ringe werden durch die Atome Te2, Te3, Sb2 und Sb3 aufgebaut. Die Verknüpfung zur Kette findet über drei der vier Ringatome statt. Auf diese Weise wechseln sich planare und nichtplanare Ringe in Kettenrichtung ab. Dies ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Die genauen Abstände und Winkel sind in den Tabellen 4.7 und 4.8 zusammengefasst.

Durch diese besondere Art der Verknüpfung ist es nicht möglich, die Atome Te und Sb alternierend anzuordnen. Solch eine abwechselnde Anordnung der Atome ist generell energetisch günstiger. Somit ergibt sich, dass es im Band zu einer homoatomaren Bindung kommt, und zwar zwischen den Atomen Sb1 und Sb2.

Tab. 4.6: Indices der ausgewählten Symmetrieeoperationen, wie sie im Folgenden Verwendung finden.

Bezeichnung	Symmetrieeoperationen
I	1 - x; -y; -z
II	1 - x; 1 - y; -z
III	-x; -y; 1 - z
IV	-x; 1 - y; 1 - z

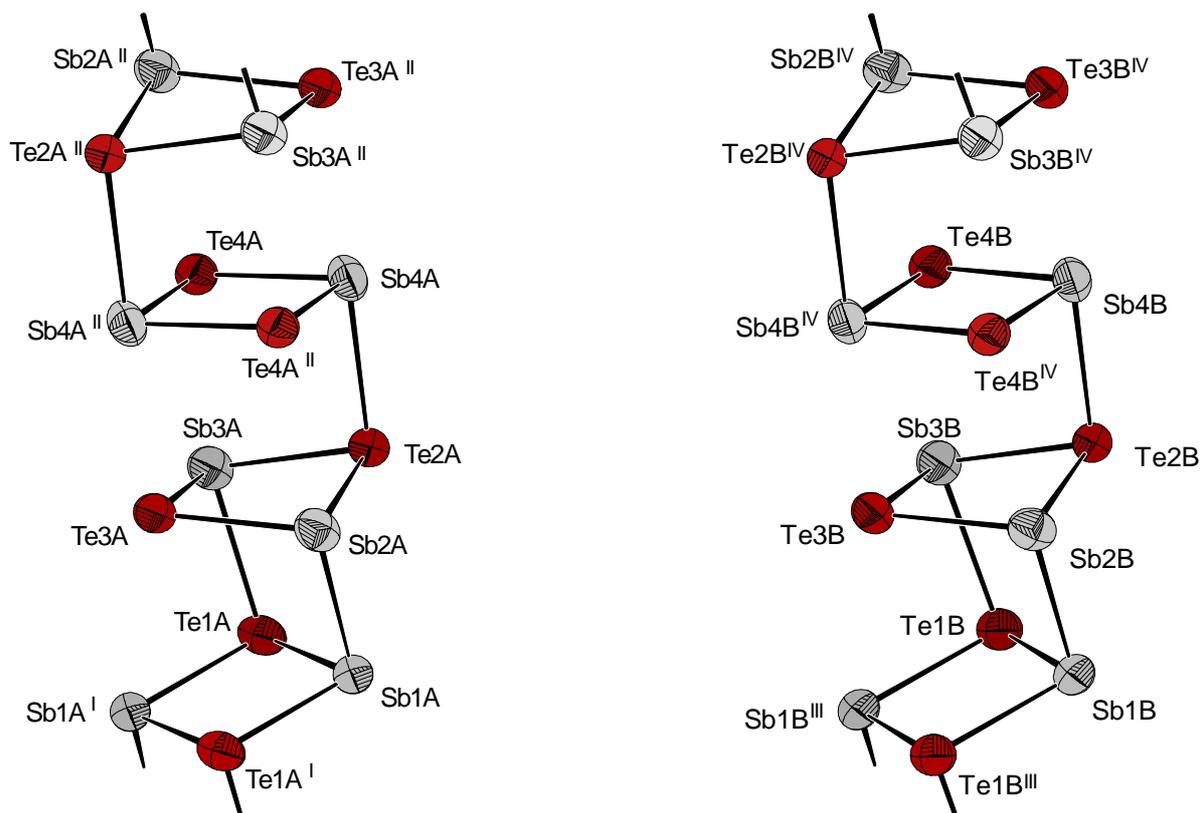


Abb. 4.6: Gezeigt ist der translatorisch unabhängige Teil der beiden symmetrisch unabhängigen, eindimensional-unendlichen $((\text{Sb}_2\text{Te}_2)^+)_n$ -Kationenstränge in der Struktur von $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)[\text{AlCl}_4]$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %. Eingezeichnet sind Bindungen, die zwischen 280 und 305 pm liegen.

Tab. 4.7: Einige ausgewählte interatomare Abstände in pm in $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)[\text{AlCl}_4]$. Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände
Sb1A–Te1A	284,1(2)
Sb1A–Te1A ^I	283,8(2)
Sb1A–Sb2A	292,8(2)
Te1A–Sb3A	298,9(2)
Sb2A–Te2A	283,9(2)
Sb2A–Te3A	282,5(2)
Te2A–Sb3A	283,0(2)
Sb3A–Te3A	279,9(2)
Te2A–Sb4A	305,7(2)
Sb4A–Te4A	280,1(2)
Sb4A–Te4A ^{II}	281,2(2)

Atome	Abstände
Sb1B–Te1B	284,4(2)
Sb1B–Te1B ^{III}	285,0(2)
Sb1B–Sb2B	293,2(2)
Te1B–Sb3B	299,7(2)
Sb2B–Te2B	283,2(2)
Sb2B–Te3B	282,0(2)
Te2B–Sb3B	282,0(2)
Sb3B–Te3B	280,3(2)
Te2B–Sb4B	302,2(2)
Sb4B–Te4B	280,2(2)
Sb4B–Te4B ^{IV}	284,3(2)

Tab. 4.8: Einige ausgewählte interatomare Winkel in ° in (Sb₂Te₂)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Te1A–Sb1A–Te1A ^I	92,94(5)	Te1B–Sb1B–Te1B ^I	93,62(5)
Sb1A–Te1A–Sb1A ^I	87,06(5)	Sb1B–Te1B–Sb1B ^I	86,38(5)
Te2A–Sb2A–Te3A	91,45(5)	Te2B–Sb2B–Te3B	90,39(5)
Sb2A–Te2A–Sb3A	86,14(5)	Sb2B–Te2B–Sb3B	87,51(5)
Te1A–Sb3A–Te3A	90,81(5)	Te1B–Sb3B–Te3B	90,48(5)
Sb2A–Te3A–Sb3A	87,03(5)	Sb2B–Te3B–Sb3B	88,09(5)
Sb4A–Te4A–Sb4A ^{II}	89,21(5)	Sb4B–Te4B–Sb4B ^{II}	86,34(5)
Te4A–Sb4A–Te4A ^{II}	90,79(5)	Te4B–Sb4B–Te4B ^{II}	93,66(5)
Te1A–Sb1A–Sb2A	97,29(5)	Te1B–Sb1B–Sb2B	96,74(5)
Sb1A–Te1A–Sb3A	102,43(5)	Sb1B–Te1B–Sb3B	103,84(5)
Sb1A–Sb2A–Te2A	85,08(5)	Sb1B–Sb2B–Te2B	86,34(5)
Sb1A–Sb2A–Te3A	98,01(5)	Sb1B–Sb2B–Te3B	97,15(5)
Te1A–Sb3A–Te2A	84,89(5)	Te1B–Sb3B–Te2B	83,29(5)
Te2A–Sb3A–Te3A	92,18(5)	Te2B–Sb3B–Te3B	90,97(5)
Sb2A–Te2A–Sb4A	98,04(5)	Sb2B–Te2B–Sb4B	95,02(5)
Sb3A–Te2A–Sb4A	96,98(5)	Sb3B–Te2B–Sb4B	100,72(5)
Te2A–Sb4A–Te4A	88,68(5)	Te2B–Sb4B–Te4B	86,13(5)

Die Betrachtung der Umgebung der Te- und Sb-Atome im polykationischen Strang durch Cl-Atome der benachbarten [AlCl₄]⁻-Ionen kann dazu beitragen, die getroffene Verteilung der beiden Atomsorten durch weitere Argumente zu stützen. In Verbindungen mit Polykationen, die sowohl ein Element der fünften wie der sechsten Hauptgruppe enthalten, ist es stets so, dass die nächsten Cl-Atome der Anionen deutlich näher an das Pentel gebunden sind als an das Chalkogen-Atom. Zum Vergleich wurden in Tabelle 4.9 zwei Verbindungen herangezogen, die ebenfalls die Elementkombination Sb/Te neben demselben Anion [AlCl₄]⁻ enthalten.

Tab. 4.9: Vergleich der Sb–Cl- und Te–Cl-Abstände in pm in Verbindungen, die alle drei Elemente enthalten.

	Na(Sb ₇ Te ₈)[AlCl ₄] ₆	(Sb ₃ Te ₄)[AlCl ₄]
Sb–Cl	> 315	> 329
Te–Cl	> 349	> 357

Anhand des Abstandsdiagramms der Te–Cl- und Sb–Cl-Abstände (Abbildung 4.7) erkennt man, dass man keinen klaren Schnitt ziehen kann, bis zu welchem Abstand man die erweiterte Koordinationssphäre definiert. Setzt man die Grenze bei 355 pm, dann erhält man das Bild in Abbildung 4.8. Die Zuordnung der Sb-Atome folgendermaßen wird dadurch getroffen, dass man die Atompositionen mit den meisten Bindungen zu Cl-Atomen den Pentel-Atomen zuordnet. Dabei kommt einem zuhelfe, dass sich wie beschrieben die beiden Stränge stark ähneln und man jeweils sich entsprechende Atompaare bilden kann. Es ist auffällig, dass es acht Atome gibt, die deutlich mehr Cl-Nachbarn haben als die anderen acht Atome, wie es in Tabelle 4.10 zusammengefasst ist.

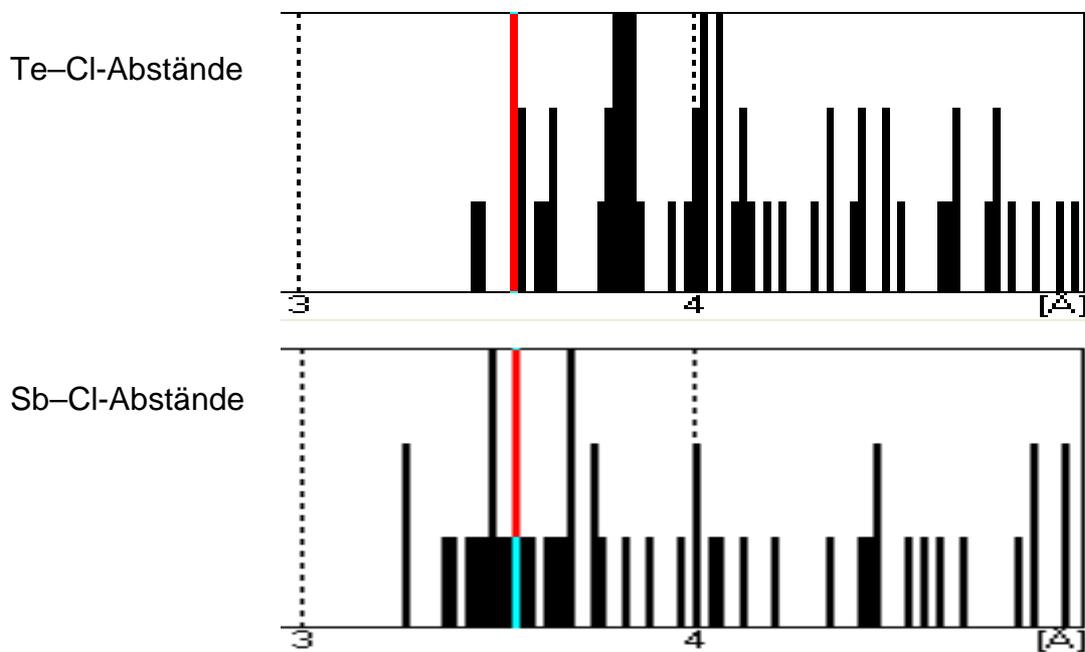


Abb. 4.7: Karten der Te–Cl- (oben) sowie der Sb–Cl-Abstände (unten) in Å in der Verbindung (Sb₂Te₂)[AlCl₄]. Die rot eingezeichneten Grenze bei 355 pm entspricht den in Abbildung 4.8 formulierten Bindungen. Die Höhen der Linien in diesem Diagramm entsprechen der relativen Häufigkeit der Bindung der jeweiligen Länge.

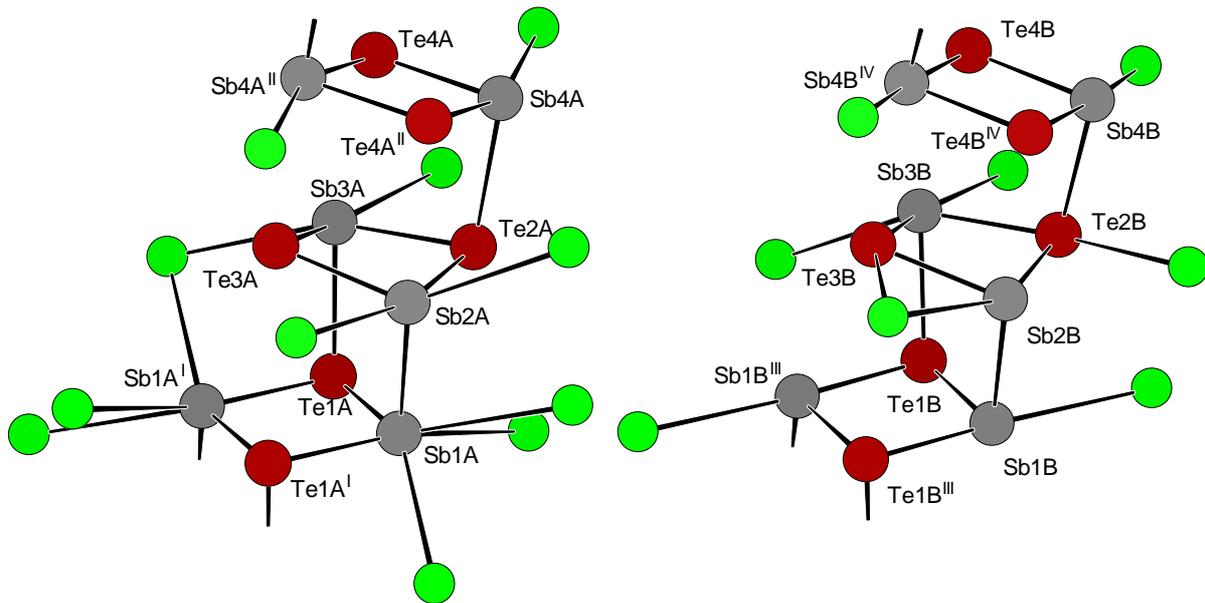


Abb. 4.8: Gezeigt sind die beiden symmetrieunabhängigen Kationenstränge und die erweiterte Koordinationssphäre bis 355 pm zu den Cl-Atomen der [AlCl₄]⁻-Anionen in der Struktur von (Sb₂Te₂)[AlCl₄].

Tab. 4.10: Aufgeführt sind sich entsprechende Atome der Kationenstränge in (Sb₂Te₂)[AlCl₄] mit der Zahl der Abstände zu bis 355 pm entfernten Cl-Atomen.

Zahl der Cl-Abstände bis 355 pm		
Sb1A	Sb1B	3 + 1
Te1A	Te1B	0 + 0
Sb2A	Sb2B	2 + 1
Te2A	Te2B	0 + 1
Sb3A	Sb3B	2 + 2
Te3A	Te3B	0 + 0
Sb4A	Sb4B	1 + 1
Te4A	Te4B	0 + 0

Nimmt man diese Zuordnung vor, gelangt man auch zur richtigen Ladung der Kationenstränge. Dreifach gebundenes Te ist formal positiv geladen, dreifach gebundenes Sb ist elektrisch neutral und zweifach gebundenes Te ist neutral, was in der Lewis-Valenzstrichformel in Abbildung 4.9 wiedergegeben ist. Man gelangt so zu je einem zweifach positiv geladenen Vierring, einem einfach positiv geladenen und einem neutralen, was im

Mittel der Beschreibung $((\text{Sb}_2\text{Te}_2)^+)_n$ entspricht. Diese formale einfach positive Ladung pro Vierring entspricht der einfach negativen Ladung des $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anions in dieser Struktur.

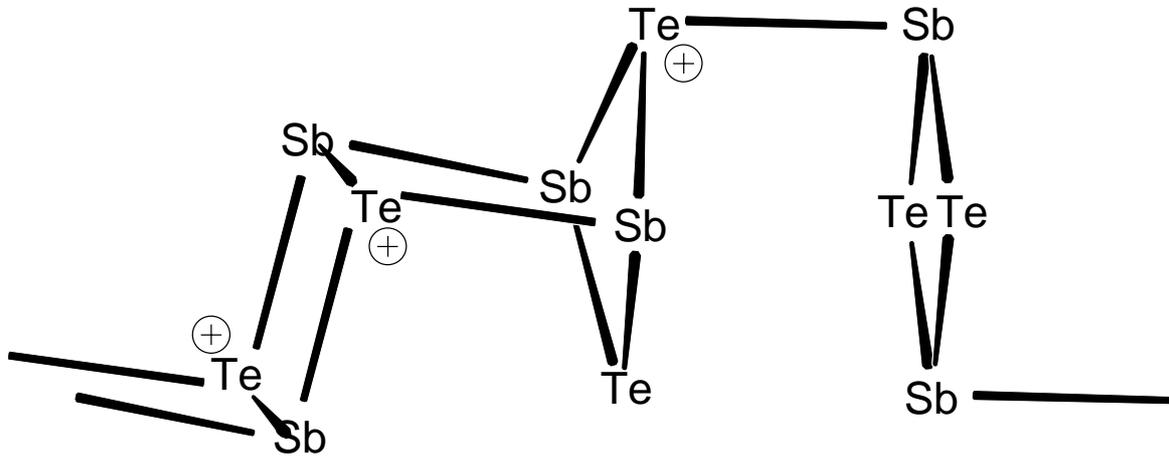


Abb. 4.9: Lewis-Valenzstrichformel mit eingezeichneten Formalladungen eines $((\text{Sb}_2\text{Te}_2)^+)_n$ -Kationenstrangs in der Verbindung $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)[\text{AlCl}_4]$. Alle dreibindigen Atomen haben noch ein nicht eingezeichnetes freies Elektronenpaar, die zweibindigen Atome noch zwei freie Elektronenpaare.

Die vier symmetrieunabhängigen $[\text{AlCl}_4]^-$ -Tetraeder sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Die Al-Cl-Bindungslängen reichen von 210,1 bis 214,8 pm, die Bindungswinkel liegen zwischen 106,9 und 112,7°. Alle Werte sind völlig typisch für dieses Anion und weisen keine Besonderheiten auf. Die Bindungsparameter sind in den Tabellen 4.11 und 4.12 aufgelistet.

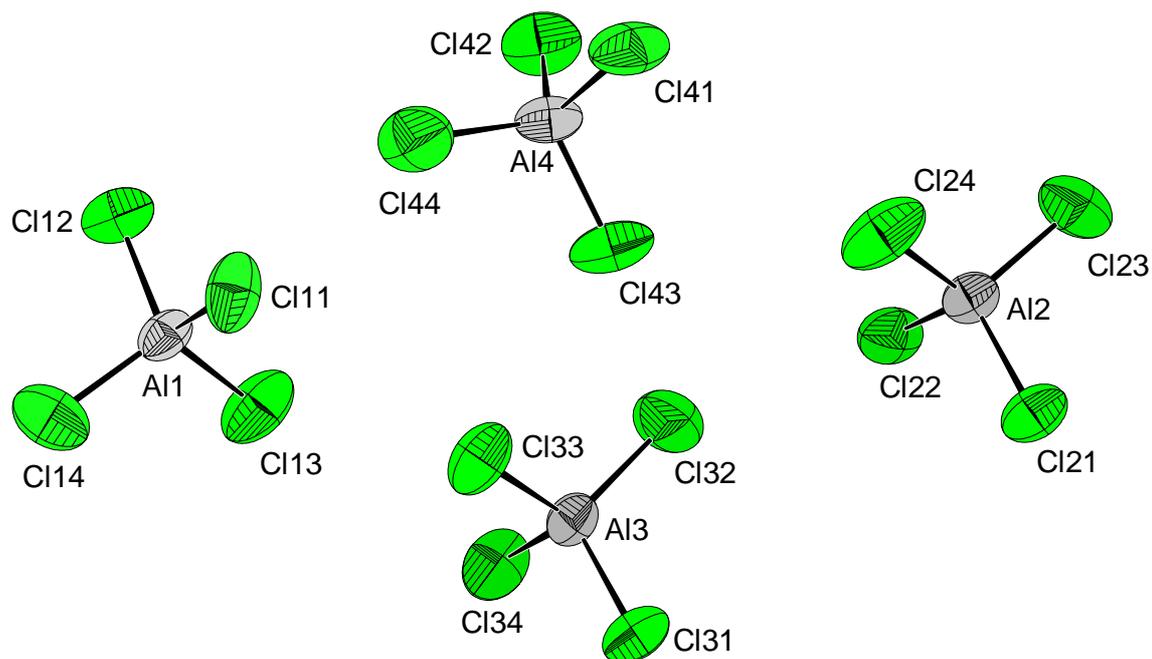


Abb. 4.10: Die vier kristallographisch unabhängigen [AlCl₄]⁻-Anionen in der Struktur von (Sb₂Te₂)[AlCl₄]. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab. 4.11: Einige ausgewählte interatomare Abstände in pm in (Sb₂Te₂)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände
Al1–Cl11	213,5(8)
Al1–Cl12	214,8(8)
Al1–Cl13	212,2(9)
Al1–Cl14	211,2(9)
Al2–Cl21	211,7(8)
Al2–Cl22	212,8(7)
Al2–Cl23	213,1(9)
Al2–Cl24	213,2(9)

Atome	Abstände
Al3–Cl31	211,1(8)
Al3–Cl32	211,5(9)
Al3–Cl33	213,2(9)
Al3–Cl34	214,3(7)
Al4–Cl41	213,7(8)
Al4–Cl42	210,1(9)
Al4–Cl43	211,7(8)
Al4–Cl44	213(1)

Tab. 4.12: Einige ausgewählte interatomare Winkel in ° in (Sb₂Te₂)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel
Cl11–Al1–Cl12	108,0(4)
Cl11–Al1–Cl13	110,5(4)
Cl11–Al1–Cl14	109,6(4)
Cl12–Al1–Cl13	108,9(4)
Cl12–Al1–Cl14	109,1(4)
Cl13–Al1–Cl14	110,7(4)
Cl21–Al2–Cl22	110,9(4)
Cl21–Al2–Cl23	108,8(4)
Cl21–Al2–Cl24	109,7(4)
Cl22–Al2–Cl23	107,6(4)
Cl22–Al2–Cl24	108,6(4)
Cl23–Al2–Cl24	111,2(4)

Atome	Winkel
Cl31–Al3–Cl32	112,7(4)
Cl31–Al3–Cl33	110,0(4)
Cl31–Al3–Cl34	108,1(4)
Cl32–Al3–Cl33	110,0(4)
Cl32–Al3–Cl34	107,3(4)
Cl33–Al3–Cl34	108,67(4)
Cl41–Al4–Cl42	110,3(4)
Cl41–Al4–Cl43	108,3(4)
Cl41–Al4–Cl44	106,9(4)
Cl42–Al4–Cl43	109,4(4)
Cl42–Al4–Cl44	111,5(4)
Cl43–Al4–Cl44	110,4(4)

5 Synthese und Kristallstruktur von (Sb₃Te₄)[AlCl₄]

5.1 Synthese von (Sb₃Te₄)[AlCl₄]

Bei dem Versuch, die zu (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃ (Kapitel 7) analoge Verbindung (Sb₇Te₈Cl₂)[AlCl₄]₃ (die noch nicht erhalten werden konnte) in einem Ansatzgemäß dieser Zusammensetzung herzustellen, wurden folgende Stoffe eingewogen und zur Reaktion gebracht: 162,3 mg (1,33 mmol) Sb, 255,2 mg (2 mmol) Te, 95,1 mg (0,42 mmol) SbCl₃ und 100,0 mg (0,75 mmol) AlCl₃. Jedoch reagierte dieses Gemenge nicht zu dem erwarteten schwereren Homologen der oben genannten Verbindung, sondern es entstanden nach wenigen Wochen bei 130 °C in einer Vakuumampulle in fast quantitativer Ausbeute sehr kleine nadelförmige, glänzende Nadeln, wie sie in Abbildung 5.1 gezeigt sind.

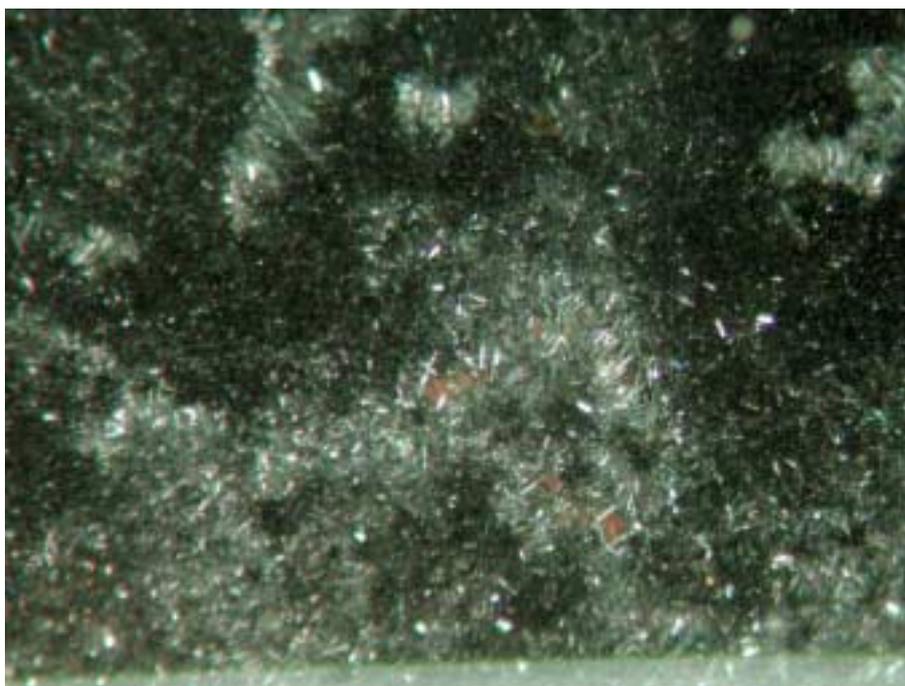


Abb. 5.1: Kristalle von (Sb₃Te₄)[AlCl₄].

5.2 Chemische Analyse von (Sb₃Te₄)[AlCl₄]

Die chemische Zusammensetzung der Verbindung wurde mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenanalyse (EDX) ermittelt. Die Kristalle wurden mit der in Kapitel 11.3 beschriebenen Methode zum Schutz gegen Hydrolyse im Handschuhkasten selektiert und mit einer Schleuse zum Gerät gebracht. Die Probe wurde mit einer Beschleunigungsspannung von

15 kV untersucht. Es wurden die L-Linien von Sb und Te detektiert und die K-Linien von Al und Cl. Die in Tabelle 5.1 gezeigten Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse stimmen recht gut mit den aus der röntgenographischen Strukturbestimmung berechneten Werten überein. In Abbildung 5.2 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Kristalle gezeigt.

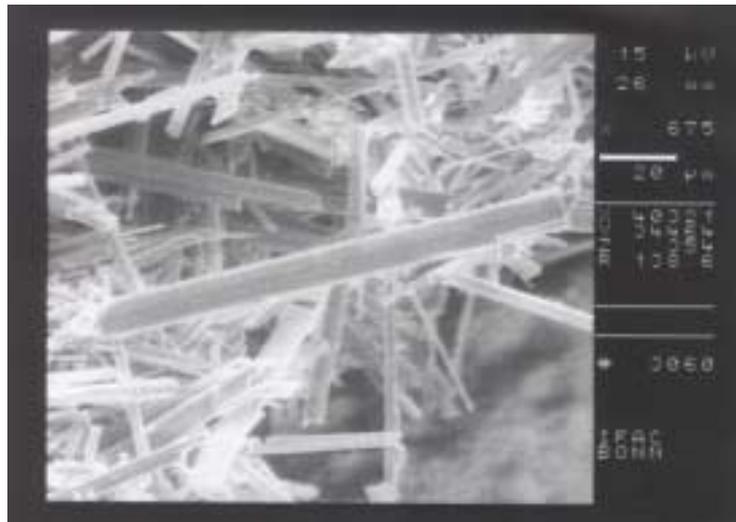


Abb. 5.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von (Sb₃Te₄)[AlCl₄]-Kristallen.

Tab. 5.1: Die experimentell ermittelte und die berechnete prozentuale Zusammensetzung von (Sb₃Te₄)[AlCl₄].

	Sb	Te	Al	Cl
gemessen	24,1	30,5	11,5	28,9
berechnet	25,0	33,3	8,3	33,3

5.3 Einkristallstrukturanalyse von (Sb₃Te₄)[AlCl₄]

Im Argon-Gegenstrom wurde die Ampulle mit Hilfe eines heißen Glasstabs geöffnet, wie es in Kapitel 11.2 beschrieben ist. Der ausgesuchte Kristall wurde in getrocknetem Paraffinöl aufgeschlämmt und auf eine Nylon-Schleife gebracht, die direkt am Goniometerkopf befestigt war. Bei -50 °C wurden auf dem Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD 1238 Reflexe gemessen. Die Mittelung ergab 722 unabhängige Reflexe und einen Gütefaktor der Mittelung von 4,79 %.

Die Absorptionskorrektur wurde semiempirisch mit dem Programm SCALEPACK⁶⁶ durchgeführt.

Aufgrund der Symmetrie des Beugungsbilds ergab sich eine monokline Raumgruppe mit der Laue-Klasse $2/m$. Aus der systematischen Auslöschung der Reflexe hkl : $h + k = 2n + 1$ ergab sich die C -Zentrierung. Für die Punktgruppen 2 , m und $2/m$ mit den zugehörigen Raumgruppen $C 2$ (Nr. 5), $C m$ (Nr. 8) und $C 2/m$ (Nr. 12) erwies sich die letzte als die zutreffende.

Bei der Strukturlösung mit den Direkten Methoden (SHELXS 97) fanden sich alle Schweratomlagen. Aus den Differenzfourier-Peaks ließen sich die Al- und Cl-Atome lokalisieren.

In den Tabellen von 5.3 und 5.4 sind die Atomparameter der Verbindung (Sb₃Te₄)[AlCl₄] gezeigt.

Tab. 5.2: Kristallographische Daten von (Sb₃Te₄)[AlCl₄] und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	(Sb ₃ Te ₄)[AlCl ₄]
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/m$ (Nr. 12)
Gitterkonstanten [pm], [°]	$a = 1444,8(2)$ $b = 419,12(5)$ $c = 1286,2(2)$ $\beta = 111,804(5)$
Zellvolumen [10^6 pm ³]	723,2(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	4,80
Farbe	schwarz-glänzend
Kristallgröße [mm ³]	0,14 · 0,02 · 0,01
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	20,18
Diffraktometer	Nonius KappaCCD
benutze Röntgenstrahlung	Mo-K _{α} , $\lambda = 71,073$ pm

⁶⁶ Z. Otwinowski, W. Minor: Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode, *Macromolecular Crystallography, Pt A*, **1997**, 276, 307-326

Messbereich	$5,82^\circ < 2 \Theta < 55,07^\circ$
	$\bar{16} \leq h \leq 15$
	$\bar{4} \leq k \leq 4$
	$\bar{14} \leq l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	1238
Zahl der unabhängigen Reflexe	722
Zahl der verfeinerten Parameter	45
Verhältnis Reflexe / Parameter	16,0
Gütefaktor der Mittelung R_{int}	4,79 %
Absorptionskorrektur	SCALEPACK
minimale und	0,201
maximale Transmission	0,858
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	4,51 %
$R(F)$ für alle Reflexe	8,02 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	10,33 %
max. und min. Restelektronendichte	+2,24 / -1,47
[e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	

Tab. 5.3: Ortskoordinaten, Lagesymmetrien und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10^4 pm²] von (Sb₃Te₄)[AlCl₄] der Einkristallstrukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	x/a	y/b	z/c	Zähligkeit der Punktlage mit Wyckoff- symbol	Be- setzungs- zahl	Lage- symmetrie	B_{eq}
Sb1	0	½	0	2 b		2/ m	1,73(7)
Sb2	0,2498(2)	0	0,1814(2)	4 i		m	1,93(6)
Te1	0,1418(2)	½	0,2421(2)	4 i		m	2,20(5)
Te2	0,1271(2)	0	-0,0524(2)	4 i		m	1,69(5)
Al	0,428(2)	½	0,480(2)	4 i	½	m	2,3(5)
Cl1	0,4794(6)	½	0,3510(6)	4 i		m	3,4(3)
Cl2	0,3380(7)	0,080(3)	0,4554(7)	8 j	½	1	2,8(4)

Tab. 5.4: Koeffizienten U^{ij} [pm²] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von (Sb₃Te₄)[AlCl₄] der Einkristallstrukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb1	229(12)	161(15)	261(12)	0	82(10)	0
Sb2	252(9)	192(12)	274(10)	0	82(7)	0
Te1	385(10)	217(12)	288(10)	0	189(8)	0
Te2	246(9)	183(11)	230(9)	0	110(7)	0
Al	228(73)	405(117)	230(73)	0	81(63)	0
Cl1	563(45)	475(54)	242(32)	0	153(32)	0
Cl2	498(47)	214(114)	331(41)	-22(39)	136(37)	-40(43)

5.4 Diskussion der Kristallstruktur von (Sb₃Te₄)[AlCl₄]

Die Verbindung (Sb₃Te₄)[AlCl₄] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/m$ (Nr. 12). In der Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten (Sb₃Te₄)[AlCl₄] vorhanden.

Die Kationen bilden eindimensional unendliche ((Sb₃Te₄)⁺)_n-Stränge, die entlang der kristallographischen b -Achse verlaufen. Sie sind parallel zueinander angeordnet in Form von Schichten, die in den a/b -Ebenen liegen. Innerhalb dieser Ebenen liegen diese Stränge auf den zweizähligen Achsen. Diese Kationen-Schichten, sind durch Ebenen voneinander getrennt, die durch die [AlCl₄]⁻-Anionen besetzt sind. Diese Ebene ist in c -Richtung gegenüber den Kationen um eine halbe Translationsperiode verschoben.

Auf das Fehlordnungsproblem in der Anionen-Teilstruktur wird weiter unten im Text noch eingegangen. Die Elementarzelle ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

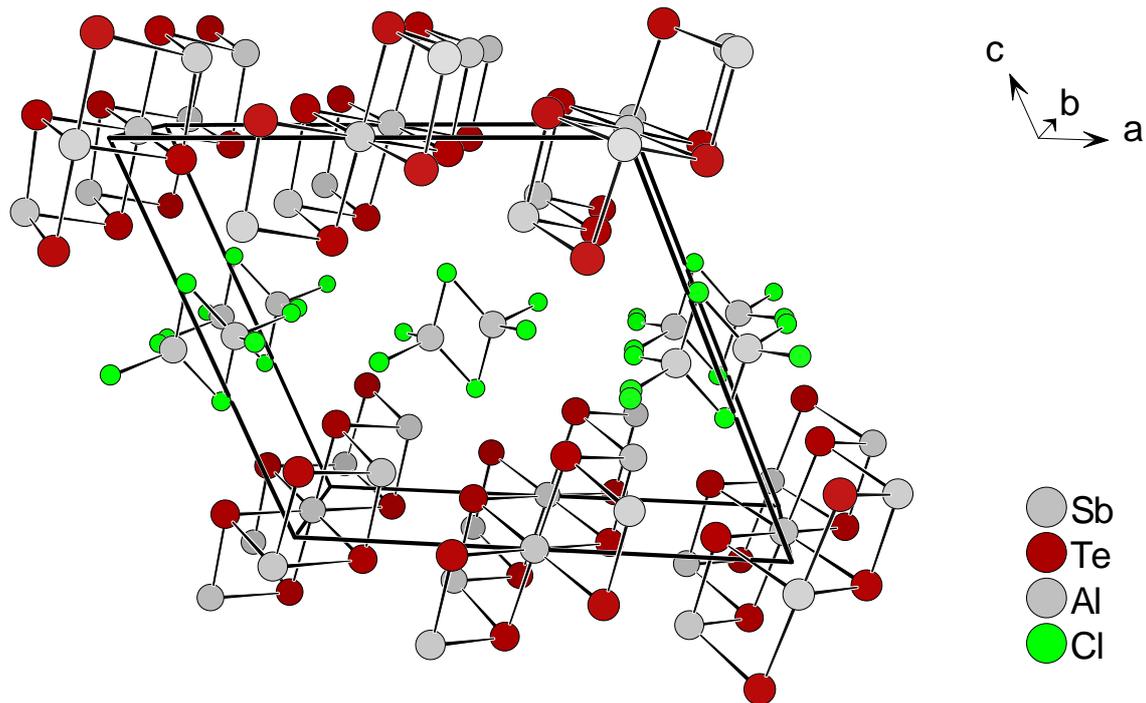


Abb. 5.3: Ansicht der Elementarzelle von (Sb₃Te₄)[AlCl₄] in einem perspektivischen Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Das Kation ((Sb₃Te₄)⁺)_n ist aus vier kristallographisch unabhängigen Atomen aufgebaut. Das Sb1-Atom besetzt die speziellen Lage 0, ½, 0 mit der Lagesymmetrie 2/*m*, die anderen drei Atome haben die Lagesymmetrie *m*.

Die Atomverteilung in diesem Kation konnte durch Verfeinerung der Besetzungsparameter ermittelt werden. Dabei wurden alle Schweratomlagen mit Te verfeinert und die Besetzungsparameter freigegeben. Da Te wenig stärker streut als Sb, sollte man bei genügend guten Daten eine Unterbesetzung auf den Sb-Lagen finden. Das Ergebnis der Rechnungen ist in Abbildung 5.4 wiedergegeben. Tatsächlich kann man die beiden Atompaare voneinander unterscheiden. Die Rechnungen sind mit einem relativ großen Fehler behaftet, jedoch deckt sich die gefundene Atomverteilung mit allen weiteren Hinweisen, wie sie weiter unter erläutert werden.

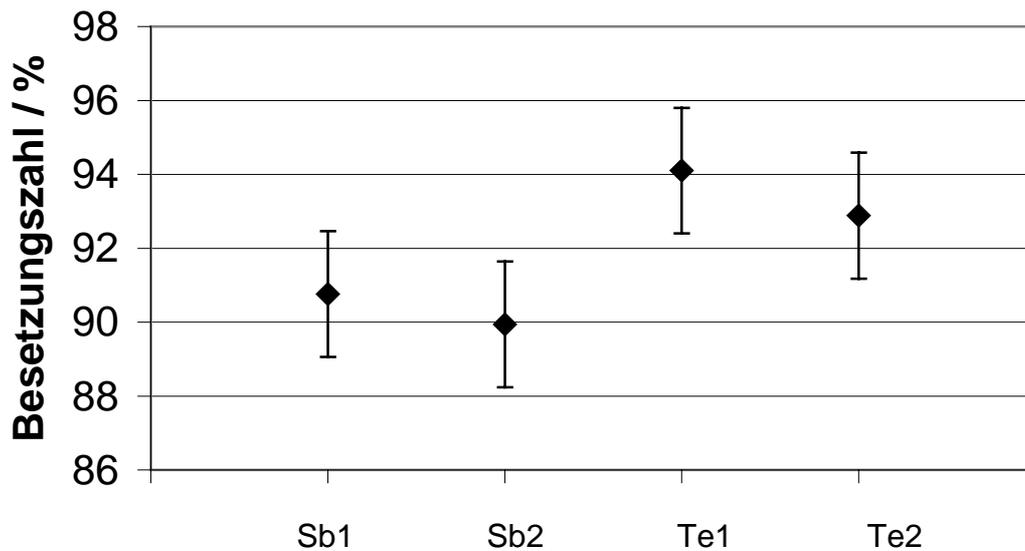


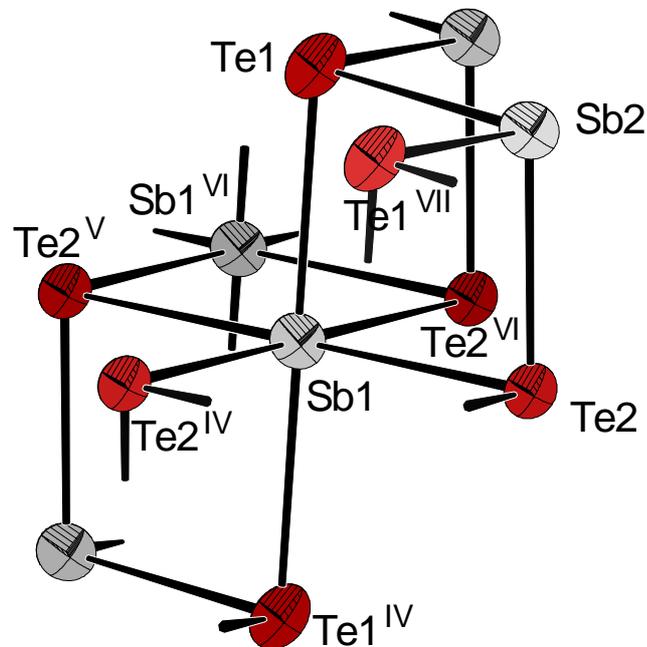
Abb. 5.4: Gezeigt ist das Ergebnis von Verfeinerungsrechnungen an (Sb₃Te₄)[AlCl₄]. Dabei wurden alle Schweratomlagen mit Te besetzt und verfeinert und die Besetzungszahlen freigegeben. Aufgrund der unterschiedlichen Lagesymmetrien der Atome wurden die Werte entsprechend der Multiplizität vervielfältigt.

Aus der Analyse der Zusammensetzung ergibt sich nach Tabelle 5.1 eine Atomverteilung von Sb : Te = 3 : 3,8. Das berechnete Verhältnis bei Vorgabe der gezeigten Zusammensetzung beträgt 3 : 4, bei umgekehrtem Atomverteilung (4 : 3) beträgt das Verhältnis 3 : 2,25. Damit gab auch die Röntgenfluoreszenzanalyse einen deutlichen Hinweis auf die Zusammensetzung (Sb₃Te₄)⁺.

Die Verteilung der Atome auf den gefundenen Positionen ist dadurch begründet, dass heteroatomare Bindungen thermodynamisch stabiler sind als homoatomare, weil bei Bindungen zwischen Atomen unterschiedlicher Elektronegativität durch den ionischen Bindungsanteil mehr Energie frei wird als bei Bindungen zwischen Atomen derselben Sorte. Daraus folgt, dass es nur die eine in Abbildung 5.5 gezeigte Möglichkeit der Zusammensetzung gibt, denn wenn man die Atome vertauschen würde, käme man durch die geringere Multiplizität der zentralen Sb1-Lage zum falschen Atomverhältnis 3 : 2,25. Desweiteren unterscheiden sich die Atome durch ihre Bindigkeit. Bis auf das zentrale Sb1-Atom, das sechsbindig ist, sind alle übrigen Atome nur dreifach gebunden. Diese Besonderheit ist in der Struktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ (Kapitel 6) wiederzufinden. In dem (Sb₇Te₈)⁵⁺-Doppelwürfel ist die Besetzung eindeutig geklärt und hier bildet ebenfalls das Sb-Atom die sechsbindige, die beiden Würfel verbrückende Ecke. Die übrigen Sb- und Te-Atome sind dreibindig. So begründet sich die in Abbildung 5.5 gezeigte Atomverteilung.

Tab. 5.5: Indices der ausgewählten Symmetrieeoperationen, wie sie im Folgenden Verwendung finden.

Bezeichnung	Symmetrieeoperationen
I	$1 - x; y; 1 - z$
II	$x; 1 - y; z$
III	$x; -y; z$
IV	$-x; y; -z$
V	$-x; 1 + y; -z$
VI	$x; 1 + y; z$
VII	$x; -1 + y; z$

**Abb. 5.5:** Ein Ausschnitt aus dem eindimensional-unendlichen (Sb₃Te₄)⁺-Kation in der Struktur von (Sb₃Te₄)[AlCl₄]. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Die Sb–Te-Bindungen des sechsbindigen Sb1-Atoms sind mit 302 und 303 pm um etwa 5 % länger als die Bindungen zwischen den dreibindigen Atomen mit 287 und 289 pm. Symmetriebedingt betragen die trans-ständigen Te–Sb1–Te-Winkel 180°. Die Winkel der cis-ständigen Atome liegen zwischen 87,8 und 92,2°. Hier liegt ein nur sehr schwach verzerrter Oktaeder vor. Die Winkel, die das Sb2-Atom einschließt, betragen 93 und 96°, die um die Te-Atome reichen von 87,1 bis 91,0°.

Tab. 5.6: Einige ausgewählte interatomare Abstände in pm in (Sb₃Te₄)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände
Sb1–Te1	302,6(2)
Sb1–Te2	302,2(2)
Sb2–Te1	288,9(2)
Sb2–Te2	286,7(2)

Tab. 5.7: Einige ausgewählte interatomare Winkel in ° in (Sb₃Te₄)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel
Te2–Sb1–Te2 ^{VI}	87,80(2)
Te1–Sb1–Te2	89,67(3)
Te1–Sb1–Te2 ^{IV}	90,33(2)
Te2–Sb1–Te2 ^{IV}	92,20(2)
Te1–Sb2–Te2	95,60(1)
Te1–Sb2–Te1 ^{VII}	93,01(2)
Sb1–Te1–Sb2	87,07(2)
Sb2–Te1–Sb2 ^{VI}	93,01(2)
Sb1–Te2–Sb2	87,52(2)
Sb1–Te2 ^{VI} –Sb1 ^{VI}	87,80(2)

Das Kation lässt sich durch eine Lewis-Valenzstrichformel darstellen, welche die einfach positive Ladung pro Formeleinheit erklärt. Dabei sind alle in Abbildung 5.6 gezeigten Bindungen als Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen aufzufassen, jedes Atom trägt ein freies Elektronenpaar. Demnach sind die dreibindigen Sb-Atome elektrisch neutral, die dreibindigen Te-Atome sind formal positiv geladen, das sechsbindige Sb-Atom formal dreifach negativ. In der Summe ergibt sich eine einfach positive Ladung, die der einfach negativen des [AlCl₄]⁻-Anions in der 1 : 1-Verbindung entspricht.

Das Problem, die 14 Elektronen am zentralen Sb1-Atom unterzubringen, kann die MO-Theorie lösen. Danach besetzt das freie Elektronenpaar ein s-Orbital und ist stereochemisch inaktiv, was dieser Kristallstruktur entspricht. Die sechs Te-Atome werden durch drei Vier-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen gebunden.

Die Ladung im Kation lässt sich auch durch die Oxidationszahlen der Atome erklären. Die chemische Formel des Antimontellurids kann man unter Einbeziehung der Oxidationszahlen

auch als (Sb³⁺)₂(Te²⁻)₃ schreiben. In Analogie hierzu ist die Schreibweise ((Sb³⁺)₃(Te²⁻)₄)⁺ für das Kation im (Sb₃Te₄)[AlCl₄] ebenso berechtigt wie die Formulierung über der Formalladungen. Auch hier wird die Gesamtladung des Kations richtig wiedergegeben.

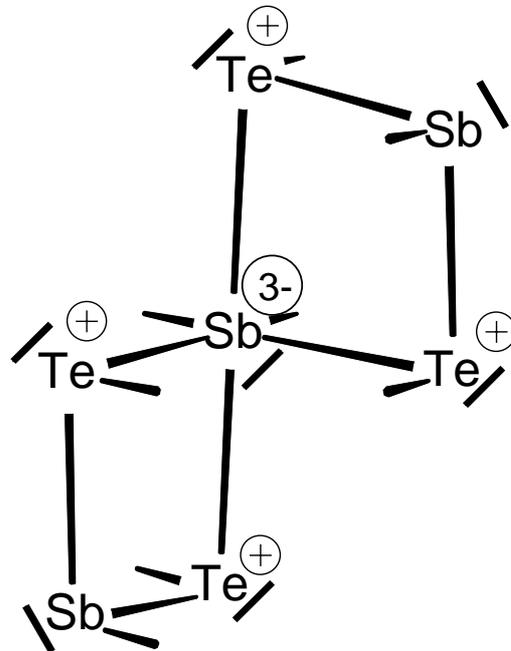


Abb. 5.6: Lewis-Valenzstrichformel des ((Sb₃Te₄)⁺)_n-Kations der Verbindung (Sb₃Te₄)[AlCl₄].

Das Anion in der ionisch aufgebauten Verbindung (Sb₃Te₄)[AlCl₄] ist das tetraederförmige [AlCl₄]⁻-Ion. Es weist dieselben Probleme bei der Strukturverfeinerung auf wie in der Struktur von (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄] (Kapitel 3). Das Anion hat mit derselben Lage in der Elementarzelle in demselben Raumgruppentyp (*C* 2/*m*, Nr. 12) auch die gleichen kristallchemischen Probleme. Von den drei symmetrieunabhängigen Atomen besetzen Al und Cl1 die Lage 4 *i*, Cl2 die allgemeine Lage 8 *j*. Al und Cl2 sind fehlgeordnet, sie haben die Besetzungszahl ½. In Abbildung 5.7 ist der Anionenstrang abgebildet.

Ein individuelles Anion wird durch die Symmetrieoperationen in der Elementarzelle zu einem durch die beiden Cl1-Atome kantenverknüpften Tetraeder verdoppelt. Von diesen beiden Tetraedern ist wegen der Halbbesetzung des Al nur jeder zweite in der Struktur vorhanden.

Das Problem, dass in den ersten Verfeinerungsrechnungen die Al–Cl2-Bindungen zu lang waren, wurde dadurch gelöst, dass das ursprünglich auf der 4 *i*-Lage befindliche Cl4-Atom ein wenig in *b*-Richtung auf die allgemeine Lage 8 *j* verrückt wurde, die halbbesetzt werden muss. Die nun chemisch sinnvollen Bindungslängen von 213,9 pm erkaufte man sich mit der Cl2-Splitlage. Den in der Struktur gezeigten Cl2–Cl2-Abstand von 66,9 pm kann es im

Kristall nicht geben. Unter Beibehaltung der monoklinen Symmetrie ist eine alternative Beschreibung der Struktur jedoch nicht möglich.

