

Chalkogenpolykation-Halogenidobismutate: Salzartige Verbindungen mit hoher struktureller Komplexität

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Fachbereich Chemie

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Steffen Jan Eck

aus

Darmstadt

Bonn Februar 2010

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

1. Referent: Prof. Dr. Johannes Beck

2. Referent: Prof. Dr. Robert Glaum

Tag der Promotion: __.__.2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2003 bis Februar 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Johannes Beck durchgeführt

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Johannes Beck für die Überlassung des interessanten Themas, für die zahlreichen Tipps und Anregungen und für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Robert Glaum danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Simone

und meinen Eltern

Danke, für diesen guten Morgen,

Danke, für diesen tollen Tag.

frei nach Martin Gotthard

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis.....	XXI
1. Chalkogenpolykationen und Halogenidobismutate	1
1.1. Polykationen der Elemente Selen und Tellur	1
1.2. Die Bismuthalogenide BiCl_3 und BiBr_3	10
1.3. Halogenidobismutat-Anionen	12
2. Die Neubestimmung der Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$	21
2.1. Bisheriges Strukturmodell.....	21
2.2. Offene Fragen.....	24
2.3. Darstellung von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$	24
2.4. Leitfähigkeitsmessung.....	26
2.5. Strukturbestimmung von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$	28
2.6. Diskussion der Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$	38
2.6.1. Das Tellur-Polykation	38
2.6.2. Der Strang aus Chlor-Atomen.....	44
2.6.3. Die Bismut-Teilstruktur	47
2.6.4. Das Chloridobismutat-Anion	49
2.7. Ableitung der Summenformel.....	51
2.8. Chemische Analyse	52
2.9. Ramanspektroskopie	54
3. Ein neues gemischtes Chalkogen-Kation in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	57
3.1. Darstellung von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	57
3.2. Strukturbestimmung von $(\text{Se}_{2,2}\text{Te}_{5,8})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	58
3.3. Diskussion der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	62
3.3.1. Das polymere Chalkogen-Kation	66
3.3.2. Das polymere Chloridobismutat-Anion	70
4. $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$, eine neue Verbindung mit einem bicyclischen Se_{10}^{2+} -Kation.....	73
4.1. Einführung.....	73
4.2. Darstellung von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	75
4.3. Strukturbestimmung von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	76
4.4. Diskussion der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	79

4.4.1.	Das diskrete Selen-Kation	80
4.4.2.	Das Chloridobismutat-Anion	82
5.	Vergleich der Anionen in den Strukturen von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ und $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	85
5.1.	Die Struktur der beiden Chloridobismutate $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]^{2-}$	85
5.2.	Verknüpfung der einzelnen Bi-Koordinationspolyeder in der Anionen-Schicht... 92	
5.2.1.	Verknüpfung der Koordinationspolyeder um die Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	92
5.2.2.	Verknüpfung der Koordinationspolyeder um die Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	97
5.3.	Aufbau der Anionen-Schichten	103
5.3.1.	Aufbau der Anionen-Schicht in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	103
5.3.2.	Aufbau der Anionen-Schicht in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	106
5.4.	Ausrichtung der Kationen – Anionen - Schichten	110
6.	Ein neues gemischtes Halogenidobismutat-Anion in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$	113
6.1.	Darstellung von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$	113
6.2.	Strukturbestimmung von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$	114
6.3.	Diskussion der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$	118
6.3.1.	Das Te_4^{2+} -Kation der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$	120
6.3.2.	Das Halogenidobismutat-Anion der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$	123
6.3.3.	Ausrichtung der Kationen und Anionen in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$	130
6.3.4.	Vereinfachende Betrachtung des Aufbaus des Halogenidobismutat-Anions	132
6.3.5.	Die Chlor-Brom-Verteilung in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$	134
6.4.	Vergleich der Kationen Te_4^{2+} und der Anionen $\frac{2}{\infty}[\text{Bi}_6\text{X}_{20}]^{2-}$ aus den Strukturen von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ und $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$	135
7.	Neubestimmung der Struktur $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$	141
7.1.	Bisheriges Strukturmodell von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$	141
7.2.	Darstellung von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$	146
7.3.	Strukturbestimmung von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$	147
7.3.1.	Strukturmodell I in Anlehnung an das Modell von A. Stankowski	152
7.3.2.	Strukturmodell II mit Splitlagen in Kation und Anion	158
7.3.3.	Anordnung der Kationen und Anionen in der Struktur	174
7.4.	Leitfähigkeitsmessung	175

7.5. Unstimmigkeiten und offene Fragen bei der Strukturbestimmung von (Te ₂) ₅ [BiBr ₄] ₂	177
8. Zusammenfassung und Ausblick	179
9. Experimenteller Teil.....	183
9.1. Verwendete Reagenzien und Ausgangsverbindungen	183
9.2. Präparative Arbeitsmethoden	184
9.3. Verwendete Programme	187
10. Literaturverzeichnis.....	189
Danksagung.....	191
Lebenslauf.....	193
Eidesstattliche Erklärung.....	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1	Strukturen einiger molekularer und Ausschnitte aus kettenförmigen Chalkogen-Polykationen. Mischbesetzungen aber auch elementreine Besetzung dieser Positionen ist möglich. Rot: Tellur, gelb: Selen, grün: Brom.	9
Abbildung 1.2	Beispiele für Polykationen, deren Valenzzustand nicht mit dem einfachen Zintl-Klemm-Konzept erklärt werden kann. Es sind die freien Elektronenpaare und Doppelbindungen angegeben, den Atomen sind Ladungen zugeordnet.	9
Abbildung 1.3:	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von BiCl_3 . Die roten Linien zeigen den trigonal prismatischen Koordinationspolyeders des Bismut-Atoms, die gestrichelten Linien zeigen die längeren Bi-Cl-Abstände.	10
Abbildung 1.4	links: Ausschnitt aus der Struktur der α -Phase von BiBr_3 . rechts: Ausschnitt aus der Struktur der β -Phase von BiBr_3 . Die roten Linien zeigen die verzerrt oktaedrische Umgebung des Bismut-Atoms, die gestrichelten Linien zeigen die längeren Bi-Br-Abstände.	11
Abbildung 2.1	Die Anordnung der Te_4 -Ringe im bisherigen Strukturmodell. Die Ringe sind äquidistant und ekliptisch gestapelt.	22
Abbildung 2.2	Das $[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]^{7-}$ -Chloridobismutat-Anion in der Struktur von $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]$ gemäß dem Strukturmodell von A. Stankowski. Die Position des Bi(2)-Atoms ist auf zwei benachbarten Lagen fehlgeordnet.	22
Abbildung 2.3	Kationen- und Anionenstapel in der Struktur von $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]$, mit Angabe der Te-Te-Bindungslängen in Å. Im Anion ist die Fehlordnung der Bi(2)-Atome aufgelöst und nur eine der beiden möglichen Positionen ist voll besetzt dargestellt.	22
Abbildung 2.4	Links: Molekülorbitale mit π -Symmetrie eines diskreten Te_4^{2+} -Ions und die zugehörige Besetzung durch insgesamt sechs Elektronen. Rechts: Überlappung der antibindenden π^* -Molekülorbitale zweier benachbarter Te_4 -Ionen in einem äquidistanten Stapel.	23
Abbildung 2.5	Bandstruktur, berechnet auf extended-Hückel-Niveau, eines ${}^1_{\infty}[\text{Te}_4^{1,75+}]$ -Stapels unter Annahme eines intermolekularen Abstands der Vierringe von $3,6 \text{ \AA}^{21}$	23
Abbildung 2.6	Büschel goldener Nadelkristalle der Verbindung $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$, fotografiert durch die Wand der Reaktionsampulle. Die Länge der Kristallnadeln beträgt ca. 8 mm.25	
Abbildung 2.7	Rasterelektronenaufnahme von Kristallen der Verbindung $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Gut erkennbar sind die Hohlräume in den Kristallen, die längs der Kristallnadelachsen verlaufen.	25

- Abbildung 2.8 Spezifische Leitfähigkeit der Verbindung $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Bei steigender Temperatur steigt die spezifische Leitfähigkeit an, dies ist typisches Halbleiterverhalten. 27
- Abbildung 2.9 Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeitsmessung. Die aus der Steigung berechnete Bandlücke beträgt 0,16 eV. 27
- Abbildung 2.10 Simulierte Präzessionsaufnahmen der $hk0$ -Schicht des tetragonalen Kristallsystems von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Gut zu erkennen ist eine vierzählige Achse. Bei den Zwischenreflexen handelt es sich nicht um Satellitenreflexe, sondern um Fremdreﬂexe durch die Verwachsungen des Kristalls. Dies erkennt man daran, dass die Reflexe kreisförmig angeordnet sind und nicht entlang einer Kristallachse verlaufen. Andere Störungen im Beugungsbild des Kristalls sind nicht zu erkennen. 30
- Abbildung 2.11 Simulierte Präzessionsaufnahmen der $h0l$ -Schicht von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Eingezeichnet sind die Hilfslinien zur Indizierung: gelb die Reflexlagen der Zelle mit der kürzeren kristallographischen c -Achse von 4,8 Å, rot die Reflexlagen der Zelle mit der größeren kristallographischen c -Achse von 7 Å. 31
- Abbildung 2.12 Symmetrieelemente der Raumgruppe $I4$; gelb: Orte der Lagen von Te1 und Te2; rot: Orte der Lagen von Te3 und Te4, grün: Orte der Lagen der Chlor-Atome. 32
- Abbildung 2.13 Symmetrieelemente der Raumgruppe $I4_1$, deren Ursprung um $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$ verschoben ist; blau: Orte der Lagen der Bismut-Atome. 32
- Abbildung 2.14 Inhalt der Elementarzelle der Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$, Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse. Gut zu erkennen ist die Lage der Atome und deren Erzeugung durch die Symmetrieelemente, die in Abbildung 2.12 und Abbildung 2.13 erläutert werden. 32
- Abbildung 2.15 Ansichten von Te_4 -Ringe in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Die Te_4 -Ringe aus Te1 und Te2 liegen entlang der c -Achse um 90° verdreht übereinander, die Ringe aus Te3 und Te4 liegen entlang der kristallographischen c -Achse abwechselnd übereinander. Die teilweise starke Abweichung von der vierzähligen Symmetrie wird durch die Modulationsfunktion bewirkt, welche die Tellur-Atome aus der idealen Lage herauslenkt. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 39
- Abbildung 2.16 Ausschnitt aus der Anordnung der gestapelten Polykationen in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Die Ringe weisen eine longitudinale und transversale Modulation auf. Oben: Te_4 -Ringe aus Te1 und Te2; unten: Te_4 -Ringe aus Te3 und Te4; beide Stapel sind um eine halbe Translationsperiode versetzt. Die

Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.....	39
Abbildung 2.17 Abstandshistogramm der Te-Te-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$	40
Abbildung 2.18 Te-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Die Te4-Ringe sind von 12 Chlor-Atomen umgeben. Schwarz: Abstände in der Ringebene, rot: Abstände über der Ringebene, gelb: Abstände unterhalb der Ringebene. Die Längenangaben sind in Å.....	42
Abbildung 2.19 Abstandshistogramm der Te-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$	42
Abbildung 2.20 Ausschnitt aus dem Strang aus Chlor-Atomen in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Die Chlor-Atome bilden einen Strang aus kantenverknüpften Oktaedern.	45
Abbildung 2.21 Cl-Cl-Abstandsbereiche der Cl_6 -Oktaeder in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. blau: 3,5-5,5 Å; grün: 3,2 – 3,7 Å; rot: 3,3 – 5,3 Å; gelb: 3,3 – 3,8 Å... ..	45
Abbildung 2.22 Abstandshistogramm der Cl-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$	45
Abbildung 2.23 Anordnung der Bismut-Atome in der Elementarzelle in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$	47
Abbildung 2.24 Verteilung der Elektronendichte der Bismut-Atome in den Dimensionen x_3 und x_4 ; x_3 : in der Horizontalen als einzelne Atome; x_4 in der Vertikalen als kontinuierliches Band; die Abbildung ist nicht orthogonal, da sich der Beginn jeder neuen Elektronendichteverteilung um den Wert des Modulationsvektors nach unten verschoben dargestellt ist.	48
Abbildung 2.25 Abstandshistogramm der Bi-Bi-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$	48
Abbildung 2.26 Ausschnitt aus dem Chloridobismutat-Anion in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.....	49
Abbildung 2.27 Abstandshistogramm der Bi-Bi-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$	50
Abbildung 2.28 Raman-Spektrum von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$, gemessen bei 1042 nm.	55
Abbildung 2.29 Raman-Spektrum von $\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$, gemessen bei 784,7 nm.....	55
Abbildung 3.1 Schwarze Kristalle der Verbindung $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	58

- Abbildung 3.2 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$, Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 63
- Abbildung 3.3 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$, Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 63
- Abbildung 3.4 Ausschnitt aus dem kettenförmigen ${}^1_{\infty}[(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})^{2+}]$ -Polykation in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ mit Angabe der Besetzungsverhältnisse Selen/Tellur und der Bindungslängen in Å. Die erste der beiden Zahlen gibt jeweils den prozentualen Gehalt an Selen auf dieser Position an, die zweite den Tellurgehalt; rot: Tellur; gelb: Mischbesetzung Selen/Tellur. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 67
- Abbildung 3.5 Auftragung der Abweichung der Bindungslängen zwischen den Chalkogen-Atomen der Polykationen in den Strukturen von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ und $(\text{Te}_8)[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ gegen den Selen-Anteil der an der jeweiligen Bindung beteiligten Atome in dem $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})$ -Polykation. Der Zusammenhang ist in erster Näherung linear, lediglich die Bindung zwischen Ch4 und Ch7 weicht deutlich von der Tendenz ab. 69
- Abbildung 3.6 Koordinationspolyeder der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A); Bi1: verzerrtes zweifach überkapptes trigonales Prisma; Bi2: verzerrtes einfach überkapptes trigonales Prisma; Bi3: verzerrtes einfach überkapptes trigonales Prisma; Bi4: verzerrtes zweifach überkapptes trigonales Prisma; gelb: trigonale Prismen; rot: überkappte Position. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 70
- Abbildung 3.7 Ausschnitt aus der Anionen-Schicht der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Koordinationspolyeder um die Bismut-Atome sind über gemeinsame Kanten verknüpft. 71
- Abbildung 4.1: Das $(\text{Te}_2\text{Se}_8)^{2+}$ -Ion aus der Struktur von $(\text{Te}_2\text{Se}_8)\text{AsF}_5$; rot: Tellur; gelb: Selen. 74
- Abbildung 4.2 Enantiomerenpaar des Moleküls $(\text{Te}_2\text{Se}_8)^{2+}$ 74
- Abbildung 4.3 Dünne, rote, plättchenförmige Kristalle von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ 75

- Abbildung 4.4 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$, Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 79
- Abbildung 4.5 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$, Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 79
- Abbildung 4.6 Die Struktur des Selen-Kations Se_{10}^{2+} in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 80
- Abbildung 4.7 Koordinationspolyeder der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B); Alle Bismut-Atome sind verzerrt einfach überkappt trigonal-prismatisch von Chlor-Atomen umgeben; gelb: trigonale Prismen; rot: überkappende Position. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 82
- Abbildung 4.8 Ausschnitt aus der Anionen-Schicht der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Koordinationspolyeder sind zu einem komplizierten Muster miteinander verbunden. ... 83
- Abbildung 5.1 Abstandshistogramm der beiden Anionen in den Strukturen von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A) und $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B). Die Abstandsbereich zwischen 2,46 und 2,66 Å in (A) und 2,44 und 2,78 Å in (B) ist rot umrandet, der zwischen 2,8 und 3,2 Å ist blau umrandet, der dritte Bereich zwischen 3,2 und 3,4 Å in (A) und 3,2 und 3,6 Å in (B) ist grün umrandet..... 85
- Abbildung 5.2 Die Koordination der vier symmetrieunabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A) durch die Chlor-Atome des ersten Abstandsbereiches von 2,46 bis 2,66 Å (rot). Die Länge der einzelnen Bismut-Chlor-Bindungen ist in Å angegeben. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkungen sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % skaliert. Die Projektion ist so gewählt, dass die Positionen der Atome mit denen im vollständigen Koordinationspolyeder übereinstimmen. 86
- Abbildung 5.3 Die Koordination der vier symmetrieunabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B) durch die Chlor-Atome des ersten Abstandsbereiches von 2,46 bis 2,66 Å (rot). Die Länge der einzelnen Bismut-Chlor-Bindungen ist in Å angegeben. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkungen sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % skaliert. Die Projektion ist so gewählt, dass die

- Positionen der Atome mit denen im vollständigen Koordinationspolyeder übereinstimmen. 86
- Abbildung 5.4 Die Koordination der Bismut-Atome einschließlich der zweiten Sphäre im Abstandsbereich von 2,80 bis 3,2 Å (gelb) in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A); rot: Bindungen aus dem ersten Abstandsbereich zwischen 2,46 und 2,66 Å Die Projektion ist so gewählt, dass die Positionen der Atome mit denen im vollständigen Koordinationspolyeder übereinstimmen. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 87
- Abbildung 5.5 Die Koordination der Bismut-Atome einschließlich der zweiten Sphäre im Abstandsbereich von 2,80 bis 3,2 Å (gelb) in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B); rot: Bindungen des ersten Abstandsbereiches zwischen 2,46 und 2,66 Å. Die Projektion ist so gewählt, dass die Positionen der Atome mit denen im vollständigen Koordinationspolyeder übereinstimmen. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 87
- Abbildung 5.6 Abstände und Koordination der Bismut-Atome durch Chlor-Atome einschließlich der dritten Sphäre im Abstandsbereich von 3,2 bis 3,4 Å (schwarz) in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A); rot: Bindungen aus dem ersten Abstandsbereich zwischen 2,46 und 2,66 Å; gelb: Bindungen aus dem zweiten Abstandsbereich von 2,80 bis 3,2 Å. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 88
- Abbildung 5.7 Abstände und Koordination der Bismut-Atome durch Chlor-Atome einschließlich der dritten Sphäre im Abstandsbereich von 3,2 bis 3,4 Å (schwarz) in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B); rot: Bindungen des ersten Abstandsbereiches zwischen 2,44 und 2,78 Å; gelb: Bindungen aus dem zweiten Abstandsbereich von 2,80 bis 3,2 Å. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 89
- Abbildung 5.8 Vollständige Koordinationspolyeder der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A); Bi1: verzerrtes zweifach überkapptes trigonales Prisma; Bi2: verzerrtes einfach überkapptes trigonales Prisma; Bi3: verzerrtes einfach überkapptes trigonales Prisma; Bi4: verzerrtes zweifach überkapptes trigonales Prisma; gelb: trigonale Prismen; rot: überkappende Position. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 90
- Abbildung 5.9 Vollständige Koordinationspolyeder der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B); Alle Bismut-Atome sind verzerrt einfach überkappt trigonal-

- prismatisch von Chlor-Atomen umgeben; gelb: trigonale Prismen; rot: überkappende Position. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 91
- Abbildung 5.10 Umgebung des Bi1-Atoms in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Das terminal gebundene Chlor-Atom Cl3 ist durch die Kugel-Stab-Darstellung besonders hervorgehoben. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 93
- Abbildung 5.11 Umgebung des Bi2-Atoms in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 94
- Abbildung 5.12 Umgebung des Bi3-Atoms in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 95
- Abbildung 5.13 Umgebung des Bi4-Atoms in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Das terminal gebundene Chlor-Atom Cl14 ist durch die Kugel-Stab-Darstellung besonders hervorgehoben. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 96
- Abbildung 5.14 Ausschnitt aus der Anionen-Schicht der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Koordinationspolyeder um die Atome Bi1 und Bi2 sowie Bi3 und Bi4 bilden Rechtecke, die jeweils um eine halbe Translationsperiode gegeneinander entlang der kristallographischen *a*-Achse verschoben sind. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. 97
- Abbildung 5.15 Umgebung des Bi1-Atoms in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Das terminal gebundene Chlor-Atom Cl11 ist durch die Kugel-Stab-Darstellung besonders hervorgehoben. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 98
- Abbildung 5.16 Umgebung des Bi2-Atoms in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Das terminal gebundene Chlor-Atom Cl4 ist durch die Kugel-Stab-Darstellung besonders hervorgehoben. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 99
- Abbildung 5.17 Umgebung des Bi3-Atoms in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Das terminal gebundene Chlor-Atom Cl8 ist durch die Kugel-Stab-Darstellung besonders hervorgehoben. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 100

- Abbildung 5.18 Umgebung des Bi4-Atoms in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Das terminal gebundene Chlor-Atom Cl12 ist durch die Kugel-Stab-Darstellung besonders hervorgehoben. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. 101
- Abbildung 5.19 Ausschnitt aus der Anionen-Schicht der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Koordinationspolyeder sind zu einem komplizierten Muster verknüpft. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. 102
- Abbildung 5.20 Ausschnitt aus der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Bismut-Atome bilden verzerrte Dreiecke und verzerrte Quadrate, beide sind untereinander kantenverknüpft. Blickrichtung senkrecht zur Schicht. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. 104
- Abbildung 5.21 Idealierte Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ unter Annahme der Ebenengruppe $c2mm$. Die Elementarzelle ist grün eingezeichnet. 104
- Abbildung 5.22 Ausschnitt der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Blickrichtung parallel zur Schicht. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. 105
- Abbildung 5.23 Hexagonale Anordnung einer dichtesten Schicht aus Kugeln. Um von dieser Anordnung auf die idealisierte Anordnung in der Ebenengruppe $c2mm$ zu gelangen, muss jeder zweite Streifen aus Dreiecken um eine halbe Translationsperiode entlang der kurzen Achse verschoben werden. 105
- Abbildung 5.24 Ausschnitt aus der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Atome spannen verzerrte Rauten und Quadrate auf. Die Rauten und die Quadrate sind jeweils untereinander eckenverknüpft, die Rauten und Quadrate sind miteinander kantenverknüpft. Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse. blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. 106
- Abbildung 5.25 Idealierte Anordnung der Bismut-Atome in der Ebenengruppe $p4gm$. Die Elementarzelle ist in grün eingezeichnet. 107
- Abbildung 5.26 Ausschnitt aus der Anordnung der Atome in der Struktur von Rutil. Die Anordnung der Sauerstoff-Atome ist ähnlich der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse. Rot: Sauerstoff; Hellblau: Titan. 107

- Abbildung 5.27 Ausschnitt aus der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Blickrichtung senkrecht zur kristallographischen c -Achse. blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. 108
- Abbildung 5.28 Ausschnitt aus der Anordnung der Atome in der Struktur von Rutil. Blickrichtung senkrecht zur kristallographischen c -Achse. Rot: Sauerstoff; Hellblau: Titan. 108
- Abbildung 5.29 Perspektivische Ansicht der Rutil-Struktur. Durch Entfernen der gelb gefärbten Sauerstoff-Atome erhält man die Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$; Hellblau: Titan; rot und gelb: Sauerstoff. 109
- Abbildung 5.30 Stapel der Anionenschichten mit dazwischen liegenden Kationen in den Strukturen von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (oben) und $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (unten). 111
- Abbildung 5.31 Umgebung der Kationen in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ durch benachbarte Chlor-Atome. 112
- Abbildung 5.32 Umgebung der Kationen in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ durch die benachbarten Chlor-Atome. 112
- Abbildung 6.1 Schwarzer Kristall der Verbindung $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Der Kristall ist ungefähr 0,21 mm lang. 113
- Abbildung 6.2 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. 119
- Abbildung 6.3 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. 119
- Abbildung 6.4 Das Te_4^{2+} -Kation in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Die Te-Te-Bindungslängen sind in Å angegeben. Das Molekül weist im Kristall C_i -Symmetrie auf. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. 121
- Abbildung 6.5 Ausschnitt aus dem Stapel verkippter Te_4^{2+} -Kation, der sich entlang der kristallographischen b -Achse ausbildet. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Te_4^{2+} -Ringen beträgt 5,231 Å, der kürzeste Abstand in der Stapelrichtung entspricht der Länge der b -Achse und beträgt 7,277 Å. Die Verkipfung des Te_4^{2+} -Kation zur

- kristallographischen *b*-Achse beträgt 56 °. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 121
- Abbildung 6.6 Abstandshistogramm der Te-Cl-Abstände und der Te-Br/Cl-Abstände in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Die Verteilung zeigt einen kontinuierlichen Abstandsbereich zwischen 3,20 und 5,0 Å. 122
- Abbildung 6.7 Die Koordination des Te_4^{2+} -Kations in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ durch benachbarte Halogen-Atome bis zu einem Te-X-Abstand von 3,8 Å. Die Abstände sind in Å angegeben. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 122
- Abbildung 6.8 Abstandshistogramm der Bismut-Halogen-Bindungen in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Rot: Abstände zwischen 2,5 und 2,7 Å, blau: Abstände zwischen 2,9 und 3,0 Å, grün: Abstände zwischen 3,3 und 3,4 Å..... 123
- Abbildung 6.9 Verzernte doppelt-überkappte trigonal-prismatische Umgebung von Bi1 in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Gelb: trigonales Prisma; rot: überkappende Positionen. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 124
- Abbildung 6.10 Verzernte einfach-überkappte trigonal-prismatische Umgebung von Bi2 in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Bi2 ist im ca. 0,8 Å aus dem Zentrum des trigonalen Prismas Richtung Br2 verschoben. Gelb: trigonales Prisma; rot: überkappende Position. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 125
- Abbildung 6.11 Verzernte einfach-überkappte trigonal-prismatische Umgebung von Bi3 in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Bi3 ist um ca. 0,75 Å aus dem Zentrum des trigonalen Prismas Richtung Br4 verschoben. Gelb: trigonales Prisma; rot: überkappende Position. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 125
- Abbildung 6.12 Die Verknüpfung der drei Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blickrichtung senkrecht zur kristallographischen *b*-Achse. Gelb: trigonales Prisma, rot: überkappende Fläche, orange: verknüpfende Kante zwischen den Polyedern von Bi1 und Bi2 bzw. Bi3. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 126
- Abbildung 6.13 Die Verknüpfung der drei Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blickrichtung

- entlang der kristallographischen *b*-Achse. Auffällig ist die Lage der gemischten und der reinen Halogen-Positionen. Legt man eine Ebene durch die Bismut-Atome, liegen die reinen Chlor-Lagen auf der einen und die gemischten Halogen-Lagen auf der anderen dieser Ebene. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 127
- Abbildung 6.14 Zwei durch die 2_1 -Schraubenachsen erzeugte polymere Anioneneinheiten in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die Schraubenachse verläuft senkrecht zur Bildebene zwischen den beiden Bi1-Atomen. Die Einheiten sind entlang der kristallographischen *b*-Achse gegeneinander verschoben und unterschiedlich farbig dargestellt, um die verschiedenen Höhen zu verdeutlichen. 127
- Abbildung 6.15 Blick auf das zick-zack-förmige Band der Koordinationspolyeder der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blau: Polyeder oberhalb der Bandmitte, rot: Polyeder unterhalb der Bandmitte. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 128
- Abbildung 6.16 Blick auf die Seite des zick-zack-förmigen Bandes der Koordinationspolyeder der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blau: Polyeder oberhalb der Bandmitte, rot: Polyeder unterhalb der Bandmitte. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 128
- Abbildung 6.17 Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ auf die Verknüpfung der Bänder zu einer Ebene. Die Bänder sind versetzt zueinander entlang der kristallographischen *a*-Achse miteinander verknüpft. Blau: Polyeder oberhalb der Bandmitte, rot: Polyeder unterhalb der Bandmitte. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 129
- Abbildung 6.18 Blick in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ auf die Ebene, die durch die verknüpften Halogenidobismutat-Bänder entsteht. Die Bänder liegen zick-zack-förmig entlang der kristallographischen *b*-Achse. Mehrere dieser Bänder sind zu einer Ebene verknüpft, die in Richtung der kristallographischen *a*-Achse gestapelt sind. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 130
- Abbildung 6.19 Die Kationen in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ liegen zwischen den Anionenebenen und sind in den Lücken zwischen zwei Ebenen gestapelt. Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse. 131

- Abbildung 6.20 Perspektivischer Blick auf die Elementarzelle in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ entlang der kristallographischen b -Achse zur Verdeutlichung der Kanalstruktur. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 131
- Abbildung 6.21 Abstandshistogramm der Bi-Bi-Abstände in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Die Verteilung zeigt einen kontinuierlichen Abstandsbereich zwischen 4,40 und 5,36 Å. 132
- Abbildung 6.22 Ausschnitt aus der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Bi1 und Bi3 sind von sieben Bismut-Atomen umgeben, Bi2 nur von vier. Die Lage der Elementarzelle ist eingezeichnet. Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse, Abstände in Å. 133
- Abbildung 6.23 Ausschnitt aus der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Die unterschiedliche Koordination der Bismut-Atome lässt sich hier gut erkennen. Bi2 ragt als Spitze aus der Schicht heraus und ist nur von einer Seite mit anderen Bismut-Atomen benachbart. Die Lage der Elementarzelle ist eingezeichnet. Links: Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse, rechts: Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse. 133
- Abbildung 6.24 Ausschnitt aus der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Die Stapelung der Bismut-Bändern erfolgt nicht gleichmäßig entlang der kristallographischen a -Achse. Die Abstände zwischen zwei Bändern (gelb markiert) sind größer als der in einem Band (grün markiert). In dem grün markierten Bereich liegen die reinen Chlor-Positionen, im gelben markierten Bereich liegen die gemischten Chlor-Brom-Positionen. 134
- Abbildung 6.25 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$. Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse (links) und entlang der kristallographischen b -Achse (rechts). 135
- Abbildung 6.26 Ausschnitt aus dem Stapel verkippter Te_4^{2+} -Kationen, der sich entlang der kristallographischen b -Achse ausbildet. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Te_4^{2+} -Ringen beträgt 6,203 Å, der kürzeste Abstand in der Stapelrichtung entspricht der Länge der b -Achse und beträgt 8,751 Å. Die Verkipfung des Te_4^{2+} -Kations zur kristallographischen b -Achse beträgt 75 °. 135
- Abbildung 6.27 Abstandshistogramm der Te-Cl-Abstände in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$. Die Verteilung zeigt einen kontinuierlichen Abstandsbereich zwischen 3,10 und 5,0 Å. 136

- Abbildung 6.28 Die Koordination des Te_4^{2+} -Kations in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ durch benachbarte Chlor-Atome bis zu einem Te-Cl-Abstand von 3,8 Å. 136
- Abbildung 6.29 Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$. Bi1: zweifach überkapptes trigonales Prisma. Bi2: einfach überkapptes trigonales Prisma. Bi3: zweifach überkapptes trigonales Prisma. Gelb: trigonales Prisma, rot: überkappende Positionen. 137
- Abbildung 6.30 Verknüpfung der Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$. Die Koordinationspolyeder von Bi1 und Bi3 sind flächenverknüpft (rot), die Koordinationspolyeder von Bi2 und Bi3 sind kantenverknüpft (blau). 138
- Abbildung 6.31 Ausschnitt aus der Anionenschicht in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$. In der Schicht ist die Ausrichtung der Verknüpfung der Polyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome abwechselnd in die eine oder andere Richtung. 138
- Abbildung 6.32 Vergleich des Aufbaus der Anionenschichten in den Strukturen von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ (links) und $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ (rechts). Der Unterschied im Aufbau liegt in der Verknüpfung der Bismut-Halogen-Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome. In der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ sind die Polyeder gleichmäßig zueinander versetzt, in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ kommt es abwechselnd zu parallelen und versetzten Anordnungen. 139
- Abbildung 7.1 Ausschnitt aus dem polymeren $\frac{2}{\infty}(\text{Te}_2^{2/5+})$ -Kation aus der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell von A. Stankowki. Die Ellipsoide der thermischen Schwingungen sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert. 142
- Abbildung 7.2 Ausschnitt der cis-kantenverknüpften $\frac{1}{\infty}([\text{BiBr}_2\text{Br}_{2/4}]^-)$ -Anionenkette aus der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell von A. Stankowki. Auch hier sind die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors vergrößert. Die Ellipsoide der thermischen Schwingungen sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert. 142
- Abbildung 7.3 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell von A. Stankowki. Die Bromidobismutat-Anionen-Ketten liegen parallel zueinander zwischen den Kationen-Schichten. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. 143
- Abbildung 7.4 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell von A. Stankowki. Die Te_2 -Hanteln liegen parallel zueinander und

- spannen eine Ebene auf. Diese Ebene liegt zwischen den Bromidobismutat-Anionenketten. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 143
- Abbildung 7.5 Vergleich der Kationen der Strukturen von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ (links) und $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ (rechts). Beide Kationen bilden nahezu deckungsgleich übereinander liegende (4^4) -Netze, die einen Ausschnitt aus der α -Polonium-Struktur darstellen. Auffällig sind in beiden Strukturen die räumlichen Ausrichtungen der Schwingungsellipsoide der Tellur-Atome. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 145
- Abbildung 7.6 Kristall der Verbindung $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$, fotografiert mit der Mikroskopkamera des Einkristalldiffraktometers. Durch die Gegenlichtaufnahme erscheint der Kristall schwarz, der runde Bogen ist ein Nylonfaden, an dem der Kristall mit Hilfe von perfluoriertem Öl befestigt ist. 146
- Abbildung 7.7 Simulierte Präzessionsaufnahme der $hk0$ -Schicht des triklin kristallisierenden $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Der Winkel zwischen den Achsen a und b beträgt annähernd 90° . Zu erkennen sind weiterhin einige Mehrlingsreflexe, die einen erheblichen Anteil an der Beugungsintensität aufweisen. 149
- Abbildung 7.8 Simulierte Präzessionsaufnahme der $0kl$ -Schicht des triklin kristallisierenden $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Zu erkennen sind diffuse Streuanteile in Form von parallelen Strichen, die auf Stapelfehlern in der c -Richtung der Schichtstruktur des Kristalls hindeuten. 150
- Abbildung 7.9 Simulierte Präzessionsaufnahme der $h0l$ -Schicht des triklin kristallisierenden $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Zu erkennen sind auch in dieser Richtung des reziproken Gitters diffuse Streuanteile in Form von parallelen Strichen sowie Reihen von Zwischenreflexen, die nicht zum reziproken Gitter des Hauptindividuums gehören..... 151
- Abbildung 7.10 Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Gezeigt ist ein Ausschnitt aus der Tellur-Teilstruktur. Auffällig sind die großen zigarrenförmigen Schwingungsellipsoide der Tellur-Atome für das Strukturmodell I. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. 152
- Abbildung 7.11 Ausschnitt aus dem polymeren ${}_\infty(\text{Te}_2^{2/5+})$ -Kation aus der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell I. Wie im Strukturmodell von A. Stankowski haben die thermischen Schwingungsellipsoide eine Vorzugsrichtung und sind stark elongiert. Die Abstände sind in Å angegeben. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. 154

- Abbildung 7.12 Abstandshistogramm der Te-Te-Abstände in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell I..... 155
- Abbildung 7.13 Umgebung der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell I. Die Bismut-Atome sind farblich gekennzeichnet: blau = Besetzungsfaktor 91,7 %, grün = Besetzungsfaktor 4,11 %. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 156
- Abbildung 7.14 Parallele Ketten aus cis-kantenverknüpften $\frac{1}{\infty}([\text{BiBr}_4]^-)$ Anionenketten in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell I. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 156
- Abbildung 7.15 Ausschnitt aus der Anionen-Schicht in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell I. Die blauen Oktaederketten sind mit Bismut-Atomen besetzt, die sowohl zu 91 %, als auch zu 4 % besetzt sind, die grünen Oktaeder enthalten nur zu 4 % besetzte Bismut-Lagen. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 157
- Abbildung 7.16 Betrachtung der Tellur-Splitlagen in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II als ineinander geschobene Teilgitter. Die Ellipsoide der thermischen Schwingungen sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert..... 166
- Abbildung 7.17 Abstände im Kation der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Rot: Abstand zwischen 2,58 und 2,82 Å, blau: Abstand zwischen 2,92 und 3,08 Å. Die Te-Te-Abstände im Bereich von 0,5 Å sind die kurzen Abstände der Splitlagen..... 167
- Abbildung 7.18 Zwei verschiedene Abstandsbereiche im Kation gemäß dem Strukturmodell II von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. a: Tellur-Tellur-Bindungen zwischen den Schichten (2,58 und 2,82 Å); b: Tellur-Tellur-Bindungen, die eine zick-zack-förmige Kette in den Schichten ausbilden (2,92 bis 3,08 Å). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 167
- Abbildung 7.19 Zwei ineinander verwobene Tellur-Teilnetzwerke in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II, die sich daraus ergeben, dass die übereinander liegenden Schichten unterschiedlich eingefärbt werden und die nun gleich gefärbten zick-zack-Ketten miteinander verbunden werden. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. 168

- Abbildung 7.20 Ausschnitte der beiden Tellur-Teilnetzwerke in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II, getrennt voneinander dargestellt. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 168
- Abbildung 7.21 Ausschnitt der beiden Tellur-Teilnetzwerke in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Die Anordnung entspricht der Struktur des schwarzen Phosphors. Die beiden Tellur-Teilnetzwerke sind zueinander um 180° verdreht. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 169
- Abbildung 7.22 Ausschnitt aus der Elementstruktur des schwarzen Phosphors..... 170
- Abbildung 7.23 Umgebung der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Besetzung: Bismut: blau 91,7 %, grün: 4,11 %, Brom: gold: 100 bzw. 91,7 %, orange: 8,2 %. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 171
- Abbildung 7.24 Ausschnitt der cis-kantenverknüpften $\frac{1}{\infty}([\text{BiBr}_4]^-)$ -Anionenkette in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. 172
- Abbildung 7.25 Parallel verlaufende Ketten aus cis-kantenverknüpften $\frac{1}{\infty}([\text{BiBr}_4]^-)$ Anionenketten in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 172
- Abbildung 7.26 Ausschnitt aus der Anionen-Schicht in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Die blau gezeichneten Oktaederketten sind mit Bismut-Atomen besetzt, die sowohl zu 91 %, als auch zu 4 % besetzt sind, die grün gezeichneten Oktaeder sind zu 4 % mit Bismut-Atomen besetzt. In der Anionen-Schicht sind drei verschiedene Verläufe der Anionen mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten vorhanden: hellblau zu 91 %, rot und gelb zu je 4 %. Eine Schicht besteht nur aus parallel verlaufenden Ketten einer dieser drei Verläufe. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % 173
- Abbildung 7.27 Ausschnitt aus der Stapelung der Anionen und Kationen in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 174

- Abbildung 7.28 Spezifische Leitfähigkeit der Verbindung $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Bei steigender Temperatur steigt die spezifische Leitfähigkeit an, dies ist typisches Halbleiterverhalten. 176
- Abbildung 7.29 Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeitsmessung der Verbindung $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Die aus der Steigung berechnete Bandlücke beträgt 0,426 eV..... 176
- Abbildung 8.1 Ausschnitt aus der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Die Te_4 -Kationen sind nicht exakt übereinander gestapelt, die Bismut-Atome sind mit schwankender Besetzungsdichte in den kantenverknüpften Cl-Oktaedern verteilt. 179
- Abbildung 8.2 Ausschnitt aus dem kettenförmigen ${}^1_{\infty}[(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})^{2+}]$ -Polykation in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Rot: Tellur; gelb: Mischbesetzung Selen/Tellur. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. 180
- Abbildung 8.3 Die Struktur des Selen-Kations Se_{10}^{2+} in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 180
- Abbildung 8.4 Das Te_4^{2+} -Kation in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Die Te-Te-Bindungslängen sind in Å angegeben. Das Molekül weist im Kristall C_i -Symmetrie auf. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 181
- Abbildung 8.5 Ausschnitt aus dem Tellur-Teilnetzwerke in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Die Anordnung entspricht der Struktur des schwarzen Phosphors. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 181

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1 Bi-Cl-Abstände in der Struktur von BiCl_3 in Å.	11
Tabelle 1.2 Bi-Br-Abstände in der Struktur von $\alpha\text{-BiBr}_3$ in Å.	11
Tabelle 1.3 Bi-Br-Abstände in der Struktur von $\beta\text{-BiBr}_3$ in Å.	12
Tabelle 2.1 Kristallographische Daten und Angaben zu Kristallstrukturbestimmung von (Te_4) ₃ [$\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$].	34
Tabelle 2.2 Ortsparameter der Atome in der Tellur/Chlor-Teilstruktur.	35
Tabelle 2.3 Ortsparameter der Bismut-Teilstruktur.	35
Tabelle 2.4 Koeffizienten der Temperaturfaktoren der Atome in der Tellur/Chlor-Teilstruktur in Å ²	35
Tabelle 2.5 Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors des Bismut-Atoms in Å ²	35
Tabelle 2.6 Parameter der harmonischen Positionsmodulation der Atome in der Tellur/Chlor- Teilstruktur. Die Position jeder Atome ist nach folgender Formel moduliert:	36
Tabelle 2.7 Parameter der harmonischen Positionsmodulation der Atome in der Bismut- Teilstruktur. Die Position jeder Atome ist nach folgender Formel moduliert:	37
Tabelle 2.8 Parameter der harmonischen Besetzungsmodulation der Bismut-Atome.	37
Tabelle 2.9 Te-Te-Abstände der Te_4 -Ringe in der modulierten Struktur von (Te_4) ₃ [$\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$] in Å.	41
Tabelle 2.10 Mittlere Te-Te-Abstände innerhalb der Te_4 -Ringe aus ausgesuchten Verbindungen in Å.	41
Tabelle 2.11 Te-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von (Te_4) ₃ [$\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$] in Å.	43
Tabelle 2.12 Cl-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von (Te_4) ₃ [$\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$] in Å.	46
Tabelle 2.13 Bi-Bi-Abstände in der modulierten Struktur von (Te_4) ₃ [$\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$] in Å.	48
Tabelle 2.14 Bi-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von (Te_4) ₃ [$\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$] in Å.	50
Tabelle 2.15 Analyse der Zusammensetzung von (Te_4) ₃ [$\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$] mit verschiedenen Methoden. Angaben in Atom-%.	52
Tabelle 2.16 Lage der Banden in dem Raman-Spektrum von (Te_4) ₃ [$\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$]. Wellenzahlen in cm^{-1}	55
Tabelle 2.17 Lage der Banden in dem Raman-Spektrum von $\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$. Wellenzahlen in cm^{-1}	55
Tabelle 3.1 Kristallographische Daten der Struktur von ($\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2}$)[$\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$].	59
Tabelle 3.2 Ortsparameter und Besetzungsfaktoren der Atome in der Struktur von ($\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2}$)[$\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$].	60

Tabelle 3.3 Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	61
Tabelle 3.4 Vergleich der Volumenschrumpfung in verschiedenen Bromidoaluminaten und Hexafluoridoarsenaten, in denen Tellur- durch Selen-Atome ersetzt sind.	64
Tabelle 3.5 Vergleich der Volumenschrumpfung in verschiedenen Chloridobismutaten, in denen Tellur- durch Selen-Atome ersetzt sind.	65
Tabelle 3.6 Ausgewählte Abstände im ${}^1_{\infty}[(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})^{2+}]$ -Polykation in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ in Å.	68
Tabelle 3.7 Ausgewählte Winkel im ${}^1_{\infty}[(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})^{2+}]$ -Polykation in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ in °.	68
Tabelle 3.8 Vergleich der Bindungslängen unter dem Einfluss des Selen-Anteils in den Kationen der Strukturen von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ und $(\text{Te}_8)[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	69
Tabelle 4.1 Kristallographische Daten der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	76
Tabelle 4.2 Ortsparameter und Besetzungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	77
Tabelle 4.3 Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	78
Tabelle 4.4 Intramolekulare Abstände [Å] des Se_{10}^{2+} -Kation in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ in Å.	81
Tabelle 4.5 Intramolekulare Winkel [°] zwischen den Atomen des Se_{10}^{2+} -Kations in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	81
Tabelle 6.1 Kristallographische Daten der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$	114
Tabelle 6.2 Ortsparameter und Besetzungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$	115
Tabelle 6.3 Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$	115
Tabelle 6.4 Bindungslängen in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ in Å.	116
Tabelle 6.5 Bindungswinkel der Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ in °.	117
Tabelle 7.1 Kristallographische Daten des Strukturmodells von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ nach A. Stankowski.	144
Tabelle 7.2 Kristallographische Daten der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$	148
Tabelle 7.3 Ortsparameter und Besetzungsfaktoren von Strukturvorschlag I der Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$	153

Tabelle 7.4 Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors von Strukturvorschlag I der Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$	153
Tabelle 7.5 Ortsparameter und Besetzungsfaktoren von Strukturvorschlag II der Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$	158
Tabelle 7.6 Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II.	159
Tabelle 7.7 Abstände im Kation der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in Å.	160
Tabelle 7.8 Winkel im Kation der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in °.	161
Tabelle 7.9 Abstände im Koordinationspolyeder um BiA in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in Å.	162
Tabelle 7.10 Winkel im Koordinationspolyeder um BiA in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in °.	162
Tabelle 7.11 Abstände im Koordinationspolyeder um Bi in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in Å.	163
Tabelle 7.12 Winkel im Koordinationspolyeder um Bi in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in °.	163
Tabelle 7.13 Abstände im Koordinationspolyeder um BiB in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in Å.	164
Tabelle 7.14 Winkel im Koordinationspolyeder um BiB in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in °.	165

1. Chalkogenpolykationen und Halogenidobismutate

1.1. Polykationen der Elemente Selen und Tellur

Von den Elementen Selen und Tellur sind eine Vielzahl von Verbindungen bekannt, vor allem in den Oxidationsstufen -2, +2, +4 und +6. In niedrigeren Oxidationsstufen können, je nach Elektronenmangel oder Elektronenüberschuss, Selen und Tellur als polykationische oder polyanionische Strukturelemente auftreten. In polykationischen Chalkogen-Clustern finden sich die Oxidationszahlen von kleiner +1. Im Folgenden wird auf die Polykationen eingegangen, da diese im Gegensatz zu den Polyanionen Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

1798 entdeckte Klaproth die rotviolette Farbe der Lösung von elementarem Tellur in konzentrierter Schwefelsäure. Erst in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts konnte diese Farbe auf die Anwesenheit des Te_4^{2+} -Polykations zurückgeführt werden, welches in dieser Lösung vorliegt. Ab Anfang der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts begann die systematische Erforschung und Charakterisierung weiterer Polykationen der Elemente Selen und Tellur.

Die ersten charakterisierten Polykationen waren Te_4^{2+} und Se_4^{2+} (Abbildung 1.1.a) in den Verbindungen $\text{Se}_4[\text{HS}_2\text{O}_7]_2$ ¹ und $\text{Te}_4[\text{AlCl}_4]_2$ ². Mittlerweile sind von diesen Ionen viele Verbindungen vor allem mit Übergangsmetallhalogenidometallat-Anion bekannt.

1979 wurde Te_6^{4+} (Abbildung 1.1.b) in der Verbindung $\text{Te}_6[\text{AsF}_6]_4$ ³ gefunden; das Kation hat die Form eines trigonalen Prismas.

Das wannenförmige Te_6^{2+} (Abbildung 1.1.c) wurde erstmals durch die Strukturbestimmung von $\text{Te}_6[\text{WOCl}_4]_2$ ⁴ charakterisiert. Die gleiche Molekülgestalt hat auch das entsprechend gemischte Chalkogenpolykation $\text{Te}_2\text{Se}_4^{2+}$ in der Verbindung $(\text{Te}_2\text{Se}_4)[\text{SbF}_6]_2$ ⁵.

Polykationen in Form achteckiger Ring sind aus den Verbindungen $\text{Se}_8[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ ⁶ und $\text{Te}_8[\text{ReCl}_6]$ ⁷ bekannt (Abbildung 1.1.d); es handelt sich um bityklische Achtringe in endo-exo Konformation.

In der Struktur von $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_2$ ⁸ hat das bityklische Te_8^{2+} -Polykation eine andere Konformation (Abbildung 1.1.e), die beiden Teilringe nehmen die Briefumschlag-Konformation ein. Die Te-Te-Abstände zu benachbarten Polykationen sind gering, so dass man von einer Verknüpfung der Polykationen ausgehen kann, die auf diese Weise eine Kette bilden.

Eine Bicyclo[2.2.2]-Anordnung von acht Chalkogen-Atomen ist als gemischter Cluster sowohl aus der Struktur von $(\text{Te}_2\text{Se}_6)(\text{Te}_2\text{Se}_8)[\text{AsF}_6]_4 \cdot 2 \text{SO}_2$ ⁹ als auch als reines Tellurpolykation in der Verbindung $(\text{Te}_6)(\text{Te}_8)[\text{NbCl}_6]_4$ ¹⁰ enthalten (Abbildung 1.1.f).

$\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$ ¹¹ enthält ein höher oxidiertes Tellurpolykation. Te_8^{4+} (Abbildung 1.1.g) besteht aus zwei ekliptisch angeordneten Te_4 -Ringen, die einen verzerrten Kubus bilden, welcher an zwei gegenüberliegenden Seiten offen ist. Diese Te_8 -Kuben bildet mit weiteren Kationen einen Stapel, bei dem jeweils benachbarte Kuben zueinander um 90 ° verdreht angeordnet sind.

Über Chalkogenpolykationen mit mehr als acht Atomen ist wenig in der Literatur bekannt. Das Se_{10}^{2+} -Ion (Abbildung 1.1.h) in der Verbindung $\text{Se}_{10}[\text{SO}_3\text{F}]_2$ ¹² ist ein [4.2.2]-Bicyklus aus einem verdrilltem Sechsring, der zwischen den Positionen 1 und 4 eine Brücke aus vier weiteren Selen-Atomen trägt. Gleichartig aufgebaut sind die gemischten $\text{Te}_2\text{Se}_8^{2+}$ -Kationen in den Strukturen von $(\text{Te}_2\text{Se}_8)[\text{AsF}_6]_2$ und $(\text{Te}_2\text{Se}_6)(\text{Te}_2\text{Se}_8)[\text{AsF}_6]_4$ ⁹.

Das größte bis jetzt bekannte, diskrete Polykation des Selen oder Tellurs ist das Se_{17}^{2+} (Abbildung 1.1.i) aus der Verbindung $\text{Se}_{17}[\text{WCl}_6]_2$ ¹³, das aus zwei Se_7 -Ringen aufgebaut ist, die über eine Se_3 -Brücke miteinander verbunden sind.

1991 wurden die ersten kettenförmigen Polykationen entdeckt. $(\text{Te}_{15}\text{X}_4^{2+})_n$ (Abbildung 1.1.j), wie es in den Verbindungen $(\text{Te}_{15}\text{X}_4^{2+})_n[\text{MOX}_4]_{2n}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)¹⁴ gefunden wird, besteht aus kantenverknüpften Te_6 -Ringen, deren eine Seite mit den Halogen-Atomen verbrückt ist und auf deren anderer Seite statistisch jedes vierte zweibindige Tellur-Atom fehlt.

Das in der Verbindung $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ ¹⁵ enthaltene $(\text{Te}_7^{2+})_n$ -Polykation (Abbildung 1.1.k) bildet eine Kette aus sesselförmigen Sechsringen, die an den 1- und 4-Positionen des Rings über ein weiteres Tellur-Atom miteinander verbunden sind.

Eine ähnliche Struktur bildet das Te_8^{2+} -Polykation (Abbildung 1.1.l), wie es in der Verbindung $\text{Te}_8[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ ¹⁶ vorliegt. Dort sind sesselförmige Sechsringe über eine Brücke aus zwei Tellur-Atomen miteinander verknüpft.

Ein weiteres gemischtes Chalkogenpolykation aus verknüpften Ringen ist $(\text{Se}_4\text{Te}_3)^{2+}$ (Abbildung 1.1.m) aus der Verbindung $(\text{Se}_4\text{Te}_3)[\text{WOCl}_4]_2$ ¹⁷. Es besteht aus viergliedrigen Ringen, die über eine Chalkogen-Brücke verbunden sind. Die Tellur-Atome finden sich bevorzugt an den beiden dreibindigen Positionen und in der Mitte der Brücke.

In der Struktur von $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]_2$ ¹⁸ sind Tellur-Vierringe zu einer polymeren $(\text{Te}_4^{2+})_n$ -Kette und zu einem polymeren $(\text{Te}_{10}^{2+})_n$ -Band (Abbildung 1.1.n + o) verbunden.

Eine gänzlich andere Verknüpfung des Motivs von Te_4 -Ringen liegt in der Struktur der Verbindung $\text{Te}_7[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ ¹⁹ vor. Das $(\text{Te}_7^{2+})_n$ -Kation (Abbildung 1.1.p) besteht aus einer planaren Te_7 -Einheit aus eckenverknüpften Vierringen, die über vier Bindungen mit jeweils zwei weiteren Te_7 -Einheiten verbunden sind. Eine Besonderheit der kettenförmigen Kationen $(\text{Te}_7^{2+})_n$ und $(\text{Te}_{10}^{2+})_n$ ist das Auftreten von „hypervalenten“ Tellur-Atomen, die quadratisch planar umgeben sind. Klassische Lewis-Formeln implizieren an den hoch koordinierten Tellur-Atomen zwölf Valenzelektronen.

In der Struktur von $\text{Se}_9[\text{MoOCl}_4]_2$ ²⁰ liegen helikale Ketten von Selen-Atomen, die das polymere Kation $(\text{Se}_9^{2+})_n$ bilden (Abbildung 1.1.q).

In seiner Dissertation stellt A. Stankowki die Verbindung $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ ²¹ vor, die eine zweidimensional unendliche Ebene aus parallel angeordneten Te_2 -Hanteln (Abbildung 1.1.r) als Polykation aufweist. Diese Verbindung wird in der vorliegenden Arbeit erneut untersucht und der bisherige Strukturvorschlag modifiziert.

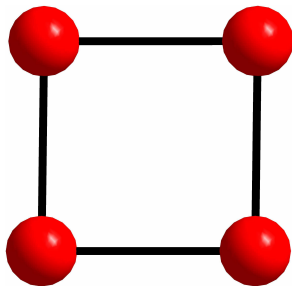
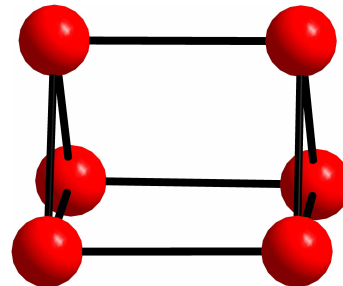
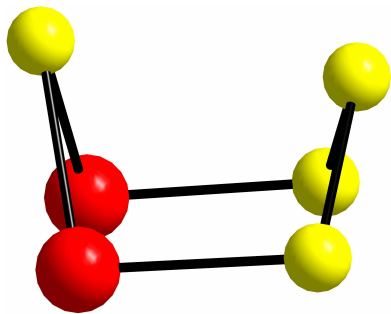
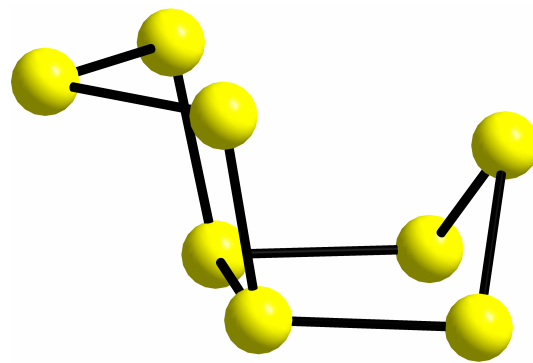
In der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]^{22}$ (Abbildung 1.1.s) liegen die Se_{10}^{2+} -Kationen als zehngliedrige Ringe vor, die über vier Atome zu eindimensional unendlichen Ketten verknüpft sind.