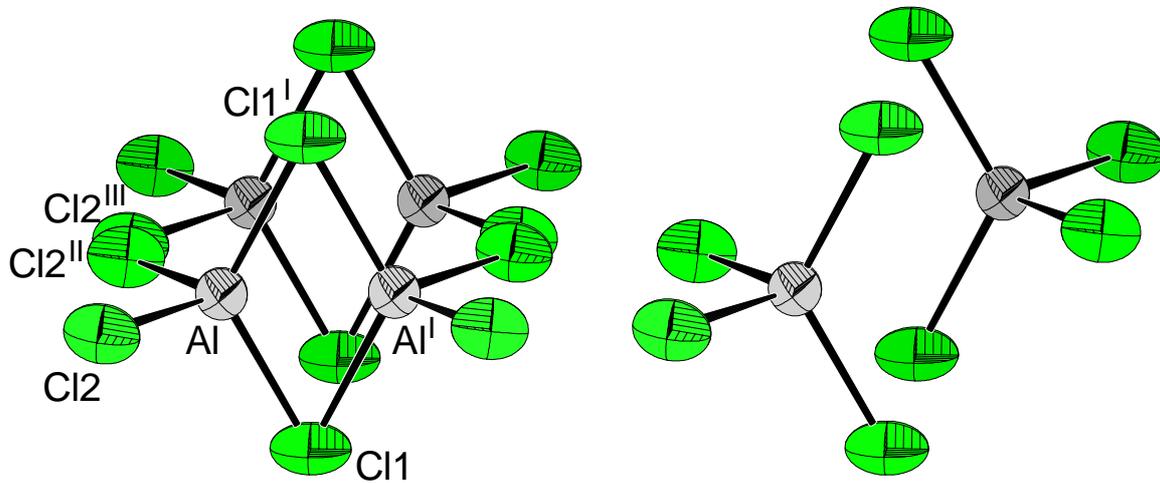


Abb. 5.7: Gezeigt ist der Pseudostrang der kantenverknüpften $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen in der Struktur von $(\text{Sb}_3\text{Te}_4)[\text{AlCl}_4]$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %. Im rechten Bild ist nur jeder zweite Tetraeder dargestellt, die Fehlordnung ist in dieser Darstellung aufgehoben.

Betrachtet man einen $[\text{AlCl}_4]^-$ -Tetraeder für sich alleine, kommt man zu den Al–Cl-Abständen von 206,1 bis 213,9 pm. Die Bindungswinkel liegen zwischen 105,1 und 123,6°. Diese Werte weichen relativ stark von der idealisierten Tetraedergestalt ab, was durch die beschriebenen Probleme bei der Strukturverfeinerung verursacht wird.

Tab. 5.8: Einige ausgewählte interatomare Abstände in pm in $(\text{Sb}_3\text{Te}_4)[\text{AlCl}_4]$. Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände
Al–Cl1	206,1(3)
Al–Cl2	213,9(1)
Al–Cl1 ^I	208,4(6)
Al–Al ^I	195,8(3)
Cl2–Cl2 ^{III}	67(2)

Tab. 5.9: Einige ausgewählte interatomare Winkel in ° in (Sb₃Te₄)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel
Cl1–Al–Cl2	105,1(3)
Cl1–Al–Cl1 ^I	123,6(3)
Cl2–Al–Cl2 ^{II}	110,8(3)
Cl1 ^I –Al–Cl2	106,1(3)

Diese Struktur kann sehr gut verglichen werden mit den Strukturen der in Kapitel 3 beschriebenen Verbindungen (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄] und (Bi₂Se₂)Cl[AlCl₄]. Sie kristallisieren im selben Raumgruppentyp, die Kristalle sind sich in Form und Farbe sehr ähnlich, weisen dieselben Probleme bei der Strukturverfeinerung hinsichtlich des Anions auf und sind ebenfalls aus eindimensionalen Kationen aufgebaut.

Die Kationen (Bi₂Te₂)²⁺ und (Sb₃Te₄)⁺ sind im linken Teil der Abbildung 5.8 gegenübergestellt. Im (Bi₂Te₂)²⁺ sind alle Atome dreibindig. Die Sechsbindigkeit des einen Sb-Atoms im (Sb₃Te₄)⁺ kann man sich herleiten, indem man zwei (Bi₂Te₂)²⁺-Stränge über die Bi-Atome miteinander verknüpft und Bi durch sein leichteres Homologes Sb substituiert.

In der Struktur von Sb₂Te₃ (Abbildung 5.8, rechts) sind die Sb-Atome ausschließlich sechsbindig. Zusätzlich gibt es sechsbindige und dreibindige Te-Atome. Sb₂Te₃ bildet zweidimensional unendliche Schichten aus, deren Ober- und Unterseiten durch Te-Atome begrenzt sind. Die Sb–Te-Abstände zu dreibändigem Te sind mit 297 pm etwas kürzer als die zu sechsbändigem Te mit 316 pm. Sie sind damit wenig kürzer als die Sb–Te-Bindungen im (Sb₃Te₄)⁺ mit 287 bis 303 pm.

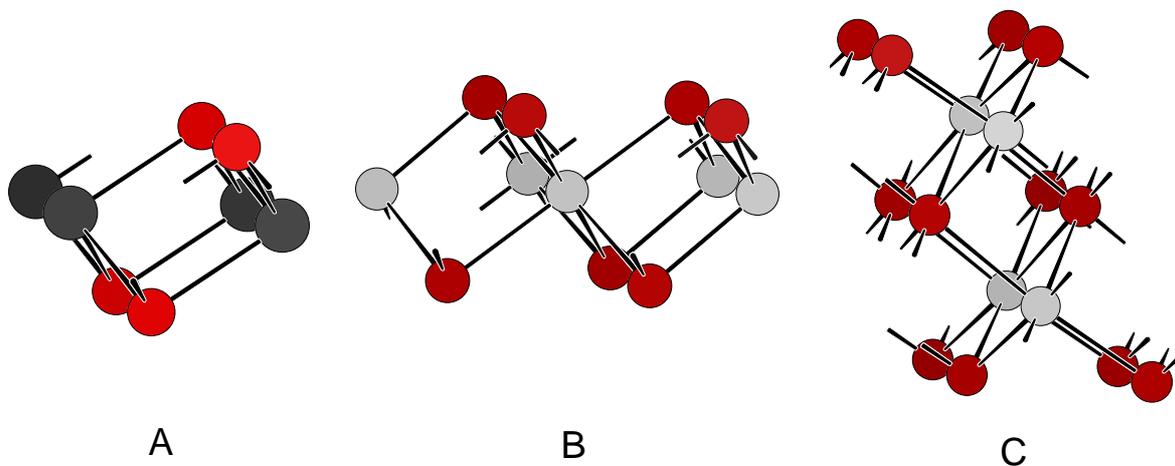


Abb. 5.8: Gezeigt sind Ausschnitte aus den Strukturen von von (Bi₂Te₂)²⁺ in (Bi₂Te₂)Cl[AlCl₄] (A), (Sb₃Te₄)⁺ in (Sb₃Te₄)[AlCl₄] (B) und Sb₂Te₃ (C).

6 Synthese und Kristallstruktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆

6.1 Synthese von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆

Bei dem Versuch, eine zu (Bi₄Te₄)[AlCl₄]₄ homologe Verbindung mit Sb herzustellen, wurden 58,4 mg (0,48 mmol) Sb, 91,8 mg (0,72 mmol) Te, 54,7 (0,24 mmol) SbCl₃, 264,0 mg (1,98 mmol) AlCl₃ und 10,5 mg (0,18 mmol) NaCl im Handschuhkasten eingewogen und in einer evakuierten Duran-Glasampulle zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmischung wurde einige Tage bei 125 °C im horizontalen Röhrenofen gelassen und dann auf 105 °C gebracht. Es bildeten sich aus der Salzschnmelze rotschwarze Kristalle der Zusammensetzung Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ (Abbildung 6.1).

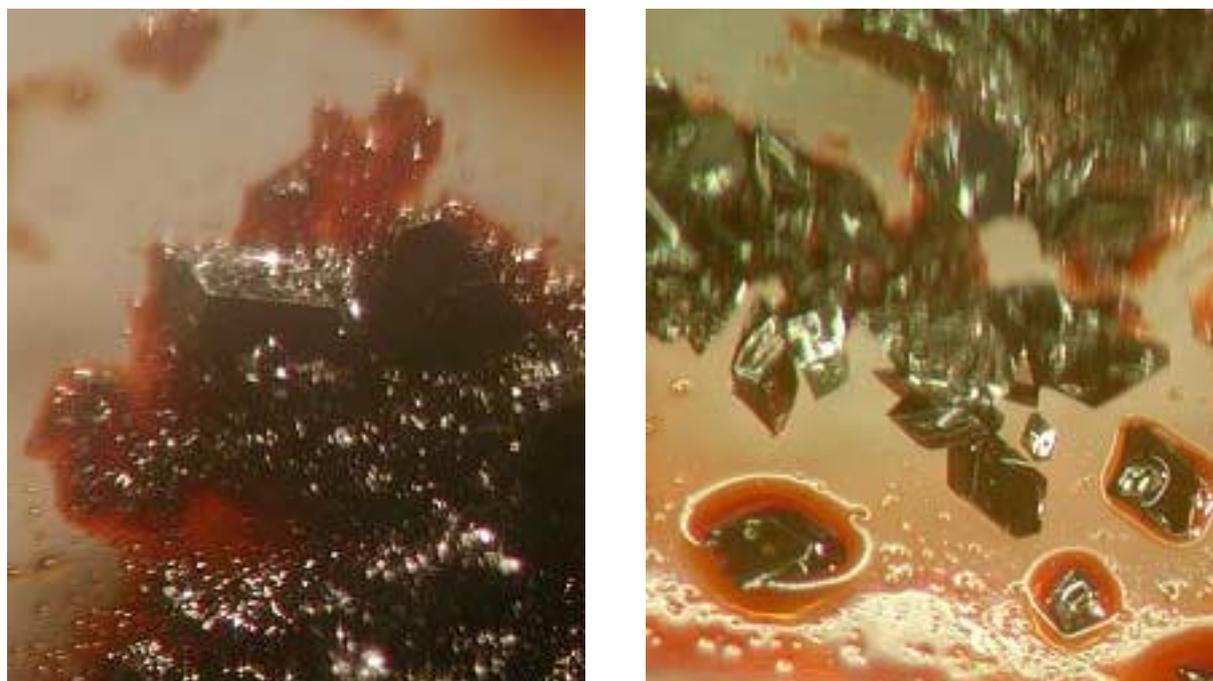


Abb. 6.1: Abgebildet sind etwa 0,5 mm große Kristalle von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ aus verschiedenen Reaktionsansätzen.

6.2 Chemische Analyse von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆

Der röntgenographisch untersuchte Kristall wurde nach der Messung der Beugungsdaten im Handschuhkasten aus dem zugeschmolzenen Markröhrchen auf den Träger für das Rasterelektronenmikroskop gebracht. Mit Hilfe der in Kapitel 11.3 beschriebenen Schleuse wurde die Probe vom Handschuhkasten zum Rasterelektronenmikroskop gebracht und so die

hydrolytische Zersetzung der Substanz verhindert. Die ermittelte chemische Zusammensetzung, die durch Detektion der Sb- und Te-L-Linien sowie der K-Linien der übrigen Elemente durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung von 15 kV ermittelt wurde, ist in Tabelle 6.1 gezeigt.

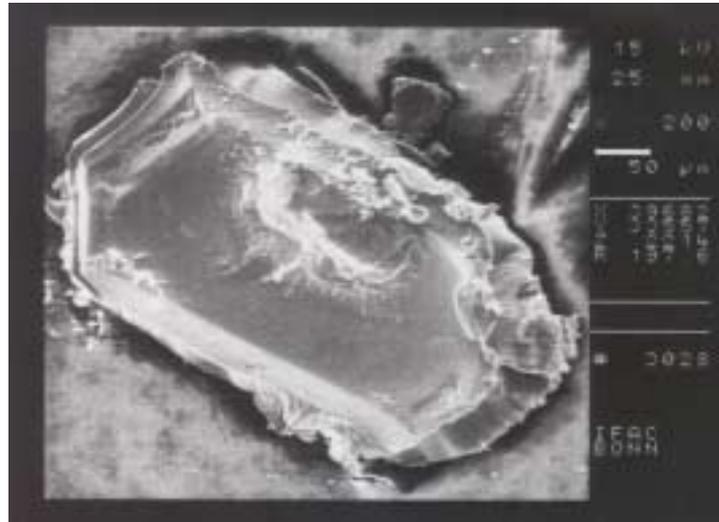


Abb. 6.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆. Dies ist nicht der Kristall, dessen Elementzusammensetzung in Tabelle 6.1 gezeigt ist.

Tab. 6.1: Die experimentell ermittelte und die berechnete prozentuale Zusammensetzung von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆.

	Na	Sb	Te	Al	Cl
gemessen	3,9	12,8	17,4	21,6	44,3
berechnet	2,2	15,2	17,4	13,0	52,2

Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung dieser Probe war aus zwei Gründen besonders wichtig. Zum einen lässt sich das Verhältnis Sb : Te aus den röntgenographischen Daten nur sehr schwer ermitteln. Darum ist es besonders wichtig, dass das Ergebnis der Elementanalyse zuverlässig ist. Der leichte Sb-Unterschuss gegenüber Te wird in Tabelle 6.1 richtig wiedergegeben. Auf das Problem der Zuordnung dieser beiden Elemente zu den Atomlagen wird weiter unten noch ausführlich eingegangen.

Zum anderen ist der Nachweis gelungen, dass Na in die Struktur eingebaut ist. Denn dies ist die einzige in dieser Arbeit vorgestellte Struktur, in der dies der Fall ist. Es bedarf dem elementanalytischen Beweis, dass das Ergebnis der Strukturverfeinerung richtig ist. Na ist das

leichteste Atom in der Struktur, dessen Lage bei Raumtemperatur zudem halbbesetzt ist und daher besondere Schwierigkeiten bei der Anpassung des Strukturmodells bereiten kann.

6.3 Einkristallstrukturanalyse von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆

Ein Kristall der Verbindung Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ wurde im Handschuhkasten, wie in Kapitel 11.2 beschrieben, in ein Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,2 mm gebracht. Dieser Kristall wurde auf dem Diffraktometer Nonius KappaCCD röntgenographisch untersucht.

Es wurden 52635 Reflexe gemessen, 6453 davon waren unabhängig, sie mittelten sich mit einem *R*-Wert von 7,90 %. Aufgrund fehlender Symmetrie ergab sich eine triklinische Raumgruppe und es erwies sich die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) als die richtige.

Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet, da die Kristallgestalt weitgehend isotrop war und durch eine analytische Korrektur eine Verbesserung der Gütefaktoren nicht erzielt werden konnte. Bei der Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS 97) fanden sich die Schweratome Sb und Te. Die anderen Atome ließen sich mit Verfeinerungsrechnungen (SHELXL 97) aus der Differenzfouriersynthese lokalisieren. Derselbe Kristall wurde auch unter Kühlung untersucht. Die Raumgruppe ist bei -150 °C dieselbe, jedoch verdoppelt sich das Elementarzellvolumen. Die Absorptionskorrektur wurde semiempirisch durchgeführt. Auf die Besonderheiten der Kühlmessung wird im Kapitel 6.5 eingegangen.

Für die Elementarzellen der Raumtemperatur- als auch der Tieftemperaturstruktur wurden Nichtstandardaufstellungen gewählt. Das hat den Grund, dass sich so beide Zellen nur durch Verdoppelung einer Achse ineinander überführen lassen, wie es in Kapitel 6.5 gezeigt ist. Würde man die reduzierten Zellen zugrunde legen, ließe sich ein Strukturvergleich nur über komplizierte Zelltransformationen durchführen. Nachfolgend sind die hier verwendeten Zellen den reduzierten Zellen gegenübergestellt.

Tab. 6.2: Zellparameter der Elementarzellen von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆, in denen die Strukturen verfeinert wurden und die jeweiligen reduzierten Zellen. Die Gitterkonstanten sind in pm bzw. °, das Volumen V in 10^6 pm³ angegeben.

	RT-Zelle	Reduzierte Zelle	TT-Zelle	Reduzierte Zelle
a	1851,72(1)	1172,19(1)	1838,67(1)	1222,03(1)
b	1282,38(1)	1219,69(1)	1277,87(1)	1277,87(1)
c	1378,45(1)	1234,59(1)	2742,31(1)	1838,67(1)
α	127,88(1)	111,66(1)	127,84(1)	92,11(1)
β	133,18(1)	111,54(1)	133,28(1)	90,26(1)
γ	87,85(1)	101,44(1)	87,89(1)	106,00(1)
V	1407,6(1)	1407,6(1)	2757,8(1)	2757,8(1)

Um die Raumtemperaturzelle in ihre reduzierte Aufstellung zu transformieren, benötigt man die Matrix \mathbf{P}_{RT} . $\mathbf{P}_{\text{RT}}^{-1}$ ist die zu \mathbf{P}_{RT} inverse Matrix. Die Matrizen \mathbf{P}_{TT} und $\mathbf{P}_{\text{TT}}^{-1}$ beziehen sich auf die Tieftemperaturzellen. Alle Matrizen transformieren nach $(\mathbf{a}' \ \mathbf{b}' \ \mathbf{c}') = (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) \mathbf{P}$ Zeilenvektoren.

$$\mathbf{P}_{\text{RT}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & \bar{2} \end{pmatrix} \quad \mathbf{P}_{\text{RT}}^{-1} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 1 & 1 & \bar{1} \\ 0 & 1 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{P}_{\text{TT}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{P}_{\text{TT}}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

In den Tabellen 6.4 und 6.5 sind die Atomparameter von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₅ bei Raumtemperatur aufgelistet.

Tab. 6.3: Kristallographische Daten von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ und Angaben zur Strukturbestimmung bei Raumtemperatur und bei -150 °C. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	Na(Sb ₇ Te ₈)[AlCl ₄] ₆	Na(Sb ₇ Te ₈)[AlCl ₄] ₆
Messtemperatur [K]	293(2)	123(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten in [pm] und [°]	$a = 1851,72(1)$ $b = 1282,38(1)$ $c = 1378,45(1)$ $\alpha = 127,88(1)$ $\beta = 133,18(1)$ $\gamma = 87,85(1)$	$a = 1838,67(1)$ $b = 1277,87(1)$ $c = 2742,31(1)$ $\alpha = 127,84(1)$ $\beta = 133,28(1)$ $\gamma = 87,89(1)$
Zellvolumen [10^6 pm ³]	1407,6(1)	2757,8(1)
Zahl der Formeleinheiten	1	2
berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	3,43	3,50
Farbe	dunkelrot	dunkelrot
Kristallgröße [mm ³]	0,15 · 0,11 · 0,13	0,15 · 0,11 · 0,13
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8,62	8,80
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
benutze Röntgenstrahlung	Mo-K _α , $\lambda = 71,073$ pm	Mo-K _α , $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$5,82^\circ < 2\theta < 55,00^\circ$ $\bar{24} \leq h \leq 24$ $\bar{16} \leq k \leq 16$ $\bar{17} \leq l \leq 17$	$5,82^\circ < 2\theta < 60,19^\circ$ $\bar{25} \leq h \leq 25$ $\bar{17} \leq k \leq 17$ $\bar{38} \leq l \leq 38$
Zahl der gemessenen Reflexe	52635	102763
Zahl der unabhängigen Reflexe	6453	16129
Zahl der verfeinerten Parameter	6453	16129
Verhältnis Reflexe / Parameter	30,01	38,77
Gütefaktor der Mittelung R_{int}	7,90 %	7,13 %
Absorptionskorrektur	keine	semiempirisch
minimale und	0,2969	0,3391
maximale Transmission	0,5312	0,4691
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	3,38 %	4,06 %
$R(F)$ für alle Reflexe	4,41 %	6,26 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	9,96 %	8,76 %
$Goof$	1,212	1,148
max. / min.	+1,47 / -0,97	+2,11 / -1,53
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$]		

Tab. 6.4: Ortskoordinaten, Lagesymmetrien und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10^4 pm²] von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ der Einkristallstrukturbestimmung bei Raumtemperatur. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	x/a	y/b	z/c	Zähligkeit der Punkt- lage mit Wyckoff- Symbol	Beset- zungs- zahl	Lage- sym- metrie	B_{eq}
Sb1	0	0	$\frac{1}{2}$	1 b	1	1	2,58(7)
Sb2	-0,06878(5)	0,13999(6)	0,27261(8)	2 i	1	1	3,03(7)
Sb3	0,17696(5)	0,03356(6)	0,43956(8)	2 i	1	1	3,35(8)
Sb4	-0,21677(4)	-0,36409(5)	-0,11945(7)	2 i	1	1	3,00(6)
Te1	0,01164(4)	-0,24909(6)	0,26049(8)	2 i	1	1	2,99(6)
Te2	-0,24709(4)	-0,14577(6)	0,07701(7)	2 i	1	1	3,07(6)
Te3	0,17405(4)	0,28573(5)	0,67240(7)	2 i	1	1	3,23(6)
Te4	-0,05398(5)	-0,08783(5)	0,04785(7)	2 i	1	1	3,02(7)
Al1	0,0931(2)	0,5123(3)	0,3945(4)	2 i	1	1	3,0(3)
Cl11	0,1454(3)	0,3777(3)	0,4362(4)	2 i	1	1	4,9(4)
Cl12	-0,0846(3)	0,4337(3)	0,2446(5)	2 i	1	1	6,5(4)
Cl13	0,0649(3)	0,4418(3)	0,1780(4)	2 i	1	1	4,9(4)
Cl14	0,2410(3)	0,7878(3)	0,7050(4)	2 i	1	1	5,2(3)
Al2	0,4255(2)	0,3069(3)	0,5675(4)	2 i	1	1	3,4(3)
Cl21	0,6058(2)	0,3557(3)	0,7436(4)	2 i	1	1	4,7(4)
Cl22	0,2587(3)	0,0301(3)	0,2561(4)	2 i	1	1	5,4(4)
Cl23	0,4173(3)	0,4295(4)	0,5092(5)	2 i	1	1	7,6(4)
Cl24	0,4346(3)	0,4159(4)	0,7719(5)	2 i	1	1	6,1(4)
Al3	0,4254(3)	0,9564(3)	0,6772(4)	2 i	1	1	3,7(3)
Cl31	0,2504(3)	0,7765(4)	0,3247(4)	2 i	1	1	5,2(4)
Cl32	0,3893(3)	1,0973(3)	0,8111(4)	2 i	1	1	5,0(4)
Cl33	0,4548(3)	0,8094(4)	0,7001(4)	2 i	1	1	7,9(4)
Cl34	0,5837(3)	1,1430(5)	0,8346(6)	2 i	1	1	9,0(6)
Na	0,438(2)	0,956(3)	0,422(4)	2 i	$\frac{1}{2}$	1	13(6)

Tab. 6.5: Koeffizienten U^{ij} [pm²] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ der Einkristallstrukturbestimmung bei Raumtemperatur. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb1	345(3)	351(3)	322(3)	276(3)	283(3)	216(3)
Sb2	476(3)	398(2)	480(3)	382(2)	416(3)	338(2)
Sb3	417(3)	528(3)	584(3)	483(3)	437(3)	353(2)
Sb4	380(3)	288(2)	305(2)	223(2)	272(2)	192(2)
Te1	451(3)	418(2)	486(3)	400(2)	405(2)	338(2)
Te2	307(2)	401(2)	405(3)	320(2)	295(2)	236(2)
Te3	382(3)	315(2)	334(2)	241(2)	282(2)	163(2)
Te4	510(3)	394(2)	426(3)	345(2)	414(3)	316(2)
Al1	413(11)	308(9)	382(10)	273(9)	338(10)	247(9)
Cl11	800(15)	727(13)	939(16)	759(14)	769(15)	613(12)
Cl12	502(12)	594(13)	743(16)	420(13)	516(13)	352(11)
Cl13	942(16)	783(14)	707(13)	655(13)	749(14)	714(14)
Cl14	620(13)	328(9)	527(12)	250(9)	471(12)	229(9)
Al2	377(11)	396(11)	408(11)	326(10)	309(11)	220(10)
Cl21	522(11)	648(12)	623(12)	501(11)	489(11)	403(10)
Cl22	573(13)	405(10)	545(12)	327(10)	420(12)	204(10)
Cl23	530(14)	732(15)	638(14)	609(14)	268(12)	178(12)
Cl24	781(16)	800(16)	759(16)	580(14)	696(15)	540(14)
Al3	370(12)	459(12)	454(12)	358(11)	336(11)	285(10)
Cl31	597(13)	785(14)	541(12)	525(12)	481(12)	516(12)
Cl32	697(14)	684(13)	635(13)	517(12)	594(13)	486(12)
Cl33	833(19)	590(14)	523(13)	436(12)	398(14)	498(14)
Cl34	784(19)	904(20)	1021(23)	602(19)	773(20)	291(16)
Na	3497(276)	1850(159)	2953(236)	2185(185)	3136(256)	2308(205)

6.4 Diskussion der Kristallstruktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆

Die Verbindung Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ ist ionisch aufgebaut. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Neben tetraedrischen [AlCl₄]⁻-Anionen liegen Na⁺- und (Sb₇Te₈)⁵⁺-Kationen vor. Die (Sb₇Te₈)⁵⁺-Teilchen haben die Form eines Doppelwürfels. Das zentrale Sb-Atom besetzt die spezielle Lage 0, 0, ½. Alle übrigen Atome der Kristallstruktur besetzen die allgemeinen Lagen.

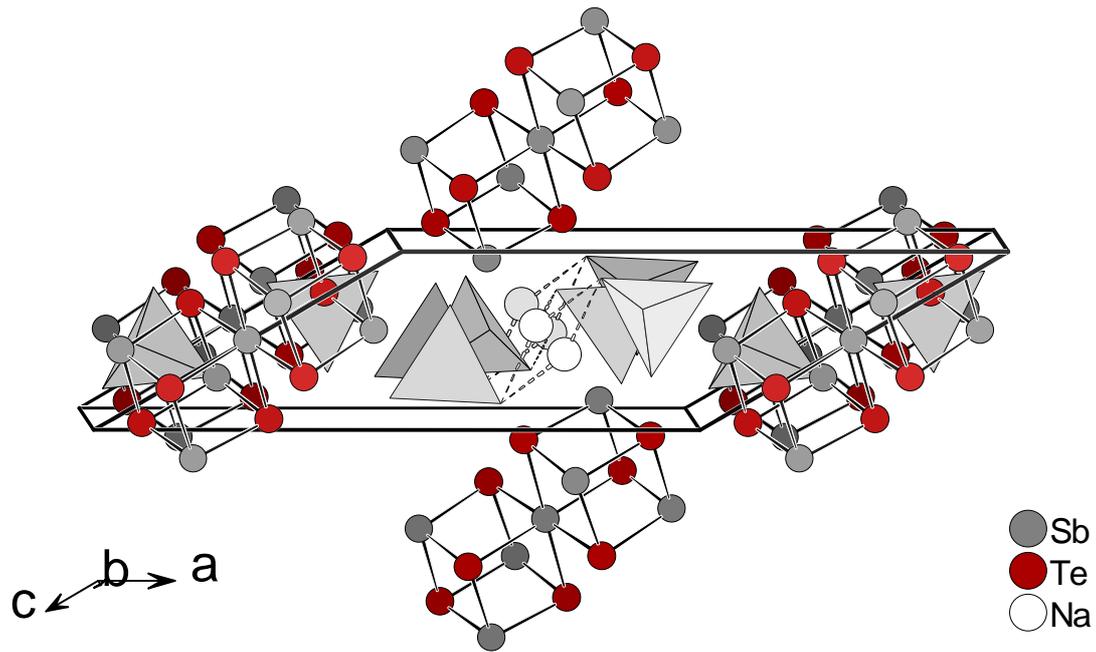


Abb. 6.3: Elementarzelle von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei Raumtemperatur in einer Ansicht entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die [AlCl₄]⁻-Tetraeder sind als graue Polyeder dargestellt. Die gezeigten Na⁺-Lagen sind halbbesetzt.

Tab. 6.6: Indices für ausgewählte Symmetrieeoperationen wie sie im Folgenden benutzt werden.

Bezeichnung	Symmetrieeoperation
I	$-x; -y; 1 - z$
II	$1 - x; 2 - y; 1 - z$
III	$1 - x; 1 - y; 1 - z$
IV	$x; 1 + y; z$
V	$-x; 1 - y; -z$

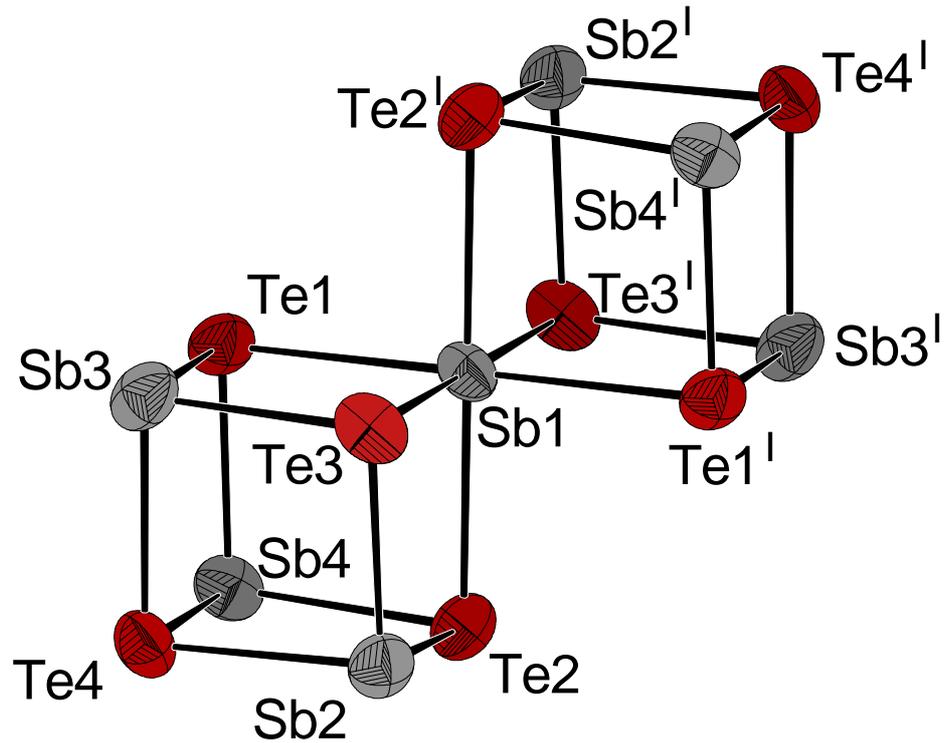


Abb. 6.4: Das zentrosymmetrische $(\text{Sb}_7\text{Te}_8)^{5+}$ -Kation in der Struktur von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$ bei Raumtemperatur. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab. 6.7: Ausgewählte Atomabstände in pm in der Struktur von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$ bei Raumtemperatur.

Atome	Abstand
Sb1–Te1	302,0(1)
Sb1–Te2	302,90(7)
Sb1–Te3	302,9(1)
Sb2–Te2	286,3(2)
Sb2–Te3	285,54(9)
Sb2–Te4	286,3(2)

Atome	Abstand
Sb3–Te1	284,7(2)
Sb3–Te3	287,1(2)
Sb3–Te4	290,6(2)
Sb4–Te2	285,6(1)
Sb4–Te3	285,4(2)
Sb4–Te4	286,5(2)

Tab. 6.8: Ausgewählte Bindungswinkel in ° in der Struktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei Raumtemperatur.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Te1–Sb1–Te2	89,58(2)	Sb1–Te1–Sb3	85,57(2)
Te1–Sb1–Te3	91,20(2)	Sb1–Te1–Sb4	86,96(2)
Te2–Sb1–Te3	91,03(2)	Sb3–Te1–Sb4	89,71(2)
Te1–Sb1–Te2 ^I	90,42(2)	Sb1–Te2–Sb2	85,29(2)
Te1–Sb1–Te3 ^I	88,80(2)	Sb1–Te2–Sb4	86,85(2)
Te2–Sb1–Te3 ^I	88,97(2)	Sb2–Te2–Sb4	91,16(2)
Te2–Sb2–Te2	98,20(2)	Sb1–Te3–Sb2	85,41(2)
Te2–Sb2–Te4	88,75(2)	Sb1–Te3–Sb3	85,01(2)
Te3–Sb2–Te4	88,85(2)	Sb2–Te3–Sb3	91,85(2)
Te1–Sb3–Te3	98,21(2)	Sb2–Te4–Sb3	90,97(2)
Te1–Sb3–Te4	90,61(2)	Sb2–Te4–Sb4	90,91(2)
Te3–Sb3–Te4	87,74(2)	Sb3–Te4–Sb4	88,38(2)
Te1–Sb4–Te1	96,56(2)		
Te1–Sb4–Te4	91,25(2)		
Te2–Sb4–Te4	88,89(2)		

Die Unterscheidung von Sb- und Te-Atomen ist kristallographisch schwierig, denn diese beiden schweren Atome unterscheiden sich nur durch ein einziges Elektron. Bei der hier vorgestellten Strukturbestimmung ist der Datensatz von so guter Qualität, dass allein mit Hilfe der röntgenographischen Daten eine Unterscheidung der Atome gelingt.

Wenn man bei den Verfeinerungsrechnungen auf allen acht unabhängigen Atomlagen das schwerere Te positioniert und die Besetzungsparameter freigibt, findet man auf den Sb-Lagen eine Unterbesetzung um 1,8 bis 2,3 %, die Te-Lagen sind dagegen nur bis 0,3 % unterbesetzt. Dies gibt einen deutlichen Hinweis auf die Atomverteilung, da das leichtere Sb schwächer streut und auf seinen Atompositionen ein unterbesetztes Te-Atom erwartet wird. Dieses Ergebnis ist in Tabelle 6.9 zusammengestellt.

Tab. 6.9: Freigegebene Besetzungszahlen bei der Verfeinerungsrechnung von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆. Alle Atome sind als Te-Atome verfeinert.

Atom	Besetzungszahl in %	Differenz zu 100 %
Sb1	98,2(4)	-1,8
Sb2	97,8(3)	-2,2
Sb3	97,8(3)	-2,2
Sb4	97,7(3)	-2,3
Te1	99,8(3)	-0,2
Te2	100,0(3)	±0,0
Te3	99,7(3)	-0,3
Te4	99,7(3)	-0,3

Kristallchemisch ist es sinnvoll, dass die Atomanordnung im Kation alternierend erfolgt. Es wird eine maximale Zahl von Bindungen zwischen Atomen unterschiedlicher Elektronegativität ausgebildet. Durch den hohen ionischen Bindungsanteil wird die gesamte Bindungsenergie maximiert.

Ein Vergleich mit ähnlichen Polykationen zeigt, dass der Abstand der Pentel- und Chalkogen-Atome zu den nächsten Cl-Atomen der Anionen unterschiedlich ist. Das Pentel hat eine geringere Elektronegativität als das Chalkogen. Es trägt damit, entgegen der Formulierung mit Formalladungen nach Lewis, einen größeren Anteil der positiven Gesamtladung des Teilchens. So sollte der Abstand des Pentels zum elektronegativen Chlor geringer sein als zum Chalkogen. Genau dies wird in der Struktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ beobachtet. In Tabelle 6.10 sind die Abstände der Chalkogen- und Pentel-Atome in vergleichbaren Strukturen zusammengestellt. Die geringeren Pentel–Chlor-Abstände im Vergleich zu den Chalkogen–Chlor-Abständen sind deutlich zu erkennen.

Tab. 6.10: Vergleich der intermolekularen Abstände in pm von Pentel- und Chalkogen-Atomen der polykationischen Cluster zu den Cl-Atomen der [AlCl₄]⁻-Ionen in vergleichbar aufgebauten Verbindungen.

Na(Sb ₇ Te ₈)[AlCl ₄] ₆	(Sb ₇ Se ₈ Cl ₂)[AlCl ₄] ₃	(Bi ₄ Te ₄)[AlCl ₄] ₄
Sb–Cl > 314	Sb–Cl > 318	Sb–Cl > 318
Te–Cl > 348	Se–Cl > 344	Te–Cl > 366

Die Zahl der Valenzelektronen in diesem Kation beträgt $7 \cdot 5 + 8 \cdot 6 - 5 = 78$. Die Ladung $5+$ ergibt sich aus dem einen Na^+ -Ion und den sechs $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen in der Summenformel. Diese 39 Elektronenpaare verteilen sich auf Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen zwischen den Atomen auf den Würfecken. Jedes dreibindiges Atom hat ein freies Elektronenpaar. Um alle Elektronen unterzubringen, muss man dem zentralen Sb-Atom ebenfalls ein freies Elektronenpaar zuordnen. Damit steht man vor der Aufgabe, 14 Elektronen in den Orbitalen eines Atoms unterzubringen. Mit der Molekülorbital-Theorie ist die elektronische Struktur dieses Clusters deutbar. Ein freies Elektronenpaar bildet ein inertes s-Orbital, die übrigen 12 Elektronen bilden drei Vier-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen (Abbildung 6.5). Nach diesem Modell entstehen für jede Te–Sb–Te-Bindung ein bindendes und ein nichtbindendes Molekülorbital, die beide mit je zwei Elektronen besetzt sind, sowie ein unbesetztes, antibindendes Molekülorbital. Ein Atom mit dieser elektronischen Struktur sollte unverzerrt oktaedrisch koordiniert sein. Ein sp^3d^3 -Hybrid nach der VB-Theorie würde eine Verzerrung zur Folge haben. Analoge, unverzerrt oktaedrische 14-Elektronen-Teilchen sind zum Beispiel $[\text{SbBr}_6]^{3-}$ ⁶⁷ und $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ ⁶⁸.

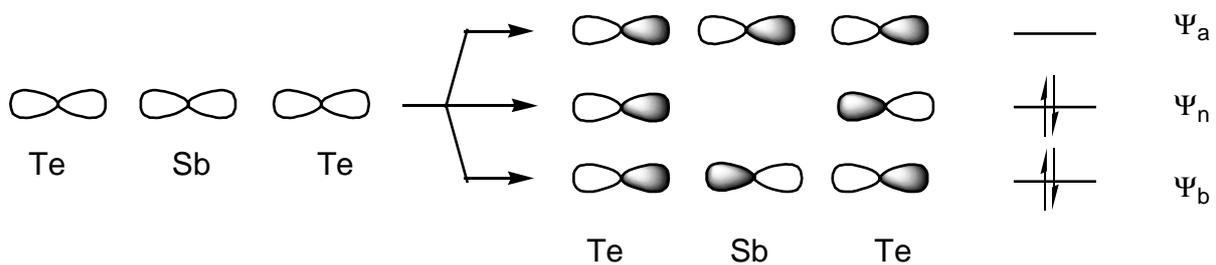


Abb. 6.5: Vier-Elektronen-drei-Zentren-Bindung nach der Molekülorbital-Theorie. Es werden jeweils die 6p-Orbitale miteinander kombiniert.

Gemäß den Regeln für die Ermittlung der formalen Ladung an Lewis-Valenzstrichformeln ergibt sich für die dreibindigen Te-Atome eine formale positive Ladung, für die dreibindigen Sb-Atome Neutralität und für das zentrale Sb1-Atom drei negative Ladungen (Abbildung 6.6).

Die zentralen Sb1–Te-Bindungslängen reichen von 302,0 bis 302,9 pm, sie sind im Mittel um 5,4 % länger als die übrigen Sb–Te-Abstände mit 284,7 bis 290,6 pm. Der längere Abstand kann mit einer erniedrigten Bindungsordnung erklärt werden. Die Winkel um das zentrale Sb1-Atom reichen von 88,8 bis 91,2°, das entspricht dem idealen Oktaederwinkel sehr gut. Durch das Inversionszentrum bedingt schließen die jeweils *trans*-ständigen Te-Atome den

⁶⁷ C.R. Hubbard, R.A. Jacobson: The Crystal Structure of $\text{Rb}_4\text{Sb(III)Sb(V)Br}_{12}$, *Proceedings of the Iowa Academy of Science*, **1968**, 75, 85-96

⁶⁸ G.Engel: Die Kristallstrukturen einiger Verbindungen vom K_2PtCl_6 – Typ, *Naturwissenschaften* **1933**, 21, 704-704

idealen 180°-Winkel ein. Die Winkel, die die übrigen Sb-Atome einschließen, sind mit 87,7 bis 98,2° etwas größer als die, die das Te einschließt, welche von 85,0 bis 91,9° reichen. Die Abweichung von der idealen Symmetrie eines Doppelwürfels ist sehr gering.

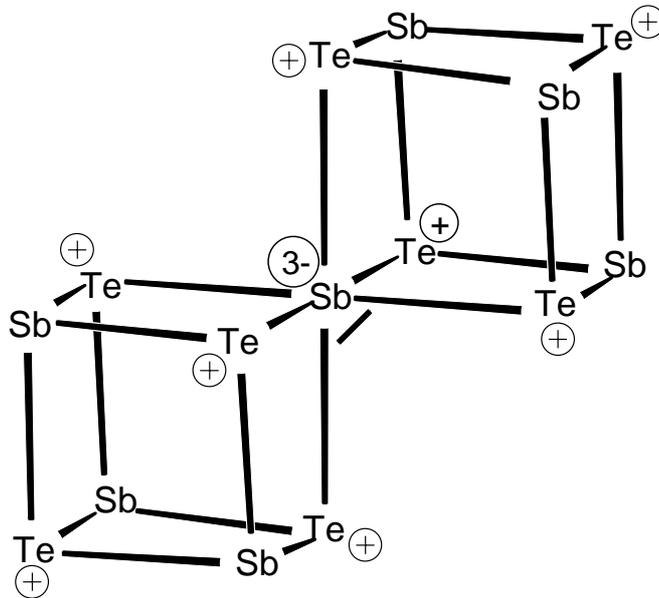


Abb. 6.6: Lewis-Strichformel des $(\text{Sb}_7\text{Te}_8)^{5+}$ -Ions mit Formalladungen in $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$. Jedes Atom auf den Ecken trägt noch ein weiteres freies Elektronenpaar, das nicht eingezeichnet ist.

Das Na-Atom ist bei Raumtemperatur in der Struktur fehlgeordnet. Es befindet sich unmittelbar neben einem Inversionszentrum, seine Lage ist nur halbbesetzt. Das wird auch durch den in eine Richtung sehr großen Auslenkungsparameter unterstrichen. Die Bindungen des Na^+ -Ions zu den Cl-Atomen der $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen sind nicht stark genug, um es an einer lokalisierten Stelle zu halten. In Abbildung 6.7 ist das fehlgeordnete Na^+ -Ion gezeigt.

Die Tatsache, dass das Na-Atom eine Position unmittelbar neben einem Inversionszentrum besetzt, bedeutet, dass die spezielle Lage in der Mitte der beiden Positionen weniger günstig ist. Vergleicht man die allgemeine Lage mit der speziellen, so stellt man fest, dass die Valenzsumme nach dem Modell von I.D. Brown für die allgemeine Lage mit einem Wert von 0,80 ein wenig weiter von dem idealen Wert 1 entfernt ist, als die spezielle Lage mit dem Wert 0,82. Energetisch ist die spezielle Lage etwas günstiger. Die Koordinationszahl der allgemeinen Lage, wie sie in Abbildung 6.7 gezeigt ist, ist sechs. Der gebildete Polyeder ist ein verzerrtes trigonales Prisma. Die Koordinationszahl der speziellen Lage ist nur vier, der Polyeder ein verzerrtes Quadrat. Offensichtlich ist diese Lage trotz der höheren Valenzsumme ungünstiger. Die quadratisch angeordneten Cl-Atome können das Na^+ -Ion nicht auf dieser

Lage festhalten, das trigonale Prisma scheint etwas günstiger. Dass jedoch auch diese Koordination nicht sehr günstig ist, erkennt man an den hohen thermischen Auslenkungsparametern der Na⁺-Ionen.

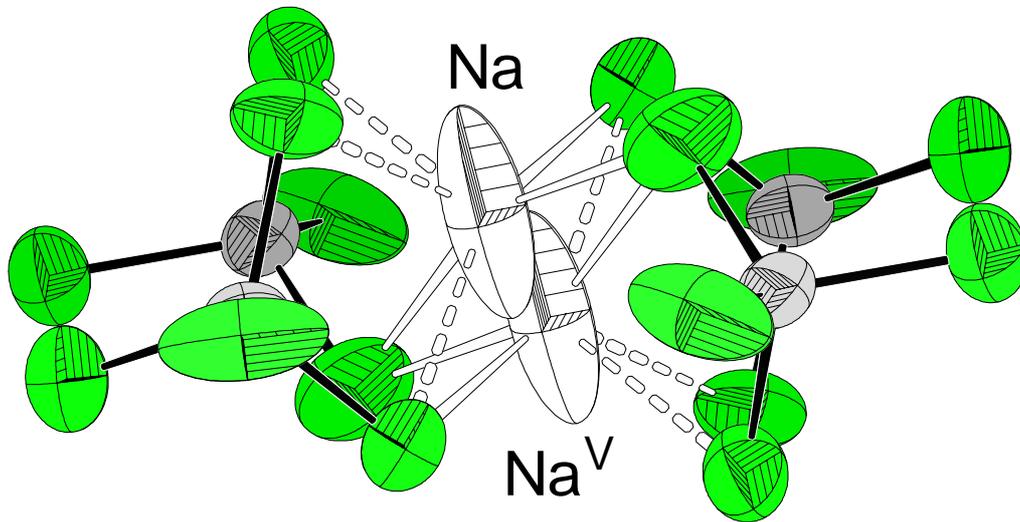


Abb. 6.7: Umgebung des fehlgeordneten Na⁺-Ions in der Struktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei Raumtemperatur. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %. Die durchgezogenen Linien zeigen Kontakte von 263,5 bis 287,8 pm, die getrichelten reichen von 304,8 bis 316,9 pm.

In Abbildung 6.8 sind die drei kristallographisch unabhängigen [AlCl₄]⁻-Tetraeder gezeigt. Sie weisen keine Auffälligkeiten auf. Die Bindungslängen reichen von 209,2 bis 216,2 pm, die Bindungswinkel liegen zwischen 105,6 und 114,4°.

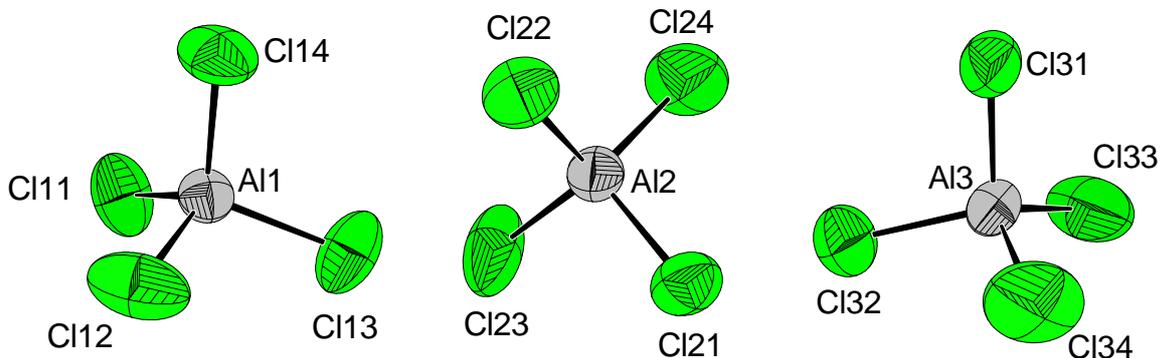


Abb. 6.8: Die drei kristallographisch unabhängigen [AlCl₄]⁻-Anionen in der Struktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei Raumtemperatur. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab. 6.11: Ausgewählte Atomabstände in pm in der Struktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei Raumtemperatur.

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Al1–Cl11	214,0(7)	Na–Na ^V	125(4)
Al1–Cl12	212,3(7)	Na–Cl21 ^{III}	287,8(3)
Al1–Cl13	214,3(9)	Na–Cl34	283,5(6)
Al1–Cl14	210,3(3)	Na–Cl34 ^{II}	263,5(1)
Al2–Cl21	215,1(5)	Na–Cl31	309,2(3)
Al2–Cl22	212,8(3)	Na–Cl22 ^{IV}	304,8(2)
Al2–Cl23	212,3(9)	Na–Cl21 ^{IV}	316,9(8)
Al2–Cl24	211,1(9)		
Al3–Cl31	216,2(5)		
Al3–Cl32	215,2(7)		
Al3–Cl33	209,2(8)		
Al3–Cl34	211,0(9)		

Tab. 6.12: Ausgewählte Bindungswinkel in ° in der Struktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei Raumtemperatur.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Cl11–Al1–Cl12	111,1(3)	Cl22–Al2–Cl23	110,5(3)
Cl11–Al1–Cl13	106,8(3)	Cl22–Al2–Cl24	109,3(2)
Cl11–Al1–Cl14	111,7(2)	Cl23–Al2–Cl24	112,8(3)
Cl12–Al1–Cl13	109,7(3)	Cl31–Al3–Cl32	105,7(2)
Cl12–Al1–Cl14	107,0(2)	Cl31–Al3–Cl33	108,4(2)
Cl13–Al1–Cl14	110,6(2)	Cl31–Al3–Cl34	107,1(2)
Cl21–Al2–Cl22	110,3(2)	Cl32–Al3–Cl33	114,4(3)
Cl21–Al2–Cl23	105,6(3)	Cl32–Al3–Cl34	106,9(4)
Cl21–Al2–Cl24	108,3(3)	Cl33–Al3–Cl34	113,8(4)

6.5 Die Kristallstruktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei –150 °C

Kühlt man den Kristall von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ auf –150 °C ab und nimmt einen weiteren Datensatz auf, dann stellt man fest, dass sich das bei Raumtemperatur fehlgeordnete Na⁺-Ion ausordnet. Die Raumgruppe ist dieselbe wie bei Raumtemperatur, $P\bar{1}$ (Nr. 2), das Volumen der Elementarzelle verdoppelt sich. Das ist deutlich auf der simulierten Schichtaufnahme der –1 *k* *h*–*k*+1-Schicht bei –150 °C erkennbar. Zu den Reflexen bei Raumtemperatur, die in

Abbildung 6.8 rot eingekreist sind, kommen weitere Reflexe hinzu, die hier grün markiert sind. Die Zahl der Reflexe verdoppelt sich.

In den Tabellen 6.13 und 6.14 sind die Atomparameter von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei –150 °C zusammengestellt.

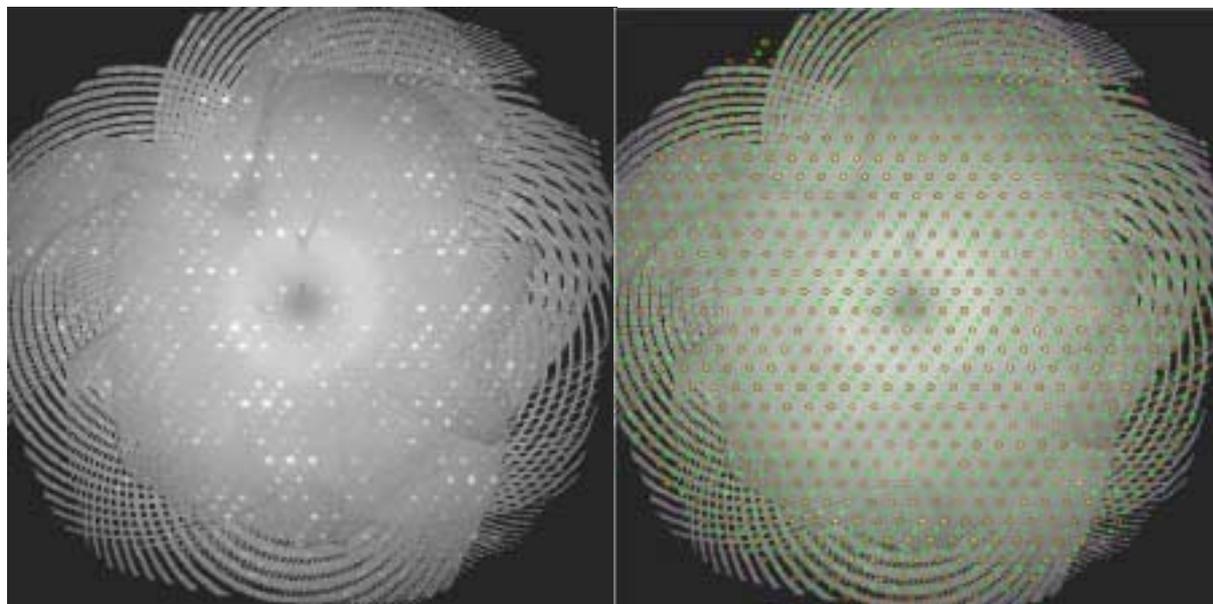


Abb. 6.8: Simulierte Präzessionsaufnahme der Schicht $-1\ k\ h-k+1$ eines Kristalls von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei –150 °C. Die roten Kreise in der rechten Abbildung bezeichnen Reflexe, die auch bei Raumtemperatur vorhanden waren, die grün markierten Reflexe sind erst bei –150 °C erkennbar. Das Indextripel bezieht sich auf die nichtreduzierte Zelle, bezogen auf die reduzierte Zelle lautet das Indextripel $hk1$.