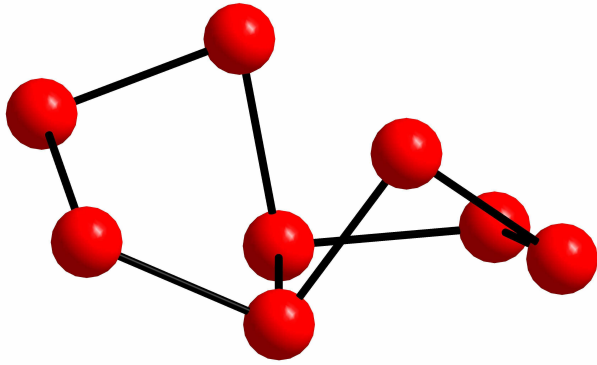
Die Ladung von Chalkogen-Polykationen ist in den meisten Fällen nach dem Zintl-Klemm-Konzept bestimmbar. Demnach tragen in einem Polychalkogenkation dreibindige Atome die Ladung +1, zweibindige sind neutral. Einige Kationen lassen sich aber nicht nach diesem Konzept deuten, z.B. Te_4^{2+} , Te_6^{2+} und Te_7^{2+} (Abbildung 1.1.a, b, p). Hier wird der Zusammenhang zwischen Ladung und Bindigkeit über Doppelbindungsanteile oder mittels hypervalenter Atome gedeutet.

Das quadratisch-planare Te_4^{2+} gehorcht im Grunde dem Zintl-Klemm-Konzept, allerdings muss eine Doppelbindung im Ring angenommen werden, die wie bei einem Aromaten delokalisiert ist (Abbildung 1.2). Die zweibindigen Atome sind neutral und die dreibindigen einfach positiv geladen. Alle vier Atome haben acht Valenzelektronen.

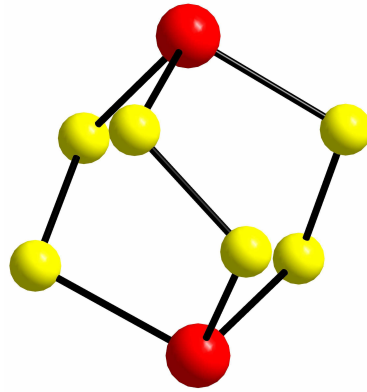
Auch im prismatischen Te_6^{4+} muss für die Aufstellung einer Lewis-Formel eine Doppelbindung in das Polykation eingeführt werden (Abbildung 1.2). Die beiden Atome, die mit einer Doppelbindung verbunden sind, haben zehn Valenzelektronen (vier Bindungselektronenpaare und ein freies Elektronenpaar) und sind neutral. Die vier anderen Atome haben acht Valenzelektronen (drei Bindungselektronenpaare und ein freies Elektronenpaar) und sind einfach positiv geladen.

Im $(\text{Te}_7^{2+})_n$ (Abbildung 1.2) ist das zentrale vierbindige Atom von 12 Valenzelektronen umgeben (vier Bindungselektronenpaare und zwei freie Elektronenpaare) und trägt eine formale Ladung von -2. Die dreibindigen Atome sind valenznormal mit acht Valenzelektronen (drei Bindungselektronenpaare und ein freies Elektronenpaar) und haben eine formale Ladung von +1, die zweibindigen Atome haben ebenfalls acht Valenzelektronen (zwei Bindungselektronenpaare und zwei freie Elektronenpaare) und eine formale Ladung von 0. Die Gesamtladung beträgt +2 für jeweils eine Te_7 -Einheit der $(\text{Te}_7^{2+})_n$ -Kette.

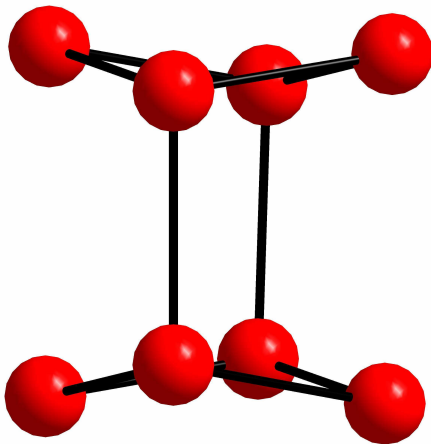
a) Se_4^{2+} , Te_4^{2+} b) Te_6^{4+} c) Te_6^{2+} , $\text{Te}_2\text{Se}_4^{2+}$ (Wannenkonformation)d) Se_8^{2+} , Te_8^{2+} (endo-exo-Konformation)



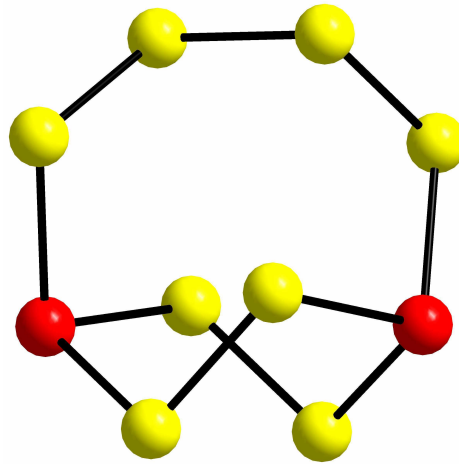
e) Te₈²⁺ (beide Te₅-Ringe nehmen die Briefumschlagkonformation ein)



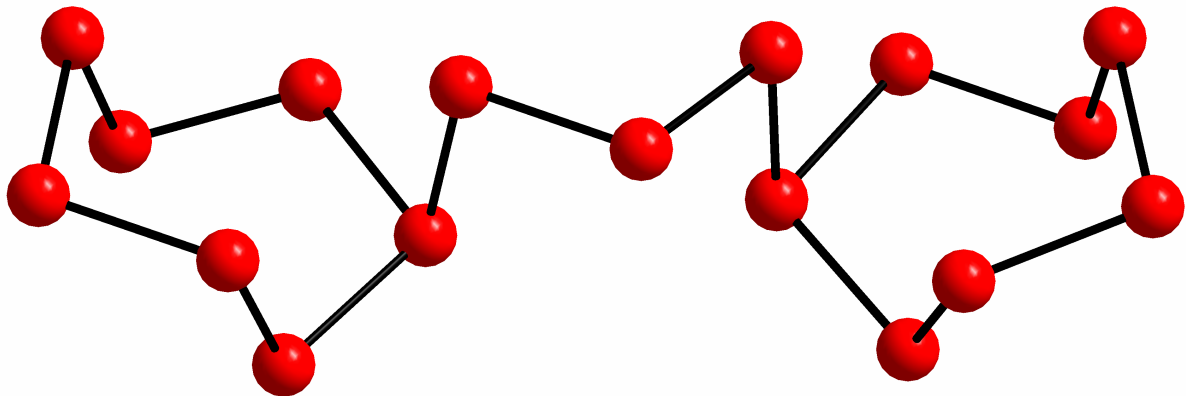
f) Se₆Te₂²⁺, Te₈²⁺ (in der 2.2.2-bicyclo-octan Form)



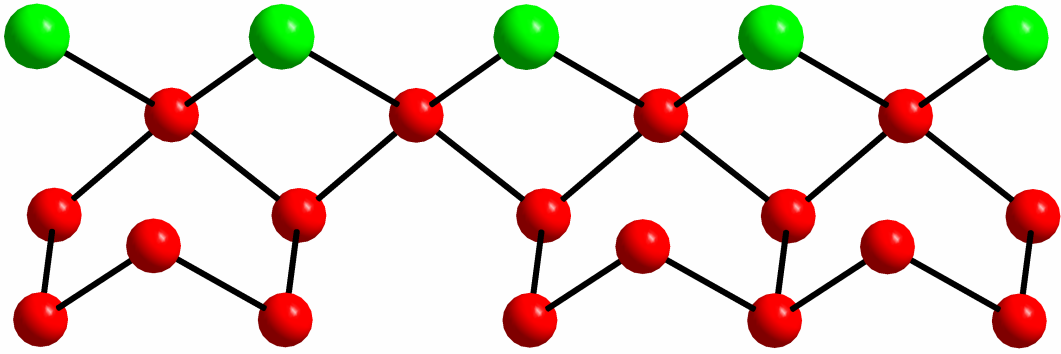
g) Te₈⁴⁺



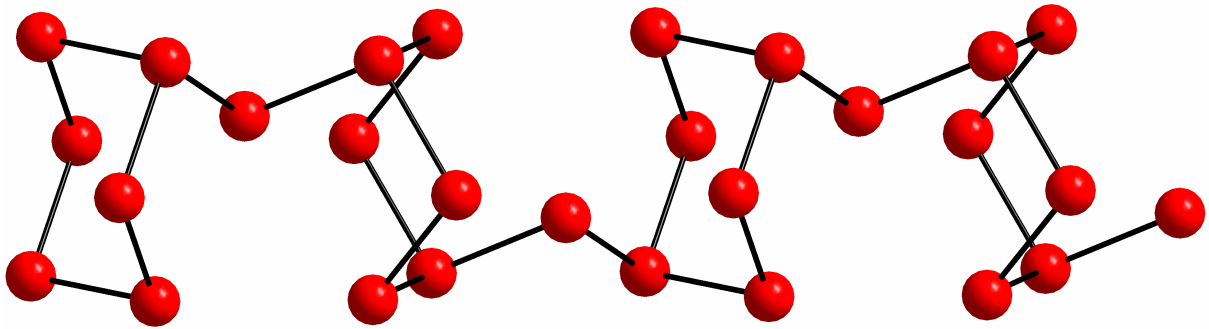
h) Se₁₀²⁺, Te₂Se₈²⁺



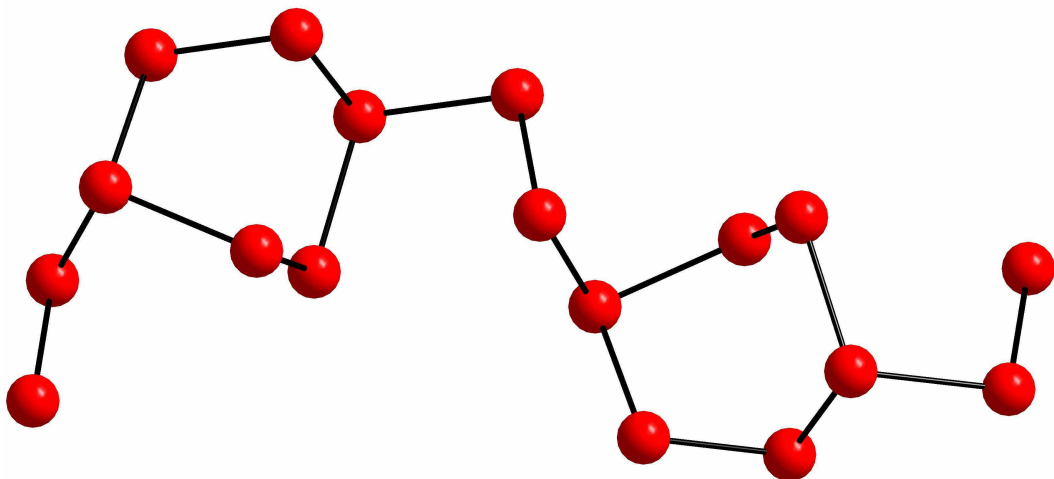
i) Se₁₇²⁺



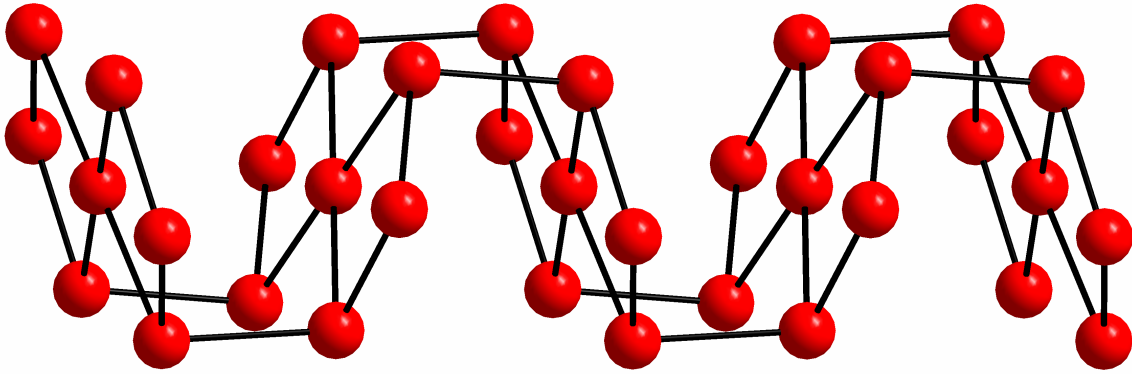
j) Ausschnitt aus der Kettenstruktur von $(\text{Te}_{15}\text{X}_4^{2+})_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)



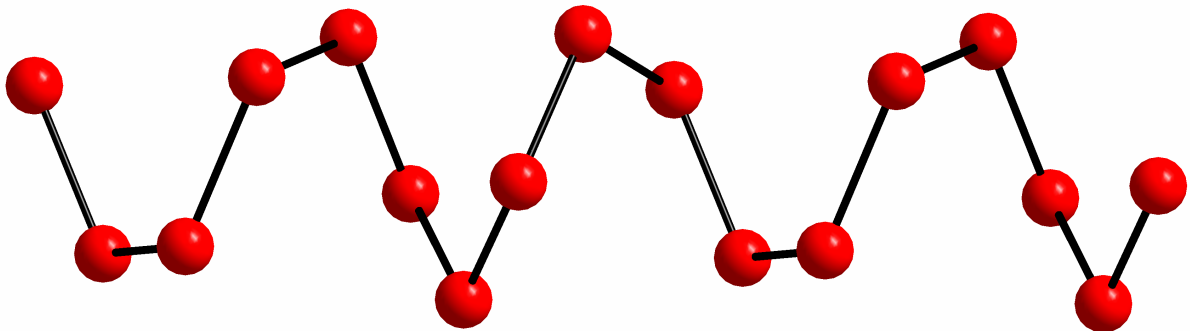
k) Ausschnitt aus der Kettenstruktur von $(\text{Te}_7^{2+})_n$



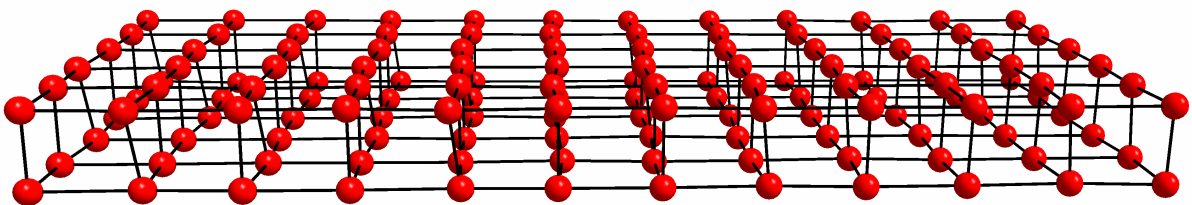
l) Ausschnitt aus der Kettenstruktur von $(\text{Te}_8^{2+})_n$



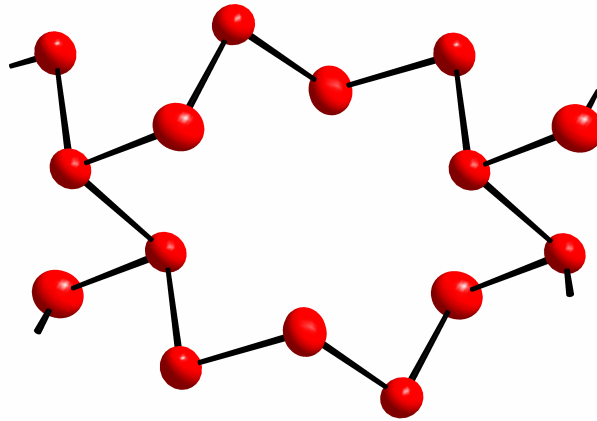
p) Ausschnitt aus der Kettenstruktur des polymeren Ions $(\text{Te}_7^{2+})_n$ in der Struktur von $\text{Te}_7[\text{WOBBr}_4]\text{Br}$



q) Ausschnitt aus der Kettenstruktur von $(\text{Se}_9^{2+})_n$



r) Ausschnitt aus der zweidimensional-unendlichen Struktur $\frac{2}{\infty}(\text{Te}_2)^{2+}$ in $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ nach dem Strukturmodell von A. Stankowski



s) Ausschnitt aus der Kettenstruktur des polymeren Ions $(\text{Se}_{10}^{2+})_n$ in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$

Abbildung 1.1 Strukturen einiger molekularer und Ausschnitte aus kettenförmigen Chalkogen-Polykationen. Mischbesetzungen aber auch elementreine Besetzung dieser Positionen ist möglich. Rot: Tellur, gelb: Selen, grün: Brom.

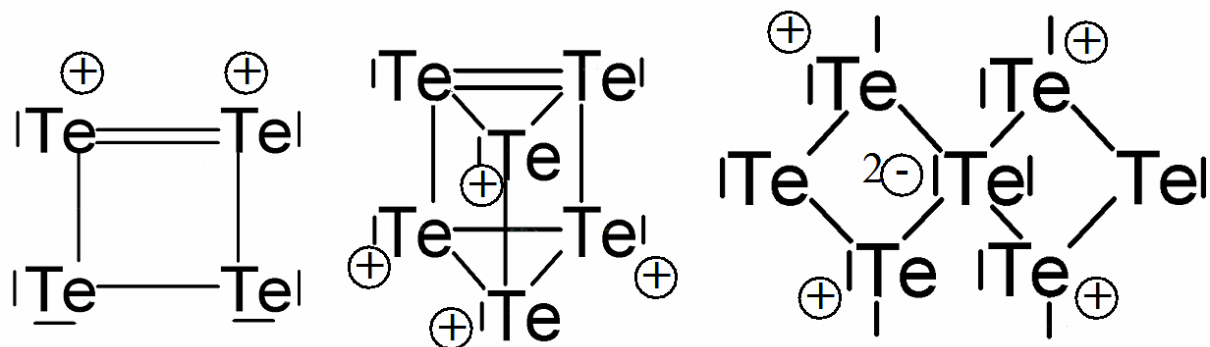


Abbildung 1.2 Beispiele für Polykationen, deren Valenzzustand nicht mit dem einfachen Zintl-Klemm-Konzept erklärt werden kann. Es sind die freien Elektronenpaare und Doppelbindungen angegeben, den Atomen sind Ladungen zugeordnet.

1.2. Die Bismuthalogenide BiCl_3 und BiBr_3

Als Ausgangsstoffe für die Reaktionen, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind, wurden die Bismuthalogenide BiCl_3 und BiBr_3 verwendet. Im Gegensatz zum farblosen BiCl_3 ist BiBr_3 gelb. In der Struktur von BiCl_3 befinden sich um das Bismut-Atom in erster Umgebung drei Chlor-Atome in trigonal pyramidalen Anordnung. In der zweiten Sphäre kommen drei weitere Chlor-Atome hinzu und es bildet sich ein trigonales Prisma mit drei langen und drei kurzen Bi-Cl -Abständen (Abbildung 1.3 und Tabelle 1.1). Von BiBr_3 sind zwei Modifikationen bekannt (Abbildung 1.4), keine der beiden ist isotyp zu der Struktur von BiCl_3 . In der α -Phase ist das Bismut-Atom von sechs Brom-Atomen ähnlich wie in der Struktur von BiCl_3 mit je drei kurzen und drei langen Abständen umgeben (Tabelle 1.2). Das Koordinationspolyeder ist aber ein stark verzerrtes Oktaeder. In der β -Phase ist das Bismut-Atom von sechs Brom-Atomen nahezu perfekt oktaedrisch umgeben, die Bi-Br -Abstände sind nahezu identisch (Tabelle 1.3).

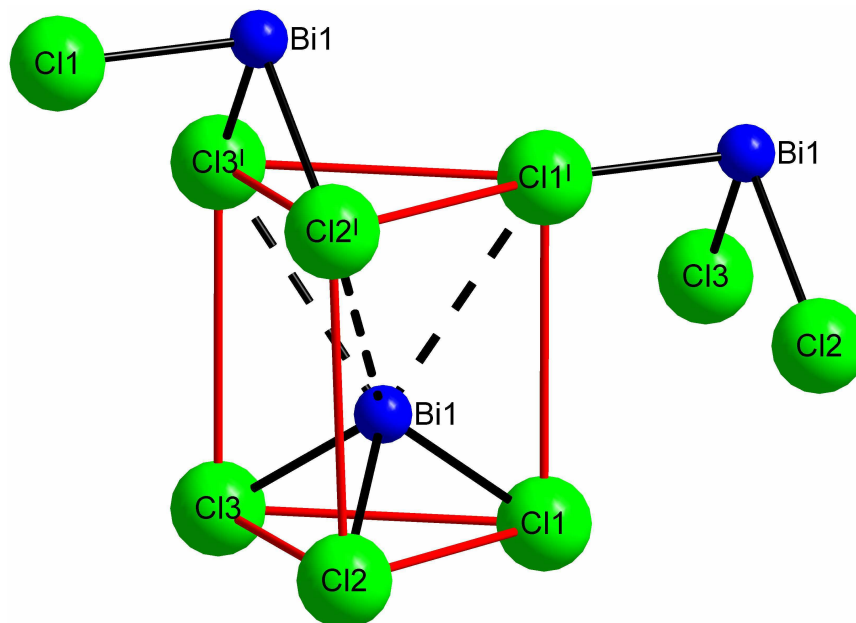


Abbildung 1.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von BiCl_3 . Die roten Linien zeigen den trigonal prismatischen Koordinationspolyeders des Bismut-Atoms, die gestrichelten Linien zeigen die längeren Bi-Cl -Abstände.

Tabelle 1.1 Bi-Cl-Abstände in der Struktur von BiCl_3 in Å.

Atom 1	Atom 2	Abstand
Bi1	Cl1	2,47
Bi1	Cl2	2,51
Bi1	Cl3	2,52
Bi1	Cl1 ¹	3,22
Bi1	Cl2 ¹	3,45
Bi1	Cl3 ¹	3,40

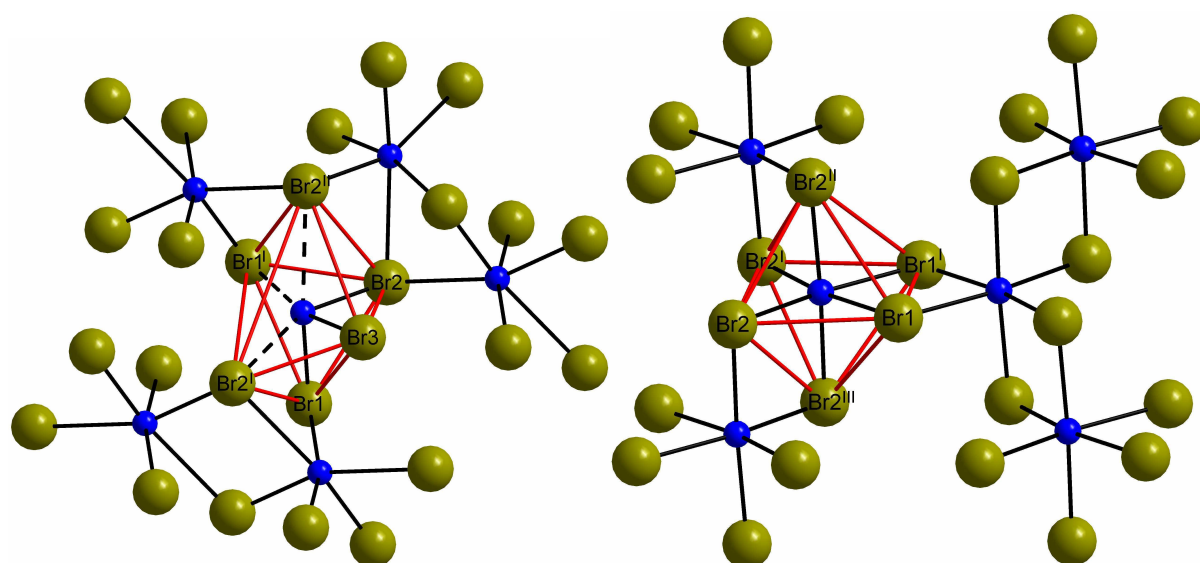


Abbildung 1.4 links: Ausschnitt aus der Struktur der α -Phase von BiBr_3 . rechts: Ausschnitt aus der Struktur der β -Phase von BiBr_3 . Die roten Linien zeigen die verzerrt oktaedrische Umgebung des Bismut-Atoms, die gestrichelten Linien zeigen die längeren Bi-Br-Abstände.

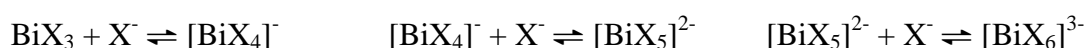
Tabelle 1.2 Bi-Br-Abstände in der Struktur von α - BiBr_3 in Å.

Atom 1	Atom 2	Abstand
Bi	Br1	2,66
Bi	Br2	2,69
Bi	Br3	2,64
Bi	Br1 ¹	3,25
Bi	Br2 ¹	3,40
Bi	Br2 ^{II}	3,31

Tabelle 1.3 Bi-Br-Abstände in der Struktur von β -BiBr₃ in Å.

Atom 1	Atom 2	Abstand
Bi	Br1	2,79
Bi	Br2	2,84
Bi	Br1 ^I	2,78
Bi	Br2 ^I	2,84
Bi	Br2 ^{II}	2,80
Bi	Br2 ^{III}	2,80

Bismuthalogenide sind Lewis-Säuren und in der Lage, Halogenidionen aufzunehmen. Dies wird durch folgende Gleichgewichte verdeutlicht:



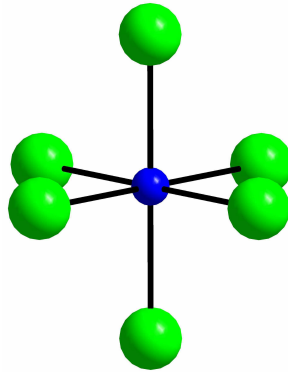
Durch die Fähigkeit, bis zu drei Halogenid-Ionen aufzunehmen und die Fähigkeit der Halogenidobismutat-Anionen $[\text{BiX}_4]^-$ und $[\text{BiX}_5]^{2-}$ mit verschiedenen Anteilen von BiX_3 Addukte zu bilden, ist die Strukturchemie der Halogenidobismutate überaus reichhaltig. Abhängig von der Umgebung, der Ladung und der Struktur des Gegenions bilden die Halogenidobismutate durch unterschiedliche Verknüpfung der Koordinationspolyeder isolierte Anionen, eindimensionale Ketten oder zweidimensional ausgedehnte Anionen. Diese Strukturen können sehr komplex und kompliziert sein, da die Koordinationspolyeder um die Bismut-Atome verzerrt und an unterschiedlichen Stellen miteinander verknüpft sein können.

1.3. Halogenidobismutat-Anionen

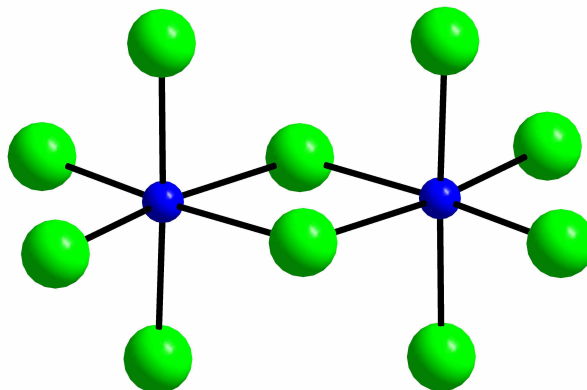
Im Folgenden soll eine Übersicht über die bekannten Strukturen der Chlorido- und Bromidobismutate gegeben werden. Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Halogenidobismutate sind aus Kombinationen dieser Polyeder aufgebaut. Die isostrukturellen Chlorido- und Bromidobismutate sind zusammengefasst beschrieben.

a. $[\text{BiCl}_6]^{3-}$, $[\text{BiBr}_6]^{3-}$: isolierte Moleküle

Isolierte Oktaeder, die je nach Gegenion von regulär bis stark verzerrt vorkommen können. Die reguläre Form kommt beispielsweise in der Struktur von $\text{Tl}_3[\text{BiCl}_6]^{23}$, eine verzerrte Form in der Struktur von $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{BiCl}_6]^{24}$ vor. Die isolierten BiBr_6 -Oktaeder sind aus der Struktur von $(\text{Hg}_6\text{Sb}_4)[\text{BiBr}_6]\text{Br}^{25}$ bekannt.

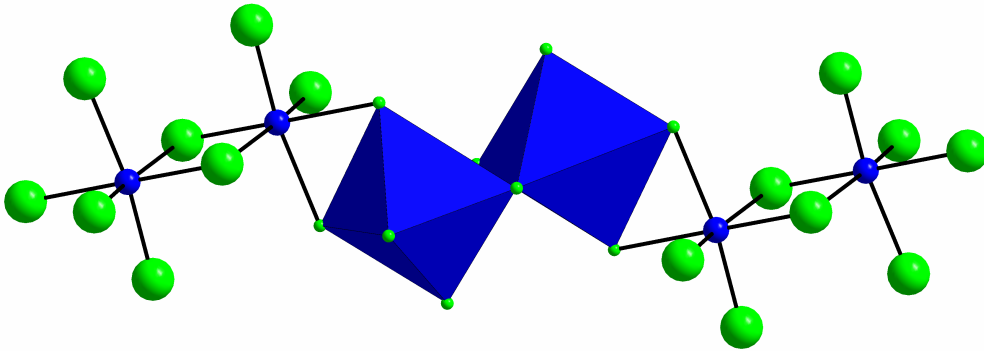
b. $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$, $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$: isolierte Moleküle

Zwei kantenverknüpfte Oktaeder, die in der jeweiligen Struktur isoliert vorliegen, wie in den Strukturen von $(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_4[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{26}$ und $\text{K}_4[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}](\text{H}_2\text{O})_4^{27}$.



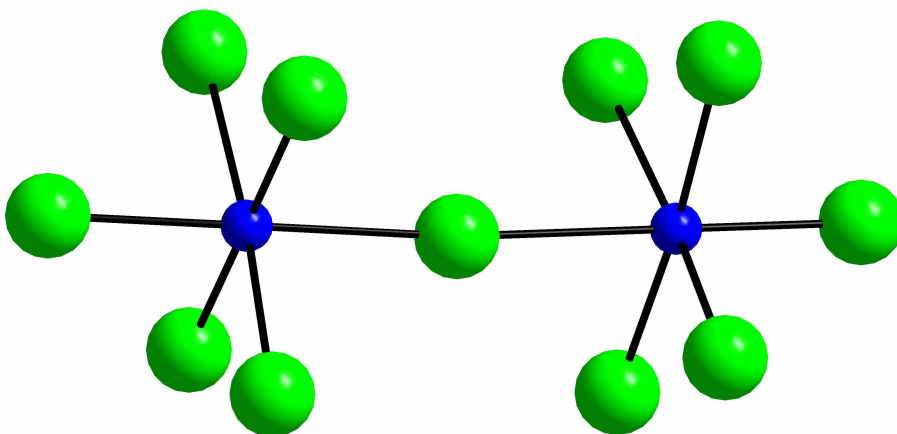
c. ${}^1_{\infty}[\text{BiCl}_4]^{1-}$, ${}^1_{\infty}[\text{BiBr}_4]^{1-}$: eindimensional-unendliche Ketten

Eindimensional-unendliche Ketten aus kantenverknüpften $\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}$ -Doppeloktaedern. Solche Ketten liegen z.B. in den Strukturen von $(\text{S}_4\text{N}_3)[\text{BiCl}_4]^{28}$ und $\text{Te}_4[\text{BiBr}_4]_2^{29}$ vor. Die Niggli-Formel für dieses Anion lautet ${}^1_{\infty}[\text{BiX}_2\text{X}_{4/2}]$.



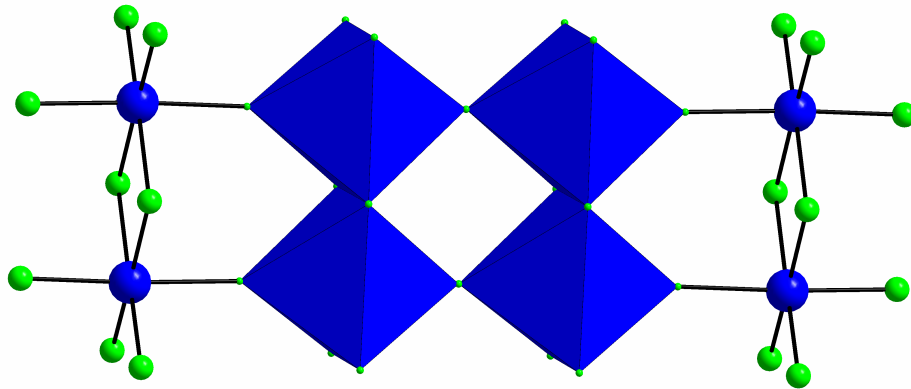
d. $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}]^{5-}$: isolierte Moleküle

Zwei spitzenverknüpfte Oktaeder, die in der Struktur isoliert vorliegen, wie in der Verbindung $(\text{NH}_3(\text{CH}_3))_5[\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}]^{30}$.

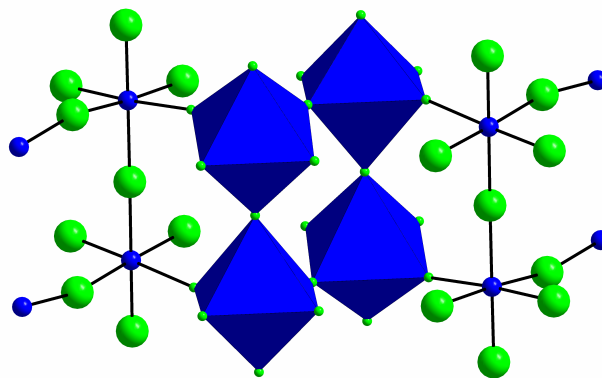


e. ${}^1_{\infty}([\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-})$: eindimensional-unendliche Ketten

Eine eindimensional-unendliche Kette von zwei kantenverknüpften BiCl_6 -Oktaedern, die über die Spitzen fortgesetzt wird. Dieses Anion liegt in der Struktur von $\text{Te}_{10}[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{21}$ vor. Die Niggli-Formel für dieses Anion lautet ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6\text{Cl}_{4/2}]$.

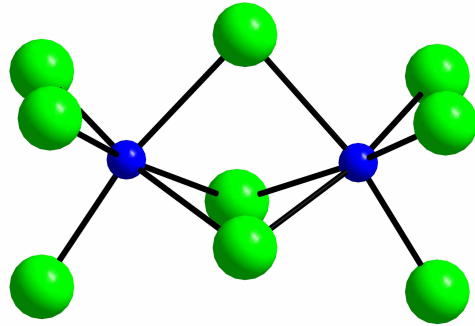
f. ${}^1_{\infty}([\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-})$: eindimensional-unendliche Ketten

Eindimensional-unendliche Zick-Zack-Doppelketten aus über jeweils zwei Ecken verknüpfte BiCl_6 -Oktaeder liegen in der Struktur von $((\text{CH}_3\text{NH}_3)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9])^{31}$ vor.



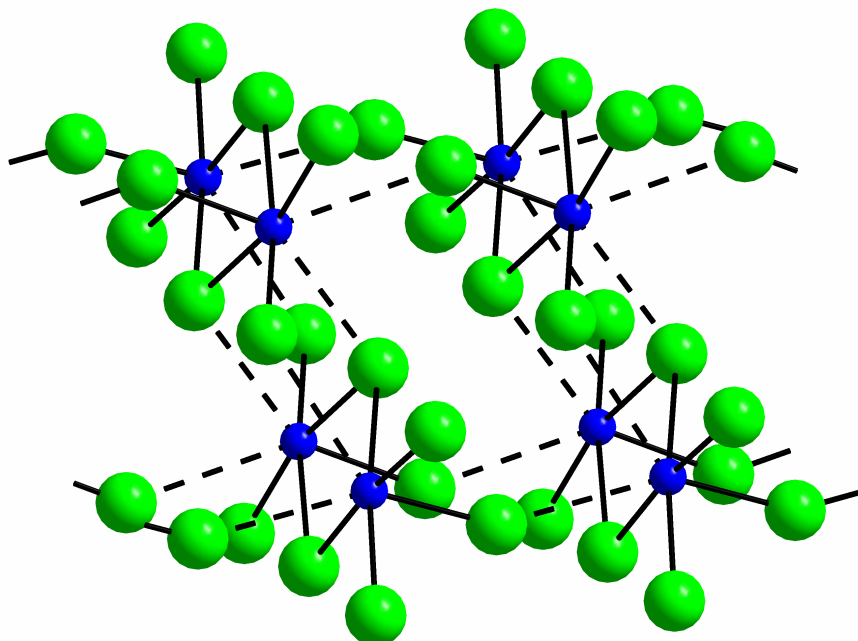
g. $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$: isolierte Moleküle

Zwei flächenverknüpfte Oktaeder, die in der Struktur isoliert vorliegen. Beispiele für diese Anordnung sind die Anionen in den Strukturen von $((\text{CH}_3)_4\text{N})_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ ³² und $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ ³³.



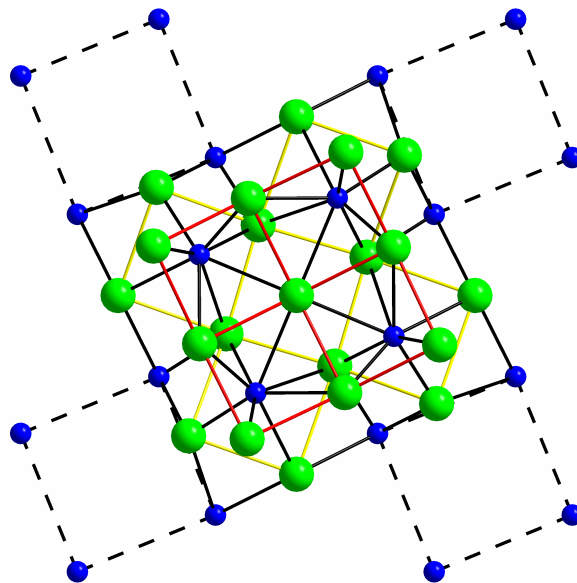
h. $\frac{1}{\infty}([\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-})$: eindimensional-unendliche Ketten

Zwei cis-kantenverknüpfte, quadratische Pyramiden, die an ihrer offenen Seite zu zwei weiter entfernten Chlor-Atomen aus anderen Bausteinen koordiniert sind. Dieses Anion tritt in der Verbindung $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ ³⁴ auf.



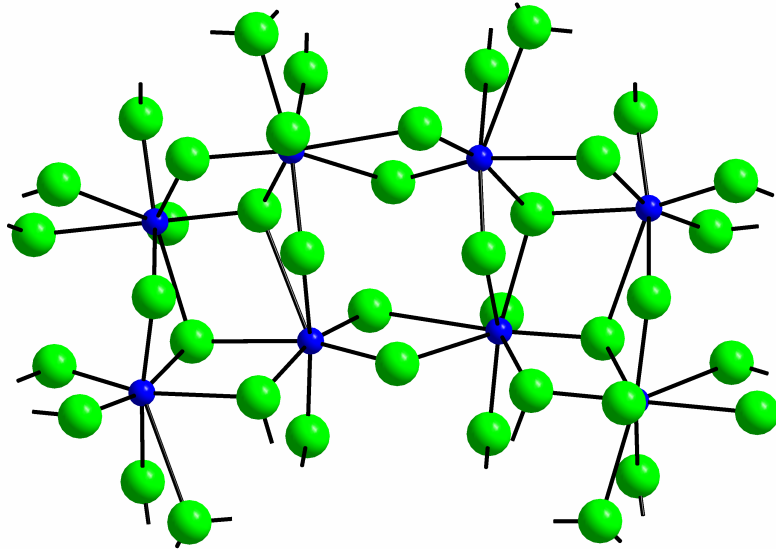
i. ${}^2_{\infty}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]^{2-}$: zweidimensional-unendliche Ebene

Dieses Ion tritt in der Struktur von $\text{Se}_4[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]^{35}$ auf. Die Bismut-Atome sind verzerrt quadratisch-antiprismatisch umgeben (rote Linien zeigen die oberen Grundflächen, die gelben Linien zeigen die unteren quadratischen Flächen). Vier dieser verzerrt quadratisch-antiprismatischen Chloridobismutate sind in einer Ebene miteinander zu $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ -Einheiten verknüpft. Die oberen Quadrate aus Chlor-Atomen sind kantenverknüpft, die unteren Quadrate aus Chlor-Atomen sind eckenverknüpft. Jede dieser $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ -Einheiten ist an den unteren Flächen mit vier weiteren dieser Einheiten verknüpft. So bildet sich eine Doppelschicht, die sich zweidimensional ausbreitet.



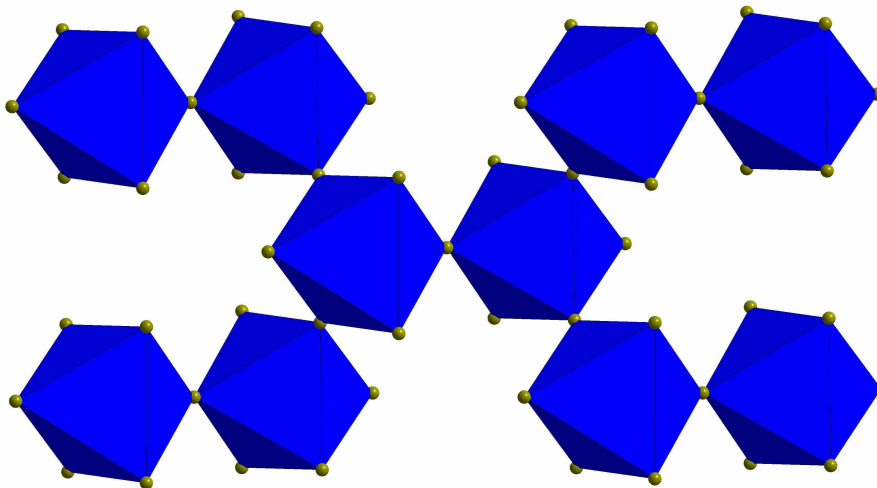
j. $\frac{2}{\infty}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]^{2-}$: zweidimensional-unendliche Ebenen

Zweidimensional-unendliche Ebene aus verkippt parallel angeordneten $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Strängen
Dieses Anion kommt in der Struktur von $\text{Te}_8[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]^{16}$ vor.



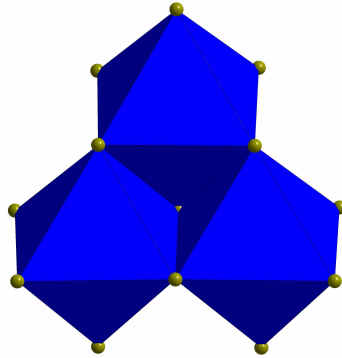
k. $\frac{2}{\infty}([\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-})$, zweidimensional-unendliche Ebene

Zweidimensional-planare Anordnung aus eckenverknüpften BiCl_6 -Oktaedern aus der Struktur von $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{36}$.

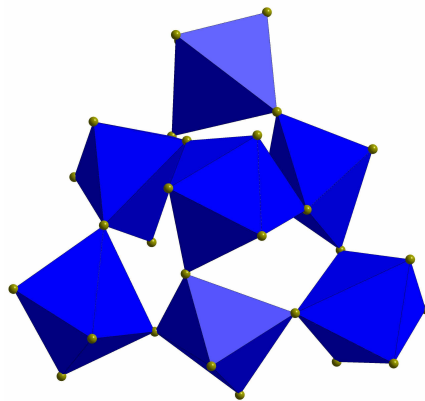


1. $[\text{Bi}_3\text{Br}_{13}]^{4-}$: isolierte Moleküle

Drei kantenverknüpfte Oktaeder aus der Struktur von $\text{InBi}_{37}\text{Br}_{48}$ ³⁷.

m. $[\text{Bi}_7\text{Br}_{30}]^{9-}$: isolierte Moleküle

Sieben eckenverknüpfte, verzerrte BiBr_6 -Oktaeder aus der Struktur von $\text{InBi}_{37}\text{Br}_{48}$ ³⁷.



2. Die Neubestimmung der Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$

2.1. Bisheriges Strukturmodell

Das Tellurpolykation-Chloridobismutat der jetzt zugeordneten Formel $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ wurde erstmals 1990 von J. Beck bei Umsetzungen im System $\text{Te}/\text{BiCl}_3/\text{TeCl}_4$ entdeckt. Die Struktur konnte 1997 durch A. Stankowski näher charakterisiert werden²¹. Die Summenformel in seinem Strukturvorschlag ist $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]$. Die Struktur besteht aus polykationischen Te_4 -Ringen und einem komplexen $[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]^{7-}$ -Anion (Abbildung 2.2), das aus verzerrten $[\text{BiCl}_6]$ -Oktaedern besteht, die unterschiedlich verknüpft sind. Die kationischen Te_4 -Ringe sind gemäß diesem Strukturmodell äquidistant und ekliptisch gestapelt (Abbildung 2.1). Das mittlere Bismut-Atom des Anions $[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]^{7-}$ weist eine Splitlage auf, wobei die beiden dicht benachbarten Lagen zu 50 % besetzt sind. Dadurch kommt es zur Separierung des $[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]^{7-}$ -Ions in ein einkerniges $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ - und ein zweikerniges $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ -Ion (Abbildung 2.2). Die statistische Besetzung der Bismut-Lage bedingt, dass die Stapelung entlang der kristallographischen c -Achse nicht periodisch sondern zufällig erfolgt, sodass die Abfolge von einkernigen und zweikernigen Anionen nicht vorhersagbar ist. Pro $[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]^{7-}$ -Einheit sind vier Te_4 -Ringe vorhanden (Abbildung 2.3). Im Widerspruch zur klassischen Betrachtungsweise des Te_4 -Rings kann dieser nicht die Ladung +2 aufweisen, sondern es stehen pro Te_4 -Ring nur +1,75 Ladungen zur Verfügung, um der Ladungsbilanz gerecht zu werden. In Abbildung 2.4 werden die Molekülorbitale der Te_4^{2+} -Ringe dargestellt. Wenn die Te_4 -Ringe nur die Ladung +1,75 tragen, dann steht für jeweils vier der Te_4 -Ringe ein weiteres Elektron zu Verfügung, welches das antibindende π^* -Orbital besetzt. Durch die Überlappung der antibindenden Orbitale der einzelnen Ringe kann sich das Elektron entlang des Stapels in einem halbbesetzten Kristallorbital fortbewegen. Die Berechnung der Bandstruktur für einen äquidistanten Stapel von $\text{Te}_4^{1,75+}$ -Ringen mit einem Abstand von 3,6 Å ergibt dementsprechend einen eindimensionalen metallischen Leiter, erkennbar daran, dass die Bänder die Fermi-Energie mit großer Steigung durchschneiden (Abbildung 2.5).

Das Vorhandensein von Zwischenreflexen in den Beugungsbildern wurde von A. Stankowski bereits erkannt und als Folge einer topotaktischen Verwachsung des untersuchten Kristalls interpretiert.

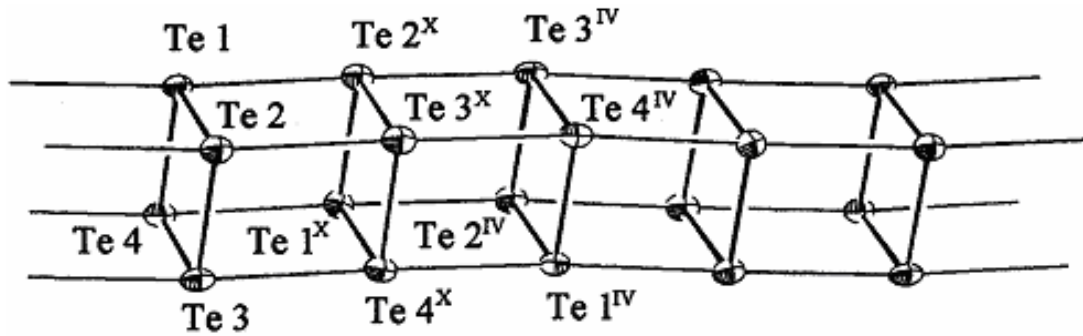


Abbildung 2.1 Die Anordnung der Te₄-Ringe im bisherigen Strukturmodell. Die Ringe sind äquidistant und eklipstisch gestapelt.

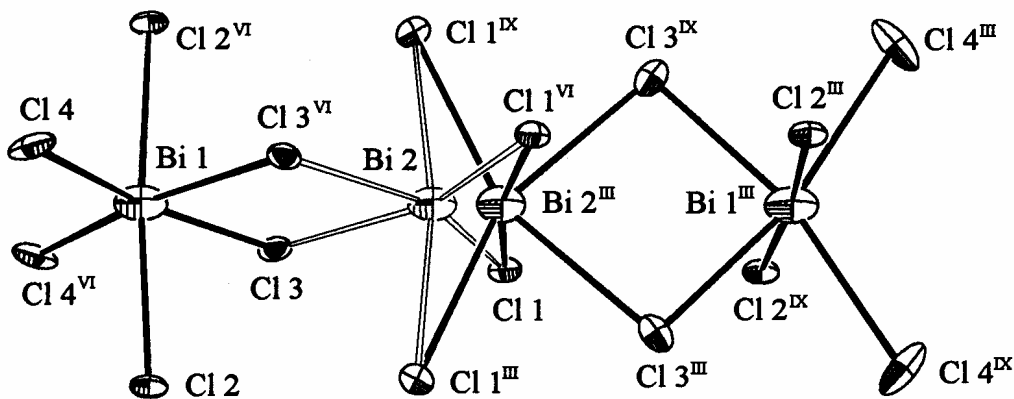


Abbildung 2.2 Das [Bi₃Cl₁₆]⁷⁻-Chloridobismutat-Anion in der Struktur von $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]$ gemäß dem Strukturmodell von A. Stankowski. Die Position des Bi(2)-Atoms ist auf zwei benachbarten Lagen fehlgeordnet.

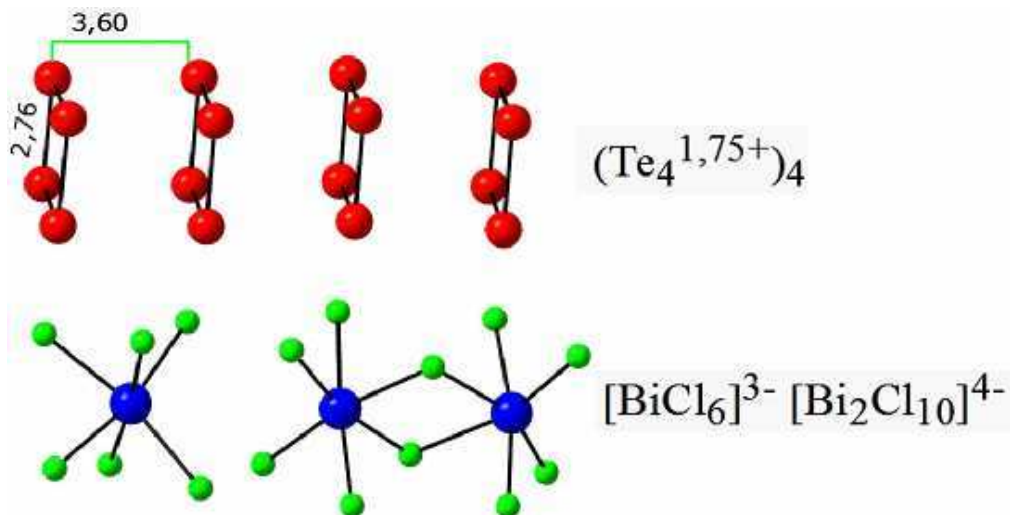


Abbildung 2.3 Kationen- und Anionenstapel in der Struktur von $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]$, mit Angabe der Te-Te-Bindungsängen in Å. Im Anion ist die Fehlordnung der Bi(2)-Atome aufgelöst und nur eine der beiden möglichen Positionen ist voll besetzt dargestellt.

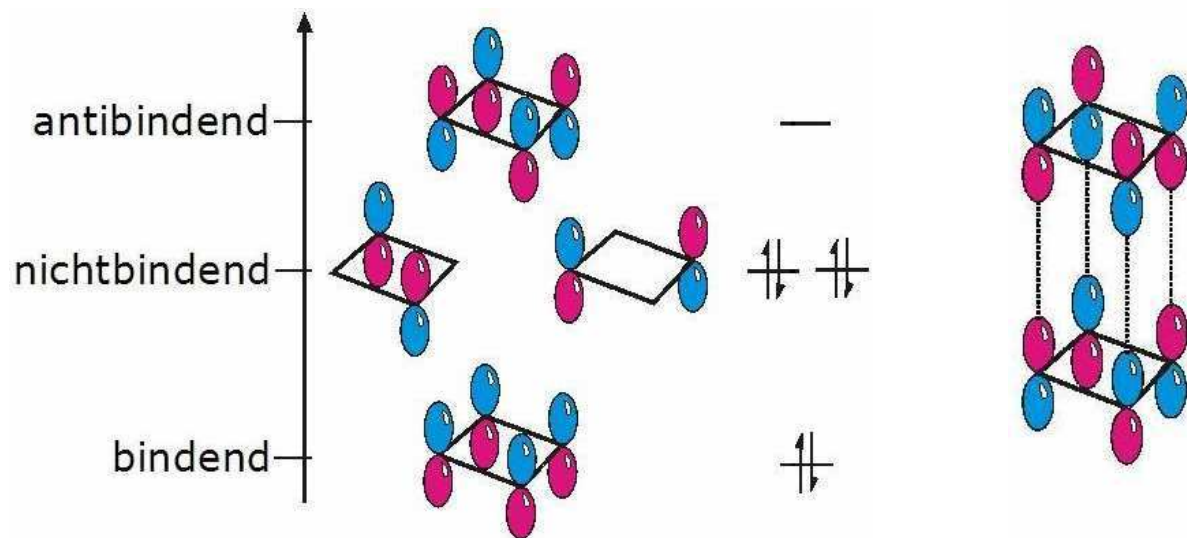


Abbildung 2.4 Links: Molekülorbitale mit π -Symmetrie eines diskreten Te_4^{2+} -Ions und die zugehörige Besetzung durch insgesamt sechs Elektronen. Rechts: Überlappung der antibindenden π^* -Molekülorbitale zweier benachbarter Te_4 -Ionen in einem äquidistanten Stapel.