Tab. 6.13: Ortskoordinaten, Lagesymmetrien und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10^4pm^2] von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ der Einkristallstrukturbestimmung bei –150 °C. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen und haben die Zähligkeit 2 mit dem zugehörigen Wyckoff-Symbol $2i$.

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Sb1	0,00107(5)	–0,01386(6)	0,24434(4)	1,26(5)
Sb2	–0,06203(5)	0,14330(6)	0,14057(4)	1,46(6)
Sb3	0,07381(5)	–0,13700(6)	0,36763(4)	1,37(6)
Sb4	0,17904(5)	0,02301(6)	0,21398(4)	1,51(6)
Sb5	–0,18921(5)	–0,05751(6)	0,26201(4)	1,61(6)
Sb6	–0,21872(5)	–0,36891(6)	–0,06651(4)	1,44(6)
Sb7	0,21146(5)	0,36212(6)	0,55235(4)	1,43(5)
Te1	0,00844(5)	–0,26371(6)	0,12031(4)	1,42(6)
Te2	–0,02368(5)	0,22848(6)	0,35252(4)	1,47(6)

Te3	-0,24633(4)	-0,15030(6)	0,03599(4)	1,48(6)
Te4	0,25144(4)	0,14757(6)	0,46357(4)	1,47(6)
Te5	0,18150(5)	0,27650(6)	0,33684(4)	1,46(5)
Te6	-0,17298(5)	-0,30355(6)	0,15778(4)	1,48(5)
Te7	-0,05232(5)	-0,08423(6)	0,02258(4)	1,39(5)
Te8	0,04625(5)	0,08787(6)	0,46915(4)	1,46(6)
Al1	0,0892(3)	0,5076(3)	0,1986(2)	1,4(3)
Cl11	0,1638(2)	0,3973(3)	0,2356(2)	2,1(3)
Cl12	-0,0827(2)	0,4268(3)	0,1346(2)	2,5(3)
Cl13	0,0418(2)	0,4155(3)	0,0764(2)	2,0(3)
Cl14	0,2322(2)	0,7901(3)	0,3453(2)	2,3(3)
Al2	0,4262(3)	0,2911(3)	0,2800(2)	1,5(3)
Cl21	0,6119(2)	0,3459(3)	0,3767(2)	2,0(3)
Cl22	0,2559(2)	0,0136(3)	0,1206(2)	2,4(3)
Cl23	0,4253(2)	0,4188(3)	0,2542(2)	2,7(3)
Cl24	0,4306(2)	0,4024(3)	0,3807(2)	2,4(3)
Al3	0,4277(3)	0,9482(3)	0,3440(2)	1,8(3)
Cl31	0,2587(2)	0,7713(3)	0,1683(2)	2,6(3)
Cl32	0,3937(2)	1,1081(3)	0,4088(2)	2,2(3)
Cl33	0,4394(3)	0,7964(3)	0,3543(2)	2,8(3)
Cl34	0,6064(3)	1,1250(4)	0,4341(2)	4,0(3)
Al4	0,0992(3)	0,5183(3)	0,6992(2)	1,4(3)
Cl41	0,1362(2)	0,3647(3)	0,7075(2)	2,2(3)
Cl42	-0,0892(2)	0,4342(3)	0,6100(2)	2,6(3)
Cl43	0,0943(3)	0,4776(3)	0,6083(2)	2,3(3)
Cl44	0,2492(2)	0,7908(3)	0,8641(2)	2,6(3)
Al5	0,4227(3)	0,3233(3)	0,7864(2)	1,7(3)
Cl51	0,5954(2)	0,3577(3)	0,8599(2)	2,4(3)
Cl52	0,2502(2)	0,0424(3)	0,6291(2)	2,2(3)
Cl53	0,4027(3)	0,4427(3)	0,7527(2)	3,9(3)
Cl54	0,4467(3)	0,4404(3)	0,8987(2)	2,8(3)
Al6	0,4253(3)	0,9587(3)	0,8323(2)	1,8(3)
Cl61	0,2365(2)	0,7761(3)	0,6536(2)	2,7(3)
Cl62	0,3988(3)	1,0868(3)	0,9104(2)	2,7(3)
Cl63	0,4767(3)	0,8174(3)	0,8434(3)	3,6(3)
Cl64	0,5639(3)	1,1498(3)	0,8969(3)	3,7(4)
Na	0,6085(6)	1,0728(7)	0,3235(5)	5(1)

Tab. 6.14: Koeffizienten U^{ij} [pm²] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ der Einkristallstrukturbestimmung bei –150 °C. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb1	179(2)	164(2)	164(2)	134(2)	147(2)	109(2)
Sb2	232(2)	177(2)	233(2)	176(2)	203(2)	155(2)
Sb3	217(2)	177(2)	203(2)	164(2)	183(2)	150(2)
Sb4	205(2)	219(2)	252(2)	202(2)	201(2)	157(2)
Sb5	214(2)	249(2)	292(3)	238(2)	222(2)	177(2)
Sb6	201(2)	138(2)	150(2)	112(2)	141(2)	101(2)
Sb7	193(2)	132(2)	164(2)	110(2)	148(2)	99(2)
Te1	226(2)	183(2)	222(2)	178(2)	193(2)	155(2)
Te2	236(2)	211(2)	265(2)	212(2)	222(2)	178(2)
Te3	159(2)	178(2)	196(2)	148(2)	147(2)	112(2)
Te4	164(2)	180(2)	199(2)	149(2)	154(2)	120(2)
Te5	190(2)	142(2)	160(2)	112(2)	143(2)	85(2)
Te6	189(2)	154(2)	165(2)	125(2)	142(2)	92(2)
Te7	240(2)	183(2)	196(2)	162(2)	192(2)	149(2)
Te8	249(2)	173(2)	207(2)	154(2)	204(2)	146(2)
Al1	223(11)	161(9)	194(10)	147(9)	179(10)	141(9)
Cl11	313(10)	310(9)	384(10)	313(9)	301(9)	247(9)
Cl12	269(10)	249(9)	315(10)	200(9)	249(9)	187(8)
Cl13	352(10)	254(8)	243(8)	206(8)	260(9)	232(8)
Cl14	347(10)	164(8)	265(9)	149(8)	264(9)	144(8)
Al2	187(10)	159(9)	188(10)	140(9)	154(10)	107(9)
Cl21	245(9)	281(9)	274(9)	227(8)	224(8)	194(8)
Cl22	283(10)	166(8)	259(9)	141(8)	217(9)	102(8)
Cl23	236(10)	274(9)	269(9)	235(9)	156(9)	118(8)
Cl24	322(10)	302(9)	300(10)	223(9)	281(9)	213(9)
Al3	211(11)	225(10)	220(11)	172(10)	184(10)	147(10)
Cl31	294(10)	351(10)	248(9)	223(9)	229(9)	243(9)
Cl32	377(11)	287(9)	318(10)	247(9)	314(10)	247(9)
Cl33	323(11)	290(9)	303(10)	242(9)	240(10)	223(9)
Cl34	304(12)	493(13)	339(11)	253(11)	267(11)	111(10)
Al4	214(11)	162(9)	202(10)	150(9)	181(10)	137(9)
Cl41	380(11)	311(9)	419(10)	329(9)	358(10)	276(9)
Cl42	236(10)	279(9)	343(10)	223(9)	245(9)	171(8)
Cl43	476(12)	403(10)	429(11)	379(10)	423(11)	377(10)
Cl44	262(10)	169(8)	238(9)	115(8)	194(9)	121(8)

A15	210(11)	211(10)	202(10)	170(10)	166(10)	125(9)
Cl51	266(10)	308(9)	331(10)	243(9)	262(9)	191(8)
Cl52	228(9)	197(8)	238(9)	161(8)	179(8)	106(7)
Cl53	305(12)	317(10)	283(10)	263(10)	131(10)	67(9)
Cl54	409(12)	417(11)	356(10)	305(10)	349(11)	303(10)
A16	194(11)	183(10)	217(11)	155(10)	165(10)	128(9)
Cl61	250(9)	326(9)	264(9)	245(8)	220(9)	208(8)
Cl62	347(11)	371(10)	297(10)	254(9)	283(10)	242(9)
Cl63	439(13)	268(10)	250(10)	207(9)	220(10)	260(10)
Cl64	375(12)	345(11)	525(14)	320(11)	377(12)	184(10)
Na	1386(45)	936(34)	1215(40)	1006(35)	1244(42)	1027(36)

Tab. 6.15: Gitterkonstanten der Elementarzellen von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei 20 und –150 °C. Zusätzlich sind die Gitterkonstanten der in *c*-Richtung verdoppelten Raumtemperaturzelle angegeben.

	20 °C	20 °C, verdoppelte <i>c</i> -Achse	–150 °C
<i>a</i>	1851,72(1)	1851,72(1)	1838,67(1)
<i>b</i>	1282,38(1)	1282,38(1)	1277,87(1)
<i>c</i>	1378,45(1)	2756,90(2)	2742,31(1)
<i>α</i>	127,88(1)	127,88(1)	127,84(1)
<i>β</i>	133,18(1)	133,18(1)	133,28(1)
<i>γ</i>	87,85(1)	87,85(1)	87,89(1)
<i>V</i>	1407,6(1)	2815,2(2)	2757,8(1)

Es handelt sich um einen isomorphen Phasenübergang vom Index 2 (*i* 2). Die Gruppe-Untergruppe-Beziehung ist in Abbildung 6.10 wiedergegeben.⁶⁹

⁶⁹ H. Bärnighausen: Group-Subgroup Relations between Space Groups: A Useful Tool in Crystal Chemistry, *Comm. Math. Chem. MATCH* **1980**, 9, 139-175

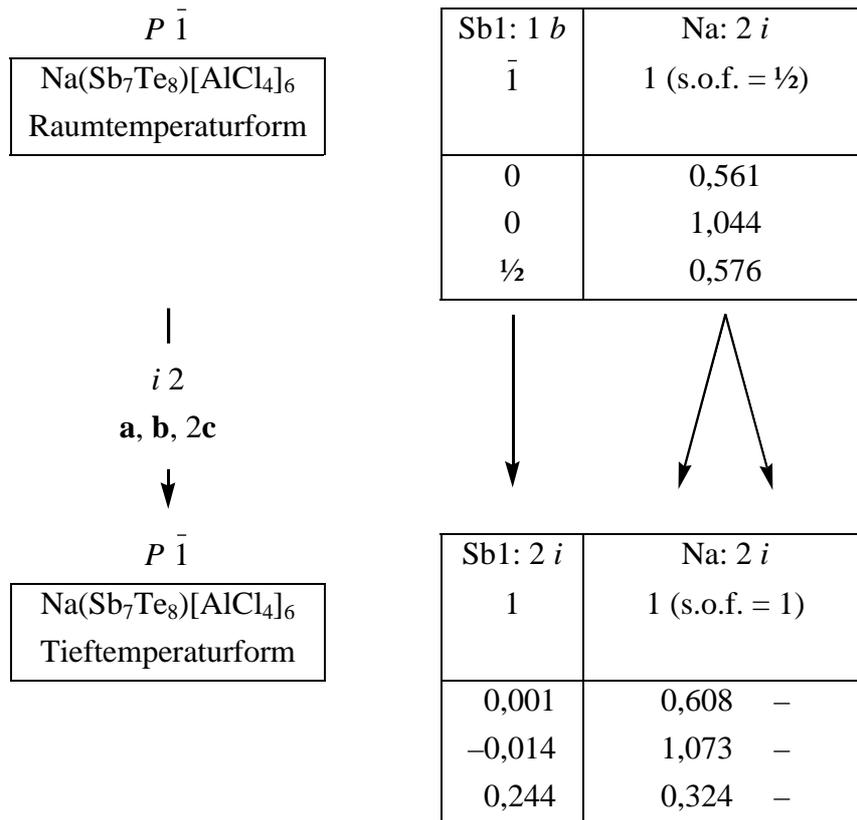


Abb. 6.10: Gezeigt ist die Gruppe-Untergruppe-Beziehung des isomorphen Phasenübergangs von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆. Oben handelt es sich um die Struktur bei 20 °C und unten ist die Struktur bei -150 °C gezeigt. Hinter dem Symbol für die Lagesymmetrie der Na-Lage ist die Besetzungszahl (s.o.f.) dieser Lage angegeben. Es sind nur die Lageveränderungen der Atome Sb1 und Na gezeigt.

In der Tieftemperaturform besetzen alle Atome allgemeine Lagen. Darum kann auch nur in der Hochtemperaturform das (Sb₇Te₈)⁵⁺-Ion auf einem Inversionszentrum auf den Kantenmittel der *c*-Achse liegen. In der Tieftemperaturform geht dieses Inversionszentrum verloren (Abbildung 6.11). Bei dem Gruppe-Untergruppe-Übergang verdoppelt sich die Zahl der symmetrieunabhängigen Atome (nur die Sb1-Lage auf 1 *b* verschiebt sich auf 2 *i*), es kommt zu einer Ausdünnung der Symmetrieelemente um den Faktor 2.

Vergleicht man die Raumtemperatur-Zelle mit der Tieftemperatur-Zelle, so fällt auf, dass sich in der Struktur, von der Ausordnung des Na-Atoms abgesehen, kaum etwas ändert.

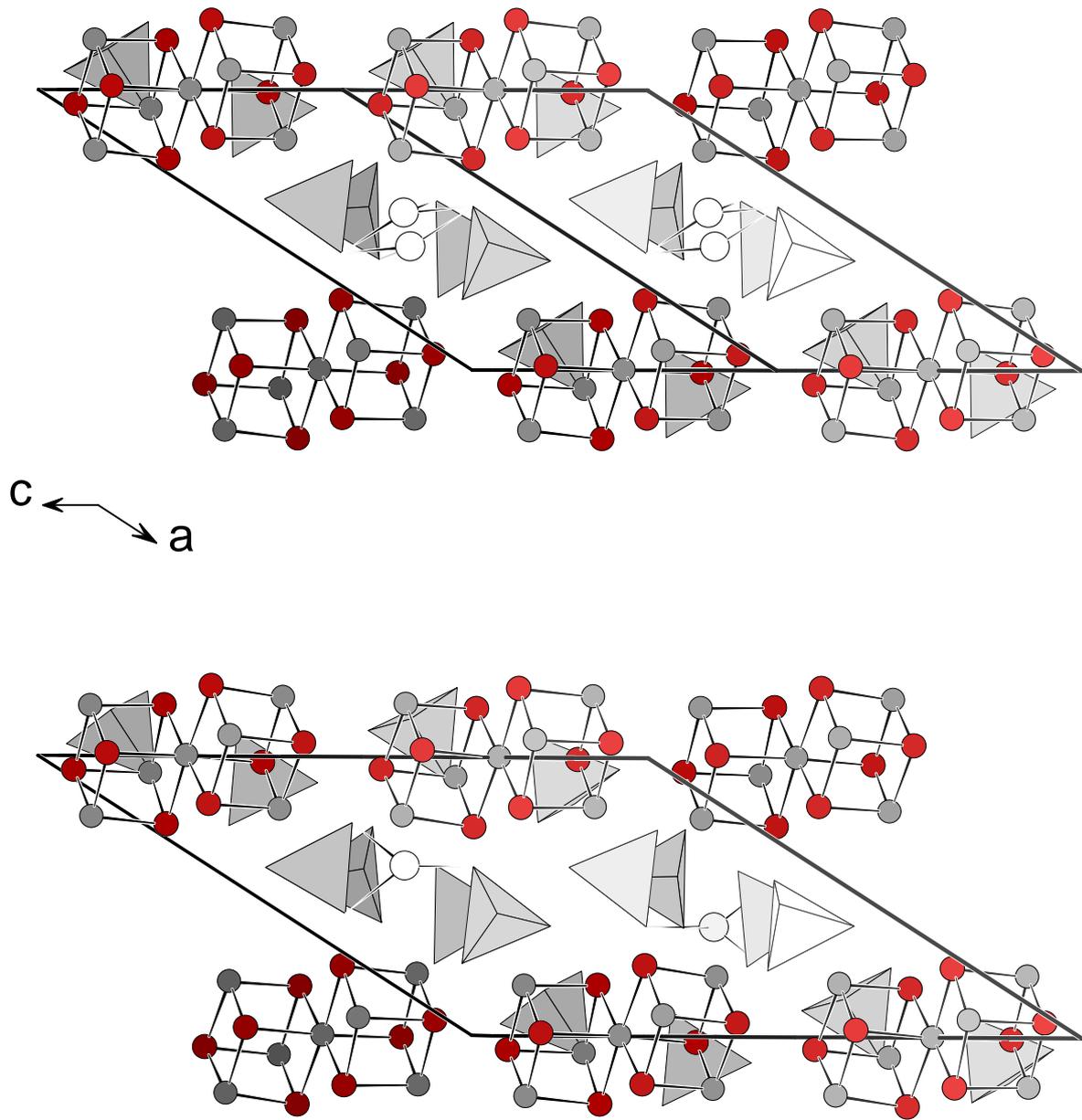


Abb. 6.11: Elementarzellen von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei 20 °C (oben) und bei -150 °C (unten). Von der Raumtemperaturstruktur sind in *c*-Richtung zwei Zellen gezeigt.

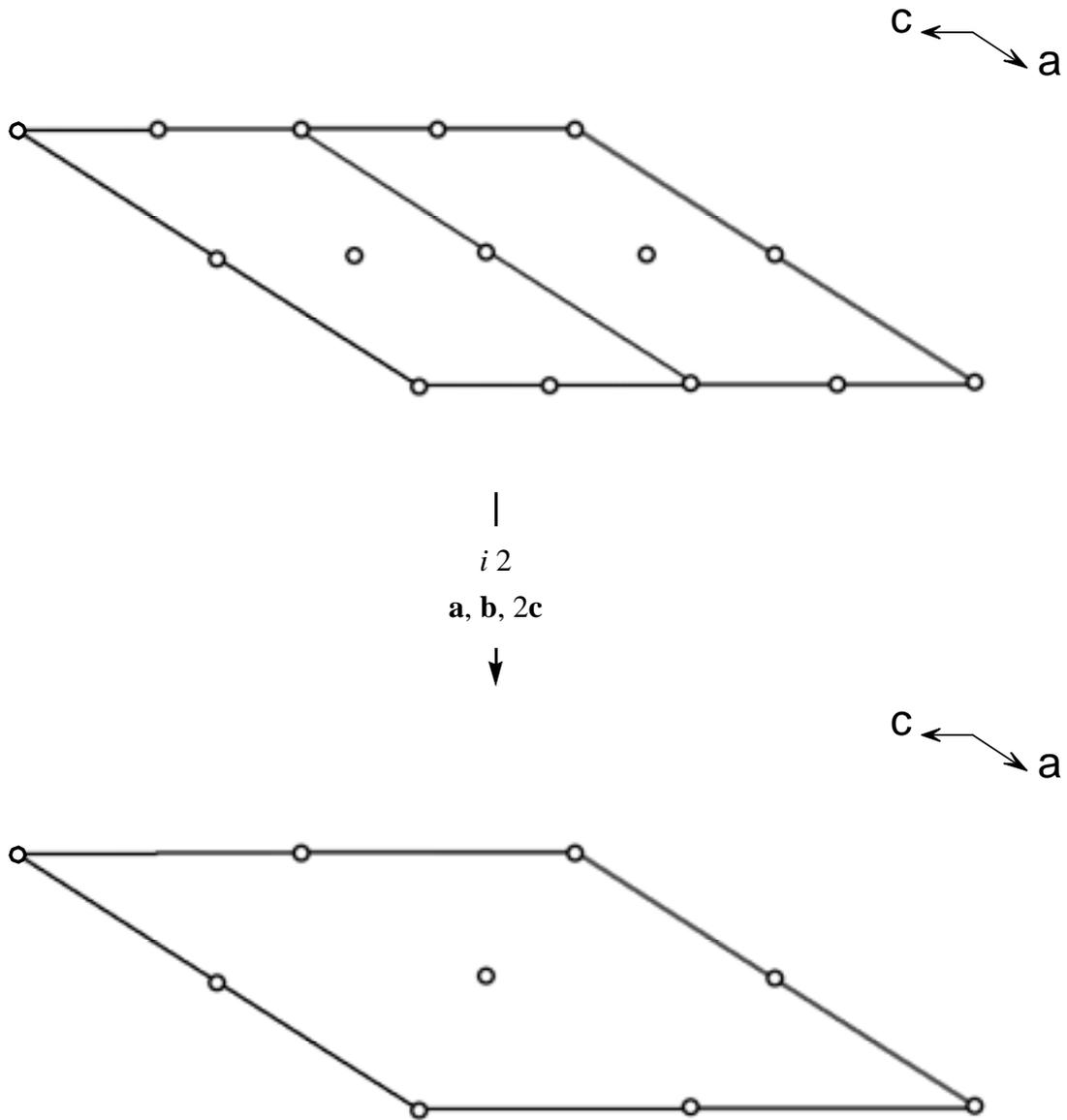


Abb. 6.12: In diese beiden Elementarzellen, die den Darstellungen in Abbildung 6.11 entsprechen, sind die Inversionszentren eingezeichnet, sodass die Ausdünnung der Symmetrieelemente bei dem Phasentübergang deutlich wird.

In der Abbildung 6.11 der Elementarzellen ist zu erkennen, dass das bei Raumtemperatur fehlgeordnete Na⁺-Ion ausordnet und nur noch ein symmetrieunabhängiges Ion vorhanden ist. Die Umgebung dieses Kations ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Im linken Bildteil ist der besseren Anschaulichkeit wegen die Umgebung nur eines der beiden fehlgeordneten Na⁺-Ionen der Raumtemperatur-Struktur dargestellt. Deutlich sind die verkleinerten Schwingungsellipsoide zu sehen, die durch die Kühlung verursacht sind. Zum anderen ergibt sich im linken Bild eine Art 3 + 3-Koordination, wenn man Abstände von kleiner und größer 300 pm unterscheidet. Im rechten Bild ist die Fünferkoordination gut zu erkennen. Zwar verringert sich in der Tieftemperaturform die Koordinationszahl des Na⁺-Ions durch Cl-Atome der

[AlCl₄]⁻-Ionen bei Berücksichtigung aller Na···Cl-Abstände bis 317 pm von sechs auf fünf. Durch die höhere Anzahl an kürzeren Bindungen ist das Kation in der Tieftemperaturform jedoch stärker an seinem Ort gebunden. Das bestätigt sich nach der Ermittlung der Valenzsummen für die Na⁺-Ionen nach I.D. Brown. Bei der Raumtemperaturform beträgt sie 0,80, bei der Tieftemperaturform erhöht sie sich auf 0,89. Diese Zunahme ist gleichbedeutend mit einem Energiegewinn. Das wird durch eine leichte Lageveränderung der [AlCl₄]⁻-Gruppen verursacht. Die alternative Lage, die das Na⁺-Ion bei der Ausordnung besetzen könnte, hat durch die Veränderung der Cl-Positionen nur die Koordinationszahl vier. Die Anordnung auf den Ecken eines Quadrats ist wie oben beschrieben für das Na⁺-Ion sehr ungünstig. Die Ausordnung des Na⁺-Ions bei Erniedrigung der Temperatur wird auf diese Weise verständlich.

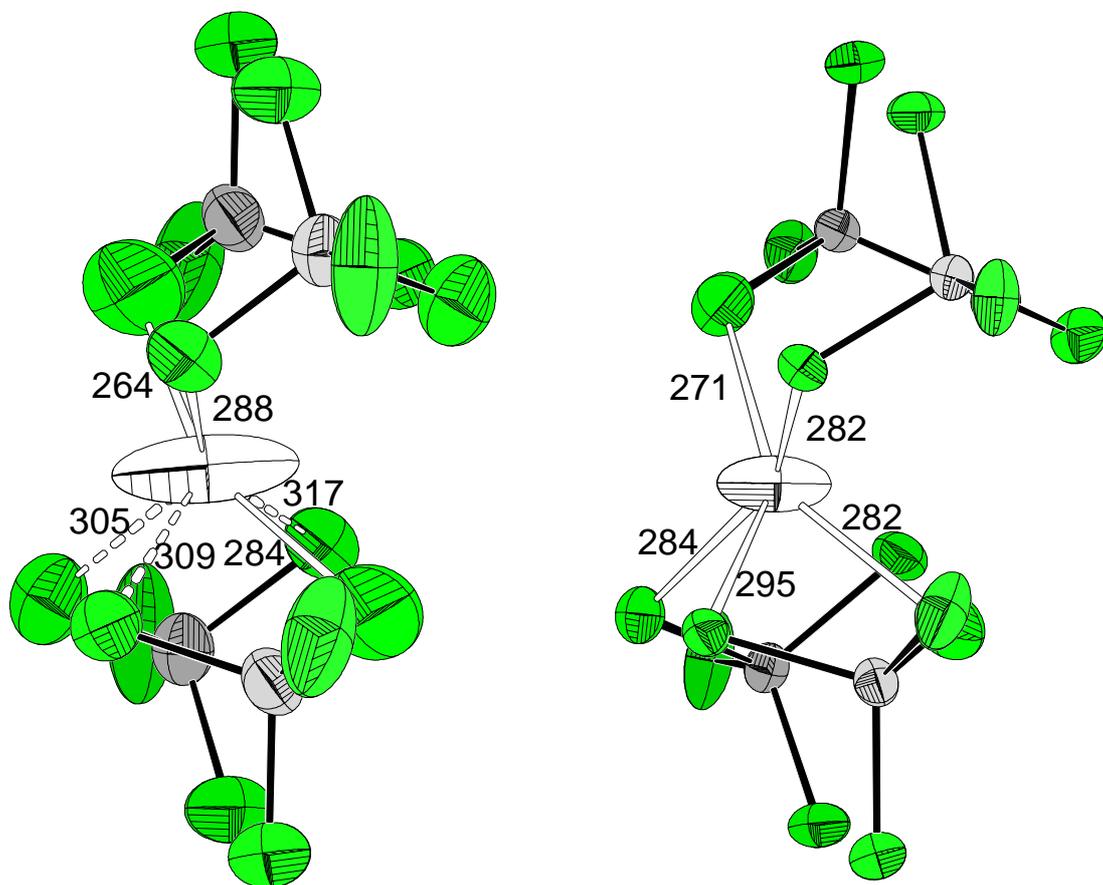


Abb. 6.13: Die Koordination des Na⁺-Ions (weiß dargestellt) in der Struktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei 20 °C (links) und bei -150 °C (rechts). Im linken Bild ist nur eine der beiden Na⁺-Lagen dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Der polyatomare (Sb₇Te₈)⁵⁺-Cluster ändert seine Gestalt bei tiefen Temperaturen kaum. Die Bindungslängen um das zentrale Sb1-Atom reichen von 300,4 bis 304,2 pm (302,2 bis

302,9 pm).^{*} Die übrigen Sb–Te-Abständen liegen zwischen 284,6 und 291,8 pm (384,7 bis 290,6 pm). Die eingeschlossenen Bindungswinkel reichen von 83,8 bis 99,4° (85,0 bis 98,2°), die transständigen Te-Atome schließen mit dem Sb1-Atom Winkel ein von 175,3 bis 178,0° (180°).

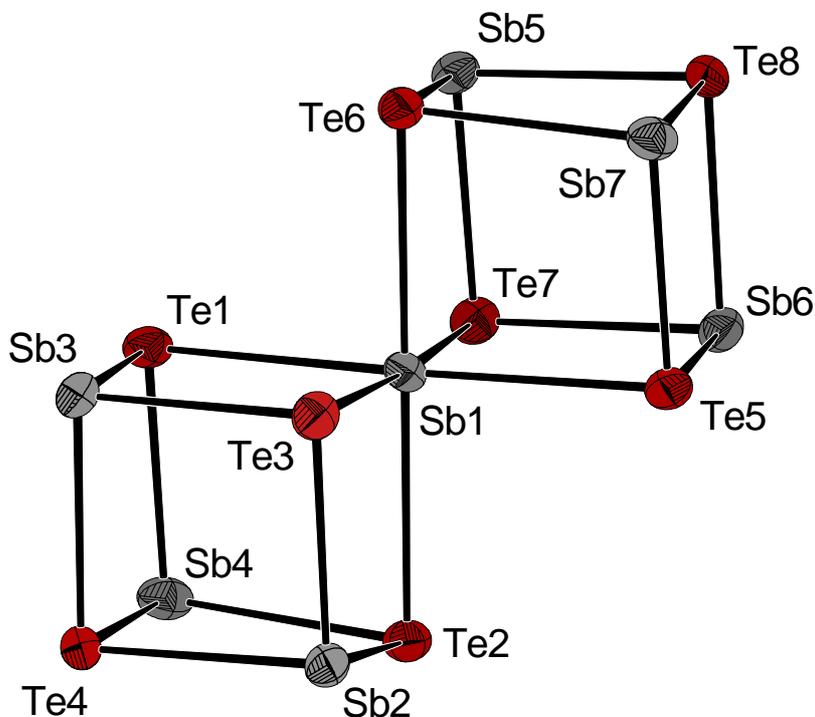


Abb. 6.14: Das (Sb₇Te₈)⁵⁺-Kation in der Struktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei –150 °C. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Die Bindungslängen in den sechs unabhängigen [AlCl₄][–]-Ionen reichen von 210,0 bis 217,9 pm, die Winkel betragen 103,7 bis 114,9°.

Tab. 6.16: Bindungslängen in pm in der Struktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei –150 °C.

Atome	Abstände
Sb1–Te1	300,9(2)
Sb1–Te5	301,2(2)
Sb1–Te2	301,7(1)
Sb1–Te6	302,1(1)
Sb1–Te3	300,4(2)
Sb1–Te7	304,2(2)

Atome	Abstände
Sb3–Te1	284,8(2)
Sb3–Te3	287,4(2)
Sb3–Te4	291,8(2)
Sb6–Te5	284,8(2)
Sb6–Te7	286,7(2)
Sb6–Te8	289,6(1)

^{*} In Klammern sind die Werte für die Struktur bei Raumtemperatur angegeben.

Sb2–Te2	286,2(2)	Sb4–Te1	285,0(2)
Sb2–Te3	286,2(1)	Sb4–Te2	286,0(2)
Sb2–Te4	285,8(2)	Sb4–Te4	286,8(2)
Sb5–Te6	285,7(2)	Sb7–Te5	286,6(1)
Sb5–Te7	284,86(9)	Sb7–Te6	284,6(2)
Sb5–Te8	287,7(2)	Sb7–Te8	286,1(2)

Atome	Abstände	Atome	Abstände
Al1–Cl11	214,4(6)	Al4–Cl41	214,6(6)
Al1–Cl12	213,2(7)	Al4–Cl42	213,7(5)
Al1–Cl13	214,7(8)	Al4–Cl43	214,3(9)
Al1–Cl14	212,3(3)	Al4–Cl44	211,3(3)
Al2–Cl21	215,9(5)	Al5–Cl51	214,1(6)
Al2–Cl22	212,6(3)	Al5–Cl52	215,2(3)
Al2–Cl23	213,6(8)	Al5–Cl53	212,8(8)
Al2–Cl24	213,1(8)	Al5–Cl54	211,1(8)
Al3–Cl31	214,5(5)	Al6–Cl61	217,9(4)
Al3–Cl32	216,8(6)	Al6–Cl62	214,0(7)
Al3–Cl33	210,9(7)	Al6–Cl63	209,9(6)
Al3–Cl34	213,8(7)	Al6–Cl64	213,4(8)

Tab. 6.17: Bindungswinkel in ° in der Struktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ bei –150 °C.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Te1–Sb1–Te5	175,30(4)	Sb1–Te1–Sb3	85,94(4)
Te1–Sb1–Te2	89,98(3)	Sb1–Te1–Sb4	86,87(2)
Te1–Sb1–Te6	94,32(2)	Sb3–Te1–Sb4	89,28(3)
Te1–Sb1–Te3	91,17(3)	Sb1–Te5–Sb6	84,66(4)
Te1–Sb1–Te7	88,74(4)	Sb1–Te5–Sb7	86,27(2)
Te5–Sb1–Te2	85,40(2)	Sb6–Te5–Sb7	90,67(3)
Te5–Sb1–Te6	90,28(3)	Sb1–Te2–Sb2	85,01(3)
Te5–Sb1–Te3	88,14(4)	Sb1–Te2–Sb4	86,55(2)
Te5–Sb1–Te7	92,11(3)	Sb2–Te2–Sb4	91,28(3)
Te2–Sb1–Te6	175,51(3)	Sb1–Te6–Sb5	85,28(3)
Te2–Sb1–Te3	91,65(2)	Sb1–Te6–Sb7	86,46(3)
Te2–Sb1–Te7	90,34(3)	Sb5–Te6–Sb7	91,57(3)
Te6–Sb1–Te3	86,96(3)	Sb1–Te3–Sb2	85,25(3)
Te6–Sb1–Te7	91,06(2)	Sb1–Te3–Sb3	85,58(4)

Te3–Sb1–Te7	178,00(4)
Te2–Sb2–Te3	97,96(2)
Te2–Sb2–Te4	88,66(4)
Te3–Sb2–Te4	88,45(2)
Te6–Sb5–Te7	98,61(2)
Te6–Sb5–Te8	88,41(4)
Te7–Sb5–Te8	88,85(2)
Te1–Sb3–Te3	97,31(3)
Te1–Sb3–Te4	91,09(3)
Te3–Sb3–Te4	87,08(2)
Te5–Sb6–Te7	99,42(3)
Te5–Sb6–Te8	89,51(3)
Te7–Sb6–Te8	88,13(2)
Te1–Sb4–Te2	96,51(4)
Te1–Sb4–Te4	92,07(3)
Te2–Sb4–Te4	88,48(4)
Te5–Sb7–Te6	96,95(4)
Te5–Sb7–Te8	89,85(3)
Te6–Sb7–Te8	88,95(4)

Sb2–Te3–Sb3	92,35(3)
Sb1–Te7–Sb5	85,04(3)
Sb1–Te7–Sb6	83,79(4)
Sb5–Te7–Sb6	91,82(3)
Sb2–Te4–Sb3	91,53(3)
Sb2–Te4–Sb4	91,20(3)
Sb3–Te4–Sb4	87,56(3)
Sb5–Te8–Sb6	90,65(3)
Sb5–Te8–Sb7	90,88(3)
Sb6–Te8–Sb7	89,81(3)

Atome	Winkel
Cl11–Al1–Cl12	110,2(3)
Cl11–Al1–Cl13	107,1(2)
Cl11–Al1–Cl14	112,4(3)
Cl12–Al1–Cl13	111,5(3)
Cl12–Al1–Cl14	106,7(2)
Cl13–Al1–Cl14	108,9(2)
Cl21–Al2–Cl22	112,0(2)
Cl21–Al2–Cl23	105,8(2)
Cl21–Al2–Cl24	106,9(3)
Cl22–Al2–Cl23	110,2(2)
Cl22–Al2–Cl24	109,9(2)
Cl23–Al2–Cl24	112,0(3)
Cl31–Al3–Cl32	104,9(2)
Cl31–Al3–Cl33	109,0(2)
Cl31–Al3–Cl34	109,5(0)
Cl32–Al3–Cl33	114,8(3)
Cl32–Al3–Cl34	107,0(3)
Cl33–Al3–Cl34	111,4(3)

Atome	Winkel
Cl41–Al4–Cl42	111,7(3)
Cl41–Al4–Cl43	107,3(3)
Cl41–Al4–Cl44	111,0(2)
Cl42–Al4–Cl43	108,5(3)
Cl42–Al4–Cl44	107,3(2)
Cl43–Al4–Cl44	111,1(2)
Cl51–Al5–Cl52	108,2(2)
Cl51–Al5–Cl53	106,7(3)
Cl51–Al5–Cl54	110,0(3)
Cl52–Al5–Cl53	109,8(2)
Cl52–Al5–Cl54	109,9(2)
Cl53–Al5–Cl54	112,2(2)
Cl61–Al6–Cl62	106,7(2)
Cl61–Al6–Cl63	109,2(2)
Cl61–Al6–Cl64	103,7(2)
Cl62–Al6–Cl63	114,9(3)
Cl62–Al6–Cl64	108,9(3)
Cl63–Al6–Cl64	112,7(3)

6.6 Eine nähere Betrachtung der Phasenumwandlung von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆

Um den Phasenübergang eingehender zu studieren, wurde ein geeigneter Kristall mit dem Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD temperaturabhängig untersucht. Zwischen 123 und 173 K wurden die Elementarzellen in 10 K-Schritten und zwischen 173 und 183 K in 1 K-Schritten aufgestellt. Zusätzlich wurden Zellbestimmungen bei 176,5 und 176,8 K durchgeführt.

Abbildung 6.15 zeigt das Volumen der Zellen in Abhängigkeit der Temperatur, in Abbildung 6.16 ist der Volumenverlauf in der Nähe der kritischen Temperatur vergrößert dargestellt.

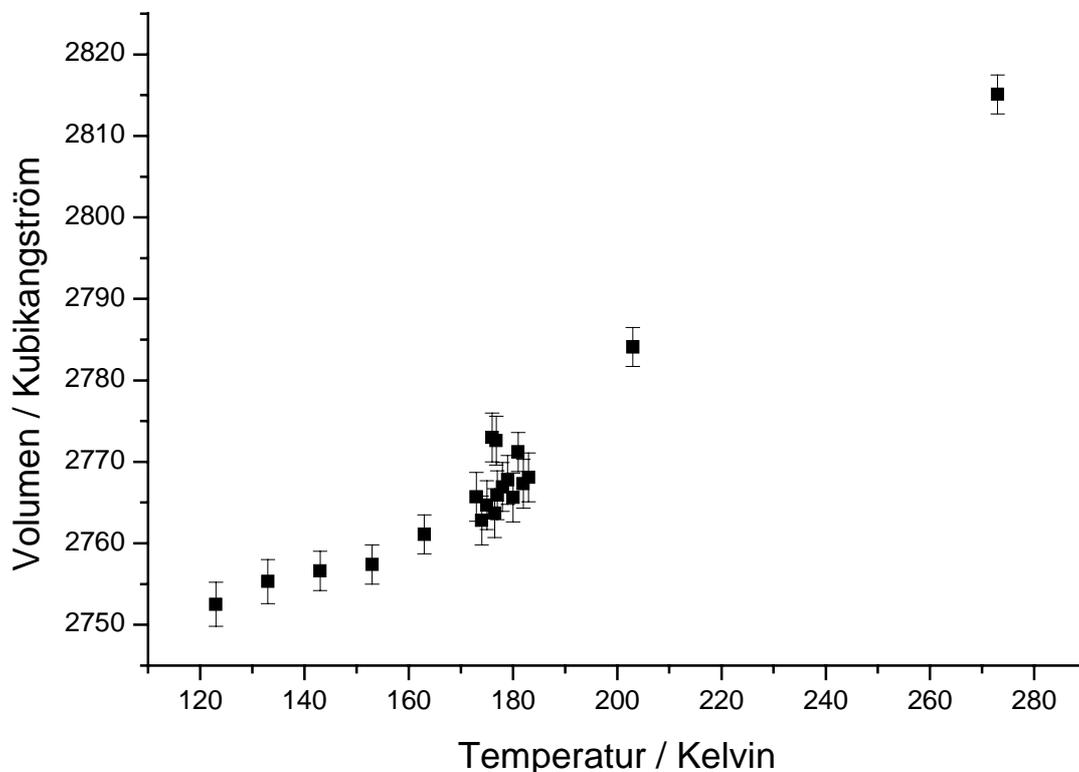


Abb. 6.15: Gezeigt ist die Abhängigkeit des Volumens der Elementarzelle von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte bei einer Temperatur größer 177 K beziehen sich auf das Volumen der verdoppelten Hochtemperaturzelle. Die senkrechten Balken entsprechen der dreifachen Standardabweichung der Zellvolumina.

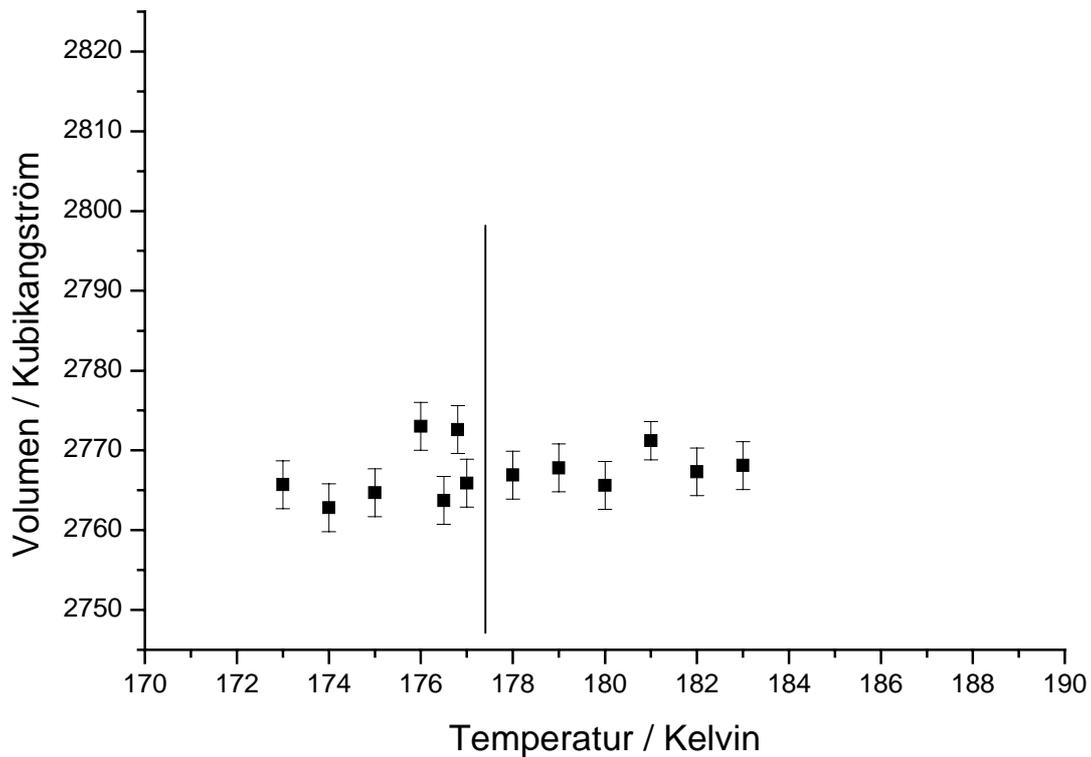


Abb. 6.16: Gezeigt ist die Abhängigkeit des Volumens der Elementarzelle von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆ in Abhängigkeit von der Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes. Die senkrechten Balken entsprechen der dreifachen Standardabweichung der Zellvolumina. Die senkrechte Linie markiert die Temperatur des Phasenübergangs.

Der Übergang von einer Phase in die andere Phase gibt sich nicht durch eine sprunghafte Volumenänderung zu erkennen. Das ist leicht verständlich, wenn man sich die Änderungen in der Struktur verdeutlicht. Von den Strukturparametern ändert sich im wesentlichen nur die Na-Lage, die kaum Einfluss auf das Volumen der Elementarzelle hat.

Also muss man zum Studium des Phasenübergangs einem anderen Parameter heranziehen. Wie in Abbildung 6.8 zu sehen ist, kommen bei der Tieftemperaturphase aufgrund des doppelten Zellvolumens bei äquivalenter Symmetrie Reflexe hinzu. Von diesen Reflexen wurde die Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Bei 177 K sind diese Reflexe im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig verschwunden. Normiert man sie auf ihre stärkste Intensität, kann man sie in einem Diagramm darstellen. So wurden in Abbildung 6.17 zwei starke Reflexe herausgesucht, die für diese Darstellung gut geeignet waren.

Tab. 6.18: Aufgelistet sind die absoluten und relativen Reflexintensitäten zweier ausgewählter Reflexe mit ihren Standardabweichungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Temperatur [K]	5 1 $\bar{1}\bar{1}$				9 3 $\bar{1}\bar{5}$			
	abs. Int.	Fehler	rel. Int.	Fehler	abs. Int.	Fehler	rel. Int.	Fehler
123	92,7	4,1	1	0,04	106,3	5,9	1	0,06
133	81,4	3,6	0,88	0,04	96,2	4,8	0,9	0,05
143	73,3	3,1	0,79	0,03	84,5	4,1	0,79	0,04
153	60,6	2,9	0,65	0,03	69,9	4,7	0,66	0,04
163	48,5	2,3	0,52	0,02	52,5	3,4	0,49	0,03
173	33,8	1,7	0,36	0,02	36,8	3,4	0,35	0,03
174	30,1	1,8	0,32	0,02	33,7	3,4	0,32	0,03
175	29,1	1,7	0,31	0,02	22,2	2,5	0,21	0,02
176	22,4	1,3	0,24	0,01	27,3	1,9	0,26	0,02
176,5	24,9	1,5	0,27	0,02	22,3	2,4	0,21	0,02
176,8	21,3	1,5	0,23	0,02	22,3	2,7	0,21	0,03

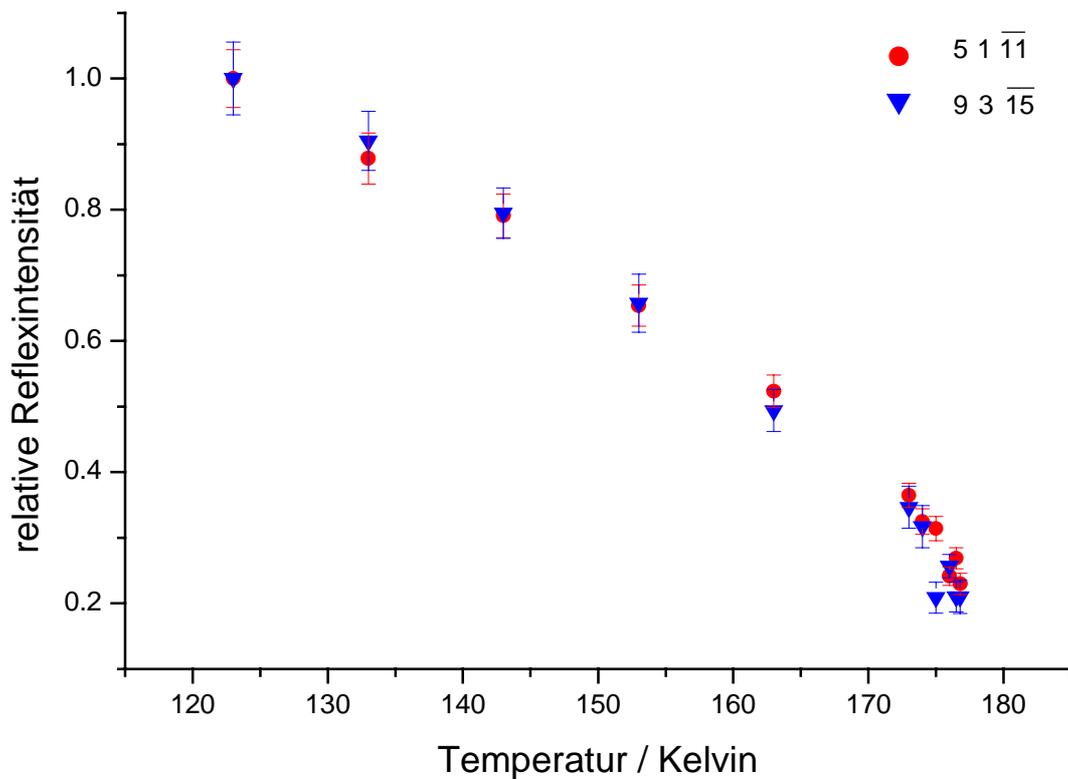


Abb. 6.17: Gezeigt ist der temperaturabhängige Verlauf der auf die stärksten Intensitäten genormten Reflexe 5 1 $\bar{1}\bar{1}$ und 9 3 $\bar{1}\bar{5}$ von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆.

Man erkennt, dass der Kurvenverlauf einer Wurzelfunktion ähnelt. Man beschreibt den Phasenübergang durch eine Funktion $I(T)$, bei der die Reflexintensität nach einem Exponentialgesetz von der Temperatur abhängt:

$$I(T) = a \cdot \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta$$

Dabei sind a und β konstante Faktoren, T_c ist die Übergangstemperatur. Führt man eine Anpassung der beiden Messwertkurven an diese Funktion durch, kann man alle drei Parameter bestimmen. Es ergeben sich die Werte $a = 1,915$, $\beta = 0,57$, $T_c = 181$ K.

Der kritische Exponent β soll nach der Landau-Theorie⁷⁰ für Phasenumwandlungen, die durch langreichweitige Wechselwirkungen angetrieben wird, im Idealfall 0,5 betragen. Das Ergebnis der Kurvenanpassung entspricht diesem Wert gut.

Die zugehörige Kurve, die mit dem Add-In SOLVER des Programms MS EXCEL berechnet wurde, ist in Abbildung 6.18 eingezeichnet. Es ist gut ersichtlich, dass die Anpassung gut gelingt. Dennoch müsste die Kurve unmittelbar rechts der letzten Messpunkte die x-Achse schneiden, da die Temperatur der Phasenumwandlung am Vierkreisdiffraktometer zu 177 K bestimmt wurde, also um 4 K niedriger als bei der Extrapolation erhalten werden.

Bei erneuten Kurvenanpassungen, bei denen T_c mit 177 K vorgegeben wurde, ist die Anpassung weniger gut. Es ergaben sich folgende Werte: $a = 1,467$, $\beta = 0,37$ (Abbildung 6.19).

⁷⁰ L. Landau, *Phys. Zs. Sowjetunion*, 11, 1937, 26, 545

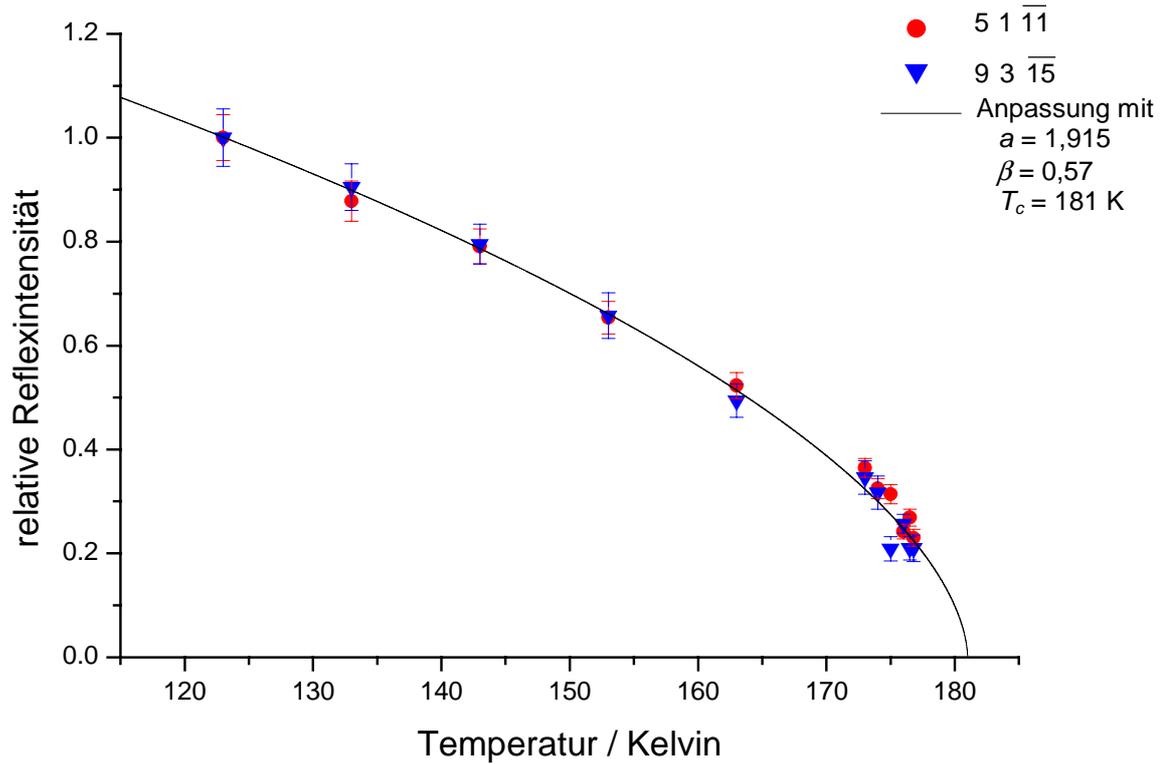


Abb. 6.18: Eingezeichnet ist die Kurve, die an die Messwerte nach der Wurzelgleichung angepasst wurde.

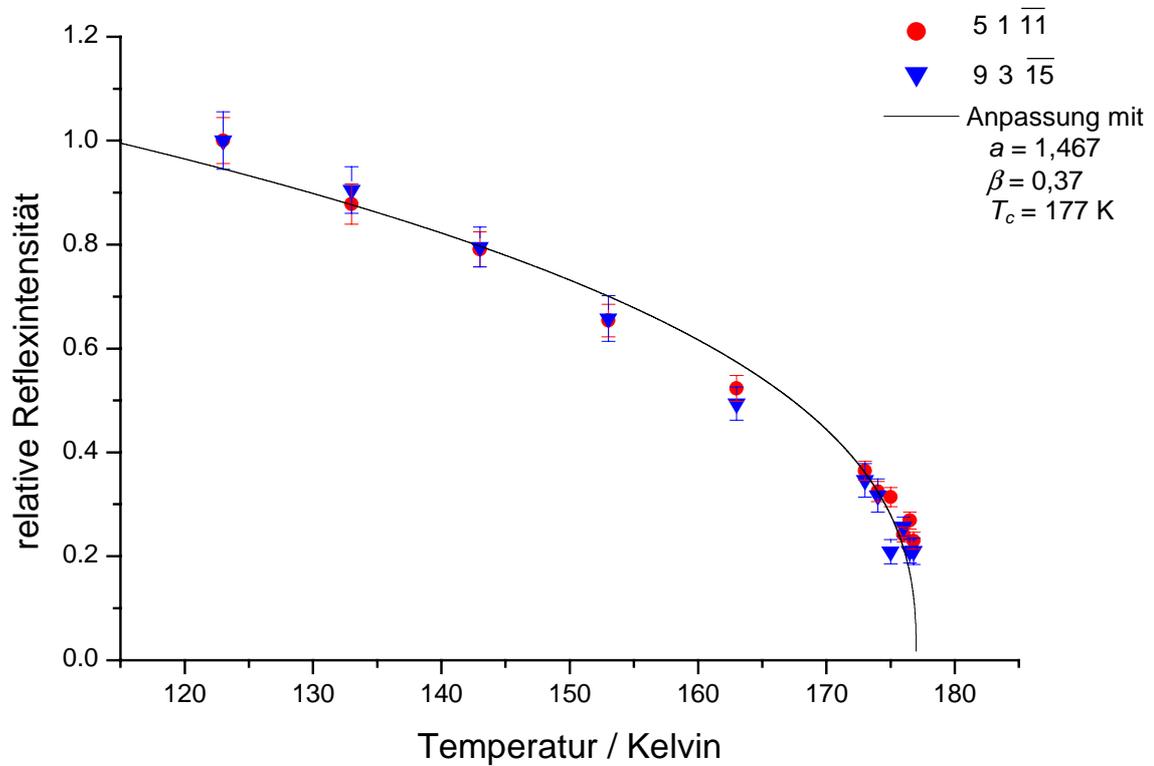


Abb. 6.19: Eingezeichnet ist die Kurve, die an die Messwerte nach der Wurzelgleichung angepasst wurde, jedoch wurde $T_c = 177\text{ K}$ vorgegeben.

Es handelt sich hier um eine Phasenumwandlung 2. Ordnung. Dass die Kurvenanpassung besser gelingt, wenn man die kritische Temperatur T_c iterativ anpasst, bedeutet, dass sie nach der Landau-Theorie 181 K beträgt. Dies ist jedoch exakt nicht die Temperatur, die am Diffraktometer bestimmt wurde. So muss man annehmen, dass der Phasenübergang unmittelbar unterhalb der kritischen Temperatur nach 1. Ordnung verläuft. Es handelt sich hier um einen Phasenübergang 2. Ordnung mit einem 1. Ordnungs-Anteil. Dies ist in Abbildung 6.20 durch einen senkrechten Strich, der dem abrupten Abfall des Ordnungsparameters bei T_c entspricht, angedeutet.

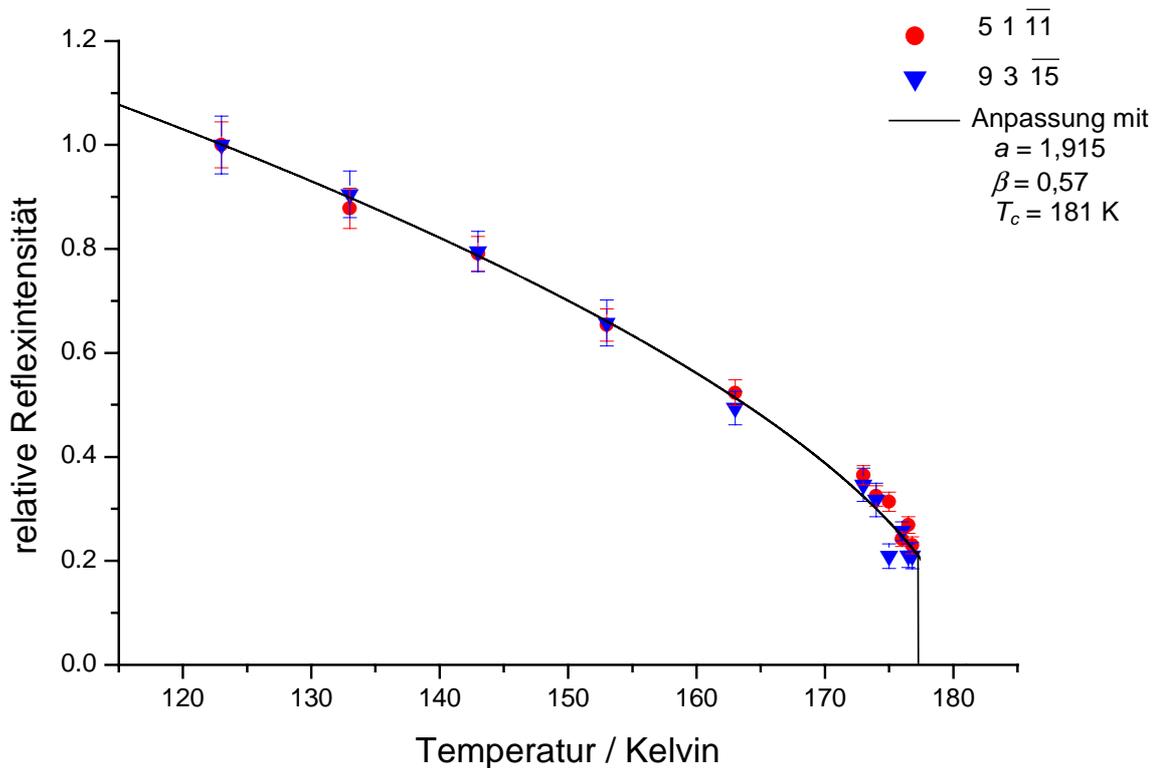


Abb. 6.20: In die Intensitätswerte ist die nach dem Landau-Gesetz mit $\beta = 0,57$ erhaltene Kurve eingezeichnet. Allerdings wurde die Kurve bei 177 K, der experimentell bestimmten Übergangstemperatur, abgebrochen.

Unterhalb der Phaseumwandlungstemperatur T_c ordnet sich das Na⁺-Ion gemäß der Kinetik 2. Ordnung langsam aus, die Struktur ändert sich kontinuierlich. Die zusätzlichen Reflexe werden hauptsächlich durch die Lageverschiebung dieses Atoms verursacht. An der Tatsache, dass die Intensitäten zu tieferen Temperaturen hin zunehmen, erkennt man, dass die Ausordnung langsam stattfindet. Dies ist nur möglich, wenn eine direkte Gruppe-

Untergruppe-Beziehung der Raumgruppen von Hoch- und Tieftemperaturform besteht, was hier der Fall ist.

An den Intensitätskurven sieht man, dass die Ausordnung bei -150 °C noch nicht perfekt ist. Sucht man in der Elektronendichtekarte der Differenzfouriersynthese nach der alten Na-Lage, findet man sie an der 27. Stelle der nach absteigender Elektronendichte geordneten Restelektronendichtemaxima. Verfeinerungen ergeben ein Verhältnis der beiden Lagen von 77 : 23. Allerdings bekommt die weniger besetzte Lage sehr große anisotrope Temperaturfaktoren. Eine Verfeinerungsrechnung mit beiden Lagen macht hier keinen Sinn mehr.

6.7 Die abstrahierte Struktur von Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆

Die Packung der Teilchen im Festkörper kann man relativ leicht verstehen. Dazu betrachtet man die Schwerpunkte der Ionen, um die Struktur zu vereinfachen. Die Al-Atome der [AlCl₄]⁻-Ionen bilden tetraedrische „Cluster“. Diese sind in eine Raumrichtung über gemeinsame Kanten verknüpft. Es bilden sich Stränge von [AlCl₄]₄-Tetraedern, wie sie in Abbildung 6.21 dargestellt sind. Diese Stränge bilden ein quadratisches Muster. Die Na-Atome liegen unmittelbar neben jeder zweiten Kante, die zwei Tetraeder miteinander verknüpft. Die doppelwürfelförmigen (Sb₇Te₈)⁵⁺-Kationen sind zwischen den Anionensträngen gestapelt.

Ein einfacher Strukturtyp, der dieser Packung der Teilchen ähnlich ist, konnte nicht gefunden werden.

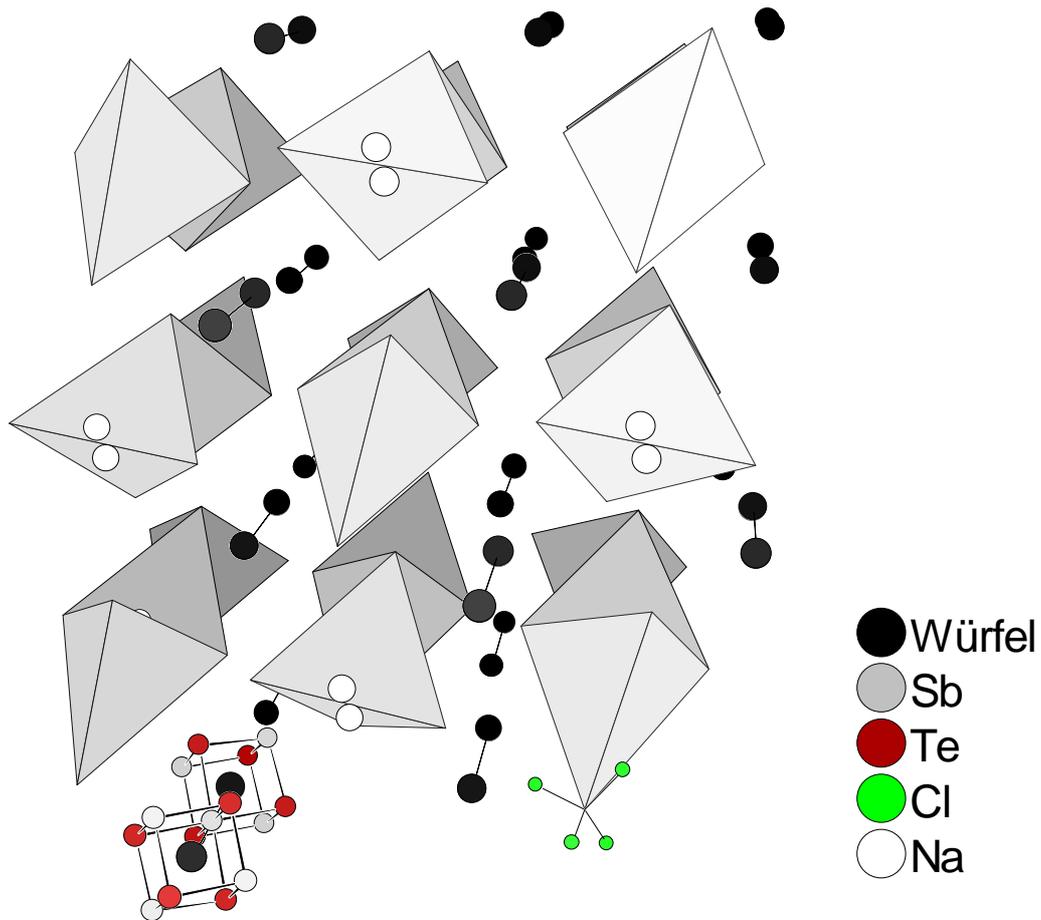


Abb. 6.21: In dieser perspektivischen Darstellung erkennt man die Packung der Teilchen von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$ im Festkörper. Das Koordinatensystem bezieht sich auf die Struktur bei Raumtemperatur. Graue Tetraeder werden aus vier $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen gebildet. Sie sind miteinander in eine Raumrichtung kantenverknüpft, zwischen jeder zweiten Kante befindet sich ein Na^+ -Ion. Die Hanteln stellen die Schwerpunkte der $(\text{Sb}_7\text{Te}_8)^{5+}$ -Doppelpwürfel dar.

7 Synthesen und Kristallstrukturen von (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃ und (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃

Nachdem die Synthesen der Verbindungen (Bi₄Ch₄)[AlCl₄]₄ mit den heteroatomaren Polykationen (Bi₄Ch₄)⁴⁺ (Ch = S, Se, Te) gelungen waren, wurde versucht, analoge Verbindungen mit Antimon, dem leichteren Homologen des Bismuts, herzustellen.

Reaktionsansätze, die zu den Verbindungen (Sb₄Te₄)[AlCl₄]₄, (Sb₄Se₄)[AlCl₄]₄ und (Sb₄S₄)[AlCl₄]₄ führen sollten, gelangen jedoch nicht. Es entstanden hingegen die Verbindungen Na(Sb₇Te₈)[AlCl₄]₆, (Sb₂Te₂)[AlCl₄], (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃ und (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃. Die tellurhaltigen Verbindungen dieser Reihe werden in den Kapiteln 4 und 6 beschrieben. Im Folgenden werden die Synthesen und Kristallstrukturen der selen- und schwefelhaltigen Verbindungen beschrieben.

7.1 Synthese von (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃

(Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃ entstand bei der Reaktion von 58,4 mg (0,48 mmol) Sb mit 56,9 mg (0,72 mmol) Se, 54,7 mg (0,24 mmol) SbCl₃, 264,0 mg (1,98 mmol) AlCl₃ und 10,5 mg (0,18 mmol) NaCl. Kristalle von (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃ bildeten sich innerhalb weniger Tage bei 136 °C in einer evakuierten Ampulle. Die Kristalle sind stäbchenförmig, teilweise flach, und in einer unterkühlten, bei Raumtemperatur zähen, tiefroten Schmelze eingeschlossen.

Durch den großen Überschuss an AlCl₃ kam es innerhalb weniger Tage dazu, dass sich AlCl₃-Kristalle durch Sublimation bei Raumtemperatur in der gesamten Ampulle niederschlugen. Sie ließen sich jedoch sehr leicht im Temperaturgradienten an ein Ampullenende sublimieren. In Abbildung 7.1 sind Kristalle von (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃ gezeigt, die in der unterkühlten tiefroten Schmelze eingeschlossen sind.

Für weitere Untersuchungen der Kristalle wurde die Ampulle wie in Kapitel 11.2 beschrieben an der Schutzgas-Vakuumanlage geöffnet und anschließend in den Handschuhkasten gebracht. Dort wurden Kristalle selektiert und für die chemische Analyse und die Einkristallstrukturuntersuchung mit einer Metallnadel aus der zähen Schmelze gezogen.



Abb. 7.1: Kristalle von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$.

7.2 Synthese von $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$

$(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ entstand völlig analog zu der Selenverbindung bei der Reaktion von 58,4 mg (0,48 mmol) Sb mit 23,1 mg (0,72 mmol) S, 54,7 mg (0,24 mmol) SbCl_3 , 264,0 mg (1,98 mmol) AlCl_3 und 10,5 mg (0,18 mmol) NaCl . Bei 125 °C bildeten sich in einer evakuierten Ampulle die in Abbildung 7.2 gezeigten, etwa 1 mm großen, roten Kristalle. Bei einem Ansatz mit einer Einwage, die der Zusammensetzung der Substanz entsprach ((162,3 mg ($\frac{4}{3}$ mmol) Sb, 64,13 mg (2 mmol) S, 95,05 mg ($\frac{5}{12}$ mmol) SbCl_3 , 100,01 mg ($\frac{3}{4}$ mmol) AlCl_3)), entstand $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ in quantitativer Ausbeute bei 130 °C.

Die Isolierung von Kristallen dieser Verbindung erfolgte wie bei $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$, nur, dass die Kristalle der Schwefelverbindung nicht in einer unterkühlten Schmelze eingeschlossen waren, wie es in Abbildung 7.2 zu sehen ist.



Abb. 7.2: Kristalle von $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$.

7.3 Chemische Analyse von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ und $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$

Zur energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) wurden Kristalle der beiden Verbindungen $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ und $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ jeweils im Handschuhkasten in die in Kapitel 11.3 beschriebene Schleuse gebracht, die den Transport der hydrolyseempfindlichen Substanz zum Rasterelektronenmikroskop ermöglicht. Die Beschleunigungsspannung bei den Untersuchungen betrug 15 kV. Die Elementzusammensetzungen wurden anhand der Sb- und Se-L-Linien bestimmt, die der übrigen Elemente durch die jeweiligen K-Linien.

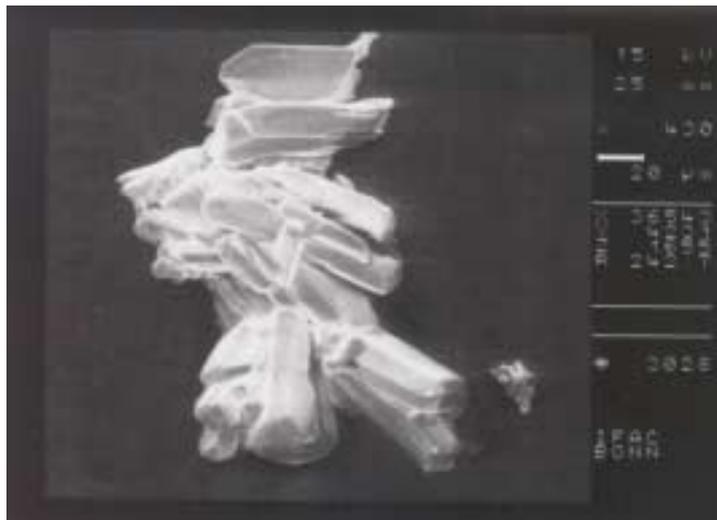


Abb. 7.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$.

Tab. 7.1: Die experimentell ermittelte und die berechneten Zusammensetzungen von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ und $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$.

	Sb	Se/S	Al	Cl
$(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$	31,5	28,0	15,7	20,0
$(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$	22,4	25,9	16,1	33,2
berechnet für				
$(\text{Sb}_7\text{Ch}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$	21,9	25,0	9,4	43,8

Das Atomverhältnis Sb : Ch der Messungen stimmte gut mit den berechneten Werten überein. Jedoch war der Cl-Gehalt deutlich zu gering. Das ist dadurch zu deuten, dass die Schutzgasatmosphäre nicht ideal war und Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche der Kristalle eingetreten war. Dabei entsteht HCl-Gas und AlOCl . Anstelle von Cl fand sich bei den Messungen ein relativ hoher O-Gehalt.

7.4 Einkristallstrukturanalyse von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ und $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$

Für die röntgenographische Untersuchung wurde ein Kristall von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ im Handschuhkasten in ein Markröhrchen von 0,2 mm Durchmesser gebracht, mit wenig Kel-Fett an der Innenwand fixiert und in dem Röhrchen eingeschmolzen. Die Datensammlung wurde zunächst bei Raumtemperatur durchgeführt. Wie sich nach der Strukturverfeinerung herausstellte, sind einige Atome in der Elementarzelle fehlgeordnet. Daher wurde eine weitere Messung bei -150 °C durchgeführt in der Hoffnung, die Fehlordnung zu beseitigen. Beide

Datensätze wurden mit dem Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD aufgenommen. Von den 41044 bei Raumtemperatur gemessenen Reflexen verblieben nach der Mittelung 3329 unabhängige Reflexe mit einem Gütefaktor der Mittelung von 16,66 %. Die Symmetrie des Beugungsbilds führte zu einer orthorhombische Elementarzelle mit der Laue-Klasse *mmm*. Es waren keine integralen Reflexe systematisch ausgelöscht, es handelt sich folglich um eine primitive Zelle. Ausgelöscht waren lediglich die seriellen Reflexe $h00$: $h = 2n + 1$ und $0k0$: $k = 2n + 1$, die auf 2₁-Schraubenachsen in *a*- und *b*-Richtung schließen ließen. So ergab sich das Auslöschungssymbol $P 2_1 2_1 -$. Diese Auslöschungen sind nur für die Punktgruppe 222 definiert und so ergibt sich eindeutig die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$ (Nr. 18). Bei der tiefen Temperatur änderte sich die Symmetrie des Beugungsbilds nicht, der Raumgruppentyp war derselbe.

Bei der Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS 97) wurden alle Sb- und Se-Lagen gefunden. Die Al- und Cl-Atome ergaben sich durch Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL 97). Es wurde eine Optimierung der Kristallgestalt mit dem Programm HABITUS durchgeführt. Nach der numerischen Absorptionskorrektur verbesserte sich der Gütefaktor der Mittelung auf 7,83 %. Dies hatte jedoch nur geringen Einfluss auf die Gütefaktoren der Strukturverfeinerung.

Tab. 7.2: Kristallographische Daten von (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃ und Angaben zur Strukturbestimmung bei Raumtemperatur und bei -150 °C. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	(Sb ₇ Se ₈ Cl ₂)[AlCl ₄] ₃	(Sb ₇ Se ₈ Cl ₂)[AlCl ₄] ₃
Messtemperatur [K]	293(2)	123(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2_1 2_1 2$ (Nr. 18)	$P 2_1 2_1 2$ (Nr. 18)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1227,06(1)$ $b = 1708,90(2)$ $c = 898,38(1)$	$a = 1223,39(9)$ $b = 1698,6(2)$ $c = 888,55(7)$
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1883,83(3)	1846,5(3)
Zahl der Formeleinheiten	2	2
berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	3,11	3,18
Farbe	rot	rot
Kristallgröße [mm ³]	0,08 · 0,12 · 0,08	0,08 · 0,12 · 0,08
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	11,79	12,03
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
benutze Röntgenstrahlung	Mo-K _α , λ = 71,073 pm	Mo-K _α , λ = 71,073 pm

Messbereich	$5,82^\circ < 2 \Theta < 50,05^\circ$	$6,2^\circ < 2 \Theta < 46,82^\circ$
	$\bar{14} \leq h \leq 14$	$\bar{13} \leq h \leq 13$
	$\bar{20} \leq k \leq 20$	$\bar{18} \leq k \leq 18$
	$\bar{10} \leq l \leq 10$	$\bar{9} \leq l \leq 9$
Zahl der gemessenen Reflexe	41044	13093
Zahl der unabhängigen Reflexe	3329	2674
Zahl der verfeinerten Parameter	161	161
Verhältnis Reflexe / Parameter	20,68	16,61
Gütefaktor der Mittelung R_{int}	7,83 %	12,88 %
Absorptionskorrektur	numerisch, HABITUS, 9 Flächen	numerisch, HABITUS, 12 Flächen
minimale und maximale Transmission	0,0998 0,2737	0,1938 0,3172
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	2,21 %	6,04 %
$R(F)$ für alle Reflexe	2,29 %	8,08 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	5,54 %	11,69 %
Flack- x -Parameter	-0,00(1)	0,02(4)
$Goof$	1,062	1,092
max. / min. Restelektronendichte [e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	+0,72 / -0,53	+1,02 / -1,09

Von einem Kristall der Verbindung (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃ wurden 55101 Reflexe gemessen. Aus den 6120 unabhängigen Reflexen ergab sich ein Gütefaktor der Mittelung von 11,54 %. (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃ kristallisiert ebenfalls in einer orthorhombischen Raumgruppe. Es waren alle seriellen Reflexe $h00$, $0k0$ und $00l = 2n + 1$ ausgelöscht. Das zugehörige Auslöschungssymbol ist $P 2_12_12_1$, für das nur die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe $P 2_12_12_1$ (Nr. 19) definiert ist.

Bei der Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS 97) fanden sich alle sieben Sb-Lagen. Die übrigen Atome in der Elementarzelle ließen sich durch Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL 97) ermitteln. Durch die Absorptionskorrektur mit Hilfe der ausgemessenen Kristallgestalt veränderten sich die Gütefaktoren kaum, denn die Kristallgestalt war nur wenig anisotrop.

Tab. 7.3: Kristallographische Daten von und (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃ und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	(Sb ₇ S ₈ Cl ₂)[AlCl ₄] ₃
Messtemperatur [K]	293(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten [pm]	<i>a</i> = 12,0380(1) <i>b</i> = 16,9974(2) <i>c</i> = 17,5637(2)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	3593,79(7)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	3,46
Farbe	rot
Kristallgröße [mm ³]	0,12 · 0,12 · 0,14
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7,84
Diffraktometer	Nonius KappaCCD
benutze Röntgenstrahlung	Mo-K _α , λ = 71,073 pm
Messbereich	2,03° < 2 θ < 49,42° 14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Zahl der gemessenen Reflexe	55101
Zahl der unabhängigen Reflexe	6120
Zahl der verfeinerten Parameter	290
Verhältnis Reflexe / Parameter	27,05
Gütefaktor der Mittelung <i>R</i> _{int}	11,54 %
Absorptionskorrektur	numerisch, ausgemessene Kristallgestalt, 12 Flächen
minimale und maximale Transmission	0,4345 0,6116
<i>R</i> (<i>F</i>) für <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)	2,76 %
<i>R</i> (<i>F</i>) für alle Reflexe	3,51 %
Gütefaktor <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	6,14 %
Flack- <i>x</i> -Parameter	-0,02(3)
<i>Goof</i>	1,104
max. / min.	+0,55 / -0,63
Restelektronendichte [e · 10 ⁻⁶ pm ³]	

In den Tabellen 7.4 und 7.5 sind die Atomparameter der Einkristallstrukturanalyse von (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃ bei Raumtemperatur angegeben, in den Tabellen 7.6 und 7.7 die entsprechenden Werte von (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃.

Tab. 7.4: Ortskoordinaten, Lagesymmetrien und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10^4pm^2] von (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃ der Einkristallstrukturbestimmung bei Raumtemperatur. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	x/a	y/b	z/c	Zähligkeit der Punktlage mit Wyckoff- Symbol	Beset- zungs- zahl	Lage- sym- metrie	B_{eq}
Sb1	0	½	0,21069(7)	2 b		..2	3,17(1)
Sb2	0,20719(3)	0,59933(3)	0,47311(4)	4 c		1	3,49(1)
Sb3	0,27201(3)	0,59964(3)	0,07502(4)	4 c		1	3,11(1)
Sb4	0,28578(3)	0,39546(3)	0,27815(6)	4 c		1	3,75(1)
Se1	0,12473(5)	0,45337(4)	0,44905(7)	4 c		1	3,66(2)
Se2	0,10386(5)	0,64879(4)	0,23638(7)	4 c		1	3,30(1)
Se3	0,20411(5)	0,45491(4)	0,03856(7)	4 c		1	3,57(2)
Se4	0,37921(5)	0,57258(4)	0,31729(6)	4 c		1	3,01(1)
Cl1	0,1811(2)	0,2793(2)	0,2472(4)	4 c		1	6,11(7)
Al1	0,0095(2)	0,2875(2)	0,7829(3)	4 c		1	3,13(5)
Cl2	-0,0573(2)	0,4012(1)	0,8301(2)	4 c		1	4,03(4)
Cl3	-0,0499(2)	0,2061(2)	0,9438(2)	4 c		1	4,66(5)
Cl4	-0,0429(2)	0,2529(1)	0,5667(2)	4 c		1	4,52(5)
Cl5	0,1820(2)	0,2909(2)	0,7894(4)	4 c		1	6,05(7)
Al2	0	0	0,2446(3)	2 a		..2	3,20(6)
Cl6	0	0	0,0059(3)	2 a		..2	3,63(5)
Cl7	0,0916(8)	0,1052(5)	0,2911(6)	4 c	½	1	10,6(3)
Cl8	0,1568(4)	-0,0158(6)	0,3168(6)	4 c	½	1	9,2(3)
Cl9	-0,0820(8)	0,0921(5)	0,3452(7)	4 c	½	1	10,5(3)

Tab. 7.5: Koeffizienten U^{ij} [pm²] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃ der Einkristallstrukturbestimmung bei Raumtemperatur. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb1	252(3)	498(3)	453(3)	0	0	-10(2)
Sb2	405(2)	594(3)	325(2)	-84(2)	30(2)	39(2)
Sb3	339(2)	524(2)	317(2)	8(2)	26(2)	-35(2)
Sb4	329(2)	426(2)	668(3)	-12(2)	-60(2)	42(2)
Se1	361(3)	570(4)	460(4)	103(3)	16(3)	-4(3)
Se2	359(3)	452(3)	444(3)	17(3)	49(3)	59(3)
Se3	370(3)	525(4)	461(3)	-129(3)	-36(3)	-3(3)
Se4	288(3)	493(3)	364(3)	-39(3)	-13(2)	-13(3)
Cl1	499(10)	526(10)	1296(20)	-64(12)	-23(12)	-93(8)
Al1	393(10)	334(9)	462(9)	10(8)	-37(8)	26(8)
Cl2	526(9)	396(8)	608(10)	-24(8)	20(8)	69(8)
Cl3	814(12)	500(9)	457(9)	77(8)	12(9)	-25(9)
Cl4	788(12)	528(10)	401(8)	20(8)	-86(8)	128(9)
Cl5	376(9)	590(10)	1332(21)	-194(13)	-93(11)	34(8)
Al2	384(14)	534(15)	298(12)	0	0	-18(12)
Cl6	402(11)	673(14)	305(10)	0	0	-42(11)
Cl7	2232(77)	1305(46)	492(23)	106(28)	-309(35)	-1164(54)
Cl8	529(25)	2413(86)	542(24)	-407(40)	-250(20)	286(37)
Cl9	1994(76)	1297(51)	712(33)	-365(36)	-195(41)	952(57)

Tab. 7.6: Ortskoordinaten, Lagesymmetrien und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10⁴pm²] von (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Die Zähligkeit der Punktlagen mit Wyckoff-Symbol für alle Atome ist 4 *a*.

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Sb1	0,75228(4)	0,01308(3)	0,15435(3)	2,22(1)
Sb2	0,47671(4)	-0,08405(3)	0,21508(3)	2,24(1)
Sb3	0,54851(4)	-0,08227(3)	0,02017(3)	2,95(1)
Sb4	1,02474(4)	0,11123(3)	0,21510(3)	2,20(1)
Sb5	0,95981(4)	0,10249(3)	0,01904(3)	2,50(1)
Sb6	0,46748(4)	0,11451(3)	0,11662(3)	2,53(1)
Sb7	1,03355(4)	-0,09167(3)	0,12095(3)	2,63(1)
S1	0,6289(2)	0,0569(2)	0,0390(2)	2,55(5)
S2	0,5397(2)	0,0543(2)	0,2333(1)	2,31(5)

S3	0,6426(2)	-0,1283(2)	0,1373(2)	2,60(5)
S4	0,3801(2)	-0,0585(2)	0,0942(2)	2,39(5)
S5	0,8735(2)	-0,0336(2)	0,0406(2)	2,50(5)
S6	0,9607(2)	-0,0267(2)	0,2354(2)	2,40(5)
S7	0,8601(2)	0,1516(2)	0,1344(2)	2,29(5)
S8	1,1246(2)	0,08000(2)	0,0969(2)	2,24(4)
Cl1	0,9182(2)	-0,2013(2)	0,1441(2)	4,50(7)
Cl2	0,5760(2)	0,2302(2)	0,1357(2)	4,53(7)
Al1	0,2427(2)	0,0124(2)	0,3798(2)	2,42(5)
Cl3	0,2503(2)	0,0034(2)	0,2572(1)	2,54(4)
Cl4	0,1575(3)	0,1195(2)	0,4020(2)	5,64(9)
Cl5	0,4094(2)	0,0207(2)	0,4187(2)	5,64(8)
Cl6	0,1520(4)	-0,0796(2)	0,4285(2)	8,1(2)
Al2	0,2387(2)	0,2936(2)	0,1410(2)	2,06(5)
Cl7	0,3075(2)	0,4087(2)	0,1626(2)	3,05(5)
Cl8	0,2990(2)	0,2129(2)	0,2247(2)	3,13(5)
Cl9	0,2935(2)	0,2556(2)	0,0314(2)	3,17(6)
Cl10	0,0630(2)	0,2967(2)	0,1416(2)	4,20(7)
Al3	0,2562(2)	0,7219(2)	0,1337(2)	2,54(6)
Cl11	0,4307(2)	0,7220(2)	0,1250(3)	6,1(1)
Cl12	0,1953(2)	0,6069(2)	0,1649(2)	3,29(6)
Cl13	0,1796(3)	0,7533(2)	0,0288(2)	4,54(7)
Cl14	0,2043(2)	0,8027(2)	0,2198(2)	3,74(6)

Tab. 7.7: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb1	192(2)	349(3)	304(3)	-7(2)	10(3)	0(2)
Sb2	235(2)	351(3)	265(3)	40(2)	4(3)	-27(2)
Sb3	337(3)	518(3)	268(3)	-135(3)	20(3)	18(3)
Sb4	274(2)	315(3)	246(3)	13(2)	-40(3)	-47(2)
Sb5	307(3)	398(3)	246(3)	76(2)	-16(3)	44(2)
Sb6	253(3)	295(3)	413(3)	0(2)	-40(3)	55(2)
Sb7	236(3)	257(3)	506(3)	32(2)	67(3)	30(2)
S1	260(9)	418(11)	290(11)	72(8)	16(8)	13(9)
S2	239(9)	359(10)	279(10)	-48(8)	-3(8)	1(8)
S3	273(9)	308(10)	407(13)	-10(9)	31(9)	46(8)

S4	230(9)	404(11)	276(11)	-10(8)	-41(8)	-16(8)
S5	222(9)	389(11)	339(12)	-85(8)	20(8)	-21(8)
S6	253(9)	308(10)	351(11)	100(8)	30(8)	-5(8)
S7	262(9)	274(9)	332(12)	5(8)	-34(8)	57(8)
S8	220(9)	348(10)	284(11)	34(8)	10(8)	-3(8)
Cl1	417(12)	356(12)	936(20)	100(12)	66(13)	-97(10)
Cl2	410(12)	380(12)	931(21)	-30(12)	41(13)	-85(10)
A11	274(11)	404(13)	242(12)	75(10)	-19(10)	-34(11)
Cl3	289(8)	421(10)	254(9)	-13(8)	5(9)	46(9)
Cl4	982(21)	723(18)	437(15)	52(12)	156(14)	416(16)
Cl5	404(13)	1281(25)	457(16)	231(15)	-190(11)	-54(14)
Cl6	1553(33)	976(24)	540(18)	169(17)	-22(20)	-813(24)
A12	240(11)	219(11)	324(13)	8(9)	33(10)	-21(9)
Cl7	423(11)	248(10)	489(13)	-44(9)	-23(10)	-61(9)
Cl8	497(12)	348(10)	344(12)	72(9)	32(10)	58(9)
Cl9	575(13)	333(11)	294(11)	16(9)	84(10)	-68(9)
Cl10	271(10)	396(12)	927(20)	-28(12)	24(12)	21(9)
A13	323(12)	239(11)	404(15)	8(10)	-8(12)	-14(10)
Cl11	332(12)	532(15)	1471(31)	148(17)	146(15)	8(11)
Cl12	487(12)	282(10)	481(14)	55(9)	5(10)	-61(9)
Cl13	938(19)	443(13)	345(13)	23(10)	-127(13)	-70(12)
Cl14	639(14)	378(12)	405(13)	-60(10)	-21(11)	14(10)

7.5 Diskussion der Kristallstrukturen von (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃ und von (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃

Die beiden Verbindungen (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃ und (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃ sind aus (Sb₇Ch₈Cl₂)³⁺-Kationen und [AlCl₄]⁻-Anionen aufgebaut.

(Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P* 2₁2₁2₁ (Nr. 19), die Elementarzelle ist mit vier Formeleinheiten gefüllt (Abbildung 7.5). Bei der selenhaltigen Verbindung ist die 2₁-Schraubenachse in *z*-Richtung durch eine zweizählige Achse ersetzt. Die zugehörige Raumgruppe ist *P* 2₁2₁2 (Nr. 18). Das hat zur Folge, dass das Volumen der Elementarzelle etwa halbiert ist und zwei Formeleinheiten die Elementarzelle füllen. Die zweizählige Drehachse verläuft durch eine Al–Cl-Bindung eines [AlCl₄]⁻-Tetraeders. Diese Baugruppe ist nur durch Fehlordnung zu beschreiben, da der Tetraeder senkrecht zu einer Dreiecksfläche nur eine dreizählige und keine zweizählige Achse aufweist (Abbildung 7.4).

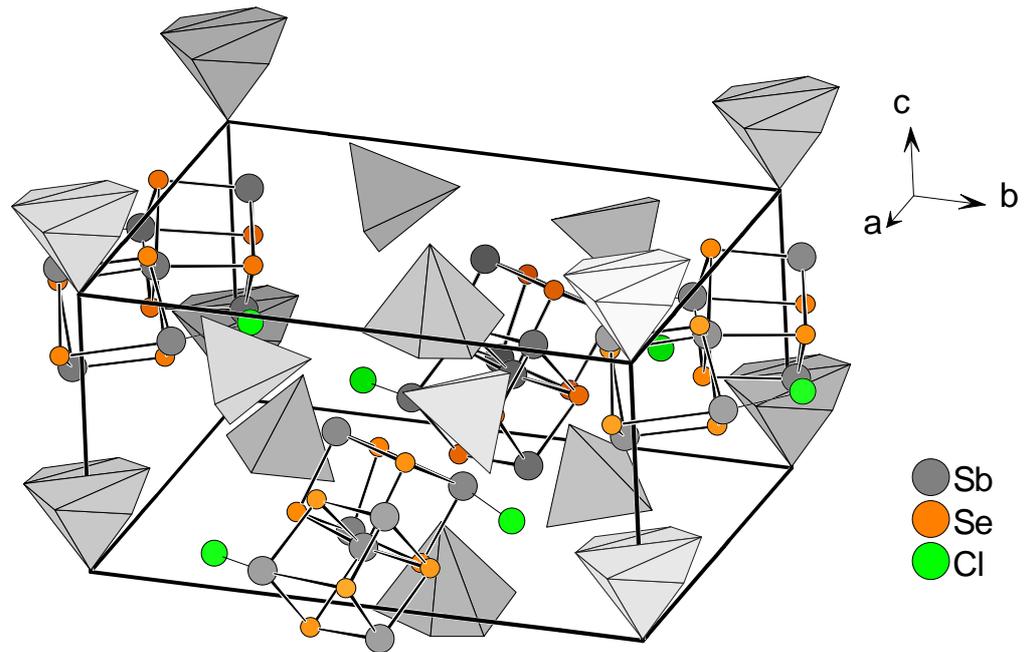


Abb. 7.4: Ansicht der Elementarzelle der Struktur von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$. Die $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen sind als graue Polyeder dargestellt.

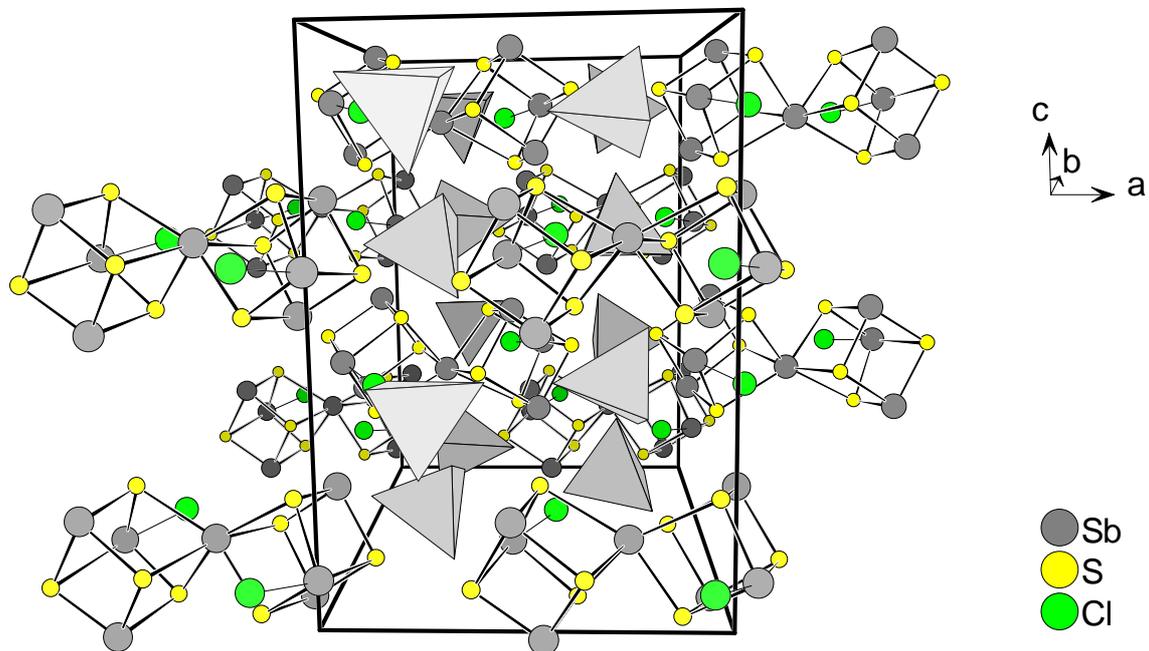


Abb. 7.5: Ansicht der Elementarzelle der Struktur von $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ in einem perspektivischen Blick entlang der b -Achse. Die $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen sind als graue Tetraeder dargestellt.

Tab. 7.8: Indices für die ausgewählten Symmetrieeoperationen wie sie im Folgenden benutzt werden.

Bezeichnung	Symmetrieeoperation
I	$-x; 1 - y; z$
II	$-x; -y; z$

In der Elementarzelle von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ sind zwei kristallographisch unabhängige $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen enthalten. Das eine hat die Zähligkeit vier, das andere liegt auf einem Symmetrieelement und hat die Zähligkeit zwei. Da das Kation die Zähligkeit zwei hat, kommt man auf ein Verhältnis von Kation : Anion von 2 : 6. Daraus ergibt sich die dreifach positive Ladung des $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)^{3+}$ -Kations.

Alle symmetrieeunabhängigen Atome des Kations besetzen allgemeine Lagen mit Ausnahme des zentralen Sb1, das auf einer zweizähligen Achse liegt. Durch diese Achse wird das Molekül vervollständigt. Man kann es verstehen als zwei über das Sb1-Atom eckenverknüpfte verzerrte Würfel. An jeweils einem Sb-Atom eines Würfels ist noch ein Cl-Atom gebunden.

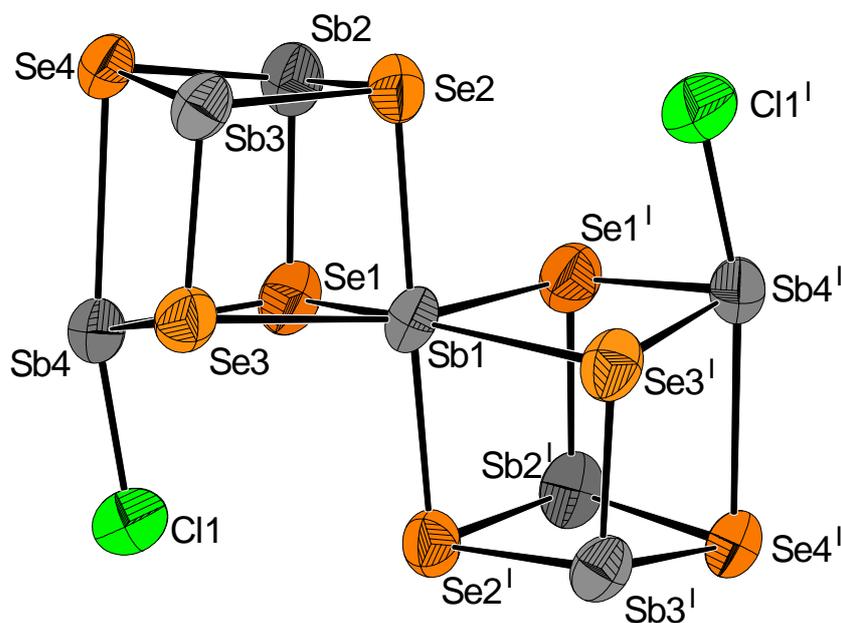


Abb. 7.6: Das $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)^{3+}$ -Ion in der Struktur von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$. Die Größe der Schwingungsellipsoide in dieser Abbildung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab. 7.9: Einige ausgewählte interatomare Abstände [pm] in (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
Sb1–Se1	275,01(8)	Sb3–Se3	263,03(8)
Sb1–Se2	285,35(7)	Sb3–Se4	258,48(7)
Sb1–Se3	304,27(7)	Sb4–Se1	269,11(8)
Sb2–Se1	270,04(8)	Sb4–Se3	258,25(8)
Sb2–Se2	261,63(7)	Sb4–Se4	325,57(8)
Sb2–Se4	257,37(7)	Sb4–Cl1	238,0(3)
Sb3–Se2	265,78(7)		

Tab. 7.10: Interatomare Winkel [°] in Sb₇Se₈Cl₂[AlCl₄]₃. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Se1–Sb1–Se2	86,49(3)	Sb2–Se2–Sb3	88,00(2)
Se1–Sb1–Se3	82,20(3)	Sb3–Se3–Sb4	98,23(3)
Se2–Sb1–Se3	84,21(3)	Sb1–Se3–Sb3	87,67(3)
Se1–Sb1–Se1 ^I	77,72(3)	Sb1–Se3–Sb4	89,74(3)
Se1–Sb1–Se2 ^I	85,48(3)	Sb2–Se4–Sb3	90,51(2)
Se1–Sb1–Se3 ^I	158,01(3)	Sb3–Se4–Sb4	84,04(3)
Se2–Sb1–Se2 ^I	170,72(3)	Sb2–Se4–Sb4	86,28(3)
Se2–Sb1–Se3 ^I	100,55(3)	Se1–Sb2–Se2	92,97(2)
Se3–Sb1–Se3 ^I	118,91(3)	Se1–Sb2–Se4	95,72(2)
Se1–Sb4–Cl1	88,69(6)	Se2–Sb2–Se4	90,73(2)
Se3–Sb4–Cl1	91,22(7)	Se2–Sb3–Se3	96,84(2)
Se4–Sb4–Cl1	167,91(7)	Se2–Sb3–Se4	89,56(2)
Sb1–Se1–Sb2	90,18(2)	Se3–Sb3–Se4	95,61(2)
Sb1–Se1–Sb4	94,07(2)	Se1–Sb4–Se3	92,63(3)
Sb2–Se1–Sb4	96,33(2)	Se1–Sb4–Se4	81,67(3)
Sb1–Se2–Sb2	89,67(2)	Se3–Sb4–Se4	82,01(3)
Sb1–Se2–Sb3	91,20(2)		

Die Sb–Se-Bindungslängen variieren über einen weiten Bereich, sie reichen von 257,4 bis 325,6 pm und die Winkel sind mit 77,7 bis 100,6° weit vom idealen 90°-Winkel entfernt. Man kann das Teilchen durch zwei Lewis-Valenzstrichformeln (Abbildung 7.7) beschreiben. In der einen Formel lässt man nur Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen zu, die zwischen 257,4

und 285,4 pm liegen. Die Kontakte von 304,3 und 325,6 pm werden nicht als kovalente Bindungen betrachtet. Alle zweibindigen Se-Atome tragen noch zwei freie Elektronenpaare, alle übrigen dreibindigen Atome tragen jeweils eins. Die dreibindigen Se-Atome sind formal positiv geladen, das zentrale vierbindige Sb1 trägt ein freies Elektronenpaar, es ist einfach negativ geladen. Sb1 hat die Koordination einer ψ -trigonalen Bipyramide. Die beiden *trans*-ständigen Sb1–Se2-Bindungen sind gelängt. Mit 285,4 pm sind sie 10,4 pm länger als die längsten Sb–Se-Bindungen im Molekül, die hier eingezeichnet sind.

In der anderen mesomeren Grenzformel zeichnet man auch die langen Abstände als Bindungen ein. Sb4 bekommt ebenfalls die Koordination einer ψ -trigonalen Bipyramide. Das Zentralatom Sb1 hat nun 14 Elektronen. Diese sind nach der MO-Theorie lokalisiert in drei Vier-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen und einem inerten s-Orbital.

Die erste Beschreibung erklärt sehr gut die Verzerrung der Bindungswinkel. Durch die geöffneten Bindungen können die Atome sich räumlich ausweichen, die entsprechenden Winkel werden aufgeweitet. Ihr ist eine höhere Priorität zuzuordnen.