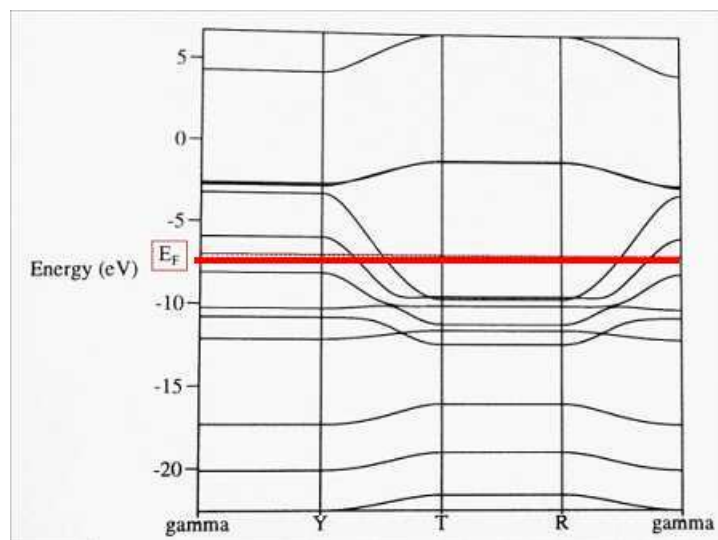


Abbildung 2.5 Bandstruktur, berechnet auf extended-Hückel-Niveau, eines ${}_{\infty}[\text{Te}_4^{1.75+}]$ -Stapels unter Annahme eines intermolekularen Abstands der Vierringe von $3,6 \text{ \AA}$.²¹

2.2. Offene Fragen

A. Stankowskis Strukturvorschlag beruht auf der Annahme, dass alle Reflexe des reziproken Gitters mit einer Translationszelle beschrieben werden können. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass eine erhebliche Anzahl an Reflexen nicht exakt auf den Gitterpunkten des reziproken Gitters der angenommenen Zelle liegt, sondern immer eine geringe Abweichung aufweist. Dies führte zu sehr schlechten Gütefaktoren und nur zu einer Annäherung an die wahre Struktur. Überprüft man die Vorhersage der Bandstrukturberechnung durch Leitfähigkeitsmessungen, zeigte es sich, dass es sich bei der Verbindung um einen Halbleiter handelt (siehe Kapitel 2.4 Leitfähigkeitsmessung). Da die Vorhersage der metallischen Leitfähigkeit ein zentraler Punkt in seiner Analyse ist, muss die Strukturlösung unter anderen Gesichtspunkten erneut vorgenommen werden.

2.3. Darstellung von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$

Bronzefarbene, metallisch glänzende Kristalle der Zusammensetzung $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ können aus einem Gemenge von $\text{Te}/\text{BiCl}_3/\text{TeCl}_4$ durch eine Gasphasentransportreaktion hergestellt werden. Hierzu wurden evakuierte Glasampullen, die mit den Edukten befüllt sind, bei Temperaturen zwischen 120 und 190 °C umgesetzt. Das Verhältnis der Edukte betrug hierbei 5/1/2 und die Gesamtmasse 500 mg. Die Glasampullen hatten einen Innendurchmesser von 12 mm und eine Gesamtlänge von ca. 12 cm. Einzelne Kristalle entstehen durch das Anlegen eines Temperaturgefälles von 195 nach 130 °C und scheiden sich aufgrund des Temperaturgefälles am kälteren Teil der Ampulle ab. Es bilden sich dort Büschel von nadelförmigen, glänzenden, bronzefarbenen Kristallen der Verbindung $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ (Abbildung 2.6).

Größere Mengen der Substanz für Elementanalysen oder Leitfähigkeitsmessungen wurden dadurch erzeugt, indem die Ampulle so im Ofen platziert wurde, dass sich die Edukte auf der kälteren Seite des Ofens befanden und dort eine Temperatur von 130 °C herrschte.

Für die Untersuchungen mussten die Kristalle aus dem Produktkuchen aussortiert werden, da die Umsetzung nicht quantitativ erfolgt und deshalb die Substanz nicht phasenrein anfällt und mit den flüchtigen Edukten BiCl_3 und TeCl_4 oder Nachbarphasen verunreinigt ist. $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ ist bei der Darstellungsreaktion nur ein Zwischenprodukt. Verbleibt die Reaktionsampulle zu lange oder bei zu hoher Temperatur im Ofen, zersetzt sich

$(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ wieder und es entsteht hauptsächlich $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ ²¹ in Form blau-schwarzer Kristalle. Als weitere Phasen in diesem System treten in den Ansätzen noch $\text{Te}_{10}[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$ ²¹, $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]$ ²¹, $\text{Te}_8[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ ²¹ sowie die nicht umgesetzten Edukte auf. Diese Substanzen wurden durch die Bestimmung der Gitterkonstanten an Einkristallen und EDX-Untersuchungen identifiziert.

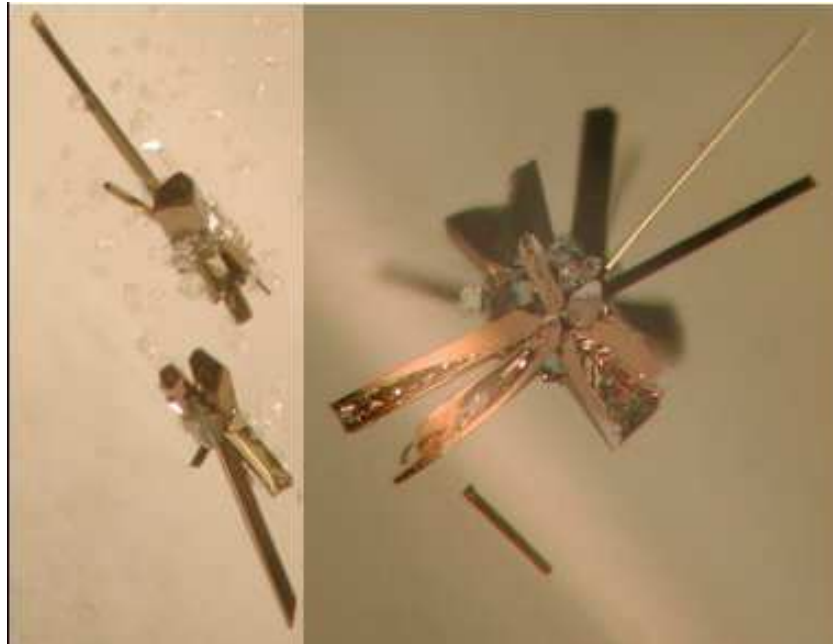


Abbildung 2.6 Büschel goldener Nadelkristalle der Verbindung $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$, fotografiert durch die Wand der Reaktionsampulle. Die Länge der Kristallnadeln beträgt ca. 8 mm.

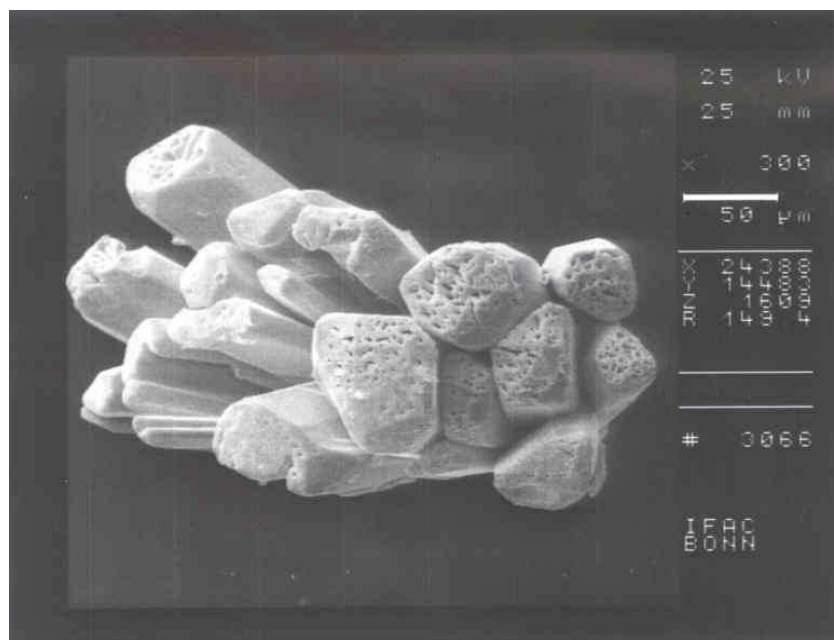


Abbildung 2.7 Rasterelektronenaufnahme von Kristallen der Verbindung $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Gut erkennbar sind die Hohlräume in den Kristallen, die längs der Kristallnadelachsen verlaufen.

2.4. Leitfähigkeitsmessung

Zur Überprüfung der Leitfähigkeitsvorhersage von A. Stankowski wurde an einem einzelnen Kristall entlang der Nadelachse die Leitfähigkeit gemessen. Dafür wurden vier Platin-Drähte mit einer Breite von 0,1 mm in einem Abstand von je 2 mm auf einen Kristall gelegt. An den beiden äußeren Drähten wurde ein Strom von 0,025 mA angelegt und an den beiden mittleren Drähten wurde die Spannung gemessen. Der Kristall wurde auf einem Peltier-Element befestigt und konnte so temperiert werden. Als Stromquelle und Spannungsmessgerät wurde ein Keithley 2400 Sourcemeter verwendet, die Temperatur wurde mit einem Peltron-Temperaturregler eingestellt. Der Temperaturbereich lag zwischen 250 und 330 K.

Die Messung zeigt, dass bei steigender Temperatur die spezifische Leitfähigkeit der Verbindung steigt (Abbildung 2.8). Dies ist typisches Halbleiterverhalten und widerspricht somit der Vorhersage von A. Stankowski. Trägt man die Messwerte als Arrhenius-Darstellung auf und berechnet aus dessen Steigung die Bandlücke (Abbildung 2.9), erhält man für diese einen Wert von 0,16 eV. Es handelt sich hier zwar um eine kleine Bandlücke, aber trotzdem ist dies eine Eigenschaft eines Halbleiters und nicht die eines metallischen Leiters.

Diese Messung zeigt, dass das Strukturmodell von A. Stankowski mit einem Stapel aus $\text{Te}_4^{1,75+}$ -Ringen nicht stimmen kann. Das Strukturmodell muss daher überarbeitet und verbessert werden, um diese Erkenntnis mit aufzunehmen.

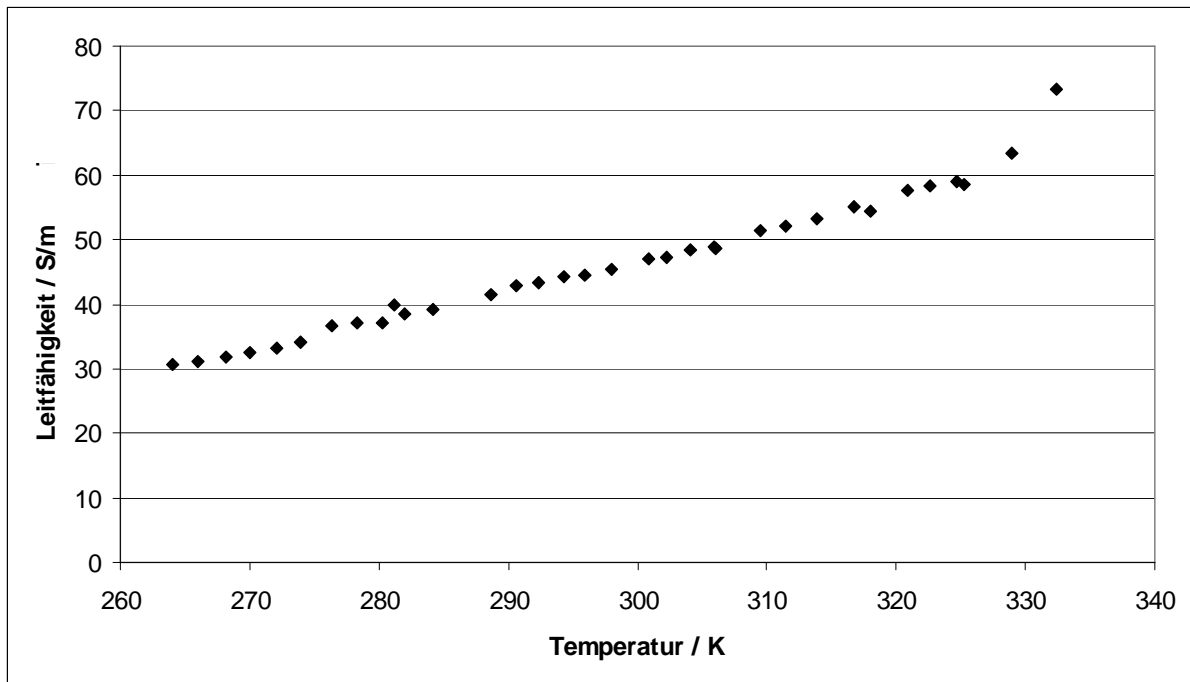


Abbildung 2.8 Spezifische Leitfähigkeit der Verbindung $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Bei steigender Temperatur steigt die spezifische Leitfähigkeit an, dies ist typisches Halbleiterverhalten.

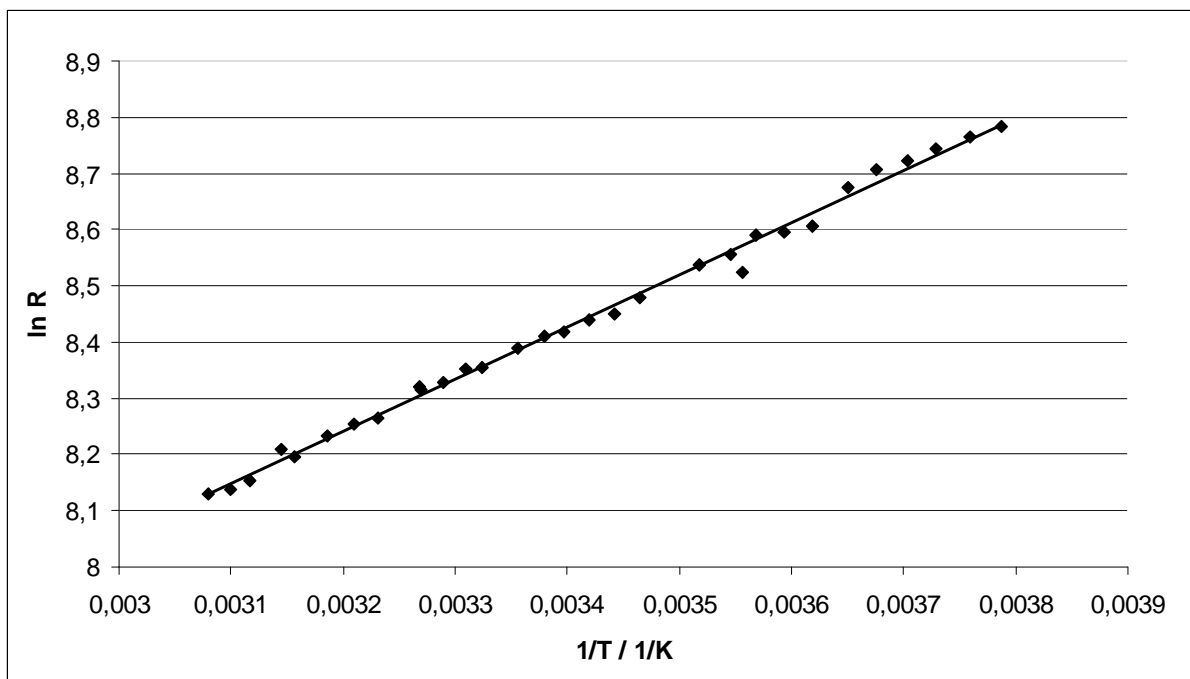


Abbildung 2.9 Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeitsmessung. Die aus der Steigung berechnete Bandlücke beträgt 0,16 eV.

2.5. Strukturbestimmung von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$

Da es auch schon bei sehr dünnen Kristallnadeln von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ zur Hohlrumbildung kommt (Abbildung 2.7), mussten viele verschiedene Kristalle vermessen werden, um einen für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristall zu finden. Am besten geeignet erwiesen sich kleine und dünne Nadeln, was andererseits aber zu geringen Streuintensitäten führt.

Die anhand der Datensammlung eines vollständigen Datensatzes generierten Präzessionsaufnahmen sind äußerst aufschlussreich. So zeigen die Aufnahmen senkrecht zur kristallographischen c -Achse ($hk0$, $hk1$ bis $hk5$) für das vorliegende tetragonale Kristallsystem keine besonderen Auffälligkeiten (Abbildung 2.10). Enthalten die Schnitte durch das reziproke Gitter jedoch die c -Achse, ist das Beugungsbild nicht mehr mit einer einfachen Zellbeschreibung erklärbar (Abbildung 2.11). Näherungsweise kann eine neunfache Überstruktur einer Grundzelle mit $c = 7 \text{ \AA}$ angenommen werden, doch bei genauerer Betrachtung sind die Reflexe auch bei Annahme einer derart langen Achse nicht exakt positioniert. Außerdem sind nur wenige der möglichen Reflexe tatsächlich vorhanden. Das Beugungsbild der Kristalle von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ wird unter der Annahme, dass gleichzeitig zwei verschiedene reziproke Gitter abgebildet wurden, interpretierbar und indizierbar. Auf den Aufnahmen, welche senkrecht zur tetragonalen c -Achse stehen, sind deutlich zwei periodische Gitterkonstanten erkennbar, eine mit einer c -Achsenlänge von $7,007 \text{ \AA}$, die andere mit $4,849 \text{ \AA}$. Diese auftretenden Beugungsmuster lassen sich mit einer inkommensurablen, modulierten Kompositstruktur erklären. In modulierten Strukturen werden die Positionen der Atome in der Elementarzelle durch Modulationsfunktionen individuell verschoben. Diese Funktionen sind selbst periodisch, aber inkommensurabel zu der dreidimensionalen Basisstruktur und führen zu Satellitenreflexen auf den Beugungsbildern. Um die Satellitenreflexe auf den Beugungsbildern zu interpretieren, müssen also weitere Vektoren zugefügt werden, die so genannten q -Vektoren oder Modulationsvektoren. Je nachdem in wie viele Richtungen die Modulationsfunktionen im Kristall verlaufen, müssen mehrere q -Vektoren eingefügt werden. Die Auslenkung eines Atoms aus seiner Basisstruktur wird mit Hilfe von Modulationsfunktionen beschrieben. Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Modulation: transversale, longitudinale und die Besetzungsmodulation, oder auch Kombinationen von diesen. Bei der Verfeinerung der Struktur können mit entsprechenden Programmen diese Parameter freigegeben werden.

Kompositstrukturen bestehen aus zwei oder mehreren Teilsystemen, die je ein eigenes Gitter bilden und meist inkommensurabel untereinander sind. Die beiden Gitter können in alle

Raumrichtungen unterschiedlich sein, in den meisten Fällen haben sie aber einen oder zwei gemeinsame Gitterparameter. Die verschiedenen Teilsysteme sind in der Gesamtstruktur ineinander gestellt.

Zur Beschreibung der vorliegenden Kompositstruktur werden zwei unabhängige Elementarzellen mit unterschiedlicher c -Achse herangezogen, eine kürzere c -Achse mit einer Länge von $4,849 \text{ \AA}$ (Abbildung 2.11, gelbe Hilfslinien) und eine längere c -Achse mit einer Länge von $7,007 \text{ \AA}$ (Abbildung 2.11, rote Hilfslinien). Die c -Achsen der verschiedenen Zellen besitzen kein rationales Verhältnis, die Struktur ist inkommensurabel moduliert. In Abbildung 2.11 sind die Indizierungen der Präzessionsaufnahmen mit Hilfslinien verdeutlicht. Die waagerechten roten und gelben Linien zeigen die l - und m -Indices der beiden verschiedenen Zellen, die sich entlang der l -Richtung ausbilden. Die diagonal verlaufenden Linien dienen lediglich der Übersicht. Sie verdeutlichen, dass alle sich auf einer dieser Linien befindenden Reflexe zu der jeweiligen Zelle gehören und nicht zu der anderen. Aus den Abständen zwischen den roten und der gelben waagerechten Linien lässt sich der Modulationsvektor q_1 bzw. q_2 der beiden Zellen ermitteln. Alle nun übrig gebliebenen Reflexe zwischen diesen Hauptlinien sind die durch die Modulation bedingten Satellitenreflexe beider Zellen. Diese lassen sich nun unter zu Hilfenahme eines 4. Indices indizieren. Anhand der dann gefundenen Auslöschungen ist es möglich, die Raumgruppen der beiden Zellen zu bestimmen:

$hkml$ ausgelöscht für alle $h+k+l=2n+1$ zeigt die Innenzentrierung (Bravais-Typ I) an
 $00lm$ ausgelöscht für alle $l=2n, m=4n$ zeigt eine 4_1 -Schraubenachse an

Die Tellur- und Chlor-Atome befinden sich in der größeren der beiden Zellen mit der Superraumgruppe $I4 (0 0 \gamma)q$. Die vier kristallographisch unabhängigen Tellur-Atome befinden sich auf zwei unterschiedlichen Atomlagen, dadurch gibt es drei symmetrisch unabhängige Te_4 -Ringe. Zwei von ihnen sind um eine vierzählige Achse auf den Ecken und der Zellmitte lokalisiert (in Abbildung 2.12 rot markiert), der andere um eine vierzählige Schraubenachse auf der Zellkante (in Abbildung 2.12 gelb markiert). Die Chlor-Atome sind um eine zweizählige Schraubenachse in den Quadranten der Zelle lokalisiert (in Abbildung 2.12 grün markiert). Die Bismut-Atome befinden sich in der anderen Zelle mit der Superraumgruppe $I4_1 (0 0 \gamma)q$, deren Ursprung um $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$ verschoben ist, auf einer zweizähligen Achse in den Mitten der Quadranten (in Abbildung 2.13 blau markiert). Der Inhalt beider Zellen ist zusammen in Abbildung 2.14 gezeigt. Die Superraumgruppen der Tellur/Chlor-Zelle und der Bismut-Zelle sind voneinander abhängig.

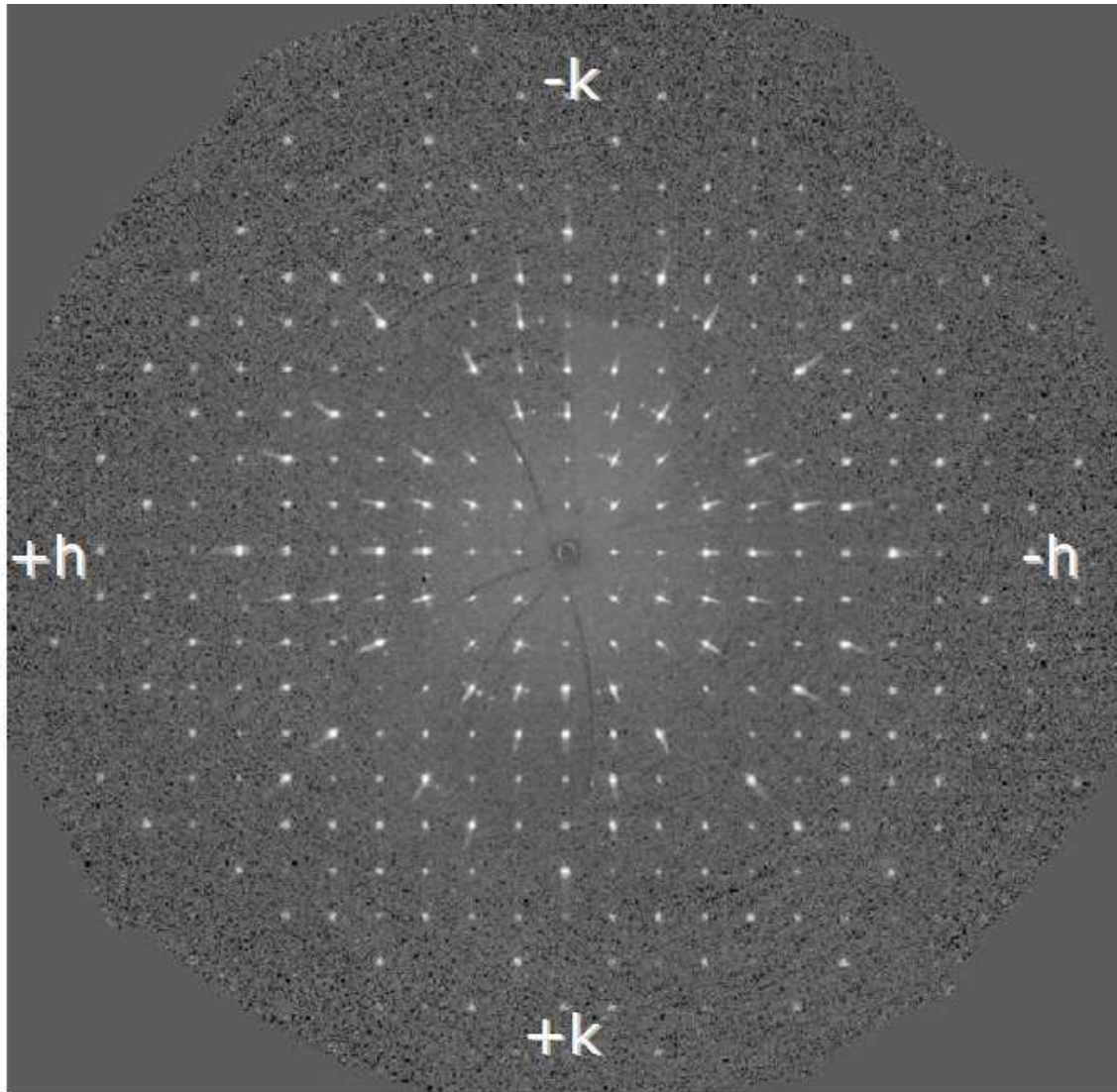


Abbildung 2.10 Simulierte Präzessionsaufnahmen der $hk0$ -Schicht des tetragonalen Kristallsystems von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Gut zu erkennen ist eine vierzählige Achse. Bei den Zwischenreflexen handelt es sich nicht um Satellitenreflexe, sondern um Fremdreflexe durch die Verwachsungen des Kristalls. Dies erkennt man daran, dass die Reflexe kreisförmig angeordnet sind und nicht entlang einer Kristallachse verlaufen. Andere Störungen im Beugungsbild des Kristalls sind nicht zu erkennen.

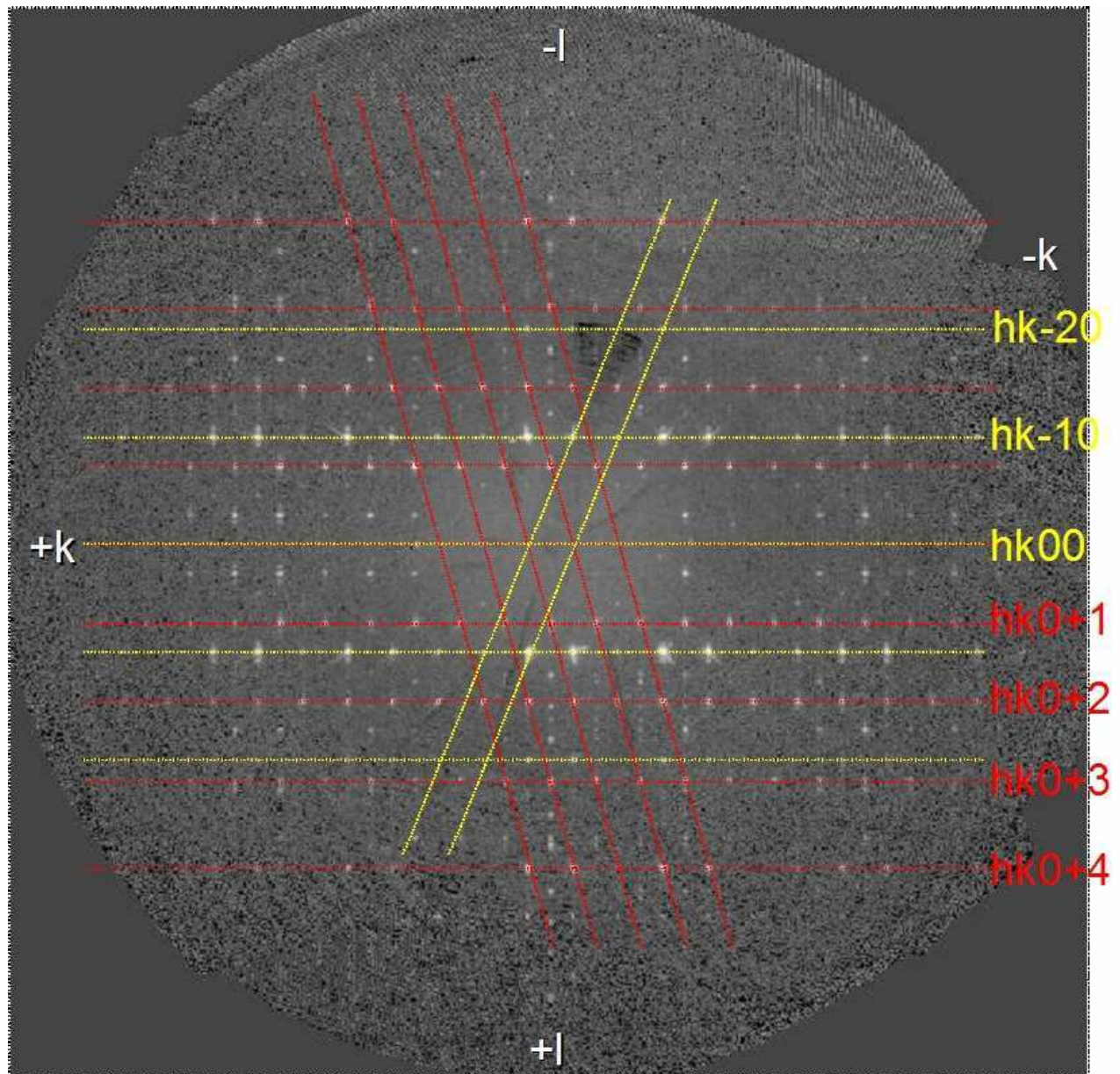


Abbildung 2.11 Simulierte Präzessionsaufnahmen der $h0l$ -Schicht von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Eingezeichnet sind die Hilfslinien zur Indizierung: gelb die Reflexlagen der Zelle mit der kürzeren kristallographischen c -Achse von $4,8 \text{ \AA}$, rot die Reflexlagen der Zelle mit der größeren kristallographischen c -Achse von 7 \AA .

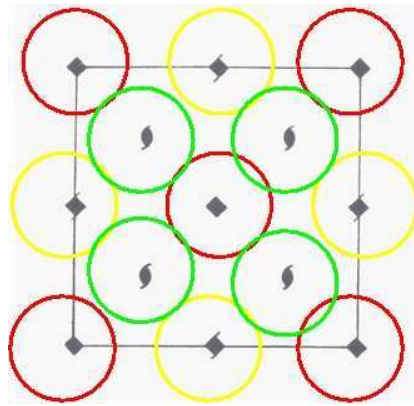


Abbildung 2.12 Symmetrieelemente der Raumgruppe $I4$; gelb: Orte der Lagen von Te_1 und Te_2 ; rot: Orte der Lagen von Te_3 und Te_4 , grün: Orte der Lagen der Chlor-Atome.

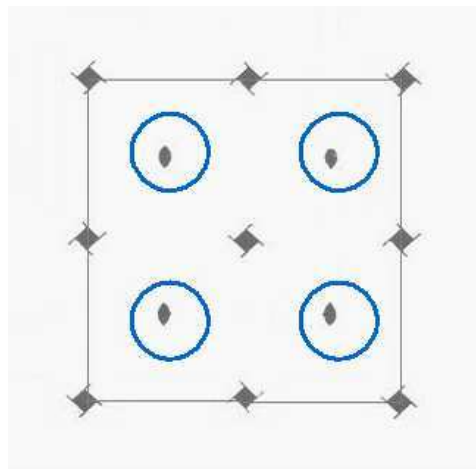


Abbildung 2.13 Symmetrieelemente der Raumgruppe $I4_1$, deren Ursprung um $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$ verschoben ist; blau: Orte der Lagen der Bismut-Atome.

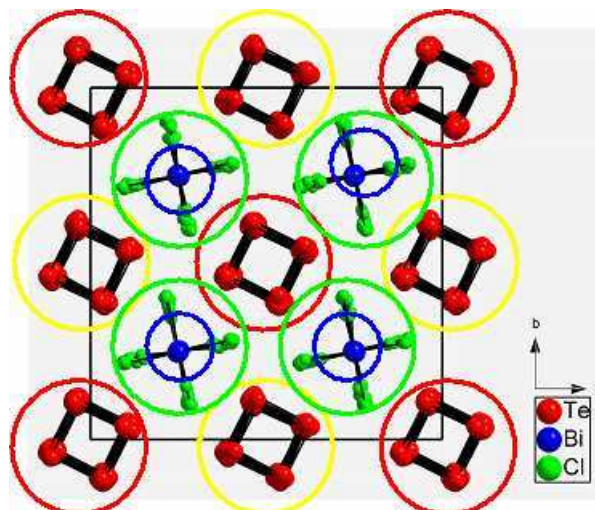


Abbildung 2.14 Inhalt der Elementarzelle der Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$, Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse. Gut zu erkennen ist die Lage der Atome und deren Erzeugung durch die Symmetrieelemente, die in Abbildung 2.12 und Abbildung 2.13 erläutert werden.

Zur Messung wurde eine kleine Kristallnadel mit den Dimensionen $0,16 \times 0,026 \times 0,026 \text{ mm}^3$ verwendet. Der Datensatz wurde mit einem CCD-Einkristalldiffraktometer aufgenommen und umfasste 203.613 Reflexe. Der hohe Gehalt an Schweratomen in der Verbindung führt zu einem sehr hohen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 23,863 \text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden daher einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung, Orts-, Temperatur-, und Modulationsparameter sind in Tabelle 2.1 bis Tabelle 2.7 zusammengefasst.

Die Strukturberechnung erfolgte mit dem Programm Jana2000. Das in der kleineren der beiden Zellen verfeinerte Bismut-Atom konnte unter Annahme einer anisotropen Schwingungsbewegung verfeinert werden, ebenso wie die vier kristallographisch unabhängigen Tellur-Atome in der größeren der beiden Zellen. Die anisotropen Auslenkungsparameter der vier Tellur-Atome wurden auf den gleichen Wert gesetzt, da die Ortskoordinaten aller Atome sowohl denselben x -Wert als auch denselben y - bzw. $y+1/2$ -Wert haben. Dadurch liegen die kristallographisch unabhängigen Atome in ihren Strängen übereinander, haben somit die gleiche Umgebung und es ist sinnvoll, ihnen die gleichen Temperaturfaktoren zu geben. Wenn sich die kristallographisch unabhängigen Atome Te1 und Te2 in demselben Ring befinden würden, würde bei der Annahme der gleichen Auslenkungsparameter die Vierzähligkeit der Achse verloren gehen. Die ebenfalls in der großen Zelle verfeinerten Chlor-Atome wurden unter Annahme einer isotropen Schwingungsauslenkung verfeinert (Tabelle 2.4).

In der Elementarzelle sind Kationen und Anionen entlang der kristallographischen c -Achse gestapelt. In der Kompositstruktur liegen zwei verschiedene Elementarzellen vor, welche dieselben a - und b -Gitterkonstanten haben, sich aber durch ihre Translation entlang der c -Achse unterscheiden. In der einen Elementarzelle befinden sich vier kristallographisch unabhängige Tellur-Atome und vier kristallographisch unabhängige Chlor-Atome. In der anderen Elementarzelle befindet sich ein kristallographisch unabhängiges Bismut-Atom.

Zur Beschreibung der Modulationsfunktionen werden für jedes Tellur-Atom sechs Positionsparameter zur Verfeinerung benötigt. Die Chlor-Atome wurden jeweils mit vier Positionsparametern verfeinert. Für die Bismut-Atome waren sechs Positions- und 4 Besetzungsparameter zur Verfeinerung nötig (Tabelle 2.6 und Tabelle 2.7).

Tabelle 2.1 Kristallographische Daten und Angaben zu Kristallstrukturbestimmung von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$.

Zusammensetzung	Te_6BiCl_6	
Temperatur	123 K	
Wellenlänge	0,71073 Å, Mo- K_α	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	$I4 (0 0 \gamma)q$	$I4_1 (0 0 \gamma)q$
Gitterkonstanten	$a = 17,009 \text{ \AA}$	17,009 Å
	$c = 7,007 \text{ \AA}$	4,849 Å
Volumen	2027,2 Å ³	1402,9 Å ³
Modulationsvektoren	0 0 0,445(1)	0 0 0,307958(1)
Z; berechnete Dichte	8; 5,2611 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	23,867 mm ⁻¹	
Bereich von Theta	3,16 bis 25,29 °	
<i>hklm</i>	<i>h</i> : -11 bis 12, <i>k</i> : 0 bis 20, <i>l</i> : -9 bis 9, <i>m</i> : -7 bis 4	
Gemessene Reflexe	203613	
Unabhängige Reflexe	21010, davon 4719 beobachtet mit $I > 3 \sigma(I)$	
R(int)	obs 0,066 / unobs 0,206	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Verfeinerungsprogramm	Jana2000	
Zahl der Parameter	297	
GoF bezüglich F	1,57	
R-Werte (obs)	$R_1 = 0,0824$, $wR_2 = 0,0834$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,3428$, $wR_2 = 0,1044$	
Restelektronendichte	+10,66 / -6,6 eÅ ⁻³	

Tabelle 2.2 Ortsparameter der Atome in der Tellur/Chlor-Teilstruktur.

Atom	x	y	z
Te1	0,03831(8)	0,39278(7)	-0,255603
Te2	0,03849(8)	0,39206(7)	0,2416(4)
Te3	0,0386(1)	0,89051(9)	0,0212(2)
Te4	0,0384(1)	0,89354(9)	-0,4948(2)
Cl1	0,1160(3)	0,2254(3)	-0,5011(8)
Cl2	0,1130(3)	0,7213(2)	-0,2493(9)
Cl3	0,2203(3)	0,3857(3)	-0,2447(9)
Cl4	0,2747(3)	0,6200(3)	-0,4993(8)

Tabelle 2.3 Ortsparameter der Bismut-Teilstruktur.

Atom	x	y	z
Bi	0,25	0,25	0,817(1)

Tabelle 2.4 Koeffizienten der Temperaturfaktoren der Atome in der Tellur/Chlor-Teilstruktur in \AA^2 .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{iso}
Te1	0,0152(2)	0,0092(2)	0,0190(2)	0,0012(1)	0,0063(5)	0,0052(5)	
Te2	0,0152(2)	0,0092(2)	0,0190(2)	0,0012(1)	0,0063(5)	0,0052(5)	
Te3	0,0152(2)	0,0092(2)	0,0190(2)	0,0012(1)	0,0063(5)	0,0052(5)	
Te4	0,0152(2)	0,0092(2)	0,0190(2)	0,0012(1)	0,0063(5)	0,0052(5)	
Cl1							0,0161(4)
Cl2							0,0161(4)
Cl3							0,0161(4)
Cl4							0,0161(4)

Tabelle 2.5 Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors des Bismut-Atoms in \AA^2 .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi	0,0073(7)	0,0127(7)	0,0184(3)	-0,0040(6)	0	0

Tabelle 2.6 Parameter der harmonischen Positionsmodulation der Atome in der Tellur/Chlor-Teilstruktur. Die Position jeder Atome ist nach folgender Formel moduliert:

$$\Delta x(v) = \sum_{i=1}^n S \sin xi \cdot \sin(2\pi iv) + C \cos xi \cdot \cos(2\pi iv), v = \vec{p} \cdot \vec{r}$$

Atom	i	xsin	ysin	zsin	xcos	ycos	zcos
Te1	1	0,0038(1)	0,0055(1)	-0,0009(3)	-0,0092(1)	0,0061(1)	-0,0001(3)
	2	-0,0001(1)	-0,0003(1)	-0,0056(4)	-0,0005(1)	-0,0009(1)	0,0009(4)
	3	0,0017(1)	0,0008(1)	0,0077(5)	0,0000(2)	0,0000(2)	-0,0043(5)
	4	0,0006(2)	-0,0002(2)	-0,0023(5)	0,0001(2)	-0,0012(2)	0,0049(5)
	5	0,0041(2)	-0,0006(3)	-0,0015(5)	0,0014(3)	-0,0039(1)	-0,0003(5)
	6	-0,0013(3)	-0,0027(2)	0,0069(8)	0,0025(2)	0,0012(3)	-0,0094(7)
Te2	1	-0,0041(1)	-0,0094(1)	-0,0020(3)	0,0078(1)	-0,0036(1)	-0,0023(3)
	2	-0,0001(1)	-0,0012(1)	-0,0036(4)	0,0019(1)	-0,0009(1)	0,0002(4)
	3	-0,0001(2)	0,0013(2)	-0,0004(5)	-0,0017(1)	0,0023(1)	-0,0023(4)
	4	-0,0002(2)	0,0011(2)	0,0031(5)	0,0021(2)	0,0015(2)	0,0012(5)
	5	0,0028(2)	0,0008(3)	-0,0036(5)	0,0009(3)	-0,0050(1)	-0,0031(5)
	6	-0,0004(3)	0,0011(2)	-0,0091(7)	-0,0018(2)	-0,0012(2)	0,0067(7)
Te3	1	0,0108(1)	0,0043(1)	-0,0037(3)	0,0007(1)	-0,0108(1)	0,0035(3)
	2	0,0007(1)	0,0011(1)	-0,0045(4)	0,0015(1)	0,0015(1)	-0,0013(4)
	3	-0,0026(2)	0,0016(1)	0,0009(4)	-0,0030(2)	0,0003(1)	0,0017(4)
	4	0,0000(2)	-0,0022(1)	-0,0019(5)	0,0007(2)	-0,0010(2)	-0,0027(5)
	5	0,0003(1)	-0,0010(3)	-0,0005(5)	-0,0004(2)	0,0025(1)	-0,0001(5)
	6	-0,0006(2)	0,0020(2)	0,0012(6)	-0,0006(2)	0,0014(2)	0,0022(5)
Te4	1	-0,0080(1)	-0,0061(1)	0,0018(3)	-0,0061(1)	0,0085(1)	0,0060(3)
	2	-0,0034(1)	-0,0002(1)	0,0017(4)	-0,0023(1)	0,0005(1)	-0,0026(4)
	3	0,0027(2)	0,0031(1)	0,0021(5)	-0,0009(2)	-0,0010(2)	-0,0006(4)
	4	0,0010(2)	0,0010(2)	0,0037(5)	0,0015(2)	-0,0028(2)	-0,0041(5)
	5	-0,0007(1)	0,0003(3)	-0,0005(5)	0,0005(2)	0,0031(1)	-0,0017(5)
	6	0,0002(2)	0,0023(2)	-0,0012(6)	-0,0006(2)	0,0024(2)	0,0012(5)
Cl1	1	-0,0269(5)	-0,0078(5)	0,002(1)	0,0091(6)	0,0074(5)	0,011(1)
	2	-0,0060(6)	0,0007(6)	0,005(1)	-0,0052(6)	0,0012(6)	-0,006(1)
	3	0,0019(6)	-0,0036(6)	0,010(1)	0,0004(6)	0,0001(7)	0,001(1)
	4	-0,0018(7)	-0,0015(7)	0,003(1)	-0,0014(7)	-0,0014(7)	-0,008(1)
Cl2	1	0,0226(5)	0,0059(4)	-0,008(1)	-0,0134(5)	0,0000(5)	-0,026(1)
	2	-0,0091(5)	-0,0002(6)	0,000(1)	-0,0057(6)	-0,0003(6)	0,000(1)
	3	0,0029(7)	0,0010(7)	-0,012(1)	0,0049(7)	0,0007(7)	-0,002(1)

Atom	i	xsin	ysin	zsin	xcos	ycos	zcos
Cl4	4	0,0025(7)	0,0019(7)	0,002(1)	-0,0009(7)	-0,0011(7)	0,012(1)
Cl3	1	0,0005(5)	0,0118(5)	-0,028(1)	-0,0085(4)	0,0225(5)	0,004(1)
	2	0,0001(6)	-0,0104(6)	-0,001(1)	-0,0009(6)	-0,0062(6)	0,003(1)
	3	-0,0020(7)	0,0032(6)	0,004(1)	0,0005(7)	0,0014(7)	-0,015(1)
	4	0,0014(7)	-0,0020(7)	0,000(1)	-0,0007(7)	-0,0007(7)	0,014(1)
Cl4	1	0,0079(5)	-0,0134(6)	0,000(1)	0,0056(5)	-0,0306(5)	-0,004(1)
	2	-0,0018(6)	0,0025(6)	-0,017(1)	-0,0007(5)	0,0027(6)	0,014(1)
	3	0,0006(6)	0,0072(6)	0,010(1)	0,0025(6)	0,0032(6)	-0,020(1)
	4	0,0003(6)	-0,0070(6)	-0,004(1)	-0,0005(7)	0,0003(7)	-0,013(1)

Tabelle 2.7 Parameter der harmonischen Positionsmodulation der Atome in der Bismut-Teilstruktur. Die Position jeder Atome ist nach folgender Formel moduliert:

$$\Delta x(v) = \sum_{i=1}^n S \sin xi \cdot \sin(2\pi iv) + C \cos xi \cdot \cos(2\pi iv), v = \vec{p} \cdot \vec{r}$$

Atom	i	xsin	ysin	zsin	xcos	ycos	zcos
Bi	1	-0,0006(1)	-0,0016(1)	0	-0,0024(1)	-0,0022(1)	0
	2	0	0	-0,0139(3)	0	0	0,0102(4)
	3	0,0002(1)	0,0005(1)	0	-0,0000(1)	-0,0002(1)	0
	4	0	0	-0,000(1)	0	0	-0,0432(1)
	5	0,0001(1)	0,0002(1)	0	0,0002(1)	0,0006(1)	0
	6	0	0	-0,0079(6)	0	0	-0,0124(4)

Tabelle 2.8 Parameter der harmonischen Besetzungsmodulation der Bismut-Atome.

	i	Besetzung	osin	ocos
Bi	1	0,92	0	0
	2	0,92	-0.005(3)	-0.012(3)
	3	0,92	0	0
	4	0,92	0.055(1)	0.007(6)

2.6. Diskussion der Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$

2.6.1. Das Tellur-Polykation

Die bildliche Darstellung einer modulierten Struktur in der für translationssymmetrische Strukturen gewohnten Weise ist prinzipiell nicht möglich. Um dennoch eine Darstellung der molekularen Bestandteile der Struktur geben zu können, wurde die Modulation so verändert, dass eine 9-fache Überstruktur entlang der c -Achse resultiert und somit in eine approximierete, periodische Struktur verwandelt wurde. Dies ist nur eine Annäherung, die durchaus Verfälschungen zur Folge haben kann. Die im Folgenden gezeigten Abbildungen müssen stets mit diesem Vorbehalt betrachtet werden.

Die vier kristallographisch unabhängigen Tellur-Atome erzeugen drei kristallographisch unabhängige Te_4 -Kationen, die aus Vierringen bestehen (Abbildung 2.15). Der Schwerpunkt des Rings aus Te1 und Te2 liegt auf einer 4_1 -Schraubenachse, wodurch das erste Te_4 -Kation (Abbildung 2.12, gelb) erzeugt wird. Die Schwerpunkte der Ringe aus Te3 und Te4 liegen jeweils entlang derselben vierzähligen Achse und bilden die beiden restlichen Te_4 -Kationen (Abbildung 2.12, rot). Das Kation aus Te1 und Te2 wird entlang der 4_1 -Achse gestapelt, indem zwei aufeinander folgende Te_4 -Kationen um 90° verdreht werden. Die Kationen aus Te3 und Te4 werden entlang der vierzähligen Achse alternierend gestapelt, sodass sich insgesamt zwei kristallographisch unterschiedliche Te_4 -Kationenstapel ergeben, die um eine halbe Translationsperiode zueinander versetzt sind (Abbildung 2.16). Durch die vorhandenen Symmetrien enthält die Elementarzelle insgesamt vier Kationenstapel, einen in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z, \frac{4}{4}$ entlang $0, 0, z$, und $\frac{4}{2}$ entlang $\frac{1}{2}, 0, z; \frac{1}{2}, 1, z; 0, \frac{1}{2}, z$ und $1, \frac{1}{2}, z$.

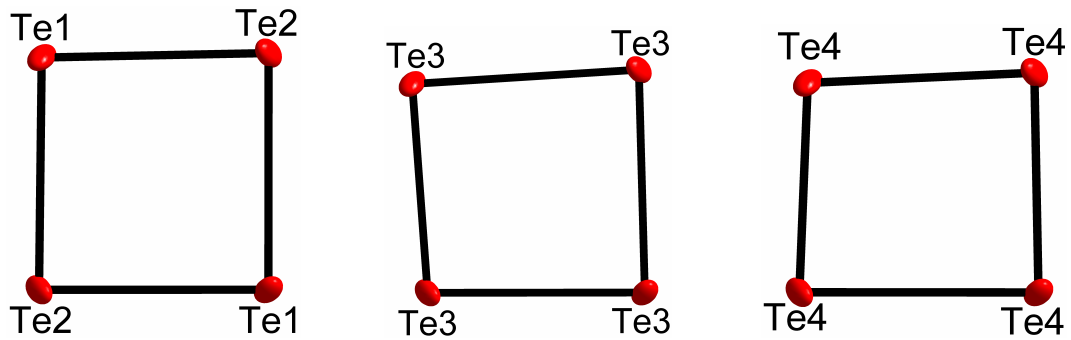


Abbildung 2.15 Ansichten von Te_4 -Ringe in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Die Te_4 -Ringe aus Te1 und Te2 liegen entlang der c -Achse um 90° verdreht übereinander, die Ringe aus Te3 und Te4 liegen entlang der kristallographischen c -Achse abwechselnd übereinander. Die teilweise starke Abweichung von der vierzähligen Symmetrie wird durch die Modulationsfunktion bewirkt, welche die Tellur-Atome aus der idealen Lage herauslenkt. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

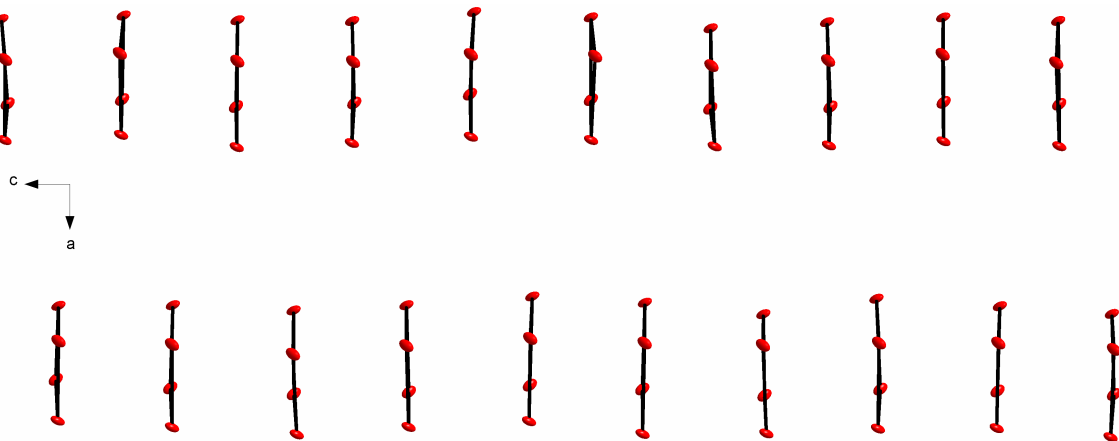


Abbildung 2.16 Ausschnitt aus der Anordnung der gestapelten Polykationen in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Die Ringe weisen eine longitudinale und transversale Modulation auf. Oben: Te_4 -Ringe aus Te1 und Te2; unten: Te_4 -Ringe aus Te3 und Te4; beide Stapel sind um eine halbe Translationsperiode versetzt. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Aufgrund der Modulation mit Modulationsfunktionen für jedes einzelne Atom in der Elementarzelle und der damit verbundenen Variation ihrer Positionen ist es nicht möglich genau definierte Abstände und Winkel für die Moleküle anzugeben. Jeder Te_4 -Ring weicht individuell von einem idealen Quadrat ab. Es können aber minimale und maximale Abstände angegeben werden, aus denen sich ein Mittelwert berechnen lässt. Es bietet sich an, die Anzahl der Abstände gegen die Abstände der einzelnen Atome und Atomsorten in einem Histogramm aufzutragen. In Abbildung 2.17 ist die Verteilung der Abstände der Tellur-

Atome untereinander dargestellt.

Im relativ scharf eingegrenzten Bereich zwischen 2,48 und 2,99 Å liegen die Te-Te-Abstände innerhalb der Ringe (Abbildung 2.17 und Tabelle 2.9). Der durchschnittliche Te-Te-Abstand im Te_4 -Ring beträgt 2,75 Å. Vergleicht man den Te-Te-Abstand in der Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ mit Te_4 -Ringen aus anderen Strukturen^{21, 38}, erkennt man, dass der Abstand etwas größer ist als üblich (Tabelle 2.10).

Im Abstandsbereich zwischen 3,28 und 4,10 Å sind zum einen die Te-Te-Abstände der Tellur-Ringe untereinander und zum anderen die Abstände zweier nicht benachbarter Tellur-Atome innerhalb eines Rings enthalten. Der längste intermolekulare Abstand liegt hier bei ungefähr 3,78 Å. Die intermolekularen Abstände der Tellur-Ringe sind damit bemerkenswert kurz untereinander und liegen noch innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 4,12 Å³⁹.

Die darauf folgenden Abstände sind dann wieder die Vielfachen der schon erwähnten Abstände. Zu beachten ist die Verteilung der Abstände in den Tellur-Ringen. Die Umhüllende hat die Form einer Gauß-Verteilung.

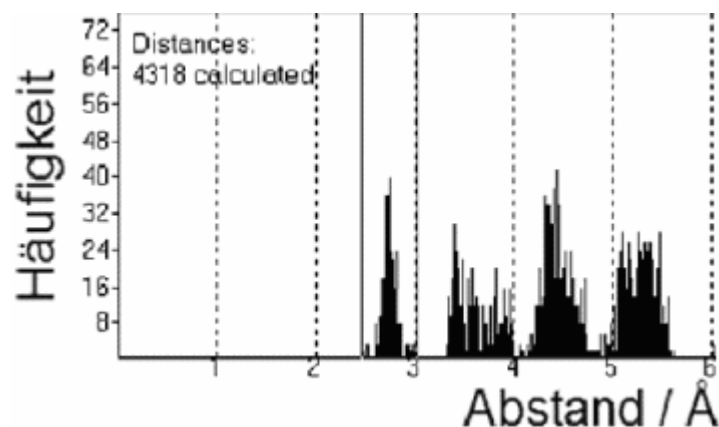


Abbildung 2.17 Abstandshistogramm der Te-Te-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$.

Tabelle 2.9 Te-Te-Abstände der Te_4 -Ringe in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ in Å.

Atome	Symmetrieoperation	Durchschnitt	Minimum	Maximum
Te1-Te2	Te2 $1/2-y, 1/2+x, -1/2+z$	2,75(3)	2,61(3)	2,91(3)
Te1-Te2	Te2 $-1/2+y, 1/2-x, -1/2+z$	2,75(3)	2,69(3)	2,86(3)
Te2-Te1	Te1 $1/2-y, 1/2+x, 1/2+z$	2,75(3)	2,69(3)	2,87(3)
Te2-Te1	Te1 $-1/2+y, 1/2-x, 1/2+z$	2,75(3)	2,61(3)	2,91(3)
Te3-Te3	Te3 $1-y, 1+x, z$	2,79(3)	2,66(3)	2,99(3)
Te3-Te3	Te3 $-1+y, 1-x, z$	2,79(3)	2,66(3)	2,99(3)
Te4-Te4	Te4 $1-y, 1+x, z$	2,72(3)	2,48(3)	2,96(3)
Te4-Te4	Te4 $-1+y, 1-x, z$	2,72(3)	2,48(3)	2,96(3)

Tabelle 2.10 Mittlere Te-Te-Abstände innerhalb der Te_4 -Ringe aus ausgesuchten Verbindungen in Å.