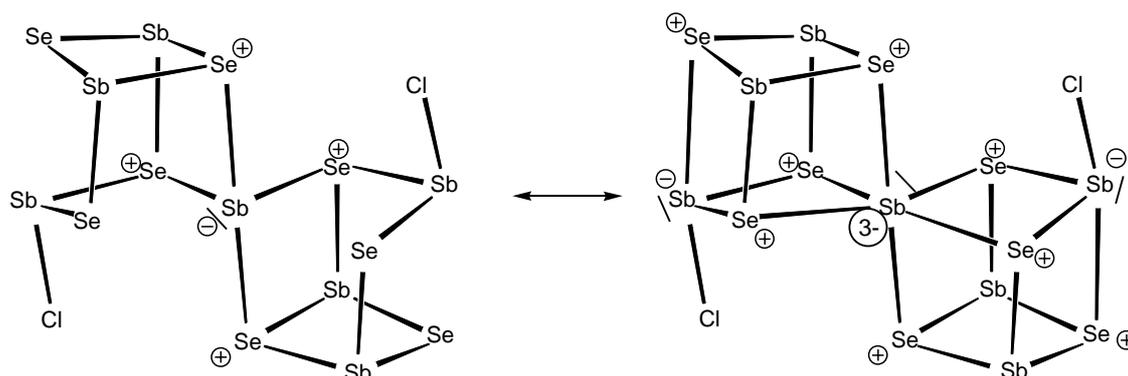


Abb. 7.7: Zwei mesomere Grenzformeln des $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)^{3+}$ -Ions in der Struktur von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$. In diesen Lewis-Valenzstrichformeln bezeichnet jede Bindung eine Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindung. Alle zweibindigen Atome tragen noch zwei nicht eingezeichnete freie Elektronenpaare, alle dreibindigen noch ein weiteres. Die drei freien Elektronenpaare der Cl-Atome sind der Übersichtlichkeit halber ebenfalls nicht eingezeichnet.

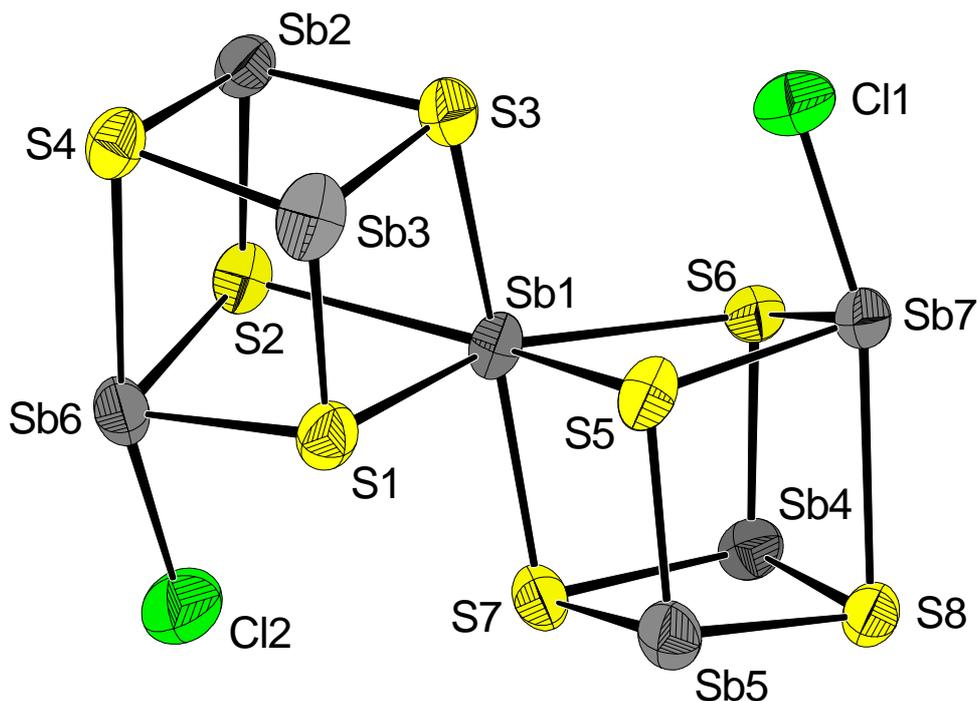


Abb. 7.8: Das kristallographisch unabhängige $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)^{3+}$ -Ion in der Struktur von $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$. Die Größe der Schwingungsellipsoide in dieser Abbildung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Das $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)^{3+}$ -Ion in der Struktur von $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ ist ausschließlich aus Atomen aufgebaut, die allgemeine Lagen besetzen. Trotz der fehlenden zweizähligen Schraubenachse ist dieses Kation dem selenhaltigen sehr ähnlich. Auch hier ist die Abweichung von der idealisierten Struktur zweier über eine Ecke verknüpfter Würfel beträchtlich. Dieses Teilchen kann man ebenso mit den oben beschriebenen Valenzstrichformeln deuten, dieselben Bindungen sind hier gelangt.

Tab. 7.11: Einige ausgewählte interatomare Abstände [pm] in $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände
Sb1–S1	262,0(2)
Sb1–S2	299,4(2)
Sb1–S3	275,7(2)
Sb1–S5	259,9(2)
Sb1–S6	296,3(2)
Sb1–S7	271,2(2)
Sb2–S2	249,2(2)

Atome	Abstände
Sb4–S7	253,2(2)
Sb4–S8	245,8(2)
Sb5–S5	256,4(3)
Sb5–S7	249,9(2)
Sb5–S8	243,9(2)
Sb6–S1	256,8(2)
Sb6–S2	244,9(2)

Sb2–S3	253,4(2)	Sb6–S4	314,8(3)
Sb2–S4	246,0(2)	Sb6–Cl2	238,4(3)
Sb3–S1	257,7(3)	Sb7–S5	258,4(2)
Sb3–S3	247,5(3)	Sb7–S6	245,6(2)
Sb3–S4	244,2(2)	Sb7–S8	314,5(3)
Sb4–S6	249,4(2)	Sb7–Cl1	235,9(3)

Tab. 7.12: Interatomare Winkel [°] in (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S1–Sb1–S2	78,86(7)	S4–Sb6–Cl2	166,19(8)
S1–Sb1–S3	83,81(6)	S5–Sb7–S6	90,52(6)
S1–Sb1–S5	79,09(6)	S5–Sb7–S8	80,33(7)
S1–Sb1–S6	156,41(7)	S6–Sb7–S8	79,48(7)
S1–Sb1–S7	85,67(6)	S5–Sb7–Cl1	87,52(7)
S2–Sb1–S3	81,09(7)	S6–Sb7–Cl1	90,23(8)
S2–Sb1–S5	155,19(7)	S8–Sb7–Cl1	163,93(8)
S2–Sb1–S6	123,70(7)	Sb1–S1–Sb3	92,94(6)
S2–Sb1–S7	105,41(7)	Sb1–S1–Sb6	97,30(6)
S3–Sb1–S5	85,37(6)	Sb3–S1–Sb6	97,70(7)
S3–Sb1–S6	105,00(7)	Sb2–S2–Sb6	100,33(7)
S3–Sb1–S7	166,33(6)	Sb1–S2–Sb6	90,80(7)
S5–Sb1–S6	79,87(7)	Sb1–S2–Sb2	88,84(7)
S5–Sb1–S7	84,08(6)	Sb1–S3–Sb2	93,46(6)
S6–Sb1–S7	81,66(7)	Sb1–S3–Sb3	91,97(6)
S2–Sb2–S3	96,27(6)	Sb2–S3–Sb3	89,64(7)
S2–Sb2–S4	95,03(6)	Sb2–S4–Sb3	92,16(7)
S3–Sb2–S4	87,69(7)	Sb2–S4–Sb6	84,20(7)
S1–Sb3–S3	90,64(6)	Sb3–S4–Sb6	86,78(0)
S1–Sb3–S4	95,25(6)	Sb1–S5–Sb5	93,76(6)
S3–Sb3–S4	89,42(6)	Sb1–S5–Sb7	96,63(6)
S6–Sb4–S7	95,34(6)	Sb5–S5–Sb7	97,08(7)
S6–Sb4–S8	93,96(6)	Sb4–S6–Sb7	101,25(7)
S7–Sb4–S8	88,19(6)	Sb1–S6–Sb7	90,67(7)
S5–Sb5–S7	89,27(6)	Sb1–S6–Sb4	88,78(7)
S5–Sb5–S8	96,04(6)	Sb1–S7–Sb4	93,83(6)
S7–Sb5–S8	89,35(6)	Sb1–S7–Sb5	92,55(6)
S1–Sb6–S2	90,92(6)	Sb4–S7–Sb5	89,27(6)

S1–Sb6–S4	80,23(7)	Sb4–S8–Sb5	92,40(7)
S2–Sb6–S4	80,39(7)	Sb4–S8–Sb7	855,20(7)
S1–Sb6–Cl2	88,55(7)	Sb5–S8–Sb7	86,41(7)
S2–Sb6–Cl2	91,87(8)		

Das Anion, welches Al1 als Zentralatom hat, weist völlig typische Bindungsparameter auf, die Bindungslängen reichen von 211,7 bis 215,1 pm und die Winkel von 109,5 bis 110,5°. Das sind fast ideale Werte für ein [AlCl₄][–]-Tetraeder in einem Festkörper.

Durch das andere Anion mit dem Al2-Atom als Zentralteilchen verläuft eine zweizählige Drehachse entlang der Al2–Cl6-Bindung. Dadurch ist das Teilchen nur durch Fehlordnung der Cl-Atome 7 bis 9 zu beschreiben. Ihre Lagen sind halbbesetzt. Dass diese Fehlordnung nicht ursächlich durch die Symmetrie bedingt ist, erkennt man sehr gut an der Größe und an der Form der Schwingungsellipsoide dieser drei Atome. Sie sind sehr länglich und entlang eines Kreises ausgerichtet, der von diesen drei Atomen auf insgesamt sechs Positionen gebildet wird. Das deutet darauf hin, dass dieser Tetraeder sehr stark um die Al2–Cl6-Achse schwingt, wahrscheinlich sogar rotiert. Ohne weiteres kann man in der Strukturverfeinerung diese Atomlagen weiter aufsplitten, man erhält aber keine bessere Beschreibung des Teilchens. Die Dynamik führt zu einer ungenauen Bestimmung der Atompositionen und zu einer scheinbaren Verzerrung der Strukturparameter. Wählt man nur solche Cl-Lagen aus, die ein sinnvolles [AlCl₄][–]-Ion ergeben, erhält man Bindungslängen von 204,8 bis 216,2 pm und Bindungswinkel von 101,1 bis 115,8°.

Tab. 7.13: Die interatomaren Abstände [pm] des [AlCl₄][–]-Anions im (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
Al1–Cl2	215,1(3)	Al2–Cl6	214,5(4)
Al1–Cl3	213,3(3)	Al2–Cl7	216,2(8)
Al1–Cl4	213,0(3)	Al2–Cl8	204,8(5)
Al1–Cl5	211,7(3)	Al2–Cl9	207,5(8)

Tab. 7.14: Interatomare Winkel [°] im Sb₇Se₈Cl₂[AlCl₄]₃. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel
Cl2–Al1–Cl3	109,0(2)
Cl2–Al1–Cl4	108,4(2)
Cl2–Al1–Cl5	110,5(2)
Cl3–Al1–Cl4	109,5(2)
Cl3–Al1–Cl5	110,0(2)
Cl4–Al1–Cl5	109,6(2)

Atome	Winkel
Cl6–Al2–Cl7	101,1(2)
Cl6–Al2–Cl8	108,5(2)
Cl6–Al2–Cl9	115,8(2)
Cl7–Al2–Cl8 ^I	108,5(3)
Cl7–Al2–Cl9 ^I	107,1(3)
Cl8–Al2–Cl9	114,7(3)

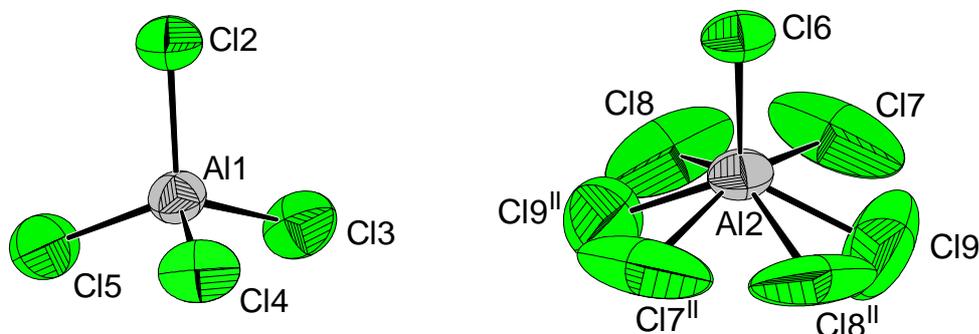


Abb. 7.9: Die beiden kristallographisch unabhängigen tetraedrischen [AlCl₄][–]-Ionen in der Struktur von (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Diese Dynamik ist stark abhängig von der Temperatur. So wurde versucht, durch Messung am Einkristall unter Kühlung bei –150 °C die Rotation zu stoppen. Dies würde sich durch einen Symmetrieabbau bemerkbar machen. Die zweizählige Achse würde in eine 2₁-Schraubenachse übergehen, die Elementarzelle würde sich verdoppeln und man käme von der Raumgruppe *P* 2₁2₁2 (Nr. 18) zu *P* 2₁2₁2₁ (Nr. 19), die auch im (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃ verwirklicht wird. Dies war bis –150 °C nicht zu beobachten. Gleichwohl nahm das Elementarzellenvolumen um 2 % ab. Die Schwingungsellipsoide der fehlgeordneten Cl-Atome verkleinerten sich signifikant, wie man in Abbildung 7.10 erkennt.

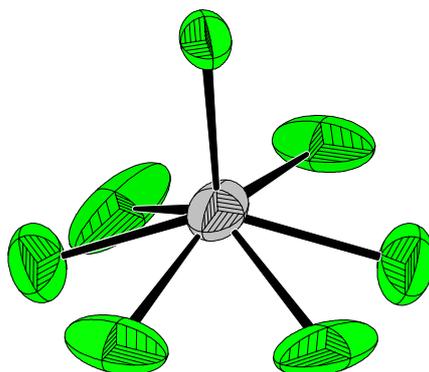


Abb. 7.10: Das fehlgeordnete [AlCl₄]⁻-Ion in der Struktur von (Sb₇Se₈Cl₂)[AlCl₄]₃ nach Abkühlen auf eine Temperatur von -150 °C. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Die [AlCl₄]⁻-Ionen im (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃ sind allesamt nicht fehlgeordnet, es sind drei kristallographisch unabhängige in der Elementarzelle vorhanden. Die Bindungslängen und -winkel liegen im Bereich von 208,9 bis 216,1 pm und von 105,3 bis 114,3°.

Tab. 7.15: Einige ausgewählte interatomare Abstände [pm] in (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände
Al1–Cl3	216,1(3)
Al1–Cl4	212,7(4)
Al1–Cl5	212,5(4)
Al1–Cl6	208,9(5)
Al2–Cl7	215,8(3)
Al2–Cl8	213,9(3)

Atome	Abstände
Al2–Cl9	213,5(3)
Al2–Cl10	211,6(3)
Al3–Cl11	210,7(4)
Al3–Cl12	215,9(3)
Al3–Cl13	212,9(4)
Al3–Cl14	213,5(4)

Tab. 7.16: Interatomare Winkel [°] in (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Cl3–Al1–Cl4	105,3(2)	Cl8–Al2–Cl9	108,7(2)
Cl3–Al1–Cl5	106,6(2)	Cl8–Al2–Cl10	110,5(2)
Cl3–Al1–Cl6	112,2(2)	Cl9–Al2–Cl10	108,7(2)
Cl4–Al1–Cl5	109,9(2)	Cl11–Al3–Cl12	111,0(2)
Cl4–Al1–Cl6	108,3(2)	Cl11–Al3–Cl13	111,6(2)
Cl5–Al1–Cl6	114,3(2)	Cl11–Al3–Cl14	110,1(2)
Cl7–Al2–Cl8	109,3(2)	Cl12–Al3–Cl13	107,4(2)
Cl7–Al2–Cl9	108,4(2)	Cl12–Al3–Cl14	107,7(2)
Cl7–Al2–Cl10	111,2(2)	Cl13–Al3–Cl14	109,0(2)

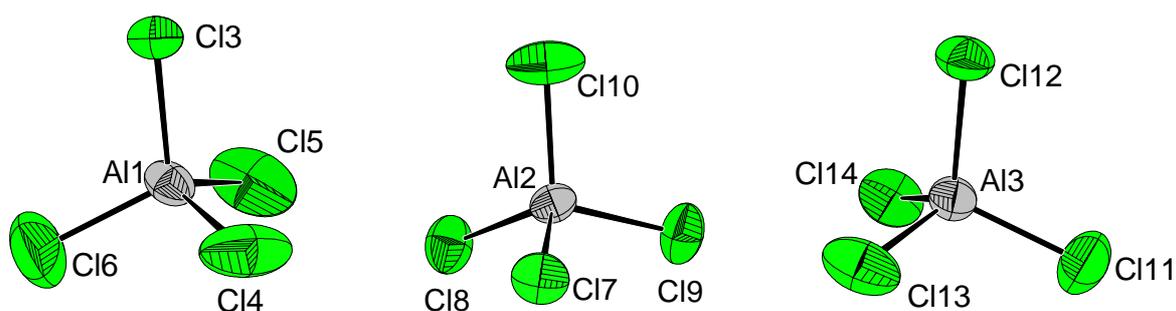


Abb. 7.11: Die drei kristallographisch unabhängigen tetraedrischen [AlCl₄]-Ionen in der Struktur von (Sb₇S₈Cl₂)[AlCl₄]₃. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Bei der Betrachtung der erweiterten Koordinationssphäre der Kationen ist auffällig, dass die Cl-Atome der Anionen deutlich näher an die Sb-Atome koordiniert sind als an die Chalkogen-Atome. Betrachtet man nur die bis 335 pm zum Kation entfernten Cl-Atome, sind weder Se noch S koordiniert. Jedoch sind bis auf ein bzw. zwei Sb-Atome alle mindestens einmal an Cl-Atome gebunden. Sogar die Sb-Atome, die schon kovalent an Cl gebunden sind, haben in der erweiterten Koordinationssphäre ein weiteres Cl-Atom.

Dies lässt sich leicht verstehen, wenn man die Ladung im Kation betrachtet. Neben den lokalisierten Formalladungen in der Beschreibung durch die Lewis-Formel (Abbildung 7.7) ist die dreifache positive Ladung sicher delokalisiert über alle Atome. Der geringe Elektronegativitätsunterschied zwischen Sb und dem Chalkogen bewirkt, dass die partielle positive Ladung an Sb geringfügig höher ist als an Se bzw. am S. Somit werden die negativ

geladenen Anionen elektrostatisch stärker an die Sb-Atome angezogen sein, was sich im Bild der erweiterten Koordinationssphäre widerspiegelt. Dies ist in allen Pentel-Chalkogen-Polykationen der Fall.

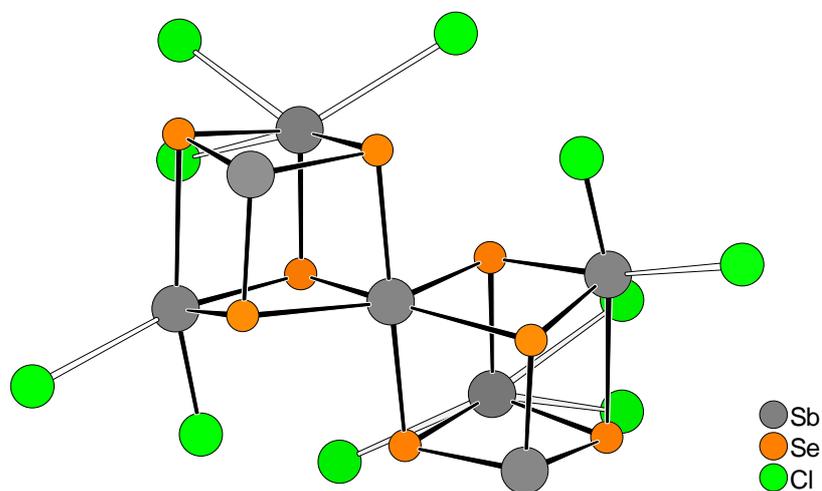


Abb. 7.12: Gezeigt ist die erweiterte Koordinationssphäre des Kations in der Struktur von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$. Die weiß eingezeichneten Sb-Cl-Bindungen sind maximal 335 pm lang.

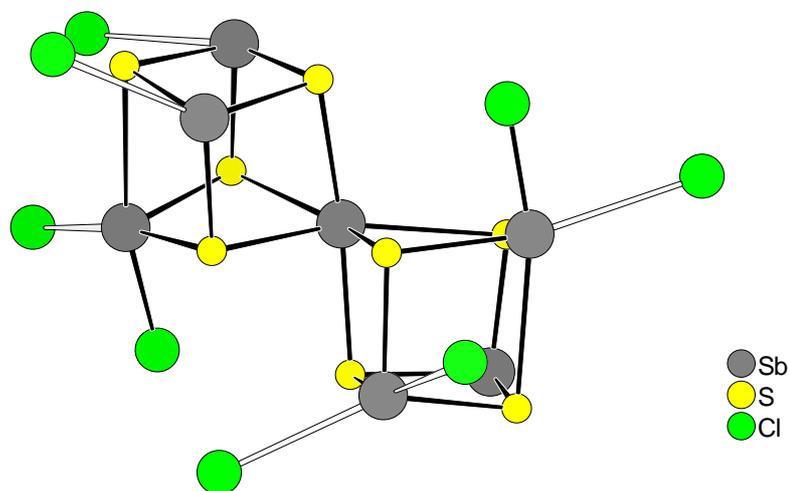


Abb. 7.13: Eingezeichnet sind die bis 335 pm zum Kation entfernten Cl-Atome der $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen in der Struktur von $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$.

Die Packung der Ionen in den Kristallstrukturen von $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ und $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ lässt sich folgendermaßen verstehen, wie es am Beispiel der schwefelhaltigen Verbindung gezeigt wird. Für die selenhaltige Verbindung gelten die Betrachtungen

analog. Reduziert man die $[\text{AlCl}_4]^-$ -Tetraeder auf die Al-Atome und ersetzt die Doppelwürfel des $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)^{3+}$ durch zwei Atome, die in den Schwerpunkten der beiden Würfel liegen und so eine Hantel aus zwei Atomen bilden, gelangt man zu dem in Abbildung 7.14 gezeigten Bild.

Die Anionen bilden quadratische Antiprismen, die entlang der kristallographischen a -Achse über die Vierecksflächen verknüpft sind. In c -Richtung sind sie über gemeinsame Dreiecksflächen verknüpft. In den Hohlräumen der quadratischen Antiprismen befinden sich die Schwerpunkte der Würfel.

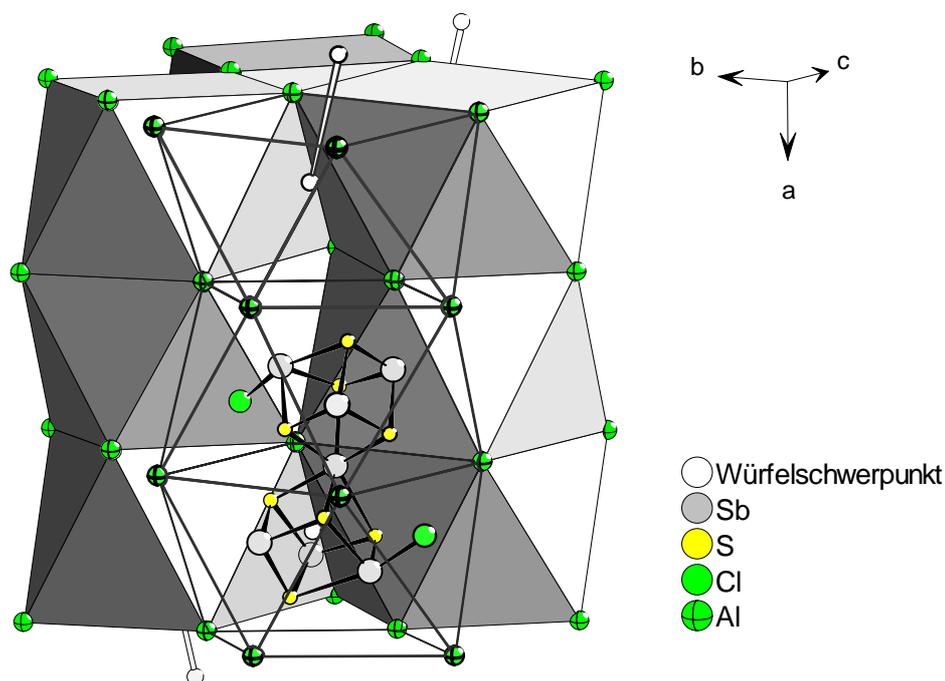


Abb. 7.14: Dargestellt ist die abstrahierte Anordnung der Teilchen im Festkörper. Die grünen Atome bezeichnen die Al-Atome der $[\text{AlCl}_4]^-$ -Tetraeder, die weißen Atome der Schwerpunkte der (Sb_8S_8) -Würfel der (Sb_7S_8) -Doppelwürfel. Die Hantel aus weißen Atomen entspricht einem vollständigen $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)^{3+}$ -Ion.

Eine gewisse Verwandtschaft hat diese Packung der Teilchen im Festkörper mit dem CuAl_2 -Strukturtyp, da hier die Cu-Atome ebenfalls quadratisch-antiprismatisch von Al-Atomen umgeben sind und diese Antiprismen über die Vierecksflächen zu Strängen miteinander verknüpft sind. Im Unterschied zur Struktur von $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ sind die Stränge jedoch anders angeordnet, denn der CuAl_2 -Typ ist eine AB_2 -Struktur und $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ bildet eine abstrahierte A_2B_3 -Struktur. In Abbildung 7.15 sind beide Strukturen aus der Sicht entlang der quadratisch-antiprismatischen Stränge gezeigt. Der Übererschuss der B-Teilchen in der Struktur von CuAl_2 (A_2B_4 statt A_2B_3 in $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$) macht sich dadurch bemerkbar,

dass die Verknüpfung der Säulen aus flächenverknüpften quadratischen Antiprismenein geringeres Ausmaß hat und leere Kanäle zwischen den Strängen vorhanden sind.

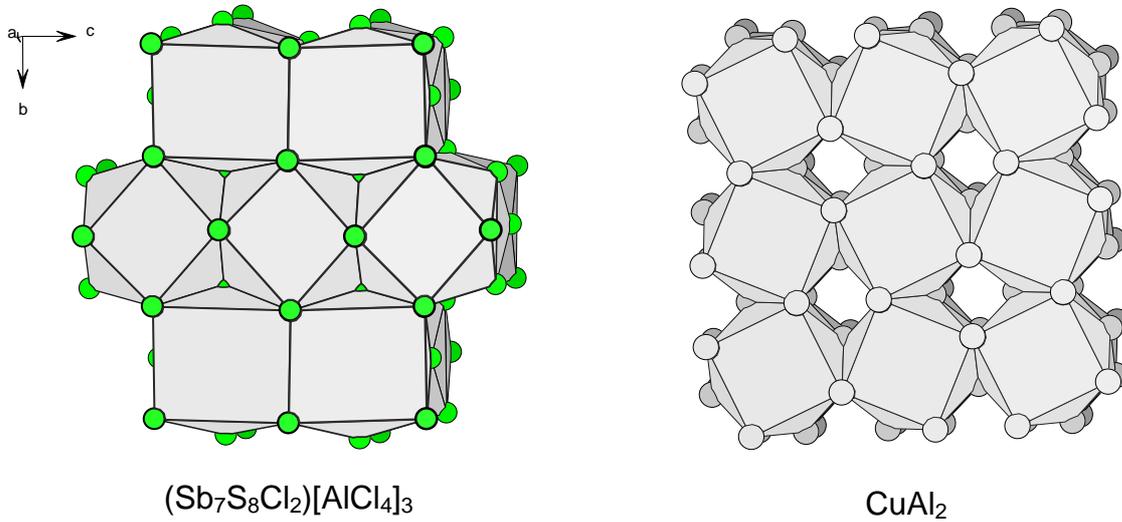


Abb. 7.15: Vergleich der Struktur von $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ mit dem CuAl_2 -Strukturtyp. Die Polyeder werden in beiden Fällen aus Al-Atomen aufgebaut.

8 Synthesen und Kristallstrukturen von (As₃Se₄)[AlCl₄] und (As₃S₅)[AlCl₄]

8.1 Synthese von (As₃Se₄)[AlCl₄]

In einem typischen Ansatz wurden 399,6 mg (5,33 mmol) As, 789,6 mg (10,00 mmol) Se, 0,2 ml (2,38 mmol) AsCl₃ und 266,7 mg (2,00 mmol) AlCl₃ im Handschuhkasten in eine Duran-Glasampulle eingewogen. Das flüssige AsCl₃ wurde an der Argon-Anlage mit Hilfe einer Spritze im Ar-Gegenstrom zugeführt. Die Reaktion fand nach dem Evakuieren und Zuschmelzen der Glasampulle bei 80 °C innerhalb einiger Tage statt. Aus der Schmelze heraus wuchsen gut ausgebildete schwarze Kristalle von (As₃Se₄)[AlCl₄] beim Abkühlen auf Raumtemperatur.

Bevor die Kristalle im Handschuhkasten unter dem Mikroskop ausgesucht wurden, wurde das flüssige AsCl₃ im dynamischen Vakuum an der Schutzgas-Vakuum-Anlage aus der geöffneten Ampulle bei Raumtemperatur abdestilliert.

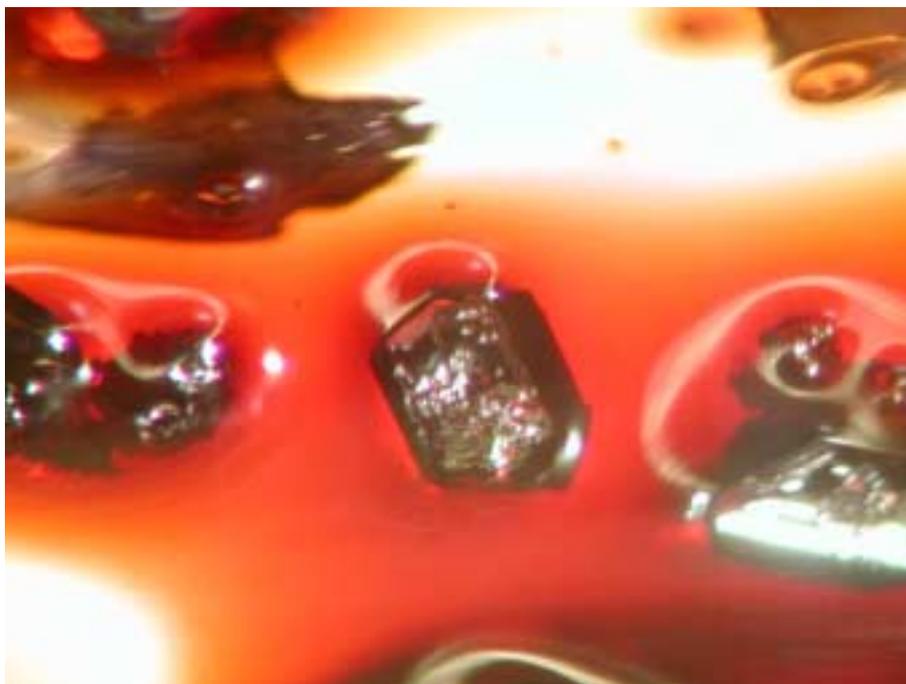


Abb. 8.1: Kristalle von (As₃Se₄)[AlCl₄].

8.2 Synthese von $(\text{As}_3\text{S}_5)[\text{AlCl}_4]$

Entsprechend der Synthese von $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]$ wurden bei der Herstellung von $(\text{As}_3\text{S}_5)[\text{AlCl}_4]$ 842,9 mg (11,25 mmol) As, 541,2 mg (16,88 mmol) S, 0,3 ml (3,52 mmol) AsCl_3 und 843,9 mg (6,33 mmol) AlCl_3 eingesetzt.

Hielt man die Schmelze bei 80 °C, bildeten sich keine Kristalle. Erst beim Abkühlen auf 50 °C bildeten sich nach einigen Tagen gelbe Kristalle aus der Schmelze, die nur geringe Tendenz zum Zusammenwachsen aufwiesen. Nach dem Abdestillieren des AsCl_3 wurden die Kristalle im Handschuhkasten wie in Kapitel 11.2 beschrieben in Markröhrchen gefüllt.



Abb. 8.2: Kristalle von $(\text{As}_3\text{S}_5)[\text{AlCl}_4]$.

8.3 Chemische Analyse von $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]$

Zur energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) wurden Kristalle von $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]$ im Handschuhkasten in eine kleine, transportable Schleuse gebracht, die den Transport der hydrolyseempfindlichen Substanz vom Handschuhkasten zum Rasterelektronenmikroskop ermöglichte. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV. Die Zusammensetzung der Probe ergab sich aus der Detektion der L-Linien von As und Se und der K-Linien von Al und Cl. Die gemessene Zusammensetzung ist neben der berechneten in Tabelle 8.1 gezeigt. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung, so dass die Zusammensetzung $\text{AlAs}_3\text{Cl}_4\text{Se}_4$ gesichert ist.

Tab. 8.1: Die experimentell ermittelte und die berechnete Zusammensetzung von $(As_3Se_4)[AlCl_4]$ in Atomprozent.

	As	Se	Al	Cl
gemessen	22,6	31,2	8,4	37,8
berechnet	25,0	33,3	8,3	33,3

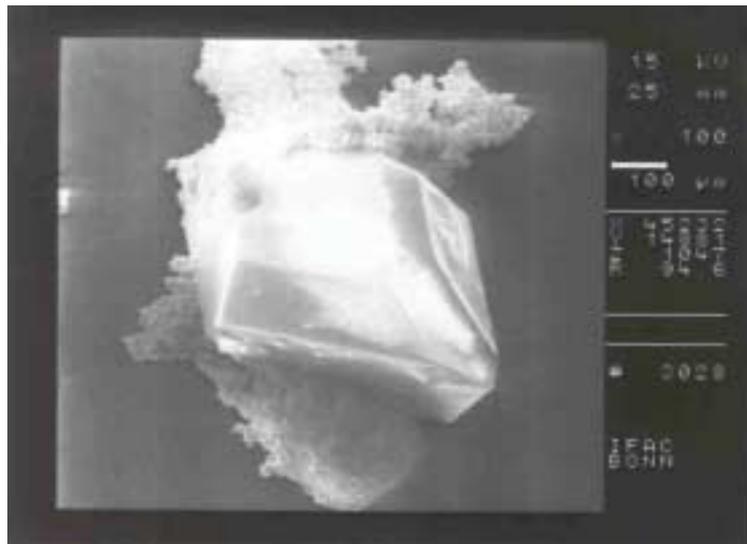


Abb. 8.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines $(As_3Se_4)[AlCl_4]$ -Kristalls.

8.4 Chemische Analyse von $(As_3S_5)[AlCl_4]$

Die zu untersuchenden Kristalle von $(As_3S_5)[AlCl_4]$ wurden wie oben beschrieben mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV. As wurde anhand der L-Linie detektiert, S, Al und Cl durch ihre K-Linien.

Wie auf der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der untersuchten Probe in Abbildung 8.4 zu erkennen ist, war die Oberfläche stark verunreinigt mit Resten der unterkühlten Schmelze. Dadurch, dass EDX eine oberflächensensitive Methode ist, weichen die in Tabelle 8.2 zusammengestellten, ermittelten und berechneten Werte stark voneinander ab. Die Werte für Al und Cl sind sehr hoch, entsprechend sind die Werte für As und S zu niedrig. Dennoch ist die Zusammensetzung der Substanz durch die Auswertung der Einkristallstrukturanalyse gesichert.

Tab. 8.2: Die experimentell ermittelte und die berechnete Zusammensetzung von As₃S₅[AlCl₄] in Atomprozent.

	As	S	Al	Cl
gemessen	10,9	23,3	21,0	44,9
berechnet	23,1	38,5	7,7	30,8

**Abb. 8.4:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines (As₃S₅)[AlCl₄]-Kristalls.

8.5 Einkristallstrukturanalyse von (As₃Se₄)[AlCl₄] und (As₃S₅)[AlCl₄]

Kristalle von (As₃Se₄)[AlCl₄] und (As₃S₅)[AlCl₄] wurden im Handschuhkasten ausgesucht, nachdem am dynamischen Vakuum überschüssiges AsCl₃ abdestilliert wurde. Von beiden Verbindungen wurde jeweils ein Kristall in einem Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,2 mm mit Kel-F-Fett befestigt. Die zugeschmolzenen Röhrchen wurden auf das Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD gebracht.

Von dem Kristall von (As₃Se₄)[AlCl₄] wurden 87179 unabhängige Reflexe gemessen, die nach der Mittelung über die 83958 symmetrieabhängigen Reflexe 3221 unabhängige Reflexe ergaben. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 11,76 %. Anhand der Symmetrie des Beugungsbilds wurde die monokline Laue-Klasse $2/m$ ermittelt. Die Reflexe hkl waren für $h + k = 2n + 1$ ausgelöscht, es ergab sich auf Grund dieser integralen Auslöschung eine C -Zentrierung. Die zusätzlich ausgelöschten Reflexe $h0l$: $l = 2n + 1$ deuten auf die Anwesenheit einer c -Gleitspiegelebene hin und führen zum Auslöschungssymbol $C 1c1$. Von den beiden möglichen Punktgruppen m und $2/m$ und den zugehörigen Raumgruppen $C c$ (Nr. 9) und $C 2/c$ (Nr. 15) erwies sich die letztere, zentrosymmetrische als die richtige.

Bei der Lösung mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS 97) fanden sich alle Lagen der 12 unabhängigen Atome.

Die schwefelhaltige Verbindung (As₃S₅)[AlCl₄] ergab im gemessenen Winkelbereich 7735 unabhängige Reflexe. Nach der Mittelung über symmetrieabhängigen Reflexe ergaben sich 1684 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem Gütefaktor der Mittelung von 15,52 %. Die Symmetrie des Beugungsbildes wies auf eine monokline Raumgruppe hin. Ausgelöscht war nur die serielle Reflexgruppe $0k0$: $k = 2n + 1$. Die so ermittelte 2₁-Schraubenachse findet sich im Auslöschungssymbol $P 2_1$ wieder. Von den beiden Raumgruppen $P 2_1$ (Nr. 4) und $P 2_1/m$ (Nr. 11) erwies sich die zweite, zentrosymmetrische als zutreffend.

Bei der Strukturlösung fanden sich ebenfalls bei der Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS 97) auf Anhieb alle 10 Atome. Nach numerischer Absorptionskorrektur verbesserte sich der Gütefaktor der Mittelung auf 10,71 %.

In den Tabellen von 8.4 bis 8.7 sind die Atomparameter der beiden Verbindungen (As₃Se₄)[AlCl₄] und (As₃S₅)[AlCl₄] gezeigt.

Tab. 8.3: Kristallographische Daten von (As₃Se₄)[AlCl₄] und (As₃S₅)[AlCl₄] und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	As ₃ Se ₄ [AlCl ₄]	As ₃ S ₅ [AlCl ₄]
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$ (Nr. 15)	$P 2_1/m$ (Nr. 11)
Gitterkonstanten [pm], [°]	$a = 2080,57(2)$ $b = 1251,41(1)$ $c = 1367,68(1)$ $\beta = 127,969(1)$	$a = 640,48(4)$ $b = 977,54(7)$ $c = 1146,39(8)$ $\beta = 104,003(3)$
Zellvolumen [10^6 pm ³]	2807,26(6)	696,42(8)
Zahl der Formeleinheiten	8	2
berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	3,36	2,64
Farbe	schwarz	gelb
Kristallgröße [mm ³]	0,26 · 0,22 · 0,18	0,60 · 0,27 · 0,34
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	18,25	8,69
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K _α , $\lambda = 71,073$ pm	Mo-K _α , $\lambda = 71,073$ pm

Messbereich	$5,82^\circ < 2 \Theta < 54,99^\circ$	$5,82^\circ < 2 \Theta < 55,38^\circ$
	$\bar{26} \leq h \leq 27$	$\bar{8} \leq h \leq 8$
	$\bar{16} \leq k \leq 16$	$\bar{12} \leq k \leq 12$
	$\bar{17} \leq l \leq 17$	$\bar{14} \leq l \leq 14$
Zahl der gemessenen Reflexe	87179	7735
Zahl der unabhängigen Reflexe	3221	1684
Zahl der verfeinerten Parameter	110	71
Verhältnis Reflexe / Parameter	29,28	23,72
Gütefaktor der Mittelung	11,76 %	10,71 %
Absorptionskorrektur	numerisch, ausgemessene Kristallgestalt, 13 Flächen	numerisch, ausgemessene Kristallgestalt, 6 Flächen
minimale und maximale Transmission	0,043	0,051
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	0,121	0,148
$R(F)$ für alle Reflexe	3,65 %	4,57 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	4,60 %	5,42 %
$Goof$	9,29 %	12,36 %
max. und min.	1,117	1,137
Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1,01 / -0,66	0,82 / -0,96

Tab. 8.4: Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10^4 pm^2] der Atome in der Struktur von (As₃Se₄)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Die Lagesymmetrie aller Atome ist 1, die Zähligkeit der Punktlage ist 8, das Wyckoff-Symbol lautet 8f.

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
As1	-0,10197(3)	0,73990(5)	0,41756(5)	3,84(2)
As2	0,11377(3)	0,82442(5)	0,61766(5)	4,06(3)
As3	0,08480(3)	0,71318(5)	0,44492(6)	3,81(2)
Se4	0,04084(3)	0,90417(5)	0,40849(5)	3,98(2)
Se1	-0,03234(4)	0,62068(5)	0,37660(6)	4,45(3)
Se2	-0,09627(3)	0,89319(5)	0,31991(6)	4,15(3)
Se3	0,00888(4)	0,78390(6)	0,62516(5)	4,65(3)
Al	0,27547(9)	1,0387(2)	0,5822(2)	3,20(6)
Cl1	0,38427(9)	1,0626(2)	0,6028(2)	4,84(8)
Cl2	0,24699(9)	0,8717(2)	0,5552(2)	5,17(8)
Cl3	0,1760(1)	1,1243(2)	0,4278(2)	5,68(7)
Cl4	0,2908(2)	1,0824(2)	0,7462(2)	5,99(8)

Tab. 8.5: Koeffizienten U^{ij} [pm²] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von (As₃Se₄)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
As1	381(3)	551(3)	539(3)	33(3)	289(3)	-24(2)
As2	415(3)	720(4)	411(3)	-83(3)	255(2)	-82(3)
As3	449(3)	489(3)	578(3)	-81(2)	351(3)	-1(2)
Se4	546(3)	492(3)	564(3)	39(2)	387(3)	-19(2)
Se1	530(3)	422(3)	702(4)	-117(3)	360(3)	-75(2)
Se2	478(3)	506(3)	553(3)	120(2)	298(3)	103(2)
Se3	525(3)	910(5)	435(3)	17(3)	348(3)	-52(3)
Al	339(7)	394(8)	447(8)	-43(6)	224(6)	-15(6)
Cl1	490(7)	536(8)	900(11)	116(7)	472(8)	11(6)
Cl2	510(8)	433(7)	1053(12)	-150(8)	496(9)	-103(6)
Cl3	542(8)	811(11)	618(9)	170(8)	263(8)	227(8)
Cl4	703(10)	1010(14)	580(9)	-244(9)	404(8)	-131(10)

Tab. 8.6: Ortskoordinaten, Lagesymmetrien und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10⁴pm²] der Atome in der Struktur von (As₃S₅)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	x/a	y/b	z/c	Zähligkeit der Punktlage mit Wyckoff- Symbol	Lage- symmetrie	B_{eq}
As1	0,0559(1)	0,08042(5)	0,33376(4)	4 <i>f</i>	1	3,29(2)
As2	0,0317(2)	¼	0,04937(6)	2 <i>e</i>	<i>m</i>	3,69(2)
S1	0,3217(3)	¼	0,3304(2)	2 <i>e</i>	<i>m</i>	3,42(4)
S2	-0,1232(4)	¼	0,3980(2)	2 <i>e</i>	<i>m</i>	3,26(4)
S3	-0,0774(3)	0,0685(2)	0,1363(2)	4 <i>f</i>	1	4,09(4)
S4	0,3757(4)	¼	0,1647(2)	2 <i>e</i>	<i>m</i>	4,80(6)
Al	0,4783(4)	¾	0,2794(2)	2 <i>e</i>	<i>m</i>	2,88(5)
Cl1	0,6188(3)	0,5716(2)	0,3741(2)	4 <i>f</i>	1	4,37(4)
Cl2	0,1454(4)	¾	0,2775(2)	2 <i>e</i>	<i>m</i>	3,79(5)
Cl3	0,5199(5)	¾	0,1022(2)	2 <i>e</i>	<i>m</i>	5,88(9)

Tab. 8.7: Koeffizienten U^{ij} [pm²] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von (As₃S₅)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
As1	543(4)	361(3)	338(3)	30(2)	89(2)	54(2)
As2	582(5)	537(5)	274(4)	0	89(3)	0
S1	342(9)	632(11)	321(8)	0	68(7)	0
S2	396(10)	436(9)	436(9)	0	163(8)	0
S3	764(11)	396(7)	353(6)	-58(5)	57(6)	-58(6)
S4	481(12)	991(17)	399(10)	0	196(9)	0
Al	457(12)	347(10)	287(9)	0	88(8)	0
Cl1	659(10)	423(7)	539(8)	54(5)	68(7)	116(6)
Cl2	500(11)	443(9)	504(10)	0	137(8)	0
Cl3	742(16)	1214(21)	319(9)	0	207(10)	0

8.6 Diskussion der Kristallstrukturen von (As₃Se₄)[AlCl₄] und (As₃S₅)[AlCl₄]

In Abbildung 8.5 ist die Elementarzelle der ionisch aufgebauten Verbindung (As₃Se₄)[AlCl₄] gezeigt. Das Kation liegt etwa auf 0, ¼, 0, das Anion unmittelbar neben ¼, 0, 0. Beide Ionen liegen nicht auf Symmetrieelementen. In der *b/c*-Ebene bilden sich Schichten aus, die abwechselnd von Kationen und Anionen besetzt sind. Diese sind senkrecht zu dieser Ebene gestapelt.

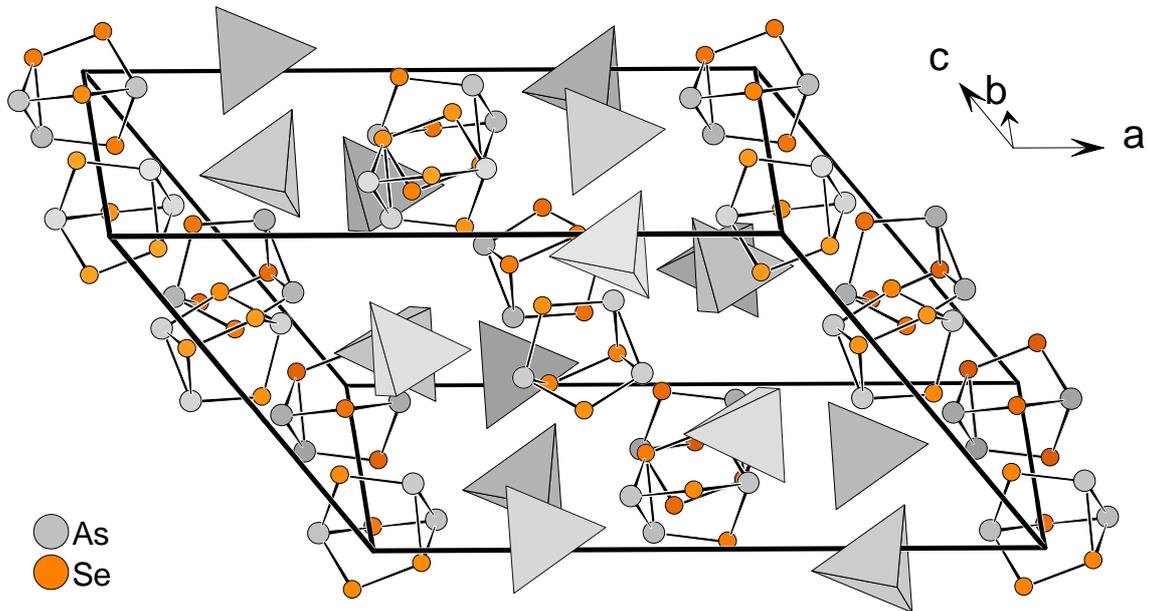


Abb. 8.5: Ansicht der Elementarzelle von $(As_3Se_4)[AlCl_4]$. Die $[AlCl_4]^-$ -Ionen sind als graue Tetraeder dargestellt.

In der primitiven Elementarzelle von $(As_3S_5)[AlCl_4]$ (Abbildung 8.6) sind zwei Formel-einheiten vorhanden. Die tetraedrisch aufgebauten $[AlCl_4]^-$ -Anionen liegen beide in der Zellenmitte, vier $(As_3S_5)^+$ -Kationen liegen auf den b/c -Flächen. Beide Ionen liegen auf den Spiegelebenen senkrecht zur b -Achse.

Auf die Packungen der Ionen im Festkörper der beiden Strukturen wird weiter unten im Text noch eingegangen.

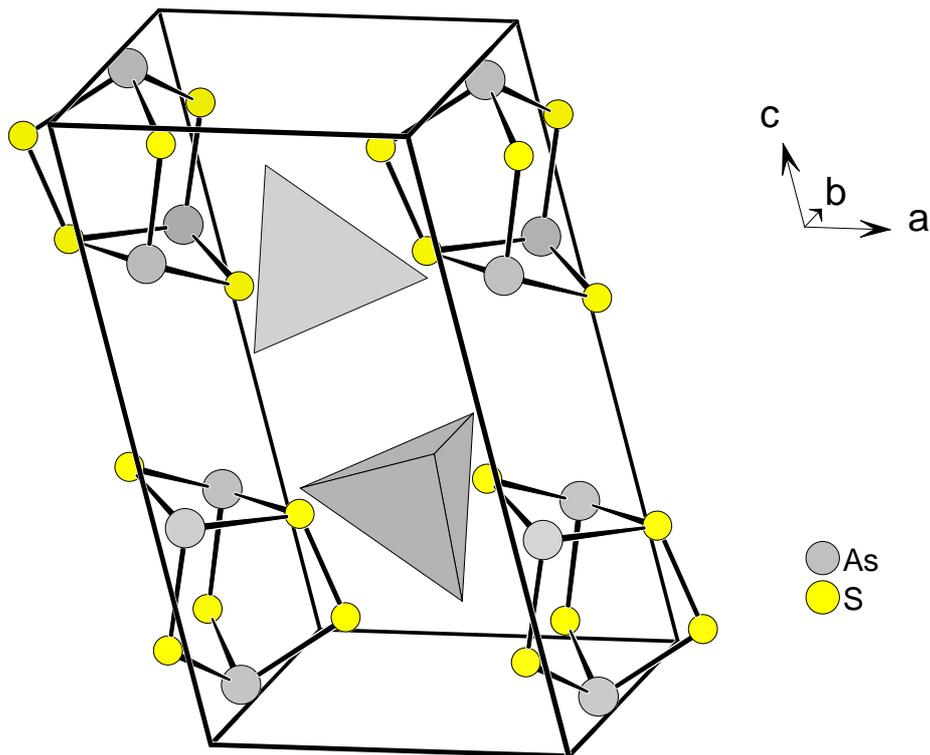


Abb. 8.6: Ansicht der Elementarzelle von $(\text{As}_3\text{S}_5)[\text{AlCl}_4]$ in einem Blick entlang der b -Achse. Die $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen sind als graue Tetraeder dargestellt.