Verbindung	mittlerer Te-Te-Abstand
$(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$	2,75
$\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$	2,68
$\text{Te}_4[\text{Bi}_2\text{Br}_8]$	2,69
$\text{Te}_4[\text{TaCl}_6]_2$	2,68
$\text{Te}_4[\text{TaBr}_6]_2$	2,68
$\text{Te}_4[\text{Ta}_2\text{OBr}_{10}]$	2,69
$\text{Te}_4[\text{SbF}_6]_2$	2,67

Die Te_4 -Ringe werden von 12 Chlor-Atomen umgeben (Abbildung 2.18). Vier liegen über den Kanten in derselben Ebene wie der Ring und jeweils vier Chlor-Atome liegen an die Ecken des Rings koordinierend oberhalb und unterhalb der Ringebene. Die Abstände zwischen den Tellur- und Chlor-Atomen liegen zwischen 2,92 und 4,21 Å (Abbildung 2.19 und Tabelle 2.11). Dies sind teilweise relativ kurze Abstände und weisen auf starke ionische Wechselwirkungen hin, die den negativen Ladungsüberschuss durch die Unterbesetzung der Bismut-Lagen im Chloridobismutat-Anion kompensieren können.

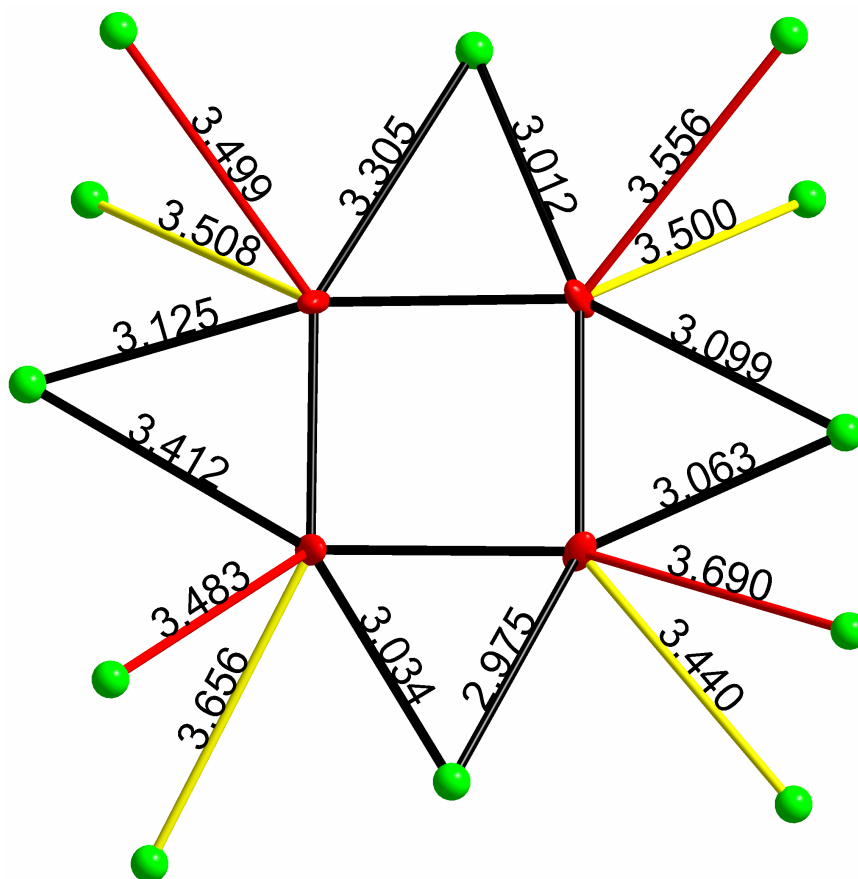


Abbildung 2.18 Te-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Die Te_4 -Ringe sind von 12 Chlor-Atomen umgeben. Schwarz: Abstände in der Ringebene, rot: Abstände über der Ringebene, gelb: Abstände unterhalb der Ringebene. Die Längenangaben sind in Å.

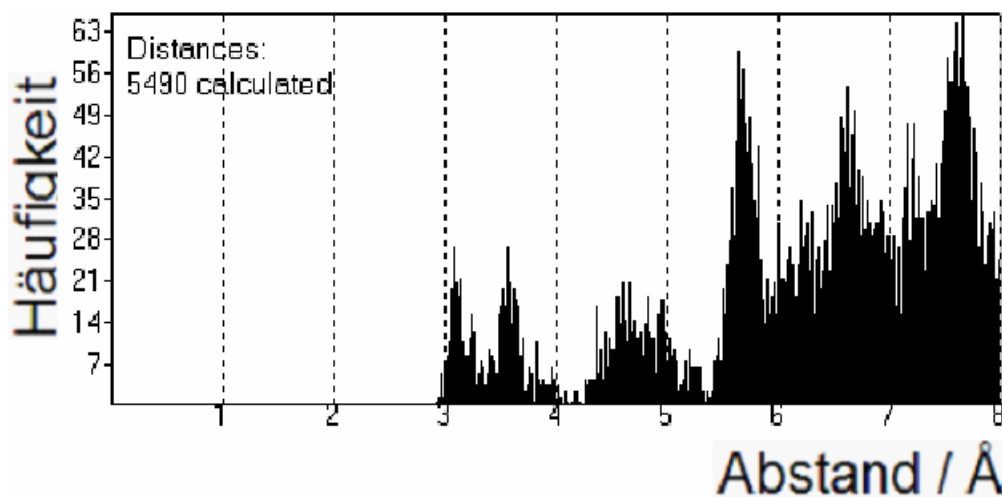


Abbildung 2.19 Abstandshistogramm der Te-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$.

Tabelle 2.11 Te-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ in Å.

Atome	Symmetrieoperation	Durchschnitt	Minimum	Maximum
Te1-Cl1	Cl1 x,y,z	3,62(5)	3,40(5)	3,99(5)
Te1-Cl2	Cl2 -x,1-y,z	3,24(5)	2,94(5)	3,91(5)
Te1-Cl3	Cl3 x,y,z	3,12(5)	2,92(4)	3,33(5)
Te1-Cl4	Cl4 -1/2+y,1/2-x,1/2+z	3,67(4)	3,35(4)	4,21(4)
Te2-Cl1	Cl1 x,y,1+z	3,63(5)	3,31(5)	4,09(5)
Te2-Cl2	Cl2 -1/2+y,1/2-x,1/2+z	3,13(5)	3,01(5)	3,36(5)
Te2-Cl3	Cl3 -1/2+y,1/2-x,1/2+z	3,24(5)	2,96(5)	3,80(5)
Te2-Cl4	Cl4 -1/2+y,1/2-x,1/2+z	3,62(4)	3,34(4)	4,02(4)
Te3-Cl2	Cl2 x,y,z	3,69(5)	3,49(5)	4,00(5)
Te3-Cl3	Cl3 1/2-y,1/2+x,1/2+z	3,60(5)	3,40(5)	3,97(5)
Te3-Cl4	Cl4 1/2-y,1/2+x,1/2+z	3,36(5)	2,98(4)	3,83(5)
Te3-Cl4	Cl4 1/2-x,3/2-y,1/2+z	3,21(4)	3,00(4)	3,40(4)
Te4-Cl1	Cl1 -x,1-y,z	3,32(5)	3,06(5)	3,92(5)
Te4-Cl1	Cl1 y,1-x,z	3,20(5)	3,06(5)	3,40(5)
Te4-Cl2	Cl2 x,y,z	3,66(5)	3,48(5)	3,97(5)
Te4-Cl3	Cl3 1/2-y,1/2+x,-1/2+z	3,68(5)	3,45(5)	4,08(5)

Sowohl die kurzen intermolekularen Abstände zwischen jeweils zwei benachbarten Te_4 -Ringen als auch die hohe Koordination durch Chlor-Atome kann die Ursache für die schwache Aufweitung der Bindungslängen in den Te_4 -Ringen sein.

2.6.2. Der Strang aus Chlor-Atomen

In der Elementarzelle befinden sich vier symmetrieunabhängige Chlor-Atome. Diese bilden durch die Wirkung der 2_1 -Schraubenachse entlang der kristallographischen c -Achse einen Strang aus kantenverknüpften, verzerrten Oktaedern (Abbildung 2.20). Die Cl-Cl-Abstände betragen 3,21 bis 5,58 Å (Abbildung 2.22 und Tabelle 2.12). Diese starke Schwankung ist Folge der Modulation der Struktur, da die Positionen der durch Symmetrieoperationen erzeugten Chlor-Atome individuell versetzt werden, welches zu einer unterschiedlichen Verzerrung der einzelnen Oktaeder in a - bzw. b - Richtung und damit zur Aufhebung der Translationssymmetrie führt. Vergleicht man Atome, die sich in dem Strang der kantenverknüpften Oktaeder jeweils gegenüber liegen, Cl1 und Cl4 sowie Cl2 und Cl3, zeigt sich, dass beide Paare sowohl als verknüpfende Kante als auch als Spitze auftreten können. Es handelt sich also nicht um kantenverknüpfte Oktaeder im eigentlichen Sinne. Die verknüpfenden Kanten können so weit aufgeweitet werden, dass sich dort mit den vier nächsten Chlor-Atomen eine weitere Oktaederlücke bilden kann. Diese wäre dann im Vergleich zur Nachbarlücke in der a - b -Ebene um 90° verdreht.

In Abbildung 2.21 werden die Möglichkeiten der Abstandsschwankungen der gegenüber liegenden Atompaare verdeutlicht. Die Abstände von Cl1 und Cl4, die sich gegenüber liegen (blau), schwanken zwischen 3,5 und 5,5 Å, nebeneinander (grün) schwanken sie zwischen 3,2 und 3,7 Å. Die Abstände zwischen Cl2 und Cl3 schwanken im Fall gegenüber liegender Chlor-Atome (rot) zwischen 3,3 und 5,3 Å und im Fall nebeneinander liegender Chlor-Atome zwischen 3,3 und 3,8 Å. Dies zeigt eine relativ gleichmäßige Größe der Oktaeder entlang des Strangs parallel zur kristallographischen c -Achse, aber eine starke Schwankung der Abmessungen entlang der kristallographischen a - bzw. b -Achse. Die Abstände zwischen den nicht gegenüber liegenden, benachbarten Atompaaren (Cl1-Cl2, Cl2-Cl4, Cl3- Cl1 und Cl4-Cl3) liegen gleichmäßig zwischen 3,5 und 4,0 Å.

Die Oktaeder aus Chlor-Atomen sind nicht leer, sondern enthalten die Bismut-Atome, die in der anderen Kompositelementarzelle beschrieben werden.

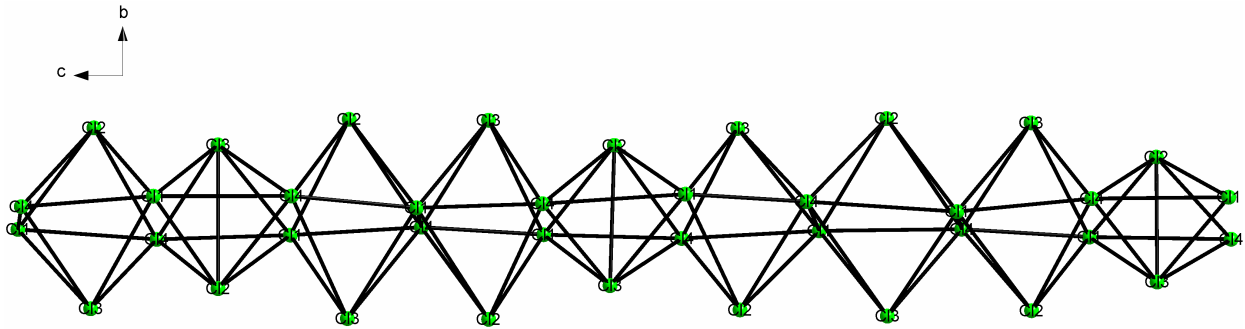


Abbildung 2.20 Ausschnitt aus dem Strang aus Chlor-Atomen in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Die Chlor-Atome bilden einen Strang aus kantenverknüpften Oktaedern.

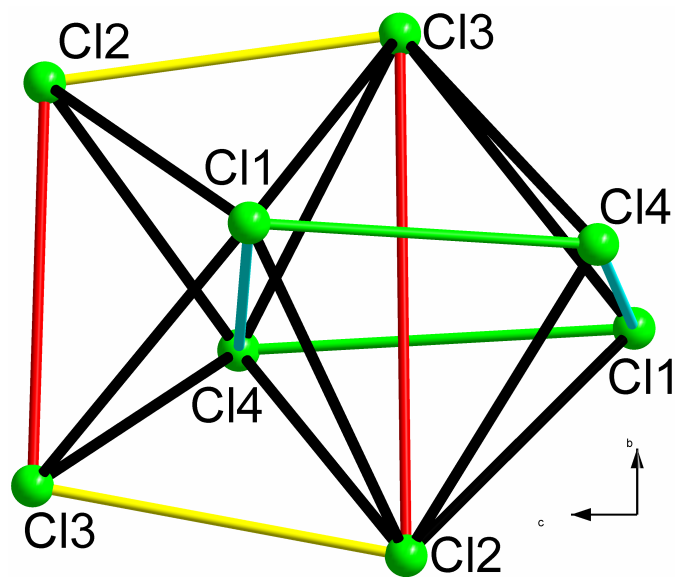


Abbildung 2.21 Cl-Cl-Abstandsbereiche der Cl_6 -Oktaeder in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. blau: 3,5-5,5 Å; grün: 3,2 – 3,7 Å; rot: 3,3 – 5,3 Å; gelb: 3,3 – 3,8 Å.

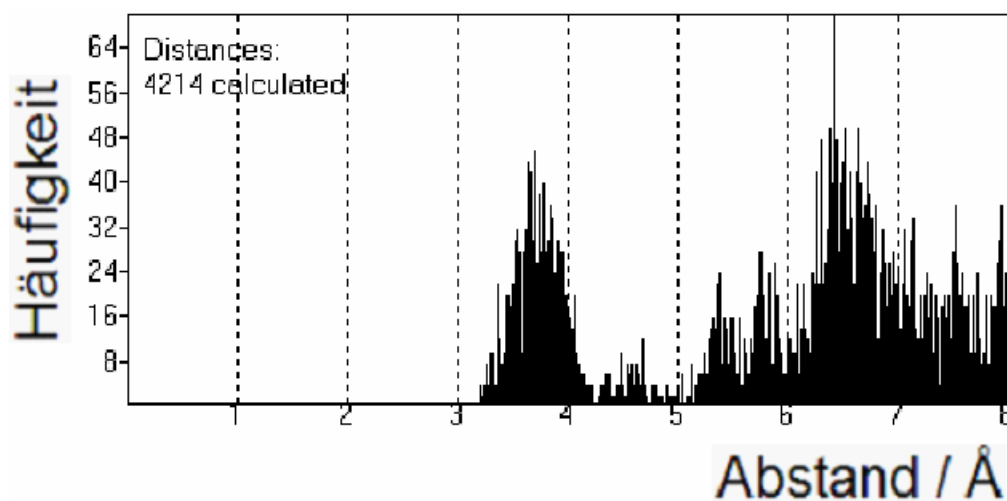


Abbildung 2.22 Abstandshistogramm der Cl-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$.

Tabelle 2.12 Cl-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ in Å.

Atome	Symmetrieoperation	Durchschnitt	Minimum	Maximum
Cl1-Cl2	Cl2 $1-y, x, z$	3,84(6)	3,61(6)	4,08(6)
Cl1-Cl2	Cl2 $-x, 1-y, z$	4,40(6)	3,72(6)	5,50(6)
Cl1-Cl2	Cl2 $-1/2+y, 1/2-x, -1/2+z$	3,75(6)	3,53(6)	3,97(6)
Cl1-Cl3	Cl3 x, y, z	3,75(6)	3,50(6)	4,09(6)
Cl1-Cl3	Cl3 $1/2-x, 1/2-y, -1/2+z$	3,81(6)	3,61(6)	4,09(6)
Cl1-Cl3	Cl3 $-1/2+y, 1/2-x, -1/2+z$	4,39(6)	4,00(6)	4,78(6)
Cl1-Cl4	Cl4 $1-y, x, z$	4,56(6)	3,45(6)	5,50(6)
Cl1-Cl4	Cl4 $-1/2+y, 1/2-x, -1/2+z$	3,54(5)	3,26(6)	3,75(6)
Cl1-Cl4	Cl4 $-1/2+y, 1/2-x, 1/2+z$	3,58(5)	3,28(5)	3,97(6)
Cl2-Cl1	Cl1 $1/2-y, 1/2+x, 1/2+z$	3,75(6)	3,53(6)	3,97(6)
Cl2-Cl1	Cl1 $-x, 1-y, z$	4,38(6)	3,72(6)	5,50(6)
Cl2-Cl1	Cl1 $y, 1-x, z$	3,84(6)	3,61(6)	4,08(6)
Cl2-Cl3	Cl3 $1/2-y, 1/2+x, -1/2+z$	3,52(6)	3,21(6)	3,90(6)
Cl2-Cl3	Cl3 $1/2-y, 1/2+x, 1/2+z$	3,58(6)	3,36(6)	3,93(6)
Cl2-Cl3	Cl3 $y, 1-x, z$	4,75(6)	3,24(6)	5,42(6)
Cl2-Cl4	Cl4 x, y, z	3,73(6)	3,48(6)	4,04(6)
Cl2-Cl4	Cl4 $1/2-y, 1/2+x, 1/2+z$	4,44(6)	4,03(6)	4,85(6)
Cl2-Cl4	Cl4 $1/2-x, 3/2-y, 1/2+z$	3,79(6)	3,44(6)	4,00(6)
Cl3-Cl1	Cl1 x, y, z	3,75(6)	3,50(6)	4,09(6)
Cl3-Cl1	Cl1 $1/2-y, 1/2+x, 1/2+z$	4,39(6)	4,00(6)	4,78(6)
Cl3-Cl1	Cl1 $1/2-x, 1/2-y, 1/2+z$	3,82(6)	3,61(6)	4,09(6)
Cl3-Cl2	Cl2 $1-y, x, z$	4,75(6)	3,24(6)	5,42(6)
Cl3-Cl2	Cl2 $-1/2+y, 1/2-x, -1/2+z$	3,58(6)	3,36(6)	3,93(6)
Cl3-Cl2	Cl2 $-1/2+y, 1/2-x, 1/2+z$	3,52(6)	3,21(6)	3,90(6)
Cl3-Cl4	Cl4 x, y, z	4,48(6)	3,77(6)	5,58(6)
Cl3-Cl4	Cl4 $1-y, x, z$	3,80(6)	3,44(6)	4,04(6)
Cl3-Cl4	Cl4 $-1/2+y, 1/2-x, 1/2+z$	3,70(6)	3,51(6)	3,97(6)
Cl4-Cl1	Cl1 $1/2-y, 1/2+x, -1/2+z$	3,58(5)	3,28(5)	3,97(6)
Cl4-Cl1	Cl1 $1/2-y, 1/2+x, 1/2+z$	3,55(5)	3,26(5)	3,75(6)
Cl4-Cl1	Cl1 $y, 1-x, z$	4,57(6)	3,45(6)	5,50(6)
Cl4-Cl2	Cl2 x, y, z	3,73(6)	3,48(6)	4,04(6)
Cl4-Cl2	Cl2 $1/2-x, 3/2-y, -1/2+z$	3,79(6)	3,44(6)	4,00(6)
Cl4-Cl2	Cl2 $-1/2+y, 1/2-x, -1/2+z$	4,44(6)	4,03(6)	4,85(6)
Cl4-Cl3	Cl3 x, y, z	4,48(6)	3,77(6)	5,58(6)
Cl4-Cl3	Cl3 $1/2-y, 1/2+x, -1/2+z$	3,69(6)	3,51(6)	3,97(6)
Cl4-Cl3	Cl3 $y, 1-x, z$	3,80(6)	3,44(6)	4,04(6)

2.6.3. Die Bismut-Teilstruktur

Die Bismut-Atome befinden sich in der kleineren Elementarzelle mit der Raumgruppe $I4_1$ auf einer allgemeinen Lage, die allerdings nur rund halbbesetzt ist. Die Bi-Bi-Abstände entlang der c -Achse liegen in einem Bereich von 4,30 bis 5,16 Å, die Abstände in den a - b -Richtungen liegen in einem Bereich von 8,48 und 8,72 Å (Abbildung 2.25 und Tabelle 2.13).

Allerdings müssen für die Bismut-Teilstruktur einige Besonderheiten berücksichtigt werden, denn die Vierdimensionalität der Struktur kommt auch bei den Bismut-Positionen zum Tragen. In Abbildung 2.24 ist das unterschiedliche Erscheinungsbild der Bismut-Atome dargestellt. In der x_3 -Richtung (in der Abbildung von links nach rechts) erscheint die Elektronendichte der Bismut-Atome in regelmäßigen Abständen. In Wirklichkeit muss aber für die korrekte Darstellung der Bismutlagenverteilung die x_4 -Richtung, also die vierte Dimension, betrachtet werden. Dies wird in der Abbildung von unten nach oben dargestellt. In der Struktur liegt eine kontinuierliche Verteilung von Elektronendichte der Bismut-Atome entlang der kristallographischen c -Achse vor. Die Verteilung der Elektronendichte der Bismut-Atome entlang der x_4 -Achse ist nicht gleichförmig, sondern unterliegt auch der Modulation, was durch die wellenförmige Verteilung in der Abbildung verdeutlicht wird.

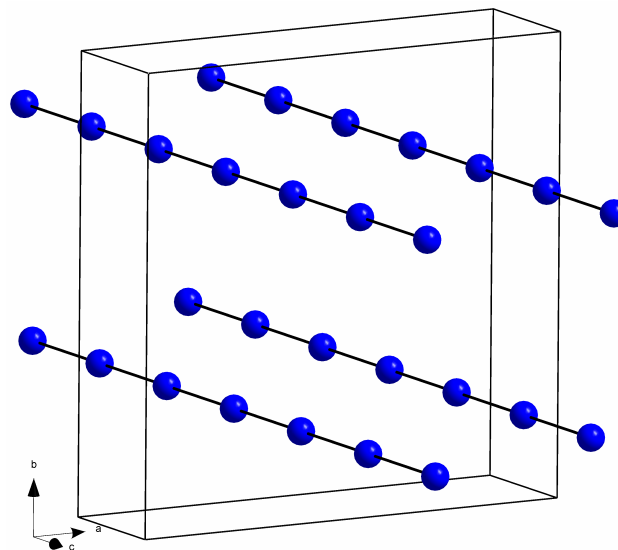


Abbildung 2.23 Anordnung der Bismut-Atome in der Elementarzelle in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$.

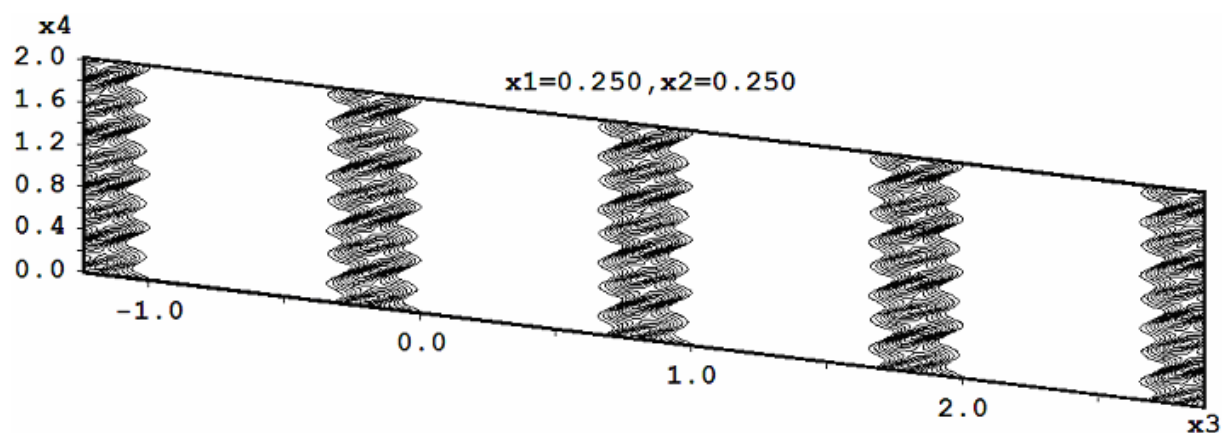


Abbildung 2.24 Verteilung der Elektronendichte der Bismut-Atome in den Dimensionen x_3 und x_4 ; x_3 : in der Horizontalen als einzelne Atome; x_4 in der Vertikalen als kontinuierliches Band; die Abbildung ist nicht orthogonal, da sich der Beginn jeder neuen Elektronendichteverteilung um den Wert des Modulationsvektors nach unten verschoben dargestellt ist.

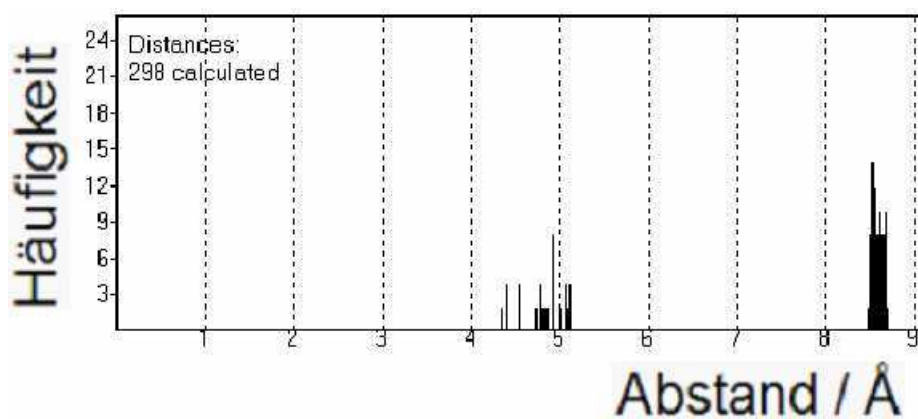


Abbildung 2.25 Abstandshistogramm der Bi-Bi-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$.

Tabelle 2.13 Bi-Bi-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ in Å.

	Symmetrieoperation	Durchschnitt	Minimum	Maximum
Bi-Bi	Bi $x,y,-1+z$	4,847(13)	4,352(14)	5,138(14)
Bi-Bi	Bi $-y,x,1/4+z$	8,594(9)	8,496(9)	8,701(9)

2.6.4. Das Chloridobismutat-Anion

Die Gesamtstruktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ wird von den Schweratomen Tellur und Bismut geprägt. Die Zellabmessungen der Tellur- und Bismut-Zellen besitzen kein rationales Verhältnis. Das Anion ist aus Chlor-Atomen in der Zelle mit der Raumgruppe $I4$ und aus Bismut-Atomen in der Zelle mit der Raumgruppe $I4_1$ aufgebaut. Bismut-Atome sind als kontinuierlicher Strang in den Oktaedern, die durch die Chlor-Atome aufgespannt werden verteilt. Durch die Modulation sowohl der Chlor- als auch der Bismut-Lagen kommt es zu einem unregelmäßigen Strang des Anions (Abbildung 2.26). Je nach Wechselwirkungen der beiden Modulationswellen kommt es zu unterschiedlichen Chloridobismutat-Oktaedern. Von neun Bismut-Lagen sind im statistischen Mittel nur acht besetzt. Die Fehlstellen sind durch die Modulation statistisch verteilt und können nicht lokalisiert werden. Die Bi-Cl-Abstände liegen zwischen 2,5 und 2,9 Å (Abbildung 2.27 und Tabelle 2.14).