Das heteropolyatomare Kation in der Struktur von $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]$ bildet einen siebenatomigen Käfig. Diesen kann man sich als Tetraeder vorstellen, bei dem in drei Kanten durch jeweils ein weiteres Atom überbrückt sind. Solche homoatomare Käfige kennt man in Form der Zintl-Anionen P_7^{3-} , As_7^{3-} und Sb_7^{3-} . Neutralteilchen werden gebildet, wenn die dreibindigen Atome Pentel-Atome sind und die zweibindigen Atome Chalkogene. Beispiele hierfür sind die Moleküle P_4S_3 ⁷¹, P_4Se_3 ⁷², As_4S_3 ⁷³, As_4Se_3 und in dem fehlgeordneten $\text{P}_2\text{As}_2\text{S}_3$ ⁷⁴. Heteroatomare arsenhaltige Kationen sind nur zwei bekannt, $(\text{As}_3\text{S}_4)^+$ und $(\text{As}_3\text{Se}_4)^+$ mit den komplexen Anionen $[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{SbF}_6]^-$.⁴⁵ Für das Ion $(\text{As}_3\text{Se}_4)^+$ ergibt sich eine einfache Lewis-Strichformel (Abbildung 8.7). Das dreibindige Se-Atom trägt formal die positive Ladung.

⁷¹ Y.C. Leung, J. Waser: The Crystal structure of P_4S_3 , *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 574-581

⁷² A. Vos, E. Keulen: The Crystal Structure of P_4Se_3 , *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 323-329

⁷³ H.J. Whitfield: The crystal structure of tetraarsenic trisulfide, *J. Chem. Soc.* **1970**, *1970*, 1800-1803

⁷⁴ B.H. Christian, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer: Structure of the occupationally disordered crystal of diphosphorus diarsenic trisulfide, *Acta Cryst. C*, **1987**, *43*, 187-189

⁴⁵ B.H. Christian, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer: Preparation, X-ray Crystal Structures, and Vibrational Spectra of Some Salts of the As_3S_4^+ and As_3Se_4^+ Cations, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3410-3420

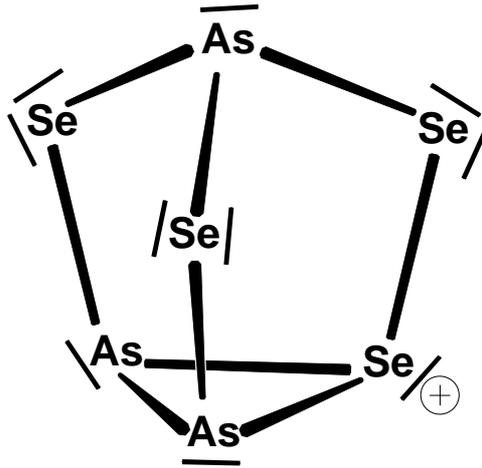


Abb. 8.7: Beschreibung von $(As_3Se_4)^+$ durch eine Lewis-Valenzstrichformel.

Das $(As_3Se_4)^+$ in $(As_3Se_4)[AlCl_4]$ weicht von der C_{3v} -Symmetrie dadurch ab, dass eine Ecke der Dreiecksfläche mit Se besetzt ist, die anderen mit As. Die Lagesymmetrie des Kations in der Kristallstruktur ist C_1 , der Unterschied zur Punktgruppe C_s ist jedoch nur marginal, was sich in geringen Abweichungen der entsprechenden Bindungslängen und -winkel zeigt. Die Erniedrigung der Symmetrie wird offenbar durch die starken Kation-Anion-Wechselwirkungen in der Kristallstruktur bedingt.

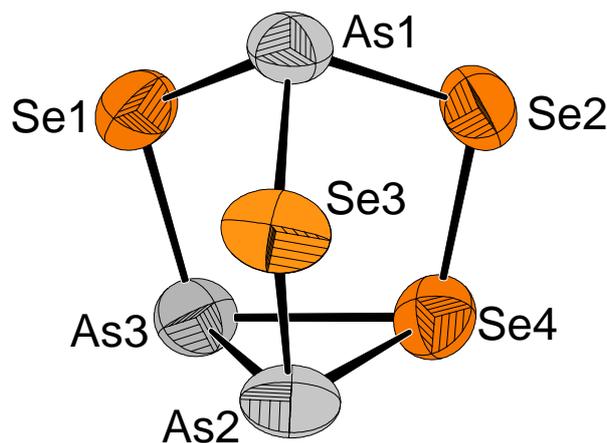


Abb. 8.8: Das kristallographisch unabhängige $(As_3Se_4)^+$ -Ion in der Struktur von $(As_3Se_4)[AlCl_4]$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Die As1–Se-Bindungslängen liegen zwischen 237,2 und 238,2 pm. Die Abstände der beiden anderen As-Atome zu Se1 und Se3 sind etwas kürzer, sie betragen 230,3 und 231,3 pm. Mit

231,8 pm liegt die Se4–Se2-Bindung in demselben Bereich. Die Abstände in der dreieckigen Grundfläche liegen zwischen 247,6 und 249,7 pm.

Die Bindungslängen entsprechen sehr gut dem von Gillespie et al. veröffentlichten Kation, das in Abbildung 8.9 dem hier beschriebenen gegenübergestellt ist.

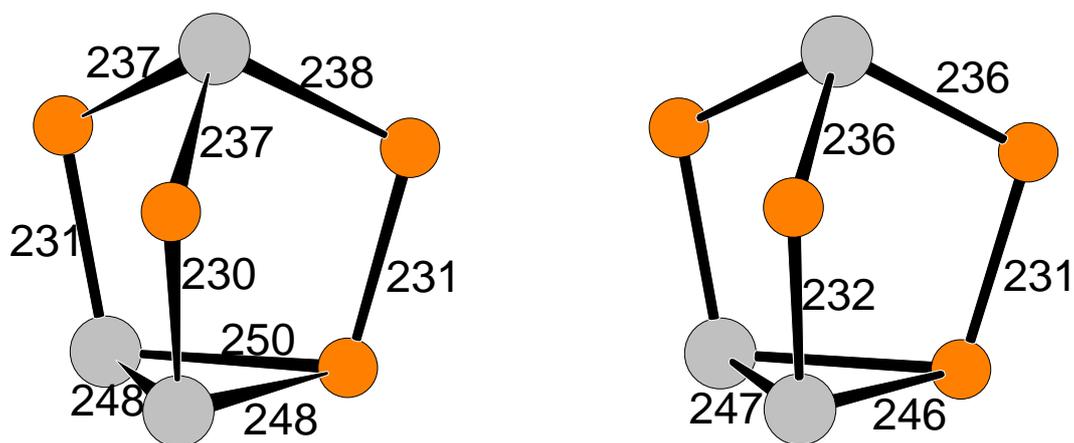


Abb. 8.9: Gegenübergestellt sind die $(\text{As}_3\text{Se}_4)^+$ -Kationen der Verbindungen $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]$ (links) und $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{SbF}_6]$ (rechts). Das linke Molekül ist C_1 -, das rechte C_s -symmetrisch. As-Atome sind grau dargestellt, Se-Atome orange. Die eingezeichneten Bindungslängen sind in pm angegeben.

Die Festlegung der Atomsorte für die Se4-Position bereitete einige Schwierigkeiten. As und Se stehen im Periodensystem direkt nebeneinander und unterscheiden sich im atomaren Streufaktor für Röntgenstrahlung nur durch ein einziges Elektron. Dass die drei zweibindigen Atome Se-Atome sind, kann mit Sicherheit angenommen werden. Die vierte Se-Lage liegt sehr wahrscheinlich im Dreiring. In dieser Position bildet es nur eine homoatomare Se–Se-Bindung und zwei heteroatomare Se–As-Bindungen aus. Würde es sich auf der As1-Position befinden, würden nur Se–Se-Bindungen ausgebildet, die für die Bindungsenthalpie nicht so günstig sind wie heteroatomare Bindungen zwischen Atomen verschiedener Elektronegativitäten. Die Unterschiede in den Bindungslängen sind wie gezeigt nur sehr gering, an ihnen kann keine Zuordnung festgemacht werden. Dies bestätigt sich auch in dem Vergleich mit demselben Kation in den Verbindungen $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{AsF}_6]$ und $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{SbF}_6]$. R.J. Gillespie und seine Mitarbeiter konnten die As/Se-Unterscheidung dadurch lösen, dass das Kation auf einer kristallographischen Spiegelebene liegt. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Verbindung ist nur eine einzige Möglichkeit der Lokalisierung möglich. Diese Spiegelebene fehlt in der Kristallstruktur von $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]$.

Ein sehr guter Einkristalldatensatz kann eine Unterscheidung von As- und Se-Atomen ermöglichen. Dies ist bei der Strukturbestimmung von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$ mit den Atomen Sb und Te gelungen (Kapitel 6). Bei der Verfeinerung wurden alle sieben

Atompositionen mit dem schwereren Element Selen besetzt und die Besetzungsparameter freigegeben. Im Idealfall erhält man für die Se-Lagen eine Besetzung von 100 % und bei den As-Lagen eine geringe Unterbesetzung. Auf den tatsächlichen Se-Lagen ergaben sich für die zweibindigen Se-Atome Werte von 99,0 bis 100,3 %. Die As1-Lage ist nach dieser Rechnung zu 98,1 % besetzt. Hier sind die Unterschiede deutlich. Betrachtet man die drei kritischen Atomlagen As2, As3 und Se4, ergeben sich Besetzungszahlen in derselben Reihenfolge von 96,6, 98,0 und 98,7 %. Der Fehler dieser Werte beträgt etwa $\pm 0,4$ %. Die kleinste Elektronendichte dieser Atomlagen liegt auf der As2- und die größte auf der Se4-Position. Wenn man nach diesem Verfahren das vierte Se-Atom lokalisieren möchte, dann befindet es sich unter dem Vorbehalt der relativ großen Ungenauigkeit auf der Se4-Lage.

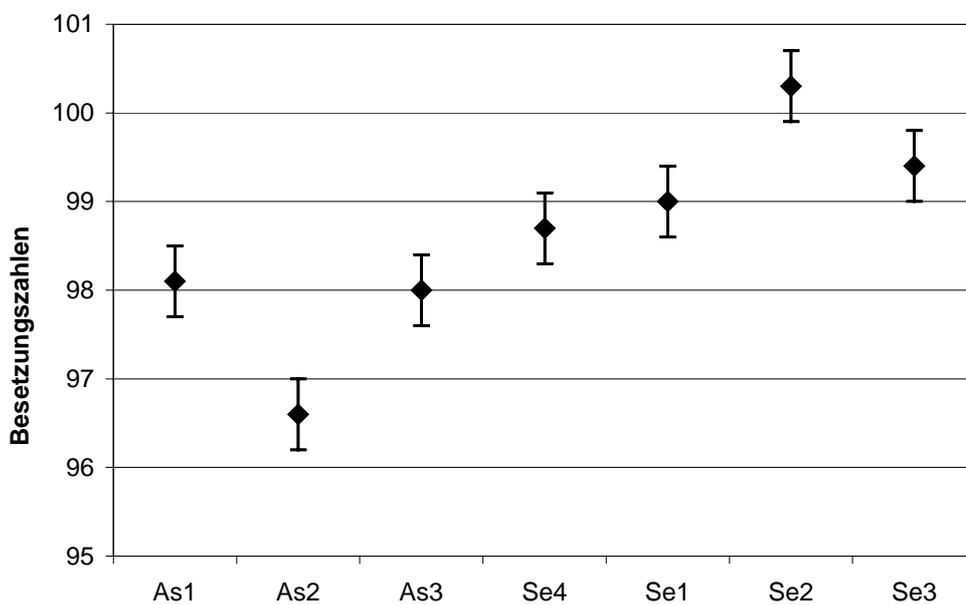


Abb. 8.10: Gezeigt sind die Besetzungszahlen der As- und Se-Atome der jeweiligen Atompositionen für die Kristallstruktur von (As₃Se₄)[AlCl₄]. Es sind alle Atome als Se-Atome verfeinert und die Besetzungsparameter freigegeben worden. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung.

Eine sehr ähnliche Methode ist die Betrachtung der isotropen Auslenkungsparameter, wenn alle Atome als Se behandelt worden sind. Für die leichteren Atome As sollte man insgesamt größere Werte bekommen. Jedoch sind zweibindige Atome stets stärker ausgelenkt als dreibindige. Die Werte für die drei kritischen Atomlagen liegen sehr dicht beieinander und eine Unterscheidung ist nicht mit Sicherheit möglich.

Tab. 8.8: Die isotropen Auslenkungsparameter $U^{\text{äq}}$ [10^{12} pm²] für die Struktur von (As₃Se₄)[AlCl₄], wenn man die sieben Atome im Kation als Se-Atome verfeinert.

Atom- position	isotrope Auslenkungsparameter
As1	0,0490(6)
As2	0,0511(6)
As3	0,0486(6)
Se4	0,0492(6)
Se1	0,0549(6)
Se2	0,0508(6)
Se3	0,0553(6)

Ein weiterer Versuch zur Atomsortenunterscheidung kann durch die Betrachtung der erweiterten Koordinationssphäre der Atome unternommen werden. Se hat nach Allred und Rochow die Elektronegativität 2,5, As nur 2,2. Die positive Ladung im Cluster sollte also stärker auf den As-Atomen lokalisiert sein. Analog zu anderen heteroatomaren Polykationen sollten die negativ geladenen Cl-Atome der Anionen näher an das As gebunden sein.

Abbildung 8.11 zeigt das (As₃Se₄)⁺-Ion mit seiner Umgebung aus Cl-Atomen der benachbarten Chloroaluminat-Ionen. Tatsächlich sind bei Berücksichtigung aller Se–Cl- und As–Cl-Kontakte bis 351 pm die As-Positionen im Verhältnis 4 : 1 stärker koordiniert als die Se-Positionen. Erweitert man die Koordinationssphäre auf 375 pm, so wird das deutliche Bild allerdings wieder verwischt, da die Se- und As-Atome annähernd gleich koordiniert sind. Somit lässt sich auch durch diese Betrachtung keine sichere Unterscheidung treffen.

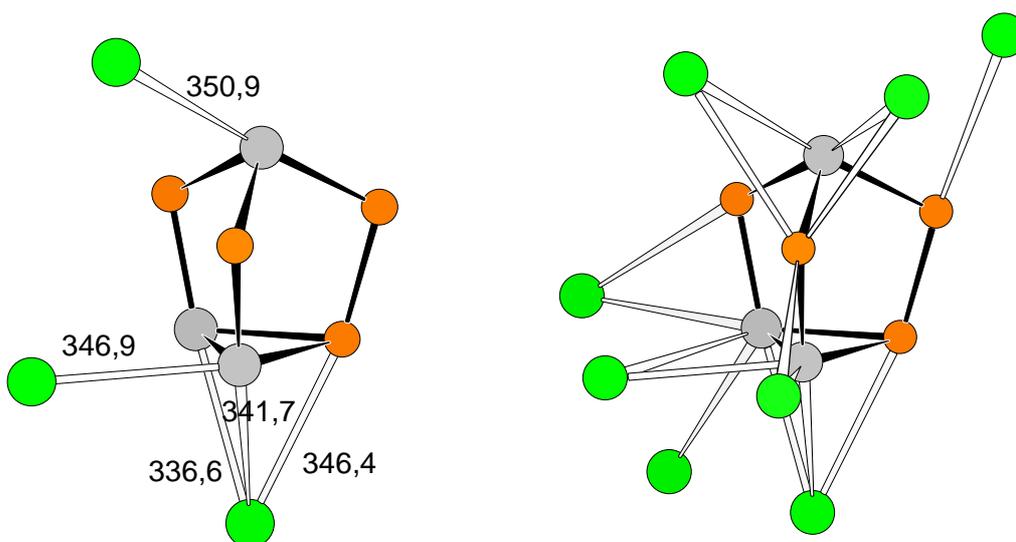


Abb. 8.11: Gezeigt sind die kürzesten Abstände [pm] der Atome des kationischen (As₃Se₄)⁺-Clusters zu den Cl-Atomen der Anionen in der Struktur von (As₃Se₄)[AlCl₄]. Im linken Bild sind nur solche Cl-Atome berücksichtigt, die einen Abstand bis 351 pm zu den As- und Se-Atomen des Kations aufweisen, im rechten Bild solche mit einem Abstand von 375 pm.

Allen gezeigten Hinweisen auf die Position des vierten Se-Atoms wurde Rechnung getragen und die Struktur mit der oben beschriebenen lokalisierten Se-Lage verfeinert, jedoch nicht ohne absolut sicher sein zu können, dass diese Beschreibung der Wirklichkeit entspricht.

Man könnte ebenso annehmen, dass das Kation in der Struktur fehlgeordnet ist. Bei einer solchen Beschreibung wäre das Kation entlang einer dreizähligen Achse, die senkrecht zur Dreiecksfläche im Cluster verläuft, um jeweils 120° gedreht. Die drei möglichen Positionen würden zu gleichen Anteilen im Festkörper nebeneinander vorliegen.

Tab. 8.9: Einige ausgewählte interatomare Abstände [pm] in (As₃Se₄)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand
As1–Se1	237,4(2)
As1–Se2	238,2(1)
As1–Se3	237,20(7)
As2–As3	247,6(1)
As2–Se4	247,81(8)
As2–Se3	230,3(2)
As3–Se4	249,73(9)
As3–Se1	231,3(1)
Se4–Se2	231,77(8)

Tab. 8.10: Interatomare Winkel [°] in As₃Se₄[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel
Se1–As1–Se2	97,22(3)
Se1–As1–Se3	98,24(3)
Se2–As1–Se3	97,88(3)
As3–As2–Se4	60,54(2)
As3–As2–Se3	103,74(4)
Se4–As2–Se3	102,48(3)
As2–As3–Se4	59,77(3)
As2–As3–Se1	104,14(3)
Se4–As3–Se1	103,46(3)
As2–Se4–As3	59,69(2)
As2–Se4–Se2	105,19(3)
As3–Se4–Se2	103,27(3)
As1–Se1–As3	103,56(4)
As1–Se2–Se4	102,98(4)
As1–Se3–As2	104,35(4)

Das Kation $(\text{As}_3\text{S}_5)^+$ in der Struktur von $(\text{As}_3\text{S}_5)[\text{AlCl}_4]$ hat C_s -Symmetrie. Die vier Atome As2, S1, S2 und S4 haben die Lagesymmetrie m . Die übrigen Atome dieses Kations liegen unmittelbar neben der Spiegelebene, durch die der Cluster vervollständigt wird. Diesen achttatomigen Käfig kann man sich ebenfalls vorstellen als aus einem As_4 -Tetraeder durch Überbrückung von nicht nur drei wie bei $(\text{As}_3\text{Se}_4)^+$, sondern von vier As–As-Kanten durch S-Atome. Man gelangt zum einem dem $(\text{As}_3\text{Se}_4)^+$ -Ion entsprechenden Polyeder, bei dem eine Seite der dreieckigen Grundfläche ebenfalls überbrückt ist. Als Neutralteilchen ist das zum Realgar polymorphe $\text{As}_4\text{S}_4(\text{II})$ ⁷⁵ bekannt, das dieselbe Molekülstruktur wie im $(\text{As}_3\text{S}_5)^+$ aufweist, hier sind alle dreibindigen Ecken durch As besetzt, alle zweibindigen durch S. Derselbe Polyeder wird in der Struktur von Pararealgar gebildet, die erst 1995 aufgeklärt worden ist. Im Unterschied zu $\text{As}_4\text{S}_4(\text{II})$ sind die Teilchen im Festkörper anders gepackt.

Tab. 8.11: Indices für die ausgewählte Symmetrieeoperationen wie sie im Folgenden benutzt werden.

Bezeichnung	Symmetrieeoperation
I	$x; \frac{1}{2} - y; z$
II	$x; 1\frac{1}{2} - y; z$

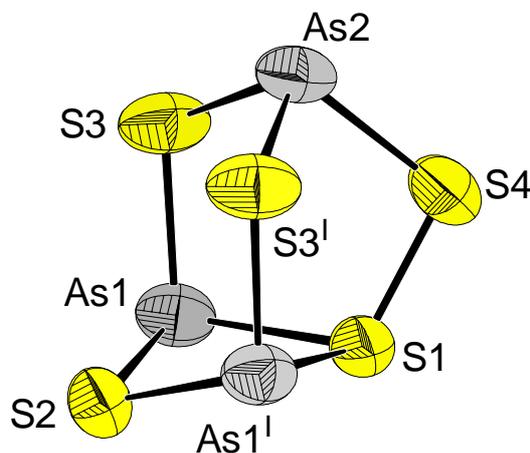


Abb. 8.12: Das $(\text{As}_3\text{S}_5)^+$ -Ion in der Struktur von $(\text{As}_3\text{S}_5)[\text{AlCl}_4]$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %. Die Atome S2, As2, S4 und S1 sind in der Spiegelebene lokalisiert.

⁷⁵ A. Kotoglu: Darstellung und Kristallstruktur einer neuen isomeren Form von As_4S_4 , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 176-184

Die As–S-Bindungslängen reichen von 222,1 bis 227,9 pm, der Abstand As1–S1 ist mit 238,4 pm deutlich länger. Die S1–S4-Bindung ist deutlich kürzer. Sie ist nur 201,2 pm kurz. Die Bindungslängen lassen sich hervorragend mit den beiden Teilchen As₄S₄(II) und (As₃S₄)⁺ vergleichen. Gegenüber dem Neutralteilchen ist die durch Substitution entstandene S–S-Bindung deutlich verkürzt. Die übrigen As–S-Abstände entsprechen sich sehr gut. Die Bindungswinkel sind in Tabelle 8.12 aufgelistet und zeigen keine Besonderheiten.

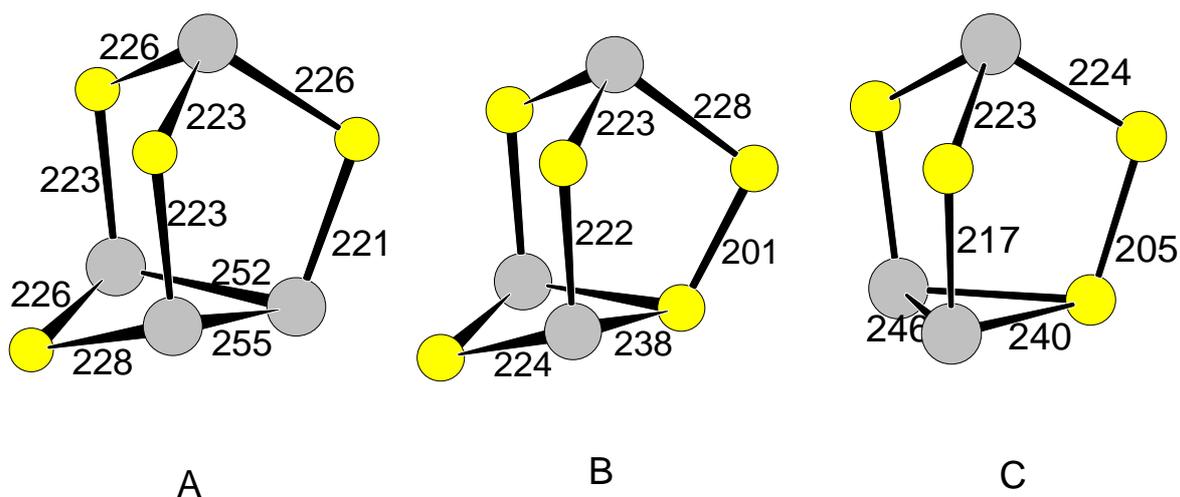


Abb. 8.13: Vergleich der Cluster As₄S₄(II) A, (As₃S₅)⁺ B in der Struktur von (As₃S₅)[AlCl₄] und (As₃S₄)⁺ C in der Struktur von (As₃S₄)[AsF₆]. As-Atome sind grau dargestellt, S-Atome gelb. Die eingezeichneten Bindungslängen sind in pm angegeben.

Tab. 8.12: Einige ausgewählte interatomare Abstände [pm] in (As₃S₅)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände
As1–S1	238,3(2)
As1–S2	223,9(2)
As1–S3	222,1(2)
As2–S3	222,9(2)
As2–S4	227,9(3)
S1–S4	201,2(3)

Tab. 8.13: Interatomare Winkel [°] in (As₃S₅)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel
S1–As1–S2	85,13(2)
S1–As1–S3	96,89(4)
S2–As1–S3	105,84(4)
S3–As2–S4	96,01(4)
S3–As2–S3 ^I	105,54(4)
As1–S1–S4	107,59(1)
As1–S1–As1 ^I	88,14(4)
As1–S3–As2	109,21(6)
As2–S4–S1	100,(1)
As1–S2–As1 ^I	95,54(4)

Nach dem Konzept von G.N. Lewis kann man eine einzige Lewis-Valenzstrichformel für das (As₃S₅)⁺-Kation formulieren. Es gehört damit zu den klassischen Polykationen. Die positive Formalladung ist formal am dreibindigen S1-Atom lokalisiert.

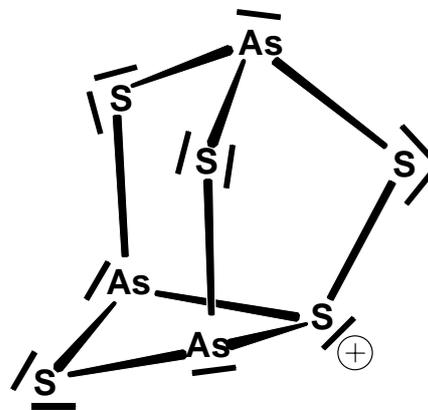


Abb. 8.14: Lewis-Valenzstrichformel von (As₃S₅)⁺. Nach diesem Konzept trägt das dreibindige S-Atom formal die positive Ladung.

Die Tetrachloroaluminat-Ionen in den Strukturen von (As₃Se₄)[AlCl₄] und (As₃S₅)[AlCl₄] weisen keine Auffälligkeiten auf. In der selenhaltigen Verbindung reichen die Al–Cl-Bindungen von 212,3 bis 214,2 pm. Die Bindungswinkel liegen zwischen 106,1 und 114,2°. Durch das Anion in der schwefelhaltigen Verbindung läuft eine Spiegelebene durch die Atome Al, Cl₂ und Cl₃. Hierin betragen die Bindungslängen 211,2 bis 213,5 pm und die Winkel 107,7 bis 110,7°.

Tab. 8.14: Interatomare Abstände [pm] links im (As₃Se₄)[AlCl₄] und rechts im (As₃S₅)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

(As ₃ Se ₄)[AlCl ₄]	
Atome	Abstände
Al–Cl1	212,3(4)
Al–Cl2	214,2(3)
Al–Cl3	212,4(2)
Al–Cl4	213,5(4)

(As ₃ S ₅)[AlCl ₄]	
Atome	Abstände
Al–Cl1	213,5(2)
Al–Cl2	212,7(4)
Al–Cl3	211,2(4)

Tab. 8.15: Interatomare Winkel [°] links im (As₃Se₄)[AlCl₄] und rechts im (As₃S₅)[AlCl₄]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

(As ₃ Se ₄)[AlCl ₄]	
Atome	Winkel
Cl1–Al–Cl2	108,6(2)
Cl1–Al–Cl3	111,6(2)
Cl1–Al–Cl4	111,5(2)
Cl2–Al–Cl3	108,91(9)
Cl2–Al–Cl4	106,1(1)
Cl3–Al–Cl4	109,87(9)

(As ₃ S ₅)[AlCl ₄]	
Atome	Winkel
Cl1–Al–Cl2	107,67(5)
Cl1–Al–Cl3	110,68(4)
Cl2–Al–Cl3	110,5(2)
Cl1–Al–Cl1 ^{II}	109,58(5)

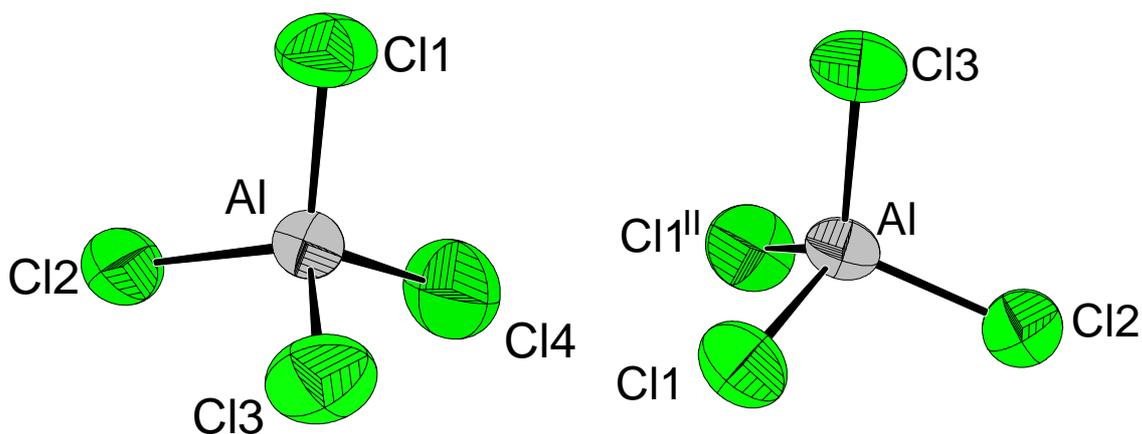


Abb. 8.15: Die kristallographisch unabhängigen [AlCl₄]⁻-Ion in den Strukturen von (As₃Se₄)[AlCl₄] (links) und (As₃S₅)[AlCl₄] (rechts). Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Will man die Anordnung der Molekülonen von $(As_3Se_4)[AlCl_4]$ im Festkörper verstehen, so abstrahiert man stark und stellt sowohl die Kationen als auch die Anionen durch ihre Schwerpunkte dar. Diese Vereinfachung ist auch schlüssig, da das käfigförmige Kation und das tetraedrische Anion in erster Näherung kugelsymmetrisch sind. Sucht man nun nach kürzesten Abständen von Kationen- zu Anionenschwerpunkten und verbindet diese, kommt man zu der in Abbildung 8.16 gezeigten Struktur. Die eingezeichneten Bindungen sind zwischen 579 und 592 pm lang. Es entsteht eine Schichtstruktur, in der die Ionen vierfach koordiniert sind. Die Kationen sind tetraedrisch umgeben, die Anionen bilden die Spitze einer quadratischen Pyramide.

Dieses Strukturmotiv findet man im roten PbO, dessen Struktur in Abbildung 8.17 gezeigt ist, wieder. Hier begrenzen die Kationen die Schicht. Die Pb-Atome haben noch ein freies Elektronenpaar, das senkrecht zur Schicht angeordnet ist. Die Pb-Atome der nächsten Schicht befinden sich genau über einer quadratischen Fläche. Genauso verhält es sich im $(As_3Se_4)[AlCl_4]$. Anstelle des freien Elektronenpaares des Pb^{2+} -Ions ragen drei Cl-Atome der Anionen aus der Schicht heraus. Das Anion der nächsten Lage befindet sich auch über einer Vierecksfläche.

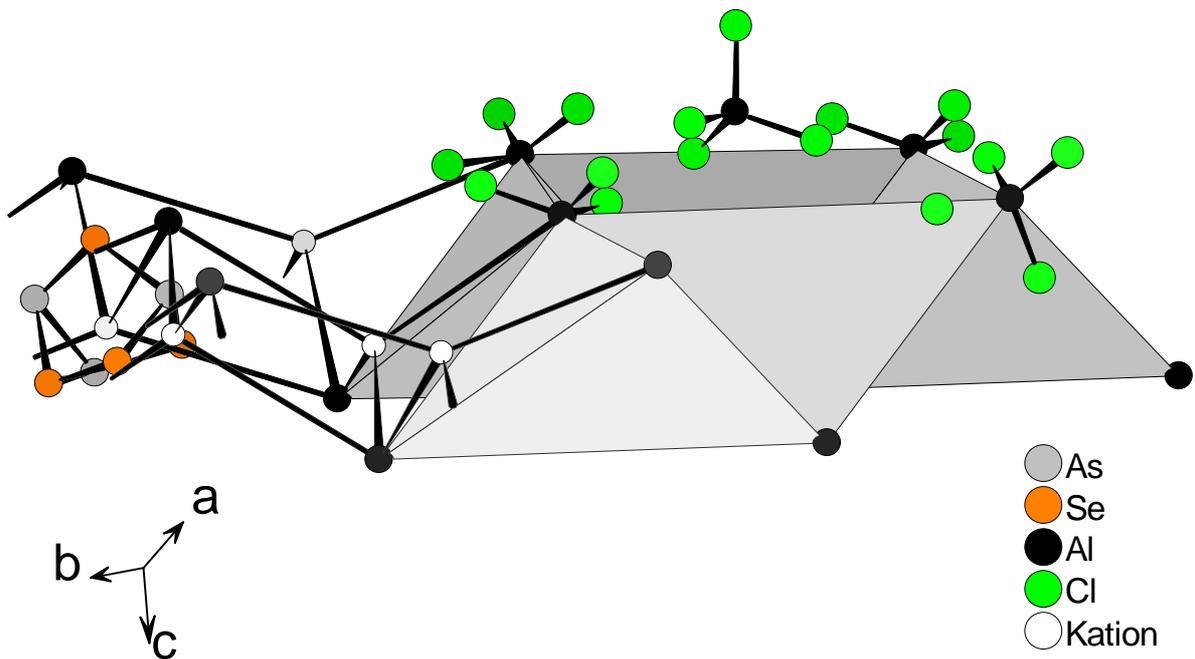


Abb. 8.16: Gezeigt ist die abstrahierte Struktur von $(As_3Se_4)[AlCl_4]$. Von den Molekülonen sind ihre Schwerpunkte dargestellt.

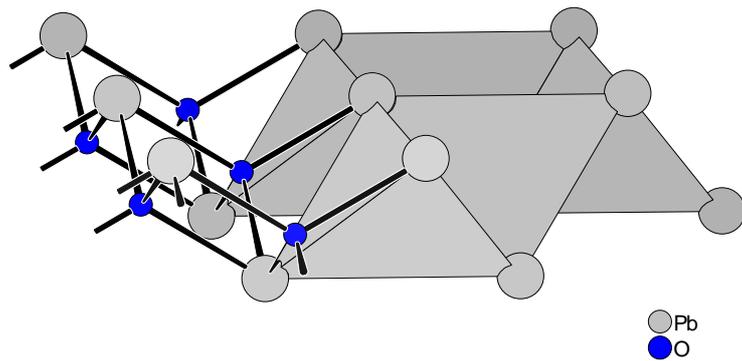


Abb. 8.17: Gezeigt ist die Struktur von rotem PbO.

Trotz der großen Ähnlichkeit der Ionen ist die Packung der Teilchen in der Struktur von (As₃S₅)[AlCl₄] eine andere. Sowohl die Kationen als auch die Anionen sind in dieser 1 : 1-Struktur sechsfach in einer 3 + 3-Koordination umgeben. Die kürzeren Kationen–Anionen-Abstände sind 551 und 561 pm lang, die längeren 619 und 628 pm. Die drei kürzeren Bindungen stehen *cis* zueinander. In der Abbildung 8.18 erkennt man gut, dass die strukturelle Verwandtschaft zur NaCl-Struktur recht klein ist, denn auch die Winkel sind weit vom idealen 90°-Winkel entfernt.

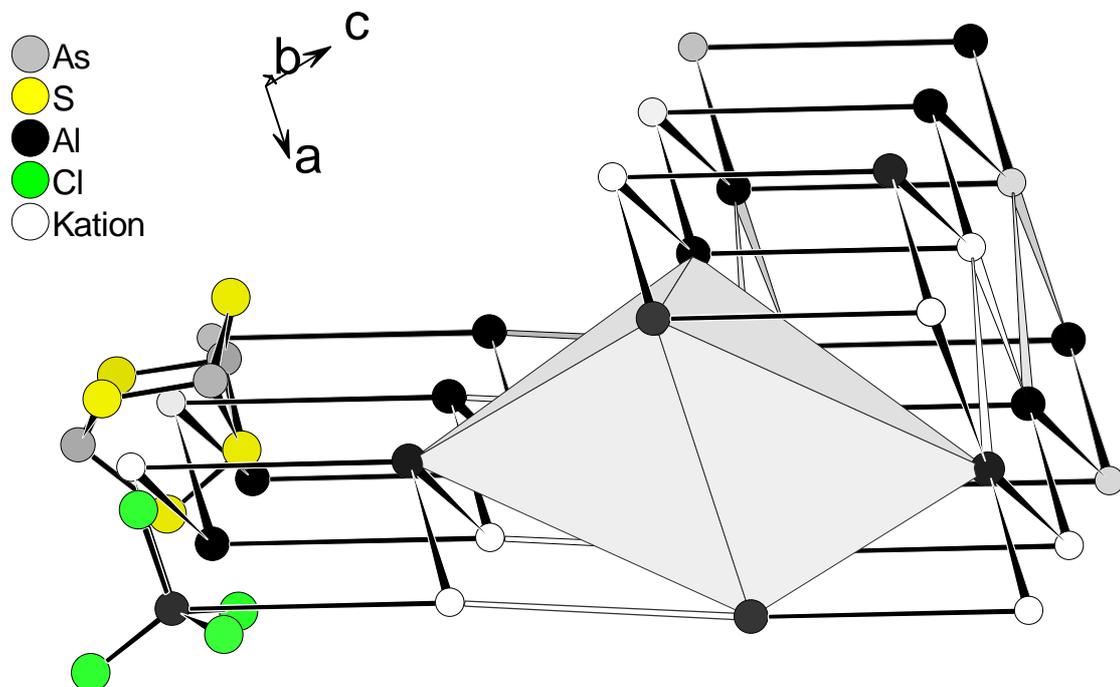


Abb. 8.18: Dargestellt ist die abstrahierte Struktur von (As₃S₅)[AlCl₄]. Die Molekülionen sind durch ihre Schwerpunkte ersetzt.

8.7 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von (As₃Se₄)[AlCl₄] und (As₃S₅)[AlCl₄]

Die beiden Verbindungen (As₃Se₄)[AlCl₄] und (As₃S₅)[AlCl₄] wurden schwingungsspektroskopisch untersucht. Für die Raman-Untersuchung wurden Kristalle von (As₃Se₄)[AlCl₄] in ein Schraubdeckelglas gefüllt. Für die IR-Untersuchung wurden im Handschuhkasten jeweils etwa 5 mg Substanz mit 200 mg getrocknetem Polyethylen vermischt und Presslinge hergestellt. Die Spektren sind in den Abbildungen 8.19 und 8.20 dargestellt.

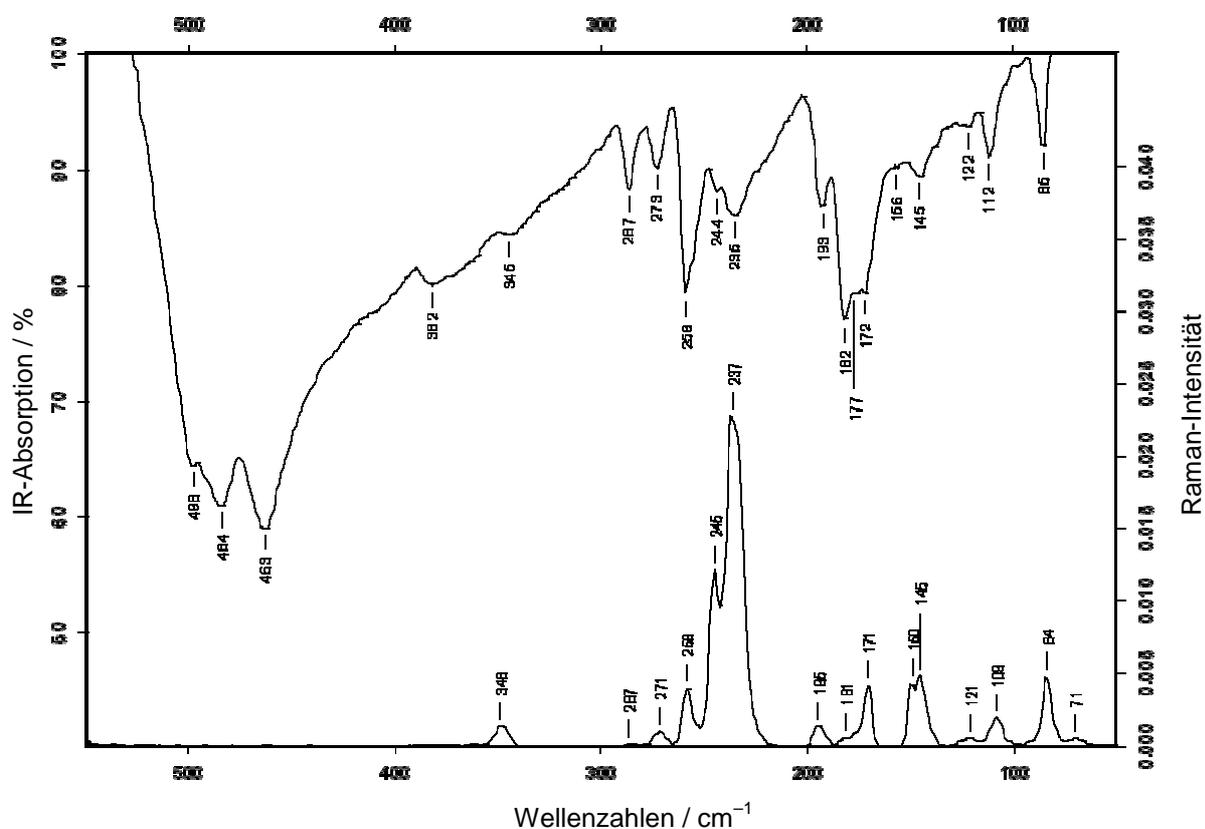


Abb. 8.19: Gezeigt sind die Schwingungsspektren von (As₃Se₄)[AlCl₄]. Das IR-Spektrum wurde als PE-Pressling aufgenommen, das Raman-Spektrum ist grundlinienkorrigiert.

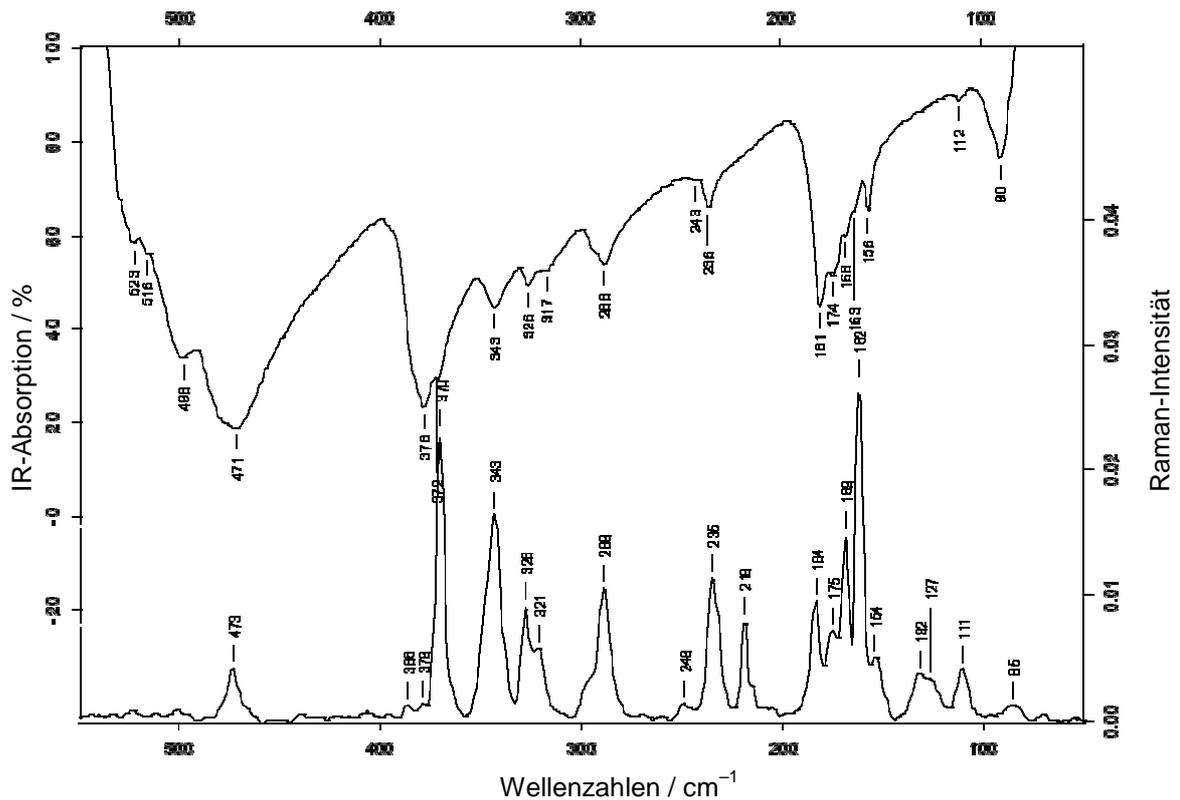


Abb. 8.20: Gezeigt sind die Schwingungsspektren von (As₃S₅)[AlCl₄]. Das IR-Spektrum wurde als PE-Pressling aufgenommen, das Raman-Spektrum ist grundlinienkorrigiert.

Für die Interpretation der Spektren von (As₃Se₄)[AlCl₄] wurden Kraftfeldrechnungen durchgeführt. Die Rechnungen für das Kation stellten sich als relativ schwierig dar. Zwar sind in der Literatur schon einige Rechnungen mit ähnlichen Molekülen, insbesondere dem neutralen Käfigmolekül As₄Se₃ durchgeführt worden, doch allein das formale Austauschen eines Atoms hat zur Folge, dass etliche weitere Kraftkonstanten eingeführt werden mussten, die iterativ angepasst wurden. Für die Rechnungen wurden zwei spektroskopisch verschiedene As-Atome und ein Se-Atom angenommen, die in Abbildung 8.21 gezeigt sind.

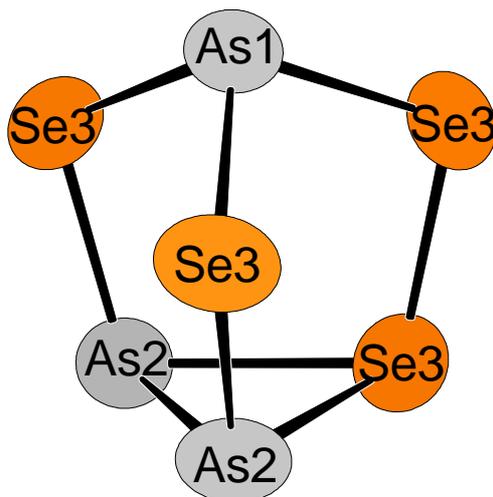


Abb. 8.21: Für die Berechnung der Schwingungsmoden des $(As_3Se_4)^+$ -Ions wurden drei verschiedene Atomsorten angenommen.

Wenn man von einem einfachen Strukturmodell mit nur drei Atomen ausgeht, erhält man immerhin vier Streckschwingungs- und sieben Deformationsschwingungskraftkonstanten. Der Wirklichkeit noch näher kommen würde die Annahme eines zweiten Se-Atoms im in Abbildung 8.21 unteren As–As–Se-Dreiring. Daraus ergeben sich jedoch fünf und acht, also insgesamt 13 Kraftkonstanten, die verfeinert werden müssten. Bei nur $3 \cdot n - 5 = 15$ Normalschwingungen hat man zu wenig Daten, um die Rechnungen sinnvoll durchführen zu können. Obwohl bei den Rechnungen von nur drei Atomsorten ausgegangen wurde und die sehr verschieden großen Winkel von 104 und 60° der Atome $Se_3-As_2-As_2$ gemittelt wurden, ist die Anpassung der Kraftkonstanten und des berechneten Spektrums sehr gut gelungen. In Tabelle 8.16 sind die iterativ angepassten Kraftkonstanten aufgelistet.

Tab. 8.16: Iterativ angepasste Kraftkonstanten der Streck- (α) und Deformationsschwingungen (β) im $(As_3Se_4)^+$ -Kation in $N \cdot m^{-1}$.

Atome	Kraftkonstante
$\alpha(As_1-Se_3)$	70,0
$\alpha(As_2-Se_3)$	82,5
$\alpha(Se_3-Se_3)$	10,0
$\alpha(As_2-As_2)$	30,0

Atome	Kraftkonstante
$\beta(Se_3-As_1-Se_3)$	26,0
$\beta(Se_3-As_2-Se_3)$	20,0
$\beta(Se_3-Se_3-As_2)$	26,0
$\beta(Se_3-Se_3-As_1)$	30,0
$\beta(Se_3-As_2-As_2)$	23,0
$\beta(As_2-Se_3-Se_3)$	26,0
$\beta(As_1-Se_3-As_2)$	23,5

In Tabelle 8.17 sind die sich aus den Kraftkonstanten ergebenden und die gemessenen Verschiebungen und Intensitäten zusammengestellt. Alle 15 Schwingungen sind sowohl Raman- als auch IR-aktiv und bei angenommener C_s-Molekülsymmetrie A'- bzw A''-symmetrisch.

Die Banden bei 348, 171 und 145 cm⁻¹ werden dem Tetrachloroaluminat zugeordnet.⁶²

Tab. 8.17: Experimentelle und berechnete Daten zu den Schwingungsspektren des (As₃Se₄)⁺-Ions. Die Intensitäten sind mit v: sehr, s: stark, m: mittelstark, w: schwach bezeichnet.

exp. Raman	exp. IR	berechnet	ber. Int. Ra.	ber. Int. IR
287 vw	287 m	287	m	m
271 w	273 m	271	w	m
258 m	259 s	257	w	m
245 s	244 w	240	vw	m
237 vs	235 m	238	vs	m
195 m	193 m	207	m	m
182 w	182 s	198	vw	m
		192	w	m
171 m	172 s	172	w	m
		166	w	m
150 m	156 vw	149	s	m
123 vw	122 vw	126	s	m
	112 m	115	vw	m
109 w	103 vw	93	w	m
85 m	85 m	84	m	m

Auf einen Versuch zur Berechnung des Schwefelanalogs wurde verzichtet, denn die Vergrößerung des Käfigs um ein weiteres Atom hat zur Folge, dass die Zahl der zu verfeinerten Parameter derart steigt, dass eine sinnvolle Rechnung nicht mehr möglich ist.

⁶² G.L. Carlson: Vibrational spectra of some MCl₅ molecules: SbCl₅, PCl₅, TaCl₅ and NbCl₅, *Spectrochim. Acta*, **1963**, 19, 1291-1307

9 Synthese und Kristallstruktur von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂

9.1 Synthese von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂

Für die Synthese von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂ wurde eine Eduktmischung eingesetzt, die aus folgenden Komponenten bestand: 61 mg (0,35 mmol) Bi, 32 mg (0,3 mmol) Te, 26 mg (0,1 mmol) BiCl₃, 22 mg (0,1 mmol) TeCl₄, 425 mg (3,84 mmol) AlCl₃ und 50 mg (1,92 mmol) NaCl. Die Edukte wurden im Handschuhkasten eingewogen, gemörsert und an der Schutzgasvakuumanlage in einer Duranglas-Ampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Der Inhalt dieser Ampulle wurde in einem horizontalen Röhrenofen zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmischung war bei 240 °C dünnflüssig geschmolzen, Kristalle wuchsen beim Abkühlen auf 90 °C. Die farblosen Kristalle bildeten sich im Unterschied zu AlCl₃, das sich aus der Gasphase abschied, direkt aus der tiefgefärbten, braun-schwarzen Schmelze. Im Handschuhkasten ließen sich die Kristalle leicht mit einer Nadel aus der unterkühlten Schmelze ziehen und isolieren.

Die Synthese von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂ gelang auch mit einer Eduktmischung, bei der AlCl₃ und BiCl₃ im Verhältnis 1 : 1 eingesetzt wurden, also in einem Ansatz, bei dem die Ausgangsstoffe in dem Verhältnis eingesetzt wurden, welches der Zielverbindung zugrunde lag. In einer Vakuumampulle wurden die Komponenten bei 240 °C zur Reaktion gebracht und innerhalb eines Tages auf Raumtemperatur abgekühlt. Auf diese Weise hergestelltes (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂ ist in Abbildung 9.1 zu sehen. Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigte, dass es sich um das gewünschte Produkt handelte.



Abb. 9.1: Kristalle von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂.

9.2 Einkristallstrukturanalyse von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂

Ein Kristall der Verbindung (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂ wurde nach der in Kapitel 11.2 beschriebenen Methode im Handschuhkasten selektiert und in einem Markröhrchen eingeschmolzen. Die röntgenographische Datensammlung wurde mit dem Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD durchgeführt. Es wurden 6799 Reflexe detektiert, die Mittelung über symmetrieabhängige Reflexe ergab 2165 unabhängige Reflexe und einen Gütefaktor der Mittelung von 7,35 %.

Die Symmetrie des Beugungsbildes führte zur monoklinen Laue-Klasse *2/m*. Die Reflexgruppen *h0l*: $l = 2n + 1$ und *0k0*: $k = 2n + 1$ waren systematisch ausgelöscht. Für diese Reflexionsbedingungen ist nur die Punktgruppe *2/m* definiert mit der einzig möglichen Raumgruppe *P 2₁/c* (Nr. 14), in der die Struktur gelöst und verfeinert wurde. Bei der Strukturlösung mit SHELXS-97 fanden sich das symmetrieunabhängige Bi-Atom sowie die Cl-Atome bis auf Cl6. Die Positionen von Cl6 und Al fanden sich nach Verfeinerungsrechnungen durch Differenzfourier-Synthese.

Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur auf der Grundlage der ausgemessenen Kristallgestalt durchgeführt. Der Mittelungs-*R*-Wert verschlechterte sich zwar geringfügig auf 9,22 %, die Gütefaktoren *R*1 und *wR*2 verbesserten sich jedoch von 4,76 bzw. 12,17 % auf 3,43 bzw. 8,93 %. Die Restelektronendichtepeaks wurden nach der Absorptionskorrektur deutlich kleiner. Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst.

In den Tabellen 9.2 und 9.3 sind die Atomparameter der Einkristallstrukturanalyse von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂ gezeigt.

Tab. 9.1: Kristallographische Daten von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂ und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	(Bi ₂ Cl ₄)[AlCl ₄] ₂
Messtemperatur [K]	293(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P 2₁/c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten [pm], [°]	$a = 773,22(2)$ $b = 1195,65(3)$ $c = 1035,35(3)$ $\beta = 95,090(2)$
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	953,41(4)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	3,13

Farbe	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0,2 · 0,2 · 0,15
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	20,18
Diffraktometer	Nonius KappaCCD
benutze Röntgenstrahlung	Mo-K _α , λ = 71,073 pm
Messbereich	5,22° < 2 θ < 55,18° $\bar{10} \leq h \leq 9$ $\bar{15} \leq k \leq 15$ $\bar{13} \leq l \leq 11$
Zahl der gemessenen Reflexe	6799
Zahl der unabhängigen Reflexe	2165
Zahl der verfeinerten Parameter	74
Verhältnis Reflexe / Parameter	29,26
Gütefaktor der Mittelung R_{int}	9,22 %
Absorptionskorrektur	numerisch, ausgemessene Kristallgestalt, 13 Flächen
minimale und maximale Transmission	0,054 0,129
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	3,45 %
$R(F)$ für alle Reflexe	4,31 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	8,93 %
$Goof$	1,071
max. / min. Restelektronendichte [e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	+1,68 / -2,05

Tab. 9.2: Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten B [10⁴ pm²] der Atome in der Struktur von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Bi	0,18927(3)	0,46296(2)	0,14839(2)	2,89(1)
Cl1	0,4761(3)	0,9005(2)	0,1770(2)	3,90(5)
Cl2	0,2924(3)	0,6608(2)	0,3186(2)	3,44(4)
Cl3	0,5022(3)	0,6292(2)	0,0495(2)	3,78(4)
Cl4	0,7475(3)	0,7135(2)	0,3351(2)	3,88(4)
Cl5	0,0129(3)	0,6356(2)	0,0410(3)	4,43(5)
Cl6	-0,0103(4)	0,4325(3)	0,3086(3)	5,75(7)
Al	0,5037(3)	0,7271(2)	0,2213(2)	2,81(5)

Tab. 9.3: Koeffizienten U^{ij} [pm²] der anisotropen Temperaturfaktoren der Atome in der Struktur von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi	258(2)	369(2)	458(2)	33(1)	-42(1)	1(1)
Cl1	507(10)	329(9)	609(10)	-5(7)	-160(8)	-39(8)
Cl2	398(9)	460(10)	447(8)	-81(7)	35(7)	-70(7)
Cl3	602(11)	420(9)	425(9)	-115(7)	105(8)	-100(9)
Cl4	342(9)	420(10)	685(11)	-94(8)	-113(7)	30(8)
Cl5	543(11)	321(8)	744(12)	-65(8)	-360(9)	69(8)
Cl6	640(14)	667(14)	933(17)	-32(13)	378(13)	-110(12)
Al	326(10)	316(10)	417(10)	-78(8)	-26(8)	-48(9)

9.3 Diskussion der Kristallstruktur von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂

Aus der Ansicht der monoklinen Elementarzelle in Abbildung 9.2 wird deutlich, dass die Verbindung (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂ aus diskreten Molekülonen aufgebaut ist. Die (Bi₂Cl₄)²⁺-Kationen liegen auf den Kantenmitten der *b*- und der *c*-Achse. Weiterhin sind vier tetraedrisch aufgebaute [AlCl₄]⁻-Anionen in der Elementarzelle vorhanden, die alle in einer Schicht in Höhe $a = \frac{1}{2}$ lokalisiert sind. Auf die Packung der Ionen in der Struktur wird weiter unten in diesem Kapitel noch eingegangen.

Das *C_i*-symmetrische Kation besteht aus einem (Bi₂Cl₂)-Ring, an dessen Bi-Atomen noch jeweils ein weiteres Cl-Atom gebunden ist (Abbildung 9.3). Der planare Vierring weist eine Rautenform auf, die Cl–Bi–Cl-Winkel sind mit 78,0° deutlich kleiner als die Bi–Cl–Bi-Winkel mit 102,1°. Die einfach gebundenen exocyclischen Cl-Atome sind mit 239,1 pm deutlich näher an das Bi gebunden als die zweifach gebundenen mit 266,3 und 267,1 pm.

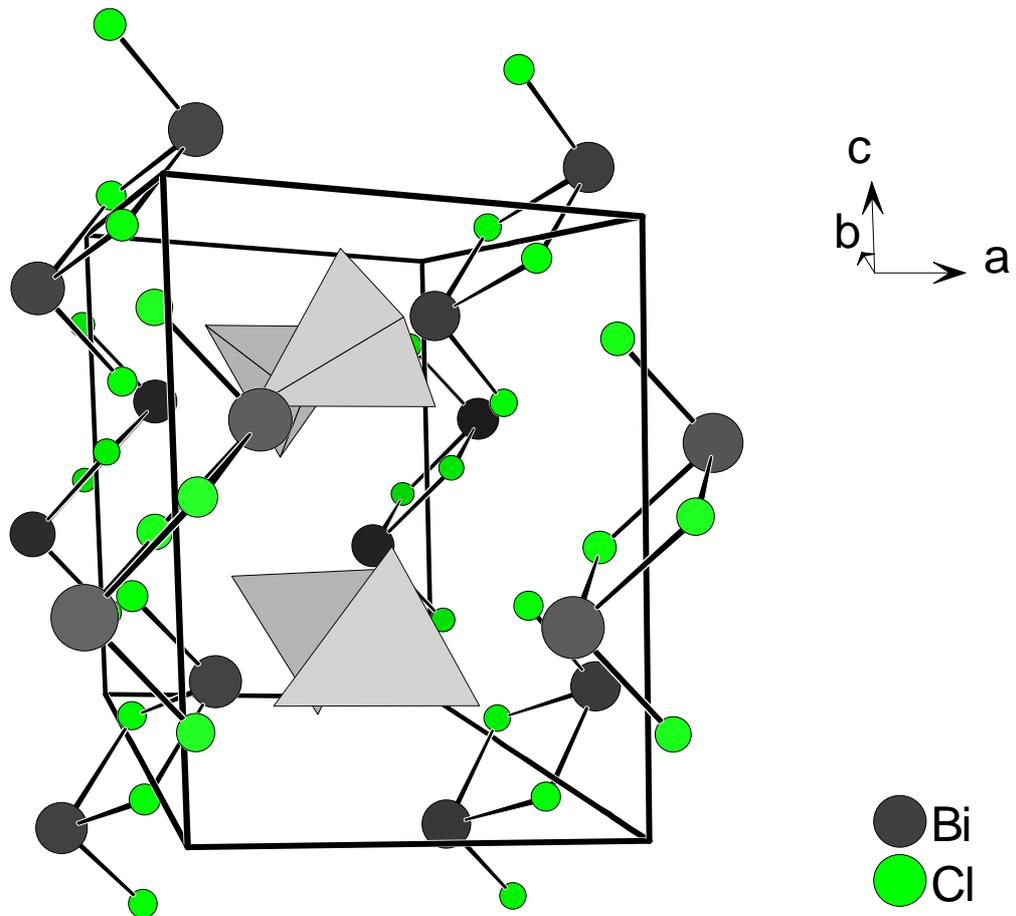


Abb. 9.2: Gezeigt ist die Elementarzelle von $(\text{Bi}_2\text{Cl}_4)[\text{AlCl}_4]_2$ in einem perspektivischen Blick entlang der kristallographischen b -Achse. Die $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen sind als graue Tetraeder dargestellt.

Tab. 9.4: Index für die Symmetrieoperation I, wie sie im Folgenden benutzt wird.

Bezeichnung	Symmetrieoperation
I	$-x; 1 - y; -z$

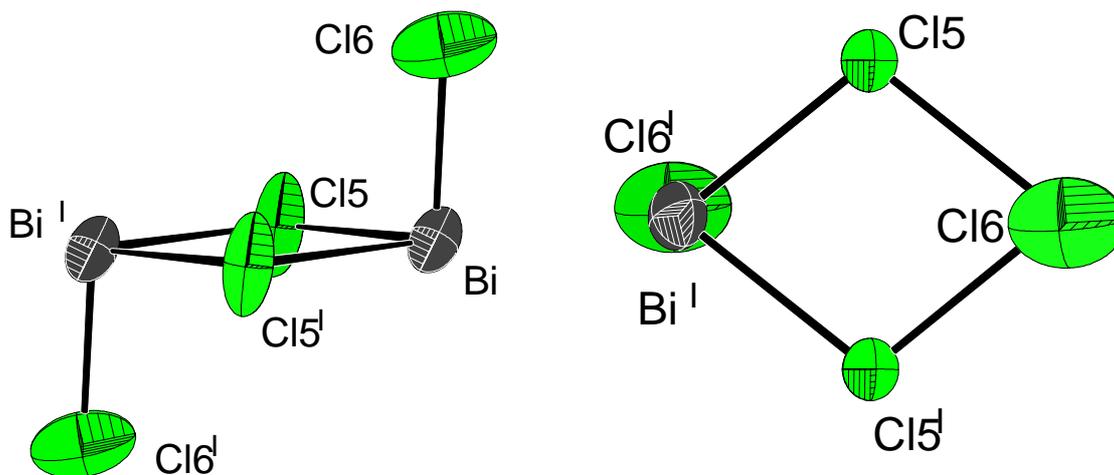


Abb. 9.3: Das (Bi₂Cl₄)²⁺-Kation in der Struktur von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂. Auf dem linken Bild ist das Ion schräg von der Seite gezeigt, im rechten Bild in der Aufsicht auf den (Bi₂Cl₂)-Ring. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab. 9.5: Ausgewählte Atomabstände [pm] im Kation in der Struktur von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand
Bi–Cl6	239,1(3)
Bi–Cl5	266,3(2)
Bi–Cl5 ^I	267,1(2)

Tab. 9.6: Ausgewählte Winkel [°] im Kation in der Struktur von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel
Cl5–Bi–Cl6	93,98(8)
Cl5 ^I –Bi–Cl6	94,05(8)
Cl5–Bi–Cl5 ^I	77,95(8)
Bi–Cl5–Bi	102,06(8)

Die Elektronenstruktur kann man leicht durch eine einzige Lewis-Valenzstrichformel beschreiben, welche die beiden positiven Ladungen erklärt. Die Ladungen sind nach diesem Modell an den Cl-Atomen im Ring lokalisiert, die übrigen Atome sind formal ungeladen.

Diese Erklärung der Gesamtladung des Teilchens wird bestätigt durch die Summenformel der Verbindung. Es kommen zwei einfach negativ geladene Tetrachloroaluminat-Anionen auf ein (Bi₂Cl₄)²⁺-Kation.

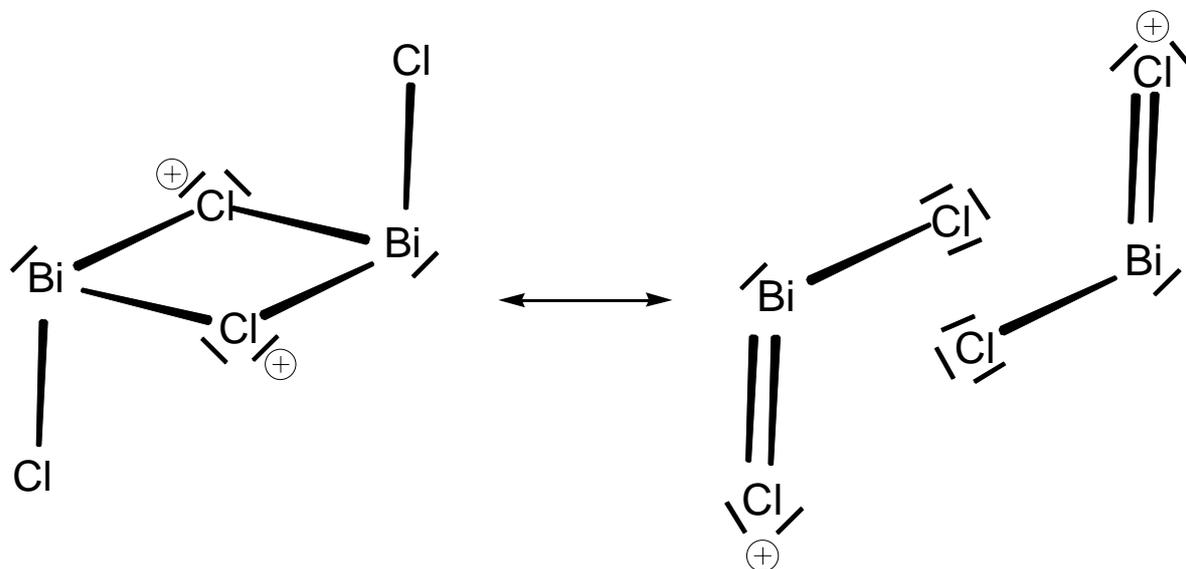


Abb. 9.4: Lewis-Valenzstrichformel von (Bi₂Cl₄)²⁺. Die jeweils drei freien Elektronenpaare der exocyclischen Cl-Atome sind nicht eingezeichnet.

Um die Bindungsverhältnisse im Kation besser verstehen zu können, kann man eine Bindungsanalyse nach dem Modell von I.D. Brown durchführen.⁷⁶ Eine empirische Formel gibt dabei die Stärke einer Bindung zwischen zwei Atomen an. Dabei nimmt die Bindungsstärke exponentiell mit dem Abstand der beiden Atome ab. Es ergibt sich die folgende Formel für die Bindungswalenz v .

$$v = e^{\left(\frac{R_0 - R}{B}\right)}$$

v : Bindungswalenz

R_0 : Abstand für eine Einfachbindung [Å]

R : Abstand zwischen zwei Atomen [Å]

B : Korrekturfaktor, $B = 0,37$ Å

⁷⁶ I.D. Brown, Editors: M. O'Keeffe, A. Navrotsky: The Bond-Valence Method: An Empirical Approach to Chemical Structure and Bonding, *Structure and Bonding in Crystals, Academic Press 1981, Vol. II, 1-30*

R_0 wurde von M. Hengstmann für die Bi–Cl-Bindung zu 2,44 Å neu bestimmt.⁷⁷ Die Summe der Valenzen gibt die Oxidationszahl des betreffenden Atoms an. In Tabelle 9.7 sind die Bi–Cl-Abstände mit den jeweiligen Bindungswerten aufgelistet.

Tab. 9.7: Aufgelistet sind die Bi–Cl-Abstände [Å] in der Struktur von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂ und die nach dem Modell von I.D. Brown berechneten Bindungswerten.

Bi	Cl-Atome	Atomabstände	Bindungswert
Bi	Cl6	2,391	1,142
	Cl5	2,663	0,547
	Cl5 ^I	2,671	0,536
	Cl1	3,113	0,162
	Cl2	3,015	0,211
	Cl4	3,024	0,206
	Cl3	3,361	0,083
	Cl3	3,460	0,063

Die Valenzsumme für das Bi-Atom beträgt 2,95. Das kommt dem erwarteten Wert von 3 sehr nahe, die Oxidationszahl beträgt +3. Die kurze Bi–Cl6-Bindung ist, mit einem Wert für die Bindungswert von 1,14, stärker als eine Einfachbindung. Das entspricht auch der Darstellung durch die beiden Lewis-Formeln in Abbildung 9.5. Die Bi–Cl5-Bindungen entsprechen etwas mehr als einer halben Einfachbindung. Die Cl-Atome haben demnach die Oxidationszahl –1.

In Abbildung 9.5 ist die erweiterte Koordinationssphäre des Bi-Atoms im (Bi₂Cl₄)²⁺-Kation gezeigt. Die eingezeichneten Abstände zu den nächsten Cl-Atomen der Anionen sind in Tabelle 9.7 bei der Valenzsummenberechnung berücksichtigt.

⁷⁷ M. Hengstmann: MoOCl₃ als Lewisäure und BiX₃ (X = Cl, Br) als Lewisbasen – Kristallchemische Untersuchungen an Oxochloromolybdaten(V) und Halogenobismutat(III)-kationen, *Dissertation Gießen* **1998**

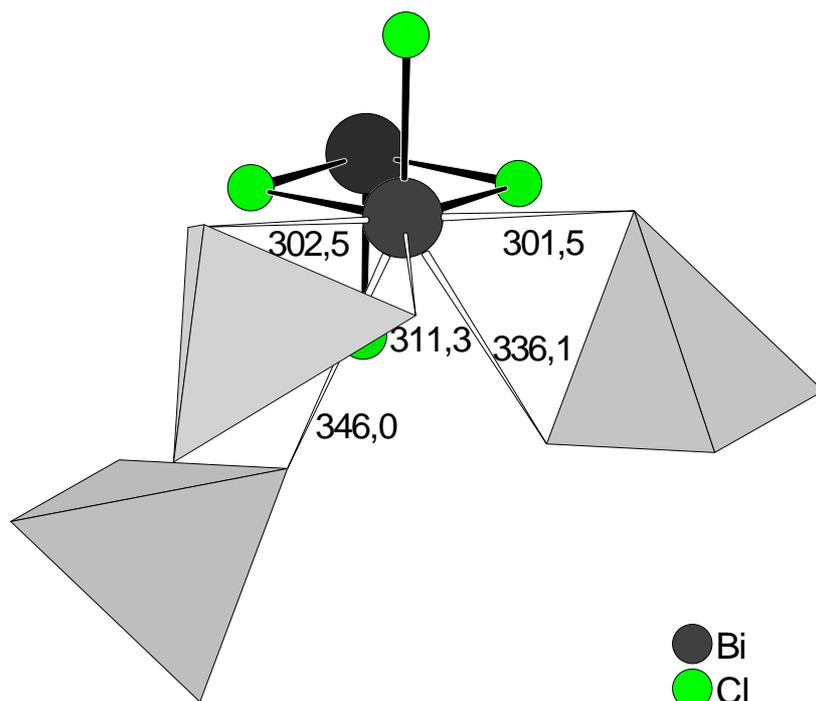


Abb. 9.5: Dargestellt ist die erweiterte Koordinationssphäre des Bi-Atoms in der Struktur von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂. Die eingezeichneten Abstände zu den Cl-Atomen der Anionen sind in pm angegeben.

Das Tetrachloroaluminat-Anion ist in Abbildung 9.6 gezeigt. Die Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 9.8 und 9.9 aufgelistet. Die Al–Cl-Abstände reichen von 212,9 bis 214,6 pm, die Bindungswinkel liegen zwischen 104,0 und 113,2°. Diese Werte entsprechen denen, die typischerweise für Tetrachloroaluminat-Ionen gefunden werden.

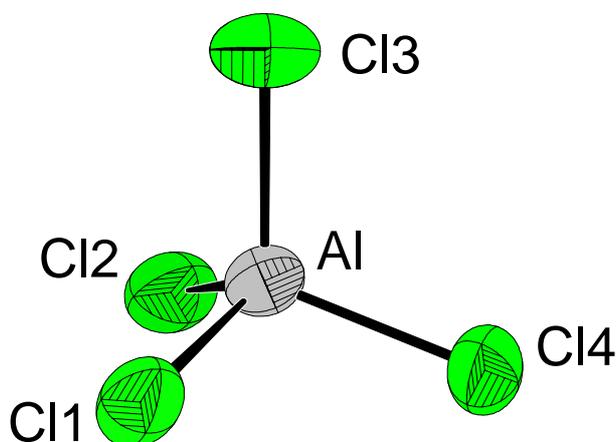


Abb. 9.6: Das [AlCl₄][−]-Anion in der Struktur von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

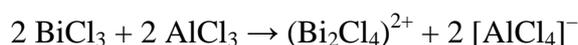
Tab. 9.8: Ausgewählte Atomabstände [pm] im Anion in der Struktur von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂.

Atome	Abstand
Al–Cl1	213,0(3)
Al–Cl2	214,6(3)
Al–Cl3	212,9(3)
Al–Cl4	213,9(3)

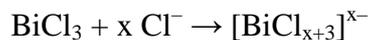
Tab. 9.9: Ausgewählte Winkel [°] im Anion in der Struktur von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂.

Atome	Winkel
Cl1–Al–Cl2	113,2(2)
Cl1–Al–Cl3	111,2(2)
Cl1–Al–Cl4	105,0(2)
Cl2–Al–Cl3	104,0(2)
Cl2–Al–Cl4	112,6(2)
Cl3–Al–Cl4	111,0(2)

Die Verbindung (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂ ist durch einfache Lewis-Säure-Base-Reaktion nach folgender Reaktionsgleichung entstanden:



Dieser Reaktionsverlauf ist keineswegs selbstverständlich für die eingesetzten Edukte. Zwar ist AlCl₃ eine starke Lewis-Säure, die befähigt ist, Cl[−]-Ionen an sich zu binden, doch auch BiCl₃ reagiert in den allermeisten ähnlichen Reaktionen als Säure entsprechend der nachfolgenden Gleichung.



Als Beispiele seien hier die Verbindungen Cs[BiCl₆]⁷⁸, Te₄[Bi₆Cl₂₀]⁷⁹ und Se₈[Bi₄Cl₁₄]⁸⁰ genannt, die die Produkte einer solchen Reaktion darstellen. Sie enthalten eine Vielzahl strukturell unterschiedlicher isolierter und polymerer anionischer [BiCl_{x+3}]^{x−}-Polyeder.

⁷⁸ F. Benachenhou, G. Mairesse, G. Nowogrocki, D. Thomas: Structural studies of Cs-K-Bi mixed chlorides relation to the crystal structures of A₂BMX₆, A₃MX₆ and A₂MX₆, *J. Sol. Stat. Chem.* **1986**, 65, 13-26

⁷⁹ J. Beck, M. Kasper, A. Stankowski: Tellurium polycations stabilized by halogenobismutates syntheses and crystal structures of Te₄(Bi₆Cl₂₀) and Te₄(Bi₂Br₈), *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1189-1192

Hervorragende Gegenspieler für die Reaktion von BiCl₃ als Lewis-Base scheinen die Molybdänchloride und -oxidchloride MoCl₃, MoOCl₃ und MoOCl₄ zu sein, wie M. Hengstmann in seiner Dissertation zeigen konnte.⁷⁷ Er konnte die Verbindungen (BiCl)[Mo₆Cl₁₄], (BiCl₂)[MoOCl₄], (BiCl₂)₂[Mo₂O₂Cl₈] und (Bi₂Cl_{0,9}Br_{3,1})[MoOCl_{3,4}Br_{0,6}], die eine Phasenbreite bezüglich des Cl/Br-Verhältnisses hat, synthetisieren. Sie enthalten die in Abbildung 9.7 gezeigten diskreten Kationen.

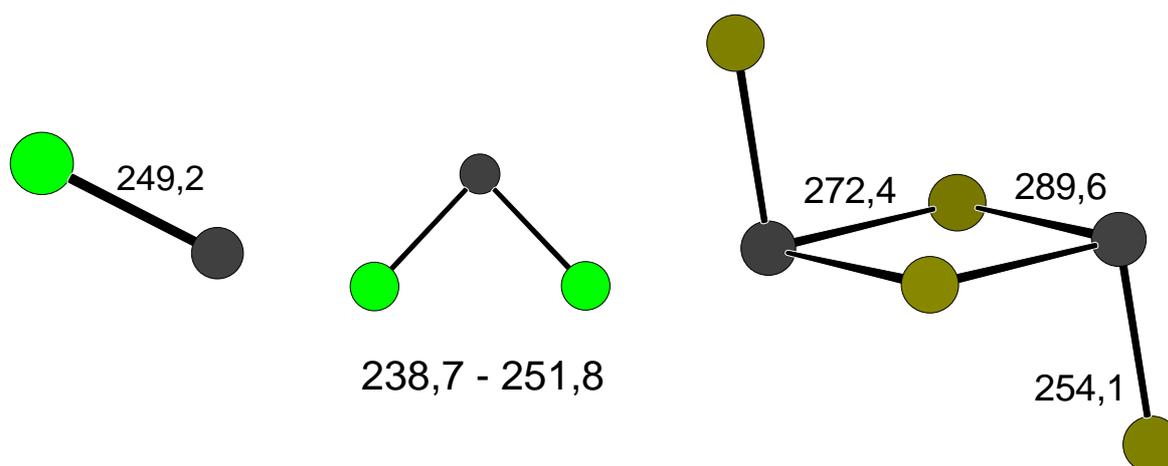


Abb. 9.7: Von links nach rechts sind die Kationen (BiCl)²⁺, (BiCl₂)⁺ und (Bi₂Cl_{0,9}Br_{3,1})²⁺ gezeigt. Die dunkelgrauen Kreise stellen Bi-Atome dar, die grünen Cl-Atome. Im rechten Bild ist die Halogen-Position hauptsächlich von Br-Atomen besetzt. Die eingezeichneten Abstände sind in pm angegeben.

Gut zu vergleichen ist (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂ mit seinem schwereren Homologen (Bi₂Br₄)[AlBr₄]₂. Diese Verbindung wurde von M. Hengstmann hergestellt und charakterisiert. Im Unterschied zur hier vorgestellten Verbindung kristallisiert sie in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), sie ist gelb und leicht zu sublimieren. Dass (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂ nicht sublimierbar ist, ist so zu verstehen, dass die kovalenten Bindungen in den Ionen sehr stark sein müssen. So ist eine Rückreaktion zu den Trichloriden, die beide äußerst leicht zu sublimieren sind, energetisch sehr ungünstig. (Bi₂Br₄)[AlBr₄]₂ setzt sich aus den der Chlor-Verbindung entsprechenden Ionen zusammen. Die Kationen (Bi₂Cl₄)²⁺ und (Bi₂Br₄)²⁺ sind in Abbildung 9.8 vergleichend gegenübergestellt. Der Atomradius von Br ist deutlich größer als derjenige von Cl. Dennoch sind sich die beiden Kationen sehr ähnlich.

⁸⁰ A. Baumann, J. Beck, T. Hilbert: Octachalcogen cations Te₈²⁺, Se₈²⁺, and mixed (Te_{8-x}Se_x)²⁺ stabilized by chlorometallates of Bi, Zr, and Hf: Synthesis and crystal structures of Se₈(Bi₄Cl₁₄) and E₈(MCl₆) (E=Se, Te; M=Zr, Hf), *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 1253-1259

⁷⁷ M. Hengstmann: MoOCl₃ als Lewissäure und BiX₃ (X = Cl, Br) als Lewisbasen – Kristallchemische Untersuchungen an Oxochloromolybdaten(V) und Halogenobismutat(III)-kationen, *Dissertation Gießen* **1998**

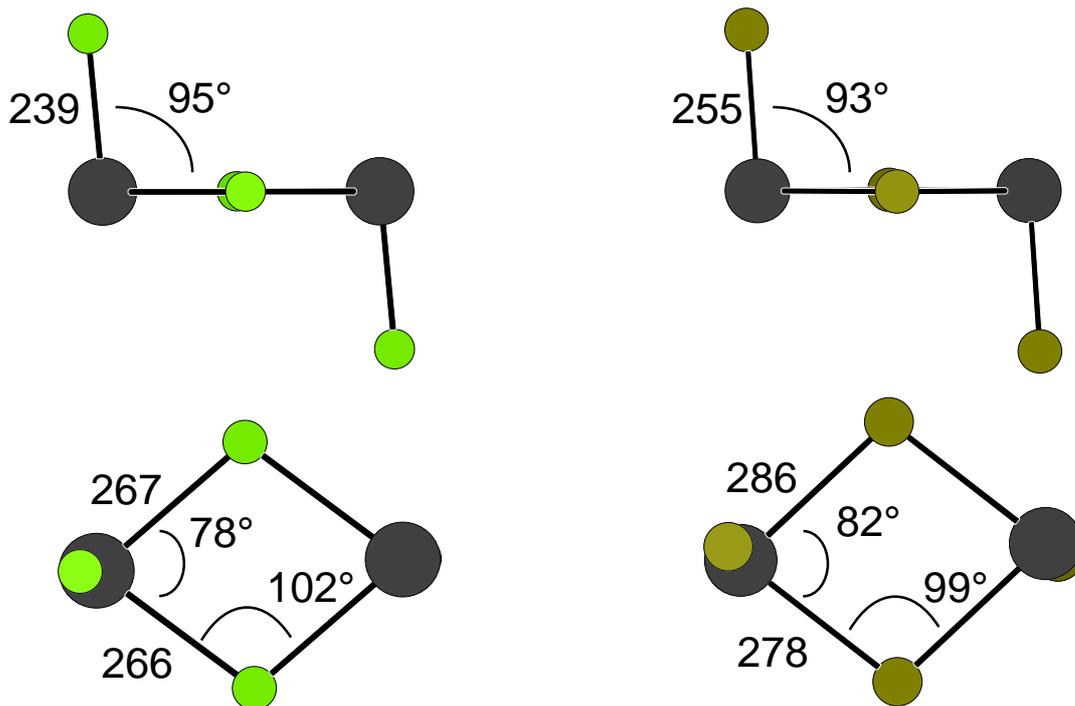


Abb. 9.8: Gegenübergestellt sind die $(\text{Bi}_2\text{X}_4)^{2+}$ -Kationen der Verbindungen $(\text{Bi}_2\text{Cl}_4)[\text{AlCl}_4]_2$ (links) und $(\text{Bi}_2\text{Br}_4)[\text{AlBr}_4]_2$ (rechts). Die im oberen Bild eingezeichneten Winkel werden von den Atomen X–Bi–Bi eingeschlossen. Die Abstände sind in pm angegeben.

Das Anion ist in beiden Strukturen ein $[\text{AlX}_4]^-$ -Tetraeder. Trotzdem sind die Molekül-Ionen der beiden Substanzen im Festkörper unterschiedlich gepackt. Reduziert man die Kationen und Anionen auf ihre Schwerpunkte, findet man in beiden Fällen das Muster einer AB_2 -Struktur.

Im $(\text{Bi}_2\text{Cl}_4)[\text{AlCl}_4]_2$ sind die Kationen achtfach in Form eines verzerrten Würfels umgeben. Diese Würfel sind in a -Richtung flächenverknüpft und in b - und c -Richtung eckenverknüpft. Die Anionen sind quadratisch planar umgeben. Dieses Strukturmotiv findet sich in der intermetallischen Phase PtHg_2 ⁸¹ wieder (Abbildung 9.9).

⁸¹ E. Bauer, H. Nowotny, A. Stempf: Röntgenographische Untersuchungen im System: Platin-Quecksilber, *Monatshefte für Chemie*, **1953**, 84, 692

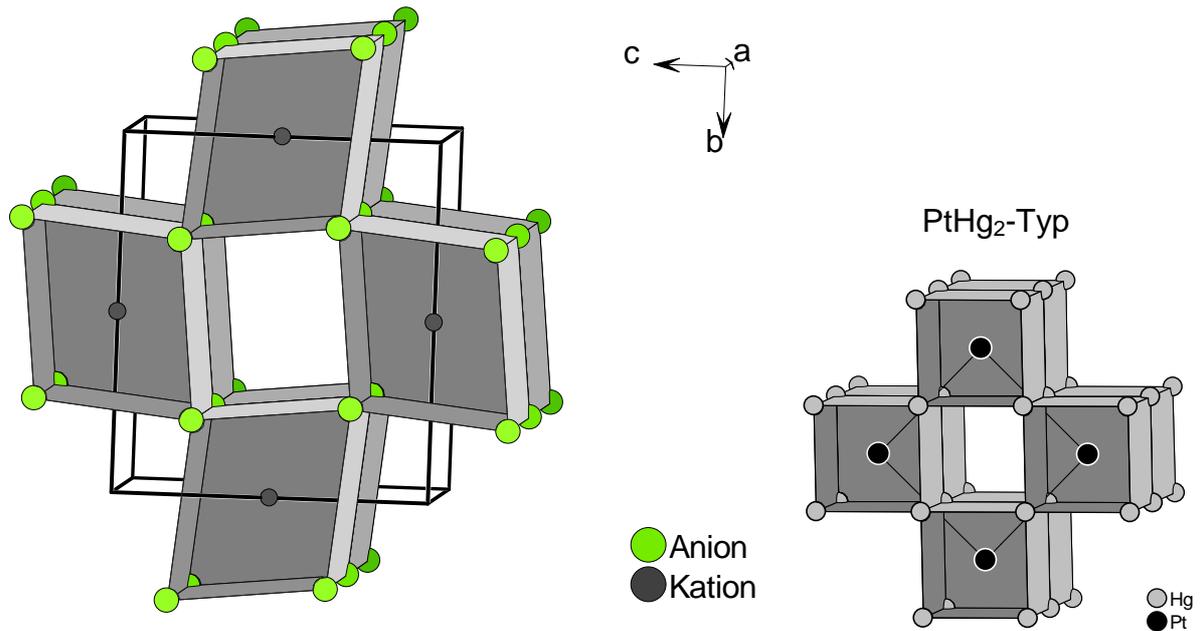


Abb. 9.9: Dargestellt ist die Anordnung der Molekül-Ionen von (Bi₂Cl₄)[AlCl₄]₂ im Festkörper. Von den Kationen und den Anionen sind nur die Schwerpunkte gezeigt. Im rechten Bild ist der PtHg₂-Typ dargestellt.

In der Struktur von (Bi₂Br₄)[AlBr₄]₂ haben die Kationen die Koordinationszahl zehn. Der gebildete Polyeder ist ein stark verzerrter zweifach überkappter Würfel. Die Umgebung des Anions entspricht einer quadratischen Pyramide. Diese Anordnung entspricht dem MoSi₂-Typ⁸² (Abbildung 9.10).

⁸² W.H. Zachariasen: Über die Kristallstruktur von MoSi₂ und WSi₂, Zeitschrift für physikalische Chemie, **1927**, 128, 39-48

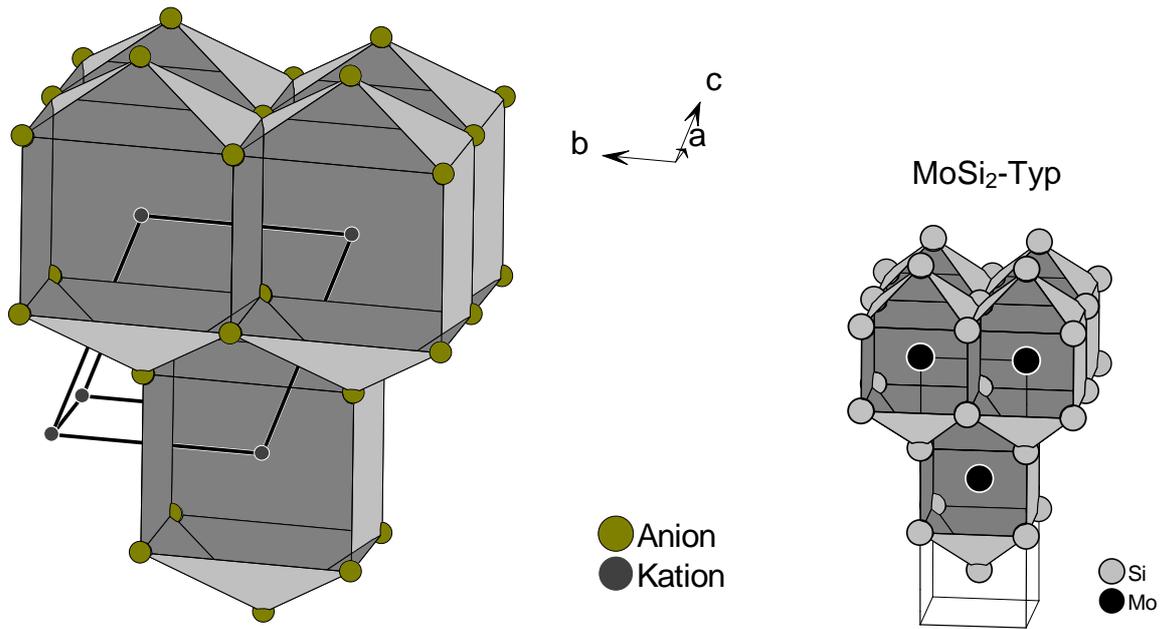


Abb. 9.10: Gezeigt ist die Packung der Ionen von $(\text{Bi}_2\text{Br}_4)[\text{AlBr}_4]_2$ im Festkörper. Von den Kationen und den Anionen sind nur ihre Schwerpunkte dargestellt. Im rechten Bild ist der MoSi_2 -Typ gezeigt.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese von Polykationen gelingt auf verschiedenen Wegen. Allen gemeinsam ist der Ausschluss von Feuchtigkeit und die Anwesenheit eines sehr schwach Lewis-basischen Anions. Durch solch ein Anion wird das Polykation gegen Disproportionierung stabilisiert.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Methode der Synthese aus Lewis-sauren Salzschnmelzen angewendet. Dabei kamen Elemente zusammen mit ihren Chloride und der sehr starke Cl^- -Ionen-Akzeptor AlCl_3 zum Einsatz. Die Salzschnmelzen wurden in evakuierten Duranglasampullen zwischen 130 und 420 °C erzeugt. Alle hier vorgestellten Verbindungen enthalten als Anion $[\text{AlCl}_4]^-$. In diesen Ionenverbindungen können die Ladungen der Kationen aus den Summenformeln der Substanzen ermittelt werden.

Das Ziel dieser Arbeit war es, heteroatomare Polykationen herzustellen, die Elemente aus verschiedenen Hauptgruppen enthalten. Neben zahlreichen bisher entdeckten homoatomaren Polykationen der fünften, sechsten und siebten Hauptgruppe sowie einiger Nebengruppenelemente waren bisher nur sehr wenige Polykationen bekannt, die aus schweren Elementen der beiden Hauptgruppen fünf und sechs bestanden. Zu erwähnen sind die zeitgleich zu diesen Arbeiten von F. Steden synthetisierten Kationen $(\text{BiTe}_5)^{3+}$ und $(\text{SbTe}_5)^{3+}$ sowie die von R.J. Gillespie et. al entdeckten Polykationen $(\text{As}_3\text{Se}_4)^+$ und $(\text{As}_3\text{S}_4)^+$. Diese vier Cluster wurden aus flüssigem SO_2 durch Oxidation mit AsF_5 hergestellt.

Wenn man die Polykationenchemie der verschiedenen Hauptgruppenelemente vergleicht, fällt auf, dass die jeweils schwersten Elemente Bi, Te und I die größte Strukturvielfalt aufweisen.

Bei den experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurde systematisch so vorgegangen, dass, beginnend mit dem schwersten Pentel Bi, die Chalkogene mit abnehmender Hauptquantenzahl umgesetzt wurden. Darauf folgten die Untersuchungen mit Sb und dann die mit As mit der jeweils gleichen Reihenfolge der Chalkogene.

Als erste neue Verbindung wurde $(\text{Bi}_4\text{Te}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ hergestellt, die das würfelförmige $(\text{Bi}_4\text{Te}_4)^{4+}$ -Clusterion enthält. Es besteht anders als das vergleichbare achtatomige Polykation Bi_8^{2+} nicht aus Dreiecks-, sondern aus Vierecksflächen. Seine Struktur ist nicht durch die Wade-Regeln zu erklären wie die des Bi_8^{2+} . Jedoch lässt sich anhand des MO-Schemas die Würfelform erklären. Der Cluster wird nicht durch 38 Elektronen wie im Bi_8^{2+} , sondern durch 40 Elektronen zusammengehalten. Die zwei Elektronen sowie der Aufbau durch zwei unterschiedliche Elemente bewirken diesen strukturellen Unterschied. Die Synthese dieser Verbindung wurde im Rahmen dieser Dissertation vorausgegangenen Diplom-Arbeit durchgeführt. Die von M. Dolg durchgeführten ab initio-Rechnungen finden sich in der hier vorliegenden Arbeit sowie in einer Veröffentlichung.⁴⁶

⁴⁶ J. Beck, M. Dolg, S. Schlüter: $\text{Bi}_4\text{Te}_4^{4+}$ – ein würfelförmiger, polykationischer Hauptgruppenelementcluster, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2347-2350

Aufbauend auf diesem Ergebnis wurde das Element Te sukzessive durch seine leichteren Homologen Se und S ausgetauscht. In völlig analogen Synthesen konnten die Verbindungen $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ und $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ erhalten werden. Auch sie enthalten würfelförmige Polykationen. Die Abweichung von der idealen Würfelsymmetrie ist beim S-haltigen Cluster am größten. Das ist über die Größenunterschiede zwischen dem Bi-Atom und dem Ch-Atom zu verstehen. Eine optimale Orbitalüberlappung und damit ein maximaler Energiegewinn ist durch die Verzerrung erreicht.

Anhand der durchgeführten schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an den Se- und S-Verbindungen konnten die Bindungs-Kraftkonstanten in den Clustern iterativ angepasst und ermittelt werden.

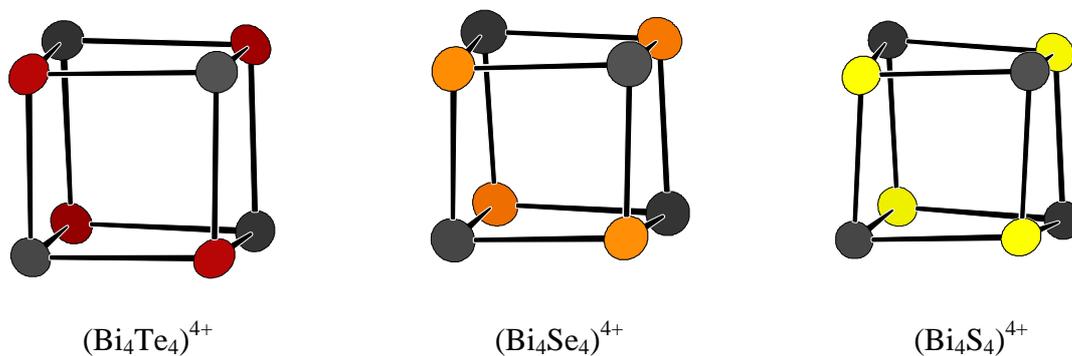


Abb. 10.1: Gezeigt sind die Polykationen in den Strukturen von $(\text{Bi}_4\text{Te}_4)[\text{AlCl}_4]_4$, $(\text{Bi}_4\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ und $(\text{Bi}_4\text{S}_4)[\text{AlCl}_4]_4$. Die Ionen in dieser und in den folgenden Abbildungen sind alle im selben Maßstab ($100 \text{ pm} \cdot \text{cm}^{-1}$) dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht in dieser und in den anderen dargestellten Polykationen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Daneben wurden die beiden Bi-haltigen Verbindungen $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ hergestellt. Sie enthalten keine diskreten Kationen, sondern Bänder, die aus (Bi_2Ch_2) -Rechtecken aufgebaut sind. Die Tendenz, rechte Winkel auszubilden, wird hier fortgesetzt. Es sind zwei unterschiedliche Anionen in diesen isotypen Strukturen enthalten, Cl^- - und $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen. Es ist überraschend, dass trotz des Lewis-sauren Reaktionsmediums „nackte“ Cl^- -Ionen in die Struktur eingebaut sind. Doch gerade das macht den Unterschied in der Summenformel zu den oben genannten Verbindungen $(\text{Bi}_4\text{Ch}_4)[\text{AlCl}_4]_4$ aus, was sich natürlich auch auf die Struktur im Festkörper auswirkt. Verdoppelt man die Formel $(\text{Bi}_2\text{Ch}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$, gelangt man zu $(\text{Bi}_4\text{Ch}_4)\text{Cl}_2[\text{AlCl}_4]_2$. Ersetzt man Cl^- durch ein komplexes $[\text{AlCl}_4]^-$, gelangt man exakt zur Stöchiometrie der Würfelverbindungen. In den Strukturen der beiden Verbindungen $(\text{Bi}_2\text{Ch}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ sind die $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen nur durch Fehlordnung zu beschreiben. Das liegt in noch ungelösten kristallographischen Problemen, die in der ausgeprägten Nadelform der Kristalle, die mit der Verwachsungen einhergehen, begründet sind.

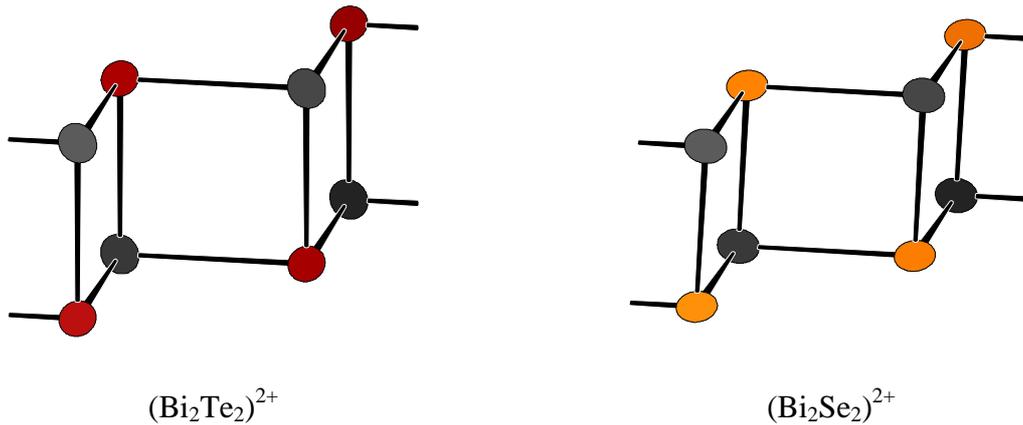


Abb. 10.2: Abgebildet sind die polykationischen Teilstrukturen der Substanzen $(\text{Bi}_2\text{Te}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Bi}_2\text{Se}_2)\text{Cl}[\text{AlCl}_4]$.

Beim Übergang vom Bi zum Sb konnten wiederum Strukturen mit Kationen von Würfelstruktur gefunden werden. Jedoch sind die Würfel über ein Sb-Atom zu Doppelwürfeln eckenverknüpft. Auch in dieser Reihe der Sb-Doppelwürfel zeigen sich Unterschiede. Mit Te wird ein sehr wenig verzerrter $(\text{Sb}_7\text{Te}_8)^{5+}$ -Doppelwürfel im $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$ gebildet. Am zentralen Sb-Atom, das nahezu ideal oktaedrisch umgeben ist, sind 14 Elektronen lokalisiert. Sie können aufgrund der O_h -Symmetrie nach der MO-Theorie mit drei Vier-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen beschrieben werden. In der Struktur ist ein Na^+ -Ion eingebaut, das bei Raumtemperatur fehlgeordnet ist. Bei tiefen Temperaturen ordnet sich dieses Atom aus. Genauere Studien dieses Phasenübergangs ergaben eine Umwandlungstemperatur von 177 K und einen Übergang vorwiegend nach der zweiten Ordnung.

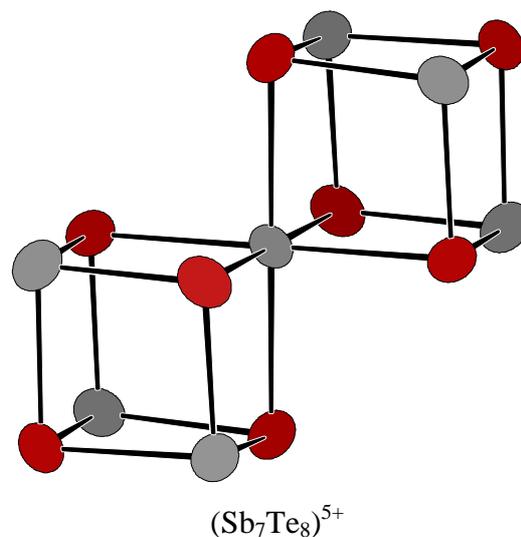


Abb. 10.3: Gezeigt ist der Doppelwürfel in der Struktur von $\text{Na}(\text{Sb}_7\text{Te}_8)[\text{AlCl}_4]_6$.

Die Doppelwürfel der Se- und der S-Verbindung mit den Formeln $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ und $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ sind stark verzerrt. Desweiteren sind noch je zwei Cl-Atome kovalent an die Cluster gebunden. Die Verzerrung der Strukturen lässt sich gut mit Hilfe von Lewis-Valenzstrichformeln deuten. Am zentralen Sb-Atom ist jeweils ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar vorhanden. In der Te-Verbindung befindet es sich in einem inerten s-Orbital. Die dreifach positiven Cluster $(\text{Sb}_7\text{Ch}_8\text{Cl}_2)^{3+}$ sind trotz der Unterschiede eng verwandt mit dem fünffach geladenen $(\text{Sb}_7\text{Te}_8)^{5+}$ -Cluster. Nimmt man an, dass die beiden Cl-Atome jeweils als Cl^- -Ionen vorliegen und entfernt man sie in Gedanken, wird die Ladung der Kationen um zwei erhöht, sie entspricht dann dem Te-haltigen Kation.

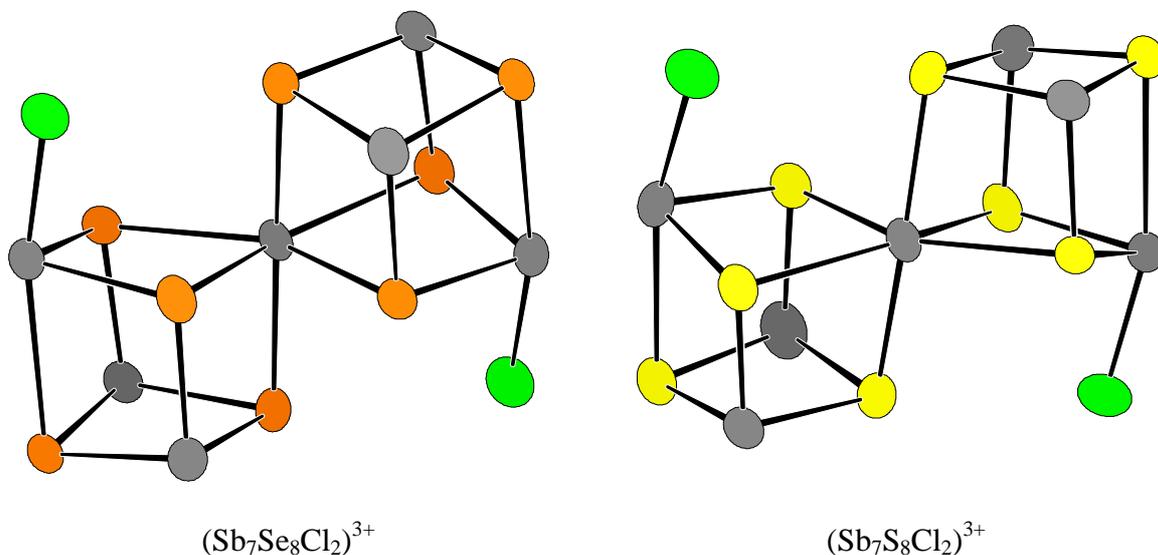


Abb. 10.4: Dargestellt sind die stark verzerrten doppelwürfelförmigen Kationen in den Strukturen der Verbindungen $(\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$ und $(\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Cl}_2)[\text{AlCl}_4]_3$.

Wie in der Bi-Reihe werden auch in der Sb-Reihe neben diesen Käfigen noch polymere Kationen ausgebildet. Zum einen ist da die Verbindung $(\text{Sb}_3\text{Te}_4)[\text{AlCl}_4]$, in der sich die eine positive Ladung über sieben Atome verteilt. In den Kationensträngen liegen neben sechsfach koordinierten Sb-Atomen weitere dreibindige Sb- und Te-Atome vor. Es werden fast ideale rechte Winkel ausgebildet. Auch in dieser Struktur ist das $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anion nur durch eine Fehlordnung zu beschreiben, die nicht aufgelöst werden konnte.

Zum anderen konnte $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)[\text{AlCl}_4]$ dargestellt und charakterisiert werden. Sie enthält zwei kristallographisch unabhängige, aber sehr ähnliche $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)^+$ -Stränge. In ihnen sind (Sb_2Te_2) -Vierringe übereinandergestapelt und untereinander durch kovalente Bindungen verknüpft. Als Besonderheit wird homoatomare Sb–Sb-Bindung ausgebildet.

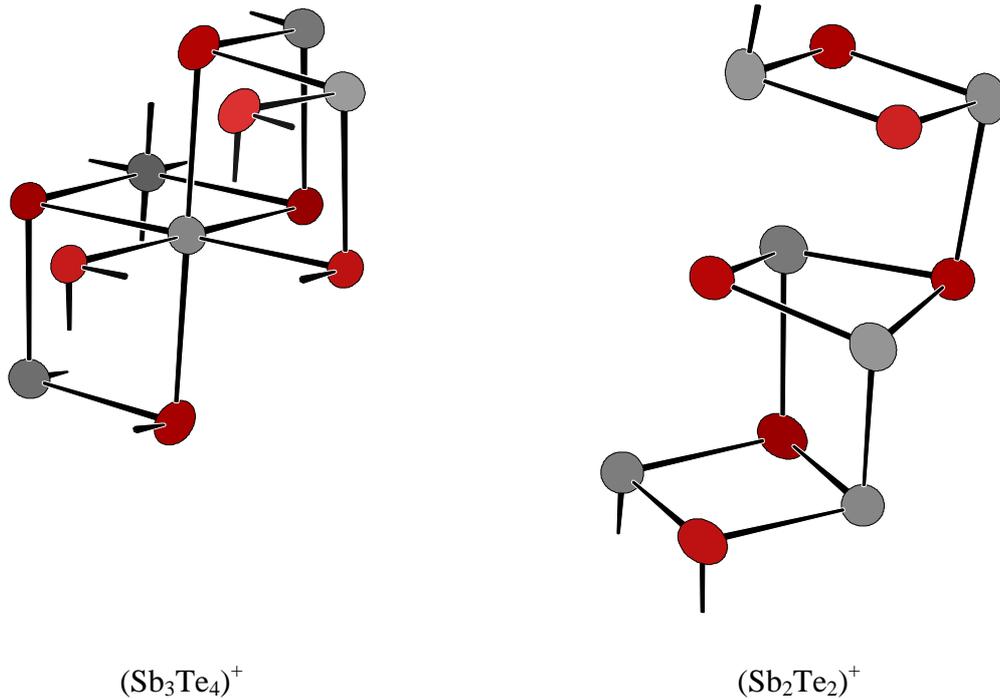


Abb. 10.5: Abgebildet sind die polymeren Kationen der Substanzen $(\text{Sb}_3\text{Te}_4)[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)[\text{AlCl}_4]$.

Das leichteste im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Pentel ist Arsen. Bei den hier gefunden Clustern wird der Trend durchbrochen, rechte Winkel auszubilden. Im $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]$ bildet das $(\text{As}_3\text{Se}_4)^+$ -Ion einen wohlbekannten siebenatomigen Käfig aus, der nicht nur in der Struktur von $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{AsF}_6]$ gefunden wurde, sondern auch in den Zintl-Ionen P_7^{3-} , As_7^{3-} und in dem Neutralteilchen As_4Se_3 . Es wurde nicht nur die Kristallstruktur untersucht, sondern es konnten auch die Kraftkonstanten der Bindungen basierend auf schwingungsspektroskopischen Untersuchungen analysiert werden. Der polykationische Käfig in der Struktur von $(\text{As}_3\text{S}_5)[\text{AlCl}_4]$ ist um ein Atom größer als im $(\text{As}_3\text{Se}_4)^+$. In beiden Käfigen kann die Ladung nach dem Zintl-Klemm-Konzept am dreibindigen As-Atom lokalisiert werden. Ein As/Te-Polykation konnte nicht erhalten werden.

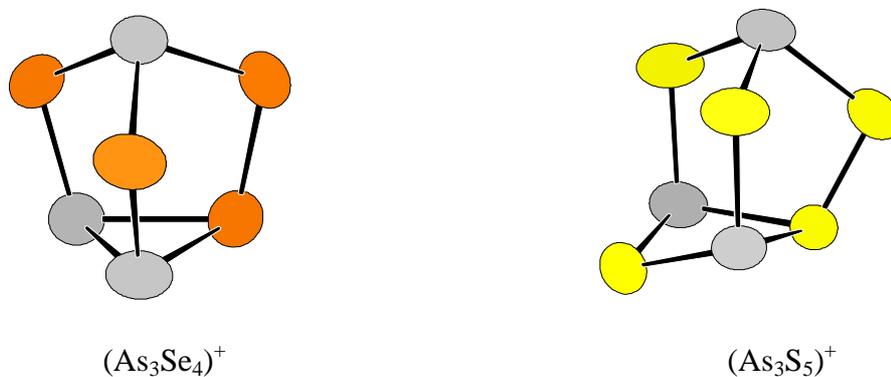


Abb. 10.6: Die beiden As-haltigen Polykationen in den Strukturen von $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{As}_3\text{S}_5)[\text{AlCl}_4]$ sind hier gegenübergestellt.

Als einzige farblose Verbindung konnte $(\text{Bi}_2\text{Cl}_4)[\text{AlCl}_4]_2$ erhalten werden. Es entsteht durch einfache Lewis-Säure-Base-Reaktion und enthält das $(\text{Bi}_2\text{Cl}_4)^{2+}$ -Kation. Es ist aus einem Bi_2Cl_2 -Vierring aufgebaut, dessen Bi-Atome noch je ein weiteres exo-cyclisches Cl-Atom tragen. Die analoge Br-Verbindung $(\text{Bi}_2\text{Br}_4)[\text{AlBr}_4]_2$ konnte M. Hengstmann synthetisieren. Doch obwohl die Ionen in diesen beiden Verbindungen sich strukturell sehr ähnlich sind, sind sie nicht isotyp, sogar die Packungen der Teilchen im Kristall unterscheiden sich grundlegend.

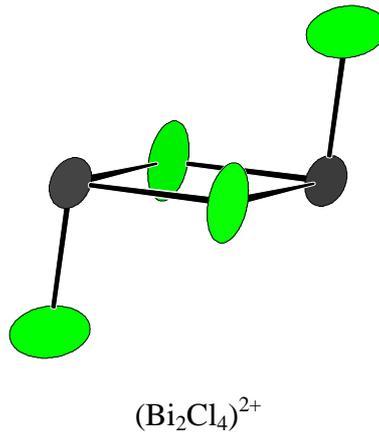


Abb. 10.7: Das Kation $(\text{Bi}_2\text{Cl}_4)^{2+}$ in der Struktur von $(\text{Bi}_2\text{Cl}_4)[\text{AlCl}_4]_2$.

In den hier vorgestellten Strukturen kann die Ladung der Polykationen in der überzeugenden Mehrzahl der Fälle nach dem Zintl-Klemm-Konzept verstanden werden. Ausnahmen sind die beiden über ein Sb-Atom verbrückten Würfel der Sb-haltigen Polykationen. Diesem Atom werden 14 Elektronen zugeordnet, die man durch die MO-Theorie in einem s-Orbital und drei Vier-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen unterbringen kann. Alle hier gefundenen Teilchen sind von der elektronischen Seite her gut zu verstehen.

Jedoch ist es erstaunlich, dass diese sich sehr ähnlichen Elemente As, Sb und Bi so unterschiedliche Kationen ausbilden. Eine Vorhersage scheint nicht möglich zu sein.

Die Tatsache, dass z.B. aus dem System Sb/Te allein in dieser Arbeit drei verschiedene Polykationen $(\text{Sb}_7\text{Te}_8)^{5+}$, $(\text{Sb}_3\text{Te}_4)^+$ und $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)^+$ entdeckt wurden, die diskrete Teilchen, aber auch unendliche Stränge enthalten, die alle durch dasselbe Anion stabilisiert werden, lässt die Vermutung zu, dass noch weitere Polykationen in diesem System unentdeckt sind. Bei den Synthesen wurden die Elemente mit ihren Chloriden umgesetzt und es bildeten sich Polykationen, die den binären Pentelchalkogeniden teilweise strukturell recht ähnlich sehen. Wenn die Strukturausschnitte in den Chalkogeniden schon vorgebildet sind, liegt es nahe,

diese bei den Reaktionen einzusetzen. Bei den Arbeiten von F. Steden in flüssigem SO_2 waren diese Versuche erfolgreich.

Desweiteren zeigt der Vergleich der Verbindungen $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{AlCl}_4]$ und $(\text{As}_3\text{Se}_4)[\text{AsF}_6]$, dass dieselben Kationen von unterschiedlichen Anionen stabilisiert werden können. Das muss nicht immer so sein, wie beispielsweise die Verbindung $(\text{BiTe}_5)[\text{AsF}_6]_3 \cdot \text{SO}_2$ zeigt. Denn trigonal-prismatische Kationen wurden aus Salzschnmelzen noch nicht erhalten. So wird es sicher möglich sein, durch eine andere Syntheseroute neue heteroatomare Polykationen zu erhalten, die durch andere Anionen stabilisiert werden.

11 Anhang

11.1 Synthese

Alle Reaktionen wurden in evakuierten Duran-Glasampullen durchgeführt. Diese hatten eine Wandstärke von 2 mm und einen Durchmesser von 12 mm. Die einseitig zugeschmolzenen Glasrohre waren an einer Stelle verjüngt, dies erleichterte das Abschmelzen der befüllten Halbampulle im Vakuum.

Die Einwaage der festen Edukte erfolgte im Handschuhkasten, da außer NaCl alle eingesetzten Chloride feuchtigkeitsempfindlich sind, ebenso einige der eingesetzten Elemente. Die selbst angefertigte Halbampulle wurde mit Hilfe eines langen Glastrichters befüllt, um ein Verschmutzen der Abschmelzstelle zu verhindern.

Die so befüllte Halbampulle wurde mit einem Schraubverschluss mit Loch und PTFE-beschichteter Dichtung an einem Hüslenschliff befestigt. Um den Transport unter Schutzgas zur kombinierten Schutzgas-Vakuumanlage zu gewährleisten, war noch ein Hahn in die Apparatur eingebaut, wie es in Abbildung 11.1 zu sehen ist.

Die Ampullen wurden an der Schutzgas-Vakuumanlage unter dem von der zweistufigen Drehschieberpumpe Labovac PK 8 D der Firma SASKIA Hochvakuum- und Labortechnik GmbH erzeugten Feinvakuum von etwa $1 \text{ bis } 5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ mit einem Erdgas-Handbrenner zugeschmolzen.

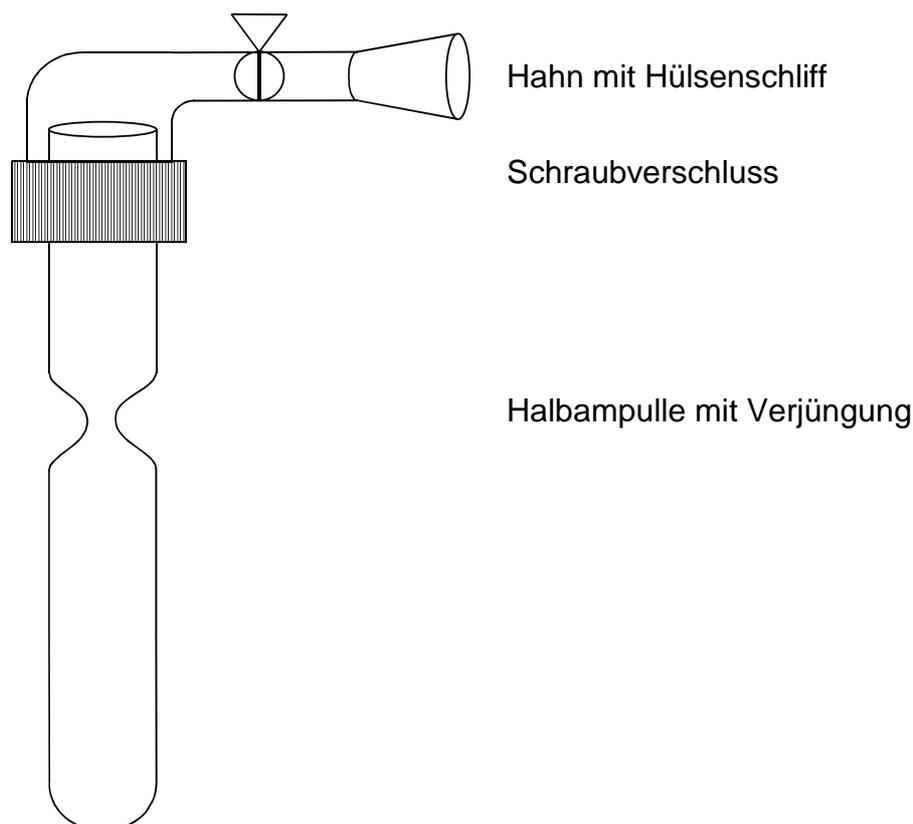


Abb. 11.1: Skizze der Halbampulle mit angebrachtem Hülsenschliff.

Im Fall der arsenhaltigen Verbindungen wurde flüssiges, hydrolyseempfindliches AsCl_3 eingesetzt. Nach der oben beschriebenen Einwaage der festen Edukte wurde das benötigte Volumen des flüssigen AsCl_3 mit einer Spritze abgemessen und in das Reaktionsgefäß überführt. Das AsCl_3 -Gefäß befand sich in einem Schlenkrohr, das im Argon-Gegenstrom geöffnet werden konnte. Genau oberhalb der Halbampulle befand sich zusätzlich zum oben dargestellten Aufsatz ein NS 14,5er Kernschliff. Er konnte mit einer Schliffkappe verschlossen werden und durch ihn konnte das AsCl_3 im Ar-Gegenstrom eingespritzt werden.

Die Verwendung von Duran-Glasampullen hat den Vorteil, dass man den Reaktionsverlauf visuell verfolgen kann. Außerdem ist dieses Ampullenmaterial bis zu Temperaturen von etwa $500\text{ }^\circ\text{C}$ verwendbar, was für die Synthesen der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen genügte.

11.2 Isolation von Kristallen

Die entstandenen Verbindungen sind aufgrund der leicht oxidierbaren Kationen und der hydrolysierbaren $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen ausnahmslos sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. Das Öffnen der Ampullen konnte nicht an der Luft durchgeführt werden, denn auf Grund des Vakuums wären sofort Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit in die Ampullen geströmt.

Die angeritzten Ampullen wurden in ein spezielles Gefäß gelegt, das in Abbildung 11.2 skizzenhaft gezeigt ist und das an die Schutzgas-Vakuumanlage angeschlossen ist. Im Argon-Gegenstrom wurde ein hellglühender Glasstab auf die Ritzstelle der Ampulle gehalten. Durch die große Temperaturdifferenz kommt es zu großen thermischen Spannungen im Glas und die Ampulle springt an besagter Sollbruchstelle. Eventuell entstandene Gase werden im Vakuum abgezogen.

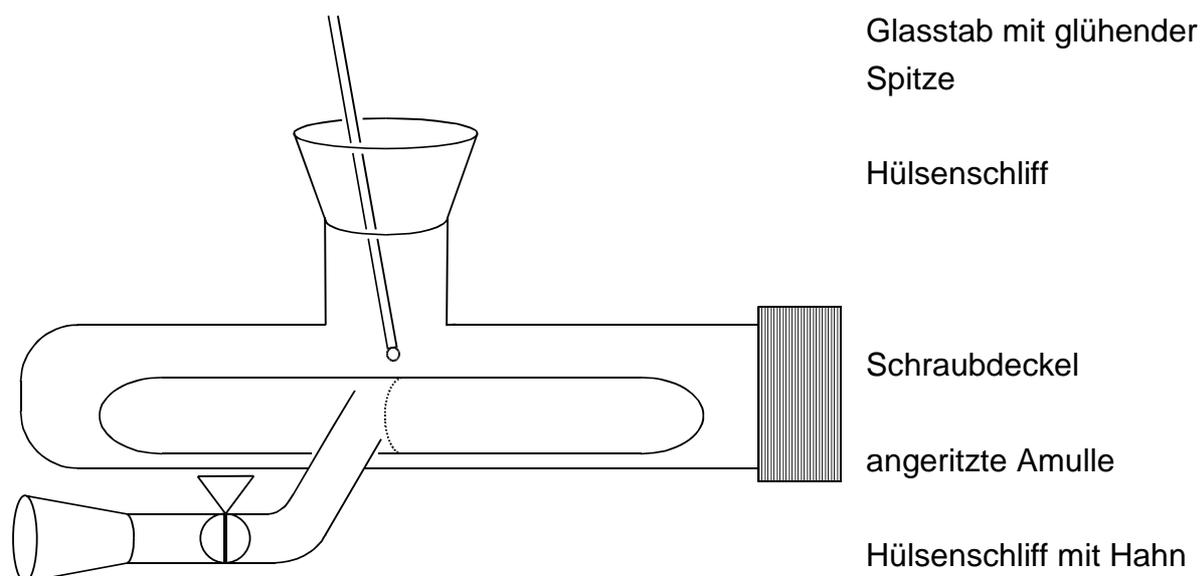


Abb. 11.2: Skizze der Apparatur zum Öffnen der angeritzten Ampullen mit einem glühenden Glasstab.

Die Kristalle wurden auf zwei Arten für die röntgenographische Analyse präpariert.

Die wie oben beschriebenen geöffneten Ampullen wurden in den Handschuhkasten eingebracht, in dessen Frontscheibe ein Mikroskop installiert war.

Die Kristalle wurden in der Regel direkt aus der geöffneten Ampulle herausselektiert. Dabei wurde die geöffnete Ampulle unter das Mikroskop gelegt und mit Hilfe einer Edelstahlnadel wurden einzelne Kristalle oder Kristallbruchstücke aus der erstarrten Schmelze oder dem zähflüssigen Ampulleninhalt gebrochen oder herausgezogen.

Die selektierten Kristalle wurden auf eine Petrischale gelegt und dort mechanisch von eventuellen Anhaftungen befreit. Von dort wurden sie mit einem selbst hergestellten gefetteten Glasfaden, der gerade dünn genug ist, aufgenommen und in ein Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,2 mm gebracht. Das Markröhrchen wurden vorher auf etwa 5 cm gekürzt, das erleichterte das durchschieben des Kristalls bis zum Ende des Rörchens. In das Markröhrchen wurde mit diesem Glasfaden sehr wenig trockenes Kel-F-Fett gebracht, um den Kristall zu fixieren. Dann wurde das noch offene Röhrchen mit Hilfe eines Wolfram-Glühfadens innerhalb des Handschuhkastens zugeschmolzen, um den Kristall gegen Hydrolyse während der röntgenographischen Messung zu schützen.

Das zugeschmolzene Röhrchen wurde zur besseren Handhabbarkeit mit Kerzenwachs in einer Messinghülse befestigt. Sie ermöglichte die problemlose Befestigung des Kristalls auf dem Goniometerkopf.

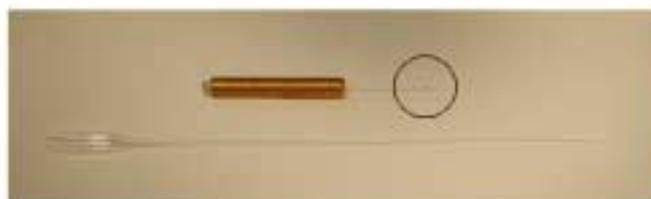


Abb. 11.3: Dargestellt ist im unteren Bildteil ein Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,2 mm mit aufgesetztem Trichter. In der oberen Hälfte ist ein Markröhrchen mit einem befestigten Kristall zu sehen (Kreis), das in einer Messinghülse befestigt ist.

Insbesondere nadelförmige Kristalle lassen sich im Handschuhkasten nur sehr schwer handhaben. Bei solchen Kristallen fand ein alternatives Verfahren Anwendung. Zunächst wurde Paraffinöl mehrere Tage über Natrium-Draht getrocknet und anschließend im Vakuum entgast. In eine wie oben beschrieben geöffnete Ampulle, die sich noch in der Aufsprengapparatur befand, wurde mit einer Pipette das getrocknete und endgaste Paraffinöl gegeben. Die im Öl schwimmenden Kristalle konnten nun abpipettiert werden und in einer Petrischale an der Luft selektiert werden. Ein entsprechender Kristall wurde auf eine Nylon-Schlaufe gebracht, die direkt auf dem Goniometerkopf befestigt war. Das den Kristall umgebende Öl stellte einen ausreichenden Schutz gegen Hydrolyse dar. Das Öl musste nun während der röntgenographischen Messung eingefroren werden, um den Kristall zu fixieren. Das Öl erstarrt bei etwa $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ röntgenamorph.

11.3 Elementanalytik

Die chemische Zusammensetzung der Produkte wurde mit Hilfe der Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) bestimmt. Dazu wurden die Proben im Handschuhkasten auf einen Metallteller gebracht, der mit einer klebrigen Graphitfolie versehen ist. Dieser Probenträger wurde in einer kleinen, tragbaren Schleuse vom Handschuhkasten zum Analysegerät gebracht.

Von den meisten Verbindungen ist ein rasterelektronenmikroskopisches Bild gezeigt, das durch die Sekundärelektronen erzeugt wurde.

Diese Methode der Elementanalytik ist eine reine Oberflächenmethode. Unsaubere Flächen ergeben verfälschte Werte für die Zusammensetzung des Probeninneren. Die ermittelte quantitative Zusammensetzung der Probe muss also mit Vorsicht betrachtet werden, da die Proben durch den Syntheseweg häufig oberflächlich verunreinigt waren. Dennoch stimmen die ermittelten Werte oft sehr gut mit der röntgenographisch gefundenen Zusammensetzung überein.

11.4 Raman-Spektroskopie

Für schwingungsspektroskopische Untersuchungen ist die Raman-Spektroskopie sehr gut geeignet. Die Probenpräparation ist sehr einfach. So können die luftempfindlichen Proben ohne zusätzliche Präparation direkt durch die Ampullenglaswand gemessen werden, sofern sich entsprechende Kristalle an ihr befinden. Alternativ kann ein Pulver oder Kristall in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen untersucht werden.

Die Raman-Spektren wurden mit einem FT-Raman-Spektrometer RFS 100 der Firma Bruker durchgeführt. Die Schwingungen wurden mit einem infraroten Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1,064 μm angeregt, die emittierte Strahlung wird mit einem Ge-Halbleiter detektiert, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

Schwingungen der polykationischen Cluster werden aufgrund der hohen Atommassen der eingebauten Elemente bei relativ kleinen Wellenzahlen erwartet. Limitiert ist die Wellenzahl aufgrund des Rayleigh-Filters, der Messungen unterhalb von etwa 80 cm^{-1} verhindert.

Problematisch sind Messungen von sich aufheizenden Substanzen, die sich zersetzen können, und von fluoreszierenden Verbindungen. Dies trifft häufig auf dunkle Substanzen zu. Beide Effekte machen sich durch sehr starke Emissionen bemerkbar, die in der Regel deutlich stärker sind als der Raman-Effekt.

11.5 IR-Spektroskopie

Infrarotspektren wurden an Presslingen durchgeführt, bei denen die Probensubstanz gemörsert wurde und mit bei 70 °C im Vakuum getrocknetem Polyethylenpulver vermischt und gepresst wurde. Damit wurden Spektren mit Wellenzahlen von etwa 500 bis 100 cm⁻¹ aufgenommen. Es fand das FT-IR-Spektrometer IFS 113v der Firma Bruker Verwendung. Als Strahlenquelle wurde ein Globar verwendet, als Strahlteiler ein 6 µm-Mylar und als Detektor ein DTGS (tri-glycine sulfate + dopants) mit PE-Fenster.

11.6 Rechnungen

Um die Schwingungsspektren auswerten und die Banden zuordnen zu können, wurden erst die Banden des wohlbekannten Anions [AlCl₄]⁻ zugeordnet.

Die Rechnungen wurden durch N. Zotov analog des von ihm et al. beschriebenen Verfahrens durchgeführt.⁸²

Als Grundlage für die Zuordnung der übrigen Banden wurde das Kirkwood-Potenzial (2V) genommen, denn seine spezielle Form trennt in einen reinen Streckschwingungsteil und einen reinen Deformationsschwingungsteil:

$$2V = \sum_{ij} \alpha_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 + \sum_{ijk} \beta_{ijk} r_{ij}^0 r_{jk}^0 (\Delta\Theta_{ijk})^2$$

$$\Delta\Theta_{ijk} = \cos(\Theta_{ijk}) - \cos(\Theta_{ijk}^0)$$

α_{ij} : Streckschwingungskraftkonstante zwischen den Nachbaratomen i und j

r_{ij}, r_{ij}^0 : der Abstand und der Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomen i und j

β_{ijk} : Deformationsschwingungskonstante zwischen den Atomen i, j und k

$\Theta_{ijk}, \Theta_{ijk}^0$: Winkel und Gleichgewichtswinkel, der von den Atomen i, j und k eingeschlossen wird, j ist das mittlere Atom

In dieser Definition haben die Kraftkonstanten α_{ij} und β_{ijk} mit [N · m⁻¹] dieselbe Dimension.

Die Berechnungen der Atomschwingungen der „relaxed models“ erfolgten durch direkte Diagonalisierung der „dynamischen Matrix“ DM unter Verwendung der Jacobi-Methode. So lassen sich $DM_{ij\alpha\beta}^{\text{str}}$ und $DM_{ij\alpha\beta}^{\text{def}}$ unabhängig voneinander berechnen.

⁸² N. Zotov, I. Ebbsjö, D. Timbel, H. Keppler: Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: Comparison between Na₂Si₄O₉ and SiO₂ glasses, *Phys. Chem. Rev. B*, **1999**, *60*, 6383-6397

$$DM_{ij\alpha\beta} = \frac{1}{(m_i m_j)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial^2 V}{\partial r_{i\alpha} \partial r_{j\beta}} = DM_{ij\alpha\beta}^{str} + DM_{ij\alpha\beta}^{def}$$

i, j : Zahl der Atome ($i, j = 1, 2, \dots, N$, N ist die Gesamtzahl der Atome des Modells)

α, β : Indizes der Karthesischen Koordinaten

m_i : Masse des Atoms i

$r_{i\alpha}$: der α ste Teil des Vektors des Radius des iten Atoms

Für einen gegebenen Schwingungszustand p mit der Polarisierbarkeit ij erhält man die Intensität:

$$I_{ij}^p \sim \frac{(\omega_0 - \omega_p)^4}{\omega_p} (\alpha_{ij})_p^2 n(\omega_p, T) g(\omega_p)$$

ω_0 : Wellenzahl des eingestrahnten Lichts

$n(\omega_p, T) = \frac{1}{e^{\frac{hc\omega_p}{kT} - 1}}$: Phononenbesetzungszahl bei der Temperatur T für die Stokes-Linie, h :

Plancksches Wirkensquantum, c : Vakuumlichtgeschwindigkeit, k : Boltzmann-Konstante

$g(\omega_p)$: partielle Schwingungsdichte für den Modus p bei der Frequenz ω_p in Wellenzahlen

Die Zuordnung der gefundenen Banden zu den Rechnungen wurden durch Anpassung der Kraftkonstanten des Kirkwood-Potenzials erreicht. Die Symmetrien der Schwingungen wurden durch Analysieren der Transformationseigenschaften der Eigenvektoren durchgeführt. Bei diesem Modell wurden Kation-Anion-Wechselwirkungen außer Acht gelassen.

11.7 Verwendete Chemikalien

Substanz	Firma, Reinheit
Bi	Merck, > 99 %
Sb	Merck, > 99 %
As	Fluka, > 99 %
Te	Merck, > 99 %
Se	Merck, > 99 %
S	Laborbestand, keine Angaben
NaCl	Laborbestand, keine Angaben
BiCl ₃ , SbCl ₃ , TeCl ₄ , SeCl ₄	Diese Chloride wurden durch Sublimation im Vakuum gereinigt
AsCl ₃	Acros, 99,5 %
SbCl ₃	ABCR, > 99,5 %

11.8 Verwendete Programme

Windows XP	Betriebssystem	Microsoft, 2002
Office 97	Textverarbeitungsprogramm, Tabellenkalkulationsprogramm	Microsoft, 1997
WinGX 1.64.04	Ein integriertes System von Windows- Programmen für die Lösung, Verfeinerung und Analyse von Einkristall-Röntgen-Datensätzen	L.J. Farrugia, 2002
SHELX 97-2	Programme für die Kristallstrukturanalyse	G.M. Sheldrick, 1998
KPLOT	Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen	R. Hundt, 1979
HABITUS	Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung	W. Herrendorf, H. Bärnighausen, 1993
Diamond 2.1e	Programm zur grafischen Darstellung von Kristallstrukturen	Crystal Impact, 2001
CS ChemDraw Ultra 6.0	Programm zur grafischen Darstellung von Molekülstrukturen	CambridgeSoft Corporation, 2000
Origin 6.0	Programm zur Darstellung von Diagrammen	Microcal, 1999

12 Literatur

- 1 M.H. Klaproth, *Phil. Mag.* **1798**, *1*, 78
- 2 C.F. Bucholz, *Gehlen's Neues J. Chem.* **1804**, *3*, 7
- 3 N. Bartlett, D.H. Lohmann, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5253
- 4 N.J. Bjerrum, G.P. Smith: Tellurium in the formal electropositive oxidation state one-half in acidic chloride media, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4472-4473
- 5 J. Barr, R.J. Gillespie, R. Kapoor, G.P. Pez: The Te_4^{2+} Cation, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *68*, 6855-6856
- 6 J. Barr, R.J. Gillespie, R. Kapoor, K.C. Malhotra, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 149
- 7 T.W. Couch, D.A. Lokken, J.D. Corbett: The Crystal Structures of Tetratellurium(2+) Tetrachloroaluminate and Heptachlorodialuminate, $\text{Te}_4^{2+}(\text{AlCl}_4^-)_2$, and $\text{Te}_4^{2+}(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)_2$, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 357-362
- 8 J. Beck: Te_8^{2+} , ein neues Tellur-Polykation, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 301-302
- 9 J. Beck, G. Bock: Te_8^{4+} , ein würfelförmiges Polykation in der Struktur von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2739-2741
- 10 R.C. Burns, W.L. Chan, R.J. Gillespie, W.C. Luk, J.F. Sawyer, D.R. Slim: Preparation and Characterization of $\text{Se}_{10}(\text{AsF}_6)_2$, $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$, and $\text{Se}_{10}(\text{AlCl}_4)_2$ and Crystal Structure of $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1432-1439
- 11 R.K. McMillan, D.J. Prince, J.D. Corbett: The Crystal Structure of Octaselenium(2+) Tetrachloroaluminate, $\text{Se}_8^{2+}(\text{AlCl}_4^-)_2$, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1749-1753
- 12 J. Beck, A. Fischer: $\text{Se}_{17}[\text{NbCl}_6]_2$ und $\text{Se}_{17}[\text{TaBr}_6]_2$ - zwei neue Vertreter des Strukturtyps $\text{Se}_{17}[\text{MX}_6]_2$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 780-784
- 13 R.C. Burns, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer: Preparation and Crystal Structure of $\text{S}_{19}(\text{AsF}_6)_2$ and an ESR and Absorption Spectral Study of Solutions Containing the S_{19}^{2+} Cation and Related Systems, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1423-1432
- 14 J. Beck, A. Stankowski: A One-Dimensional Polymeric Form of the Polykation Te_8^{2+} in the Structure of $\text{Te}_8[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56 b*, 453-457
- 15 T.S. Cameron, I. Dionne, H.D. Brooke Jenkins, S. Parsons, J. Passmore, H.K. Roobottom: Preparation, X-ray Crystal Structure Determination, Lattice Potential Energy, and Energetics of Formation of the Salt $\text{S}_4(\text{AsF}_6)_2 \cdot (\text{AsF}_3)$ Containing the Lattice-Stabilized Tetrasulfur[2+] Cation. Implications for the Understanding of the Stability of M_4^{2+} and M_2^+ ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) Crystalline Salts, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2042-2052
- 16 G. Cardinal, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, J.E. Vekris: Charge-transfer Interactions in the Square-planar Chalcogen Cations, M_4^{2+} : Preparation and Crystal Structures of the Compounds $(\text{Se}_4^{2+})-(\text{Sb}_2\text{F}_4^{2+})(\text{Sb}_2\text{F}_5^+)(\text{SbF}_6^-)_5$, $(\text{Se}_4^{2+})(\text{AlCl}_4^-)_2$, and $(\text{Te}_4^{2+})(\text{SbF}_6^-)_2$, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 765-779

- 17 J. Barr, R.J. Gillespie, R. Kapoor, G.P. Pez: The Te_4^{2+} Cation, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 68, 6855-6856
- 18 J. Beck, G. Bock: Das prismatische Te_6^{2+} -Ion in der Struktur von $\text{Te}_6(\text{NbOCl}_4)_2$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 823-828
- 19 R.C. Burns, R.J. Gillespie, W.-C. Luk, D.R. Slim: Preparation, Spectroscopic Properties, and Crystal Structures of $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_2 \cdot 2\text{AsF}_3$ and $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_4 \cdot 2\text{SO}_2$: A New Trigonal-Prismatic Cluster Cation, Te_6^{4+} , *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3086-3094
- 20 J. Beck, G. Bock: Tellur-Polykationen stabilisiert durch Nioboxidhalogenide: Synthese und Kristallstrukturen von $\text{Te}_7\text{NbOBr}_5$ und $\text{Te}_7\text{NbOCl}_5$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1971-1975
- 21 M.J. Collins, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, G.J. Schrobilgen: Selenium-77 NMR and Raman Study of $\text{S}_x\text{Se}_{4-x}^{2+}$ Cations and Crystal Structure of $(\text{S}_{3.0}\text{Se}_{1.0})(\text{Sb}_4\text{F}_{17})(\text{SbF}_6)_3$ Containing a Disordered Mixture of $\text{S}_x\text{Se}_{4-x}^{2+}$ Cations, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2053-2057
- 22 M.J. Collins, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer: Preparation and Crystal Structure of $(\text{Te}_2\text{Se}_8)(\text{AsF}_6)_2$, $(\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{5.5})(\text{AsF}_6)_2$ and $(\text{Te}_2\text{Se}_6)(\text{Te}_2\text{Se}_8)(\text{AsF}_6)_4(\text{SO}_2)_2$, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1476-1481
- 23 P. Boldrini, I.D. Brown, M.J. Collins, R.J. Gillespie, E. Maharajh, D.R. Slim, J.F. Sawyer: Preparation and Crystal Structures of $(\text{Te}_2\text{Se}_2)(\text{Sb}_3\text{F}_{14})(\text{SbF}_6)$ Containing the *trans*- $\text{Te}_2\text{Se}_2^{2+}$ Cation and $(\text{Te}_{3.0}\text{Se}_{1.0})(\text{Sb}_3\text{F}_{14})(\text{SbF}_6)$ Containing a Disordered Mixture of the Cations $\text{Te}_3\text{Se}^{2+}$, Te_4^{2+} , $\text{Te}_2\text{Se}_2^{2+}$, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4302-4307
- 24 R.C. Burns, M.J. Collins, S.M. Eicher, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer: Preparation and Crystal Structures of Compounds Containing the $\text{Te}_x\text{S}_{6-x}^{2+}$ and $\text{Te}_x\text{Se}_{6-x}^{2+}$ Cations, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1807-1813
- 25 R.J. Gillespie, W. Luk, E. Maharajh, D.R. Slim: Preparation of Crystal structures of $\text{Te}_3\text{S}_3(\text{AsF}_6)$, $\text{Te}_2\text{Se}_4(\text{SbF}_6)_2$, and $\text{Te}_2\text{Se}_4(\text{AsF}_6)_2$, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 892-896
- 26 M.J. Cohen, A.F. Garito, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, C.M. Mikulski, M.S. Saran, J. Kleppinger: Solid state polymerization of S_2N_2 to $(\text{SN})_x$, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 1974, 476-477
- 27 I. Oftedal: The crystal structure of skutterudite and related minerals, *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **1926**, 8, 250-257
- 28 I. Krossing, J. Passmore: Preference of np_π - np_π Bonding ($n = 3, 4$) over Purely σ -Bonded Species in M_4^{2+} ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}$): Geometries, Bonding, and Energetics of Several M_4^{2+} Isomers, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5203-5211
- 29 J. Beck: Rings, cages and chains – the rich structural chemistry of the polycations of the chalcogens, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 55-70
- 30 J. Beck, A. Fischer, A. Stankowski: Polymere, bandförmige Tellurkationen in den Strukturen des Chloroberyllats $\text{Te}_7[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ und des Chlorobismutats $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2542-2548

- 31 C.G. Vonk, E.H. Wiebenga: The Crystal Structure of ISbCl_8 and IAI_6 , *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 859-866
- 32 S. Pohl, W. Saak: Interhalogen-Kationen: Darstellung und Kristallstrukturen (143 K) von $\text{I}_3\text{Cl}_2\text{SbCl}_6$, $\text{I}_3\text{Cl}_2\text{AlCl}_4$ und $\text{I}_3\text{Br}_2\text{SbCl}_6$, *Z. Naturforsch. B*, **1981**, *36*, 283-288
- 33 S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H.D.B. Jenkins, H.K. Roobottom: Recent advances in the understanding of the synthesis, structures, bonding and energetics of the homopolyatomic cations of Groups 16 and 17, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397-481
- 34 J.D. Corbett: Homopolyatomic Ions of the Heavy Post-Transition Elements. The Preparation, Properties, and Bonding of $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$, and $\text{Bi}_4(\text{AlCl}_4)$, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 198-208
- 35 B. Krebs, M. Hucke, C.J. Brendel: Struktur des Octabismut(2+)-Clusters in kristallinem $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 453-454
- 36 J. Beck, C.J. Brendel, L. Bengtsson-Kloo, B. Krebs, M. Mummert, A. Stankowski, S. Ulvenlund: Crystal Structure of $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$ and the Crystal Structure, Conductivity and Theoretical Band Structure of Bi_6Cl_7 and Related Subvalent Bismuth Halides, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1219-1226
- 37 A. Hershaft, J.D. Corbett: The Crystal Structure of Bismuth Subchloride. Identification of the Ion Bi_9^{5+} , *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 979-985
- 38 M. Ruck: $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$: Ein pseudosymmetrisches Subbromid aus Bi_5^+ - und Bi_6^{2+} -Polykationen sowie $[\text{IrBi}_6\text{Br}_{12}]^-$ - und $[\text{IrBi}_6\text{Br}_{13}]^{2-}$ -Clusteranionen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 521-528
- 39 M. Ruck, S. Hampel: Stabilization of homonuclear Bi_5^+ and Bi_6^{2+} polycations by cluster anions in the crystal structures of $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$, $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$, and $\text{Bi}_{12-x}\text{RhBr}_{13-x}$, *Polyhedron* **2002**, *21*, 651-656
- 40 S. Ulvenlund, K. Ståhl, L. Bengtsson-Kloo: Structural and Quantum Chemical Study of Bi_5^{3+} and Isoelectronic Main-Group Metal Clusters. The Crystal Structure of Pentabismuth(3+) Tetrachlorogallate(III) Refined from X-ray Powder Diffraction Data and Synthetic Attempts on Its Antimony Analogue, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 223-230
- 41 A. Apblett, T. Chivers, J.F. Fait: A Simple Synthesis of $[\text{NS}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ and the Insertion Reaction with Alkylselenium Halides: X-Ray Structure of $[\text{N}_2\text{S}_2\text{SeCl}]^+[\text{AlCl}_4]^-$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, *1989*, 1596-1598
- 42 U. Thewalt, K. Berhalter, P. Müller: Dithionitryl-tetrachloroaluminat, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1280-1282
- 43 A.C. Hazell, R. Grønbaek Hazell: The Crystal Structure of Pentathiazyl Tetrachloroaluminate, $\text{S}_5\text{N}_5\text{AlCl}_4$, *Acta Chemica Scandinavica* **1972**, *26*, 1987-1995
- 44 R.J. Gillespie, J.P. Kent, J.F. Sawyer, D.R. Slim, J.D. Tryrer: Reactions of S_4N_4 with SbCl_5 , AsF_5 , PF_5 , and HSO_3F . Preparation and Crystal Structures of the Salts of the $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}$ Cation: $(\text{S}_4\text{N}_4)(\text{Sb}_3\text{F}_{14})(\text{SbF}_6)$, $(\text{S}_4\text{N}_4)(\text{SO}_3\text{F})_2$, $(\text{S}_4\text{N}_4)(\text{AsF}_6)_2\cdot\text{SO}_2$,

- (S₄N₄)(AlCl₄)₂, and (S₄N₄)(SbCl₆)₂, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3799-3812
- 45 B.H.Christian, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer: Preparation, X-ray Crystal Structures, and Vibrational Spectra of Some Salts of the As₃S₄⁺ and As₃Se₄⁺ Cations, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3410-3420
- 46 J. Beck, M. Dolg, S. Schlüter: Bi₄Te₄⁴⁺ – ein würfelförmiger, polykationischer Hauptgruppenelementcluster, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2347-2350
- 47 S. Schlüter: Ein neues, würfelförmiges Polykation: Synthese und Kristallstruktur von Bi₄Te₄[AlCl₄]₄, *Diplomarbeit, Universität Bonn*, **2000**
- 48 F. Steden: Strukturchemie der Homo- und Hetero-Polykationen aus schweren Atomen der fünften und sechsten Hauptgruppe sowie Koordinationspolymere aus Silbersalzen und sechsgliedrigen Selenringen, *Dissertation, Universität Bonn*, **2002**
- 49 S. Nakajima: The crystal structure of Bi₂Te_{3-x}Se_x, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **1963**, *24*, 479-485
- 50 E.Y. Atabaeva, S.A. Mashkov, S.V. Popova: Die Kristallstruktur der neuen Modifikation von Bi₂Se₃ II, *Kristallografiya*, **1973**, *18*, 173-174
- 51 V. Kupcik, L. Vesela-Novakova: Zur Kristallstruktur des Bismuthinits, Bi₂S₃, *National Bureau of Standards*, **1955**, *539*, 11-23
- 52 TURBOMOLE: Version 4; M. Haeser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104 - 111; R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H., Horn, C. Koelmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165 - 169
- 53 MOLPRO: Version 96,4; MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner and P.J. Knowles, with contributions from R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Korona, R. Lindh, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, F.R. Manby, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, and T. Thorsteinsson
- 54 Die Berechnungen zur elektronischen Struktur von (Bi₄Te₄)⁴⁺ und Bi₈²⁺ entstanden in Kooperation mit Prof. Dr. M. Dolg, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn.
- 55 S. Bobev, S.C. Sevov: *arachno*-[Sn₈]⁶⁻ or *closo*-[Li₂Sn₈]⁴⁻? Synthesis and Characterisation of A₄Li₂Sn₈ (A = Rb, K), *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4274-4276
- 56 B.M. Gimarc, D.W. Scott: Relative Energies and Strain Energies of Proposed Structures for P₈, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1850-1856
- 57 M.W. Schmidt, A.S. Gordon: On the Observability of Cubic P₈, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4503-4506
- 58 R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt: Theoretical Study of Stability of Molecular P₂, P₄ (T_d), and P₈ (O_h), *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7260-7264
- 59 G. Trinquier, J.-P. Daudey, N. Komihata: On the Stability of Cubic P₈, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7210-7212

- 60 R.D. Shannon, C.T. Prewitt: Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides, *Acta Cryst. B* **1969**, 25, 925-946
- 61 A.L. Allred, E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264-268
- 62 G.L. Carlson: Vibrational spectra of some MCl_5 molecules: $SbCl_5$, PCl_5 , $TaCl_5$ and $NbCl_5$, *Spectrochim. Acta*, **1963**, 19, 1291-1307
- 63 E. Dönges: Über Thiohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 263, 112-132
- 64 E. Dönges: Über Selenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts und über Antimon(III)-selenid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 263, 280-291
- 65 E. Dönges: Über Tellurohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts und über Antimon- und Wismut(III)-tellurid und Wismut(III)-selenid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, 265, 56-61
- 66 Z. Otwinowski, W. Minor: Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode, *Macromolecular Crystallography, Pt A*, **1997**, 276, 307-326
- 67 C.R. Hubbard, R.A. Jacobson: The Crystal Structure of $Rb_4Sb(III)Sb(V)Br_{12}$, *Proceedings of the Iowa Academy of Science*, **1968**, 75, 85-96
- 68 G. Engel: Die Kristallstrukturen einiger Verbindungen vom K_2PtCl_6 – Typ, *Naturwissenschaften* **1933**, 21, 704-704
- 69 H. Bärnighausen: Group-Subgroup Relations between Space Groups: A Useful Tool in Crystal Chemistry, *Comm. Math. Chem. MATCH* **1980**, 9, 139-175
- 70 L. Landau, *Phys. Zs. Sowjetunion*, 11, **1937**, 26, 545
- 71 Y.C. Leung, J. Waser: The Crystal structure of P_4S_3 , *Acta Cryst.* **1957**, 10, 574-581
- 72 A. Vos, E. Keulen: The Crystal Structure of P_4Se_3 , *Acta Cryst.* **1959**, 12, 323-329
- 73 H.J. Whitfield: The crystal structure of tetraarsenic trisulfide, *J. Chem. Soc.* **1970**, 1970, 1800-1803
- 74 B.H. Christian, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer: Structure of the occupationally disordered crystal of diphosphorus diarsenic trisulfide, *Acta Cryst. C*, **1987**, 43, 187-189
- 75 A. Kotoglu: Darstellung und Kristallstruktur einer neuen isomeren Form von As_4S_4 , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 176-184
- 76 I.D. Brown, Editors: M. O'Keeffe, A. Navrotsky: The Bond-Valence Method: An Empirical Approach to Chemical Structure and Bonding, *Structure and Bonding in Crystals, Academic Press* **1981**, Vol. II, 1-30
- 77 M. Hengstmann: $MoOCl_3$ als Lewissäure und BiX_3 ($X = Cl, Br$) als Lewisbasen – Kristallchemische Untersuchungen an Oxochloromolybdaten(V) und Halogenobismutat(III)-kationen, *Dissertation Gießen* **1998**
- 78 F. Benachenhou, G. Mairesse, G. Nowogrocki, D. Thomas: Structural studies of Cs-K-Bi mixed chlorides relation to the crystal structures of A_2BMX_6 , A_3MX_6 and A_2MX_6 , *J. Sol. Stat. Chem.* **1986**, 65, 13-26
- 79 J. Beck, M. Kasper, A. Stankowski: Tellurium polycations stabilized by halogenobismutates syntheses and crystal structures of $Te_4(Bi_6Cl_{20})$ and $Te_4(Bi_2Br_8)$, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1189-1192

- 80 A. Baumann, J. Beck, T. Hilbert: Octachalcogen cations Te_8^{2+} , Se_8^{2+} , and mixed $(\text{Te}_{8-x}\text{Se}_x)^{2+}$ stabilized by chlorometallates of Bi, Zr, and Hf: Synthesis and crystal structures of $\text{Se}_8(\text{Bi}_4\text{Cl}_{14})$ and $\text{E}_8(\text{MCl}_6)$ (E=Se, Te; M=Zr, Hf), *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 1253-1259
- 81 E. Bauer, H. Nowotny, A. Stempfl: Röntgenographische Untersuchungen im System: Platin-Quecksilber, *Monatshefte für Chemie*, **1953**, *84*, 692
- 82 N. Zotov, I. Ebbsjö, D. Timbel, H. Keppler: Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: Comparison between $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ and SiO_2 glasses, *Phys. Chem. Rev. B*, **1999**, *60*, 6383-6397

Ich danke

meinem verehrten Lehrer Prof. Dr. J. Beck für das gestellte Thema und besonders für die Betreuung, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat,

Prof. Dr. R. Glaum für die freundliche Übernahme des Korreferats,

meinen Laborkollegen Volker Bendisch, Stefan Jüngling, Folker Steden (viel Erfolg in Dresden!) und Marcus Zink für das tolle Auskommen in Labor 2.016,

allen hier nicht namentlich erwähnten Kolleginnen und Kollegen aus dem Arbeitskreis für den wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Dialog,

den Glasbläsern und der Elektronik-Werkstatt,

den Volleyballern sowie meinem Kletterkollegen Volker Bendisch,

meinem Freundeskreis für die Ablenkung außerhalb des Uni-Alltags,

meiner Familie Rita und Burkhard, Marianne und Hermann-Josef, Ingo und Kathrin, Elke und Michael,

besonders danke ich Doris für neun gemeinsame Jahre!