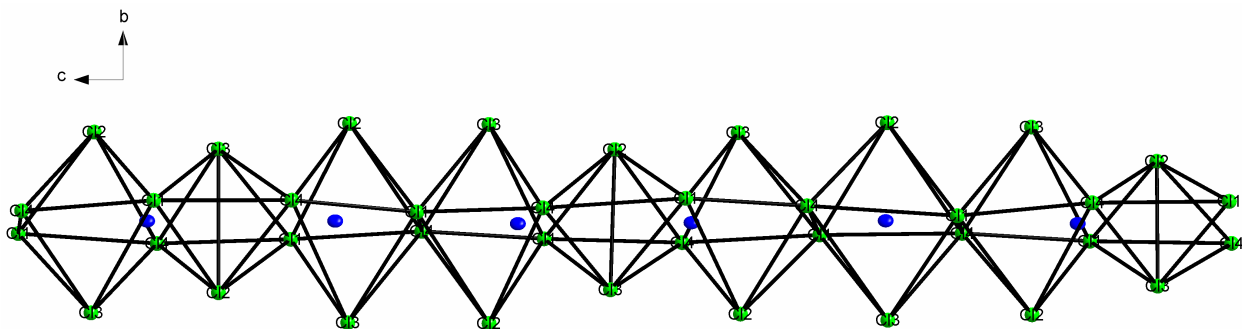


Abbildung 2.26 Ausschnitt aus dem Chloridobismutat-Anion in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

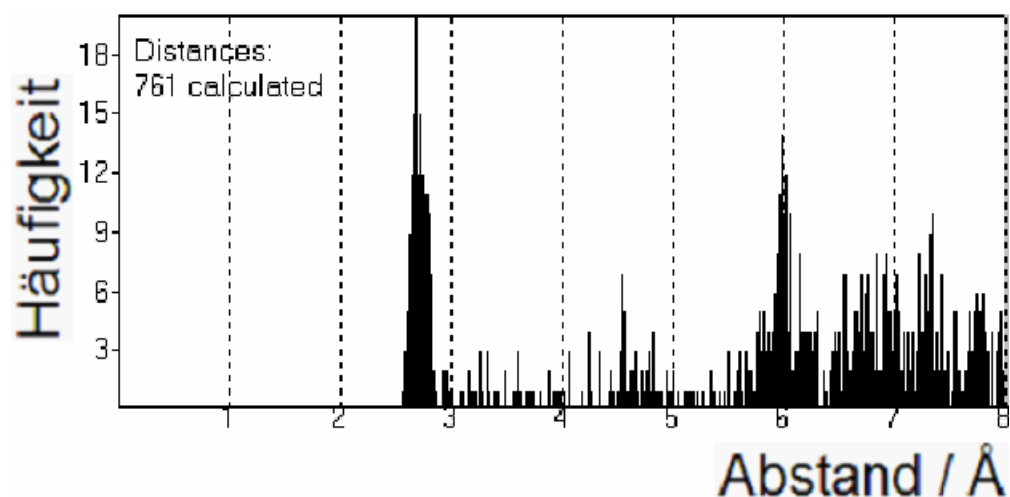


Abbildung 2.27 Abstandshistogramm der Bi-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$.

Tabelle 2.14 Bi-Cl-Abstände in der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ in Å.

Atome	Symmetrieoperation	Minimum
Bi-Cl1	C11 $x,y,1+z$	2,59(4)
Bi-Cl1	C11 x,y,z	2,57(4)
Bi-Cl1	C11 $1/2-x,1/2-y,1/2+z$	2,57(4)
Bi-Cl2	C12 $1-y,x,1+z$	2,70(4)
Bi-Cl2	C12 $1-y,x,z$	2,62(4)
Bi-Cl2	C12 $-1/2+y,1/2-x,1/2+z$	2,62(4)
Bi-Cl2	C12 $-1/2+y,1/2-x,-1/2+z$	2,66(3)

2.7. Ableitung der Summenformel

Geht man bei der im früheren Strukturmodell vorgeschlagenen Summenformel $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]$ von den Ionen Te_4^{2+} , Bi^{3+} und Cl^- aus, ergibt sich in der Ladungsbilanz eine überschüssige positive Ladung: $4 \cdot (2+) + 9 \cdot (3+) + 16 \cdot (1-) = +1$. A. Stankowski kompensierte in seinem Strukturmodell die Ladung, indem er das Te_4 -Kation mit verringerter positiver Ladung $\text{Te}_4^{1,75+}$ annahm. Diese Annahme bedingt, wie die damals durchgeführten Bandstrukturrechnungen zeigen, metallisches Verhalten. In den Leitfähigkeitsmessungen wurde jedoch Halbleiterverhalten gefunden. Diese ursprüngliche Betrachtungsweise muss deshalb revidiert werden.

Eine Möglichkeit zur Ladungskompensation wäre das Vorhandensein eines zusätzlichen Chloridions entsprechend der Summenformel $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{17}]$. Mehrere Messungen an verschiedenen Kristallen ergaben jedoch keine Hinweise auf das Vorliegen eines weiteren Cl^- -Ions in der Struktur.

Eine weitere Möglichkeit der Ladungskompensation wäre eine Unterbesetzung der Bismutlage zu $8/9$, was zu der Summenformel $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ mit neutraler Ladungsbilanz führt: $3 \cdot (2+) + 2 \cdot (3+) + 12 \cdot (1-) = 0$. Dies würde bedeuten, dass im Mittel jedes 9. Bismut-Atom fehlt. Diese Annahme wurde durch die hier durchgeführte Kristallstrukturberechnung mit Jana2000 exakt bestätigt. Bei Freigabe des Bismut-Besetzungsparameters erhält man einen Besetzungsfaktor von 0,886 (theoretisch $0,8\bar{8}$). Der Wert $8/9$ lässt sich durch das Erweitern der Summenformeln sowohl des alten als auch des neuen Strukturvorschlags veranschaulichen: $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}] \cdot 4 = (\text{Te}_4)_{12}[\text{Bi}_8\text{Cl}_{48}]$, $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}] \cdot 3 = (\text{Te}_4)_{12}[\text{Bi}_9\text{Cl}_{48}]$. Somit zeigt sich, dass sich der alte und der neue Strukturvorschlag in der vervierfachen Summenformel nur um ein Bismut-Atom unterscheiden.

2.8. Chemische Analyse

Um die genaue Zusammensetzung der Verbindung zu ermitteln wurden verschiedene Analysen durchgeführt.

Kristalle der Verbindung wurde in einem Rasterelektronenmikroskop mit angeschlossenen EDX-Analysator bei einer angelegten Beschleunigungsspannung von 25 keV untersucht. Unter einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurde die Probe mit einer Beschleunigungsspannung von 300 keV untersucht. Durch die ICP-OES wurde der Bismut- und Tellurgehalt bestimmt, der Chlorgehalt wurde mittels Titration bestimmt.

Tabelle 2.15 Analyse der Zusammensetzung von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ mit verschiedenen Methoden. Angaben in Atom-%.

Methode	Te	Bi	Cl
Berechnet für $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$	46,15	7,69	46,16
Berechnet für $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{17}]$	44,44	8,33	47,22
Früheres Strukturmodell nach A. Stankowski $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]$	45,71	8,57	45,72
EDX	44,91	7,70	47,39
ICP	49,34	7,11	-
Cl-Bestimmung	-	-	43,55
Aus den Besetzungsfaktoren der Atome in der Strukturanalyse	46,17	7,67	46,16

In der EDX-Analyse im Transmissionselektronenmikroskop zeigte sich, dass die Probe nicht strahlstabil ist. Der Tellurgehalt sank mit fortschreitender Messung immer weiter ab, bis sich ein Verhältnis von Te:Bi:Cl von 50:10:40 einstellte. Dies könnte einer Verbindung mit der Summenformel $\text{Te}_{10}[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$ entsprechen. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass die Verbindung bei der Untersuchung mit Elektronenstrahlen reduziert wird und somit die Messergebnisse verfälscht werden. Auch liegt die Unterscheidung, ob es sich bei der Zusammensetzung um $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ oder $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]$ handelt, im Rahmen der Fehler der Methoden und ist daher auf diesem Weg nicht möglich.

Für eine genaue Gehaltsbestimmung wurde eine Elementanalyse durchgeführt. Für die Elementanalyse für Tellur, Bismut und Chlor werden größere Probenmengen der reinen Substanz benötigt. Da die Substanz aber ein thermodynamisch nicht beständiges Zwischenprodukt ist, ist sie nicht phasenrein herzustellen und die Kristalle müssen handverlesen und einzeln gesäubert werden. Dabei kann es leicht vorkommen, dass anhaftende Edukte oder andere Reaktionsprodukte übersehen werden. Somit kann keine Homogenität der Probe gewährleistet werden und die Unsicherheit in den Analysenwerten ist dementsprechend hoch.

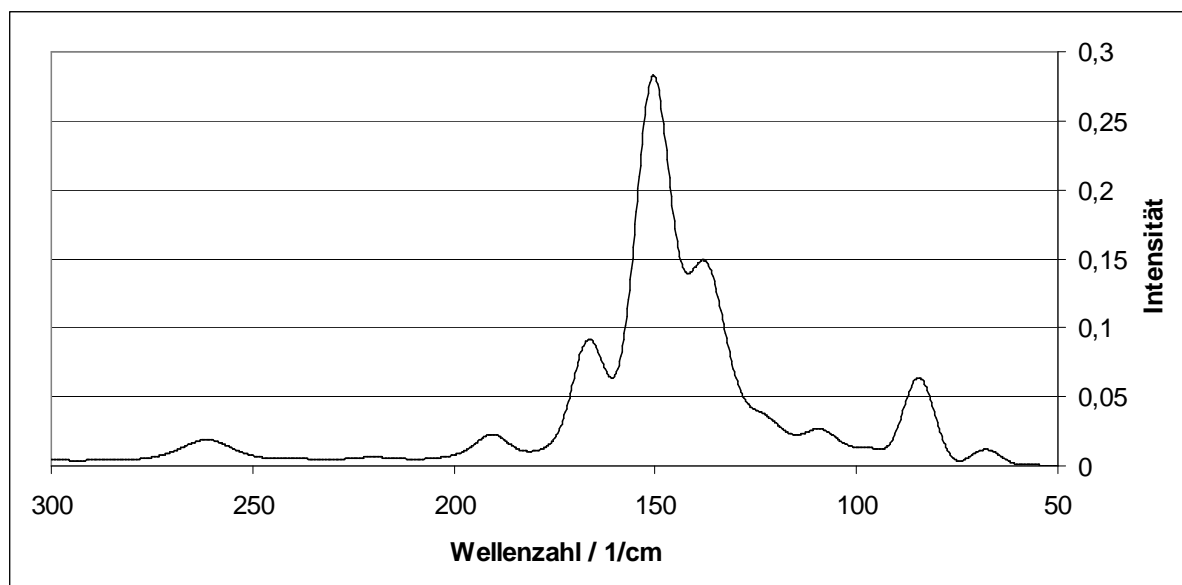
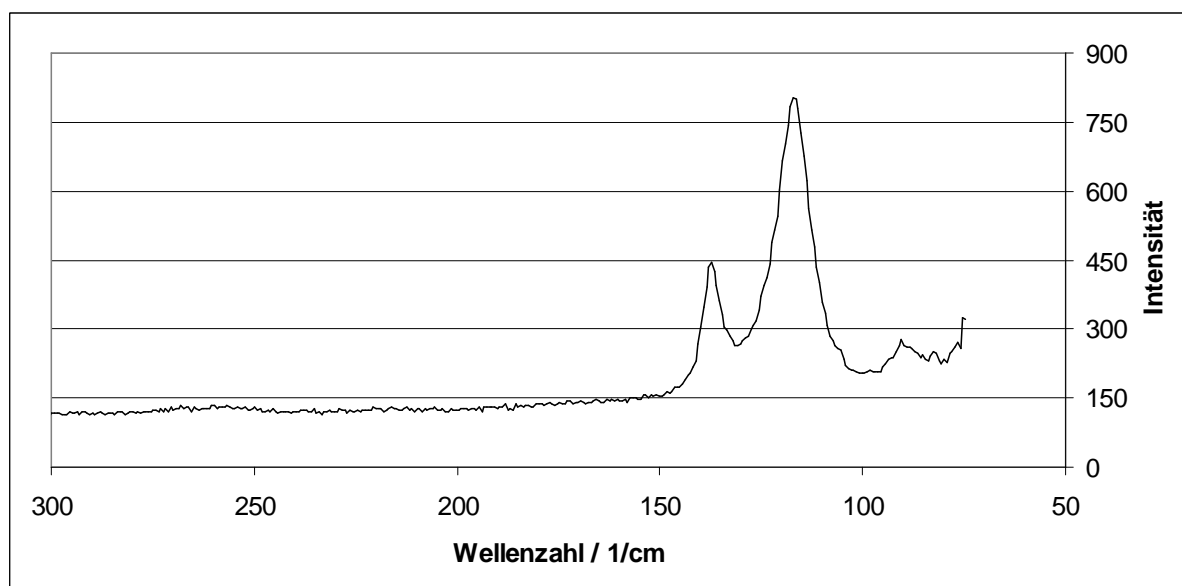
2.9. Ramanspektroskopie

Die gestapelten Tellur-Ringe in der Struktur $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ haben einen größeren Te-Te-Abstand innerhalb eines Rings als Substanzen mit isolierten Te_4^{2+} -Ringen. Um dies genauer zu untersuchen wurden ramanspektroskopische Untersuchungen durchgeführt und mit den Spektren von $\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$ und anderen Te_4^{2+} -Ringe enthaltenden Substanzen verglichen. $\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$ ist die einzig bekannte Verbindung, die ebenfalls verzerrte, gestapelte Te_4 -Ringe aufweist. Jeweils zwei benachbarte Tellurringe sind hier so geknickt, dass jeweils zwei gegenüber liegende Ecken eines Rings auf den anderen Ring zu weisen und eine kovalente Bindung bilden. So bildet sich ein verzerrt würfelförmiges Te_8^{4+} -Ion.

Die a_{1g} Schwingung von D_{4h} -symmetrischen, isolierten Te_4^{2+} -Ringen, sowohl in Lösung (Oleum) als auch im Festkörper, z.B. $\text{Te}_4(\text{AsF}_6)_2$, $\text{Te}_4(\text{SbF}_6)_2$, $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$, $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$, wird im Raman-Spektrum zwischen 217 und 211 cm^{-1} ⁴⁰ beobachtet. In flüssigem SO_2 liegt sie bei 214 cm^{-1} .

Das Raman-Spektrum von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ wurde mit einer Anregungswellenlänge von 1042 nm aufgenommen (Abbildung 2.28), das Raman-Spektrum von $\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$ wurde bei Anregung mit Licht der Wellenlänge $784,7 \text{ nm}$ aufgenommen (Abbildung 2.29). Beide Spektren unterscheiden sich deutlich voneinander. Sowohl die Lage als auch die Intensität der Banden ist unterschiedlich (Tabelle 2.16 und Tabelle 2.17). Lediglich eine Bande bei 137 cm^{-1} ist in beiden Spektren vorhanden. Keine der Banden konnte einer Schwingung zugeordnet werden. Die für das Te_4^{2+} -Kation übliche Bande bei ca. 214 cm^{-1} konnte in beiden Spektren nicht gefunden werden.

Bei dem Kationenstapel der Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ handelt es sich also nicht um isoliert übereinander gestapelte Te_4^{2+} -Ringe, sondern um Ringe, die miteinander in Verbindung stehen. Die Art und die Stärke der Bindung zwischen den Ringen bleibt aber eine offene Frage.

Abbildung 2.28 Raman-Spektrum von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$, gemessen bei 1042 nm.Abbildung 2.29 Raman-Spektrum von $\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$, gemessen bei 784,7 nm.Tabelle 2.16 Lage der Banden in dem Raman-Spektrum von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Wellenzahlen in cm^{-1} .

Wellenzahl	261	189	165	149	137	108	83	66
Stärke der Bande	schwach	schwach	mittel	stark	mittel	schwach	mittel	schwach

Tabelle 2.17 Lage der Banden in dem Raman-Spektrum von $\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$. Wellenzahlen in cm^{-1} .

Wellenzahl	137	117	91
Stärke der Bande	mittel	stark	schwach

3. Ein neues gemischtes Chalkogen-Kation in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$

3.1. Darstellung von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$

Bei der Umsetzung eines Gemenges von Se/Te/ TeCl_4 / BiCl_3 in evakuierten Glasampullen konnten schwarze Kristalle der Zusammensetzung $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ erhalten werden. Die Reaktionsparameter müssen so eingestellt werden, dass sich kein flüssiges Se_2Cl_2 bildet, da dieses durch seine dunkle Farbe und ölarartige Konsistenz die Kristallsuche unmöglich macht. Daher muss die Temperatur unter $120\text{ }^\circ\text{C}$ liegen und bei der Zusammensetzung der Edukte muss das Verhältnis zwischen Selen und Chlor niedrig sein. Als ideales Verhältnis hat sich eine Zusammensetzung von 7/7/2/3 der oben genannten Mischung erwiesen. Die Edukte wurden in dem Schutzgashandschuhkasten unter Argonatmosphäre in die Reaktionsgefäße eingefüllt. Die als Reaktionsgefäß dienende Duranglasampulle besaß einen Außendurchmesser von 10 mm und eine Wandstärke von 2 mm. Die Gesamtlänge der Ampulle betrug ca. 10 cm. Die Ampulle wurde über 54 Stunden bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ im Ofen zur Reaktion gebracht. Die Ampulle lag in einem Temperaturgefälle von ca. $10\text{ }^\circ\text{C}$. Auf der gesamten Ampulleninnenwand bildeten sich durch chemischen Gasphasentransport verschiedene Kristalle (Abbildung 3.1). Neben der hier beschriebenen Verbindung bildeten sich noch $\text{Se}_4[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ ⁴¹ und BiCl_3 . An der Stelle der Edukte blieb ein grauer Feststoff, der aus einem Gemisch aus Selen und Tellur bestand, übrig. Die Ausbeute war stets sehr gering, da sich hauptsächlich $\text{Se}_4[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ bildete.

3.2. Strukturbestimmung von ($\text{Se}_{2,2}\text{Te}_{5,8}$)[$\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$]

An einem Kristallplättchen mit den Dimensionen $0,02 \times 0,051 \times 0,067 \text{ mm}^3$ wurde die Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Die Messung des Datensatzes erfolgte mit einem Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometer. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit der Multiscan-Methode⁴². Der Datensatz umfasste nach der Mittelung 4764 Reflexe, die Gütefaktoren lagen bei $R_1 = 0,0503$, $wR_2 = 0,1087$. Die Positionen der Chalkogen-Atome sind gemischt mit Selen- und Tellur-Atomen besetzt. Die atomaren Auslenkungsparameter wurden nicht unabhängig voneinander verfeinert. Beide Atomsorten besetzen dieselben Positionen. Ihnen wurden deshalb dieselben Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren zugeordnet. Die Zuordnung der azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ gelang eindeutig. Der untersuchte Kristall erwies sich als Inversionszwilling. Der Flack x -Parameter⁴³ wurde auf den Wert $0,49(1)$ verfeinert. Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung, Orts- und Temperaturparameter sind in Tabelle 3.1 bis Tabelle 3.3 zusammengefasst.

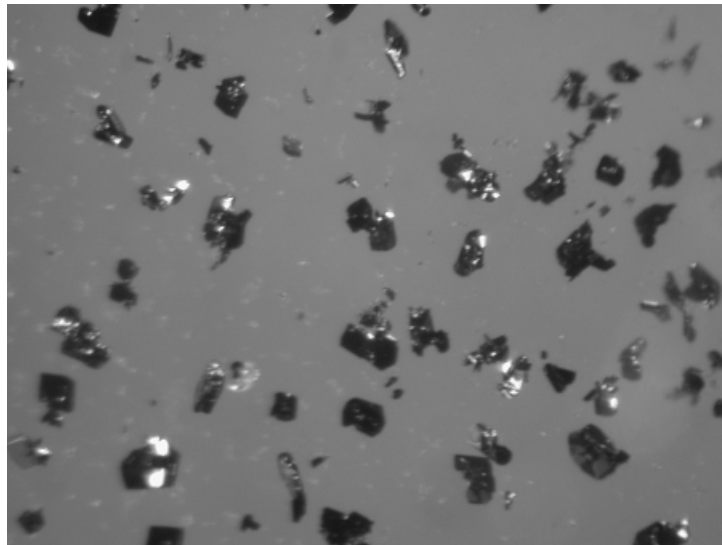


Abbildung 3.1 Schwarze Kristalle der Verbindung ($\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2}$)[$\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$]. Die Länge der Kristalle beträgt ca. 0,3 mm.

Tabelle 3.1 Kristallographische Daten der Struktur von (Se_{2,8}Te_{5,2})[Bi₄Cl₁₄].

Zusammensetzung	Bi ₄ Cl ₁₄ Se _{2,80} Te _{5,2}
Molare Masse	633,48 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å, Mo-K _α
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 8,7256(3) Å
	<i>b</i> = 16,2618(5) Å
	<i>c</i> = 22,4652(7) Å
Volumen	3187,6(1) Å ³
Z; berechnete Dichte	4; 4,619 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	31,05 mm ⁻¹
F(000)	3761
Kristallgröße	0,02 × 0,051 × 0,067 mm ³
Bereich von Theta	2,91 bis 27,49 °
Min. und max. <i>hkl</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Reflexe gemessen / unabhängig	7276 / 4764
Absorptionskorrektur	Multiscan
Daten / Parameter	4764 / 245
Goodness-of-fit bezügl. F ²	0,993
R-Werte für I > 2σ(I)	R ₁ = 0,0801, wR ₂ = 0,2117
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0,1267, wR ₂ = 0,1917
Restelektronendichte	+3,938 und -4,77 e·Å ⁻³
Flack <i>x</i> -Parameter	0,49(1)

Tabelle 3.2 Ortsparameter und Besetzungsfaktoren der Atome in der Struktur von (Se_{2,8}Te_{5,2})[Bi₄Cl₁₄].

Atom	x	y	z	Besetzungsverhältnis Se / Te
Bi1	0,33270(9)	0,40043(5)	0,06304(4)	
Bi2	-0,19264(9)	0,37629(5)	-0,02975(4)	
Bi3	0,66198(9)	0,62536(5)	0,01629(4)	
Bi4	0,13328(9)	0,60487(5)	-0,06930(4)	
Ch1	0,7552(1)	0,32374(9)	0,18422(7)	0/1
Ch2	0,0457(2)	0,2743(1)	0,2154(1)	0,36(2) / 0,64(2)
Ch3	0,9973(2)	0,7160(1)	0,1806(1)	0,40(2) / 0,60(2)
Ch4	0,1212(2)	0,5640(1)	0,20308(8)	0,11(2) / 0,89(2)
Ch5	0,1317(2)	0,3858(1)	-0,22614(9)	0,13(2) / 0,87(2)
Ch6	-0,1044(3)	0,7431(1)	-0,2276(1)	0,72(2) / 0,28(2)
Ch7	-0,4409(3)	0,4949(1)	-0,2056(1)	0,36(2) / 0,64(2)
Ch8	0,7241(3)	0,4807(1)	0,2238(1)	0,68(2) / 0,32(2)
Cl1	0,3103(6)	0,5545(3)	0,0626(3)	
Cl2	0,0459(6)	0,3861(4)	0,0887(3)	
Cl3	0,3804(7)	0,4076(4)	0,1737(3)	
Cl4	-0,1123(9)	0,2864(5)	-0,1189(4)	
Cl5	-0,2611(9)	0,2463(3)	0,0263(3)	
Cl6	-0,4557(7)	0,3824(5)	-0,0705(3)	
Cl7	0,8058(6)	0,5511(4)	-0,0858(3)	
Cl8	-0,3468(6)	0,4513(3)	0,0675(3)	
Cl9	0,9306(6)	0,6054(4)	0,0555(3)	
Cl10	0,7421(8)	0,7549(3)	-0,0340(3)	
Cl11	0,6002(8)	0,7159(4)	0,1117(3)	
Cl12	0,4214(6)	0,6237(4)	-0,0845(3)	
Cl13	0,1646(6)	0,4482(3)	-0,0593(3)	
Cl14	0,1251(8)	0,5835(4)	-0,1792(3)	

Tabelle 3.3 Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	0,0394(6)	0,0314(6)	0,0515(7)	-0,0006(5)	0,0009(6)	-0,0028(5)
Bi2	0,0372(6)	0,0331(6)	0,0618(8)	-0,0043(6)	0,0031(6)	0,0000(5)
Bi3	0,0362(6)	0,0265(6)	0,0567(7)	0,0001(5)	-0,0020(5)	-0,0004(5)
Bi4	0,0400(7)	0,0329(7)	0,0505(7)	-0,0014(5)	0,0020(6)	-0,0023(5)
Ch1	0,050(1)	0,032(1)	0,058(1)	0,003(1)	-0,004(1)	-0,002(1)
Ch2	0,043(1)	0,055(2)	0,081(3)	0,021(1)	0,009(1)	0,001(1)
Ch3	0,063(2)	0,051(2)	0,071(2)	-0,009(1)	-0,016(1)	0,008(1)
Ch4	0,054(1)	0,041(1)	0,072(2)	-0,014(1)	0,004(1)	-0,003(1)
Ch5	0,049(1)	0,037(1)	0,104(2)	-0,004(1)	0,008(1)	0,000(1)
Ch6	0,052(2)	0,032(1)	0,081(3)	-0,001(1)	-0,004(1)	0,002(1)
Ch7	0,084(3)	0,061(2)	0,068(2)	0,001(1)	0,015(1)	-0,018(1)
Ch8	0,052(2)	0,043(1)	0,095(3)	-0,003(1)	-0,008(1)	-0,001(1)
Cl1	0,046(4)	0,031(4)	0,070(5)	0,013(4)	0,008(4)	0,003(3)
Cl2	0,040(4)	0,050(5)	0,060(5)	0,001(4)	0,007(4)	-0,011(4)
Cl3	0,042(5)	0,048(5)	0,058(5)	-0,001(4)	-0,002(4)	-0,001(4)
Cl4	0,066(7)	0,079(8)	0,090(7)	-0,038(6)	0,022(6)	-0,016(6)
Cl5	0,086(7)	0,027(4)	0,069(5)	0,005(4)	-0,006(6)	0,002(4)
Cl6	0,048(5)	0,071(7)	0,076(6)	0,016(5)	-0,006(5)	-0,003(5)
Cl7	0,038(4)	0,046(5)	0,061(5)	-0,006(4)	0,000(4)	0,001(4)
Cl8	0,044(4)	0,031(4)	0,059(4)	0,008(3)	0,008(4)	0,007(3)
Cl9	0,032(4)	0,062(6)	0,070(5)	0,005(5)	-0,012(4)	-0,011(4)
Cl10	0,075(7)	0,028(4)	0,068(5)	0,011(4)	0,004(5)	-0,005(4)
Cl11	0,062(6)	0,054(6)	0,060(5)	-0,018(4)	0,009(5)	-0,006(5)
Cl12	0,029(4)	0,064(6)	0,069(5)	0,004(5)	0,003(4)	-0,001(4)
Cl13	0,043(4)	0,035(4)	0,064(5)	0,005(4)	0,003(4)	0,000(3)
Cl14	0,072(7)	0,045(5)	0,049(4)	-0,005(4)	-0,003(5)	0,000(4)

3.3. Diskussion der Struktur von (Se_{2,8}Te_{5,2})[Bi₄Cl₁₄]

Die Struktur von (Se_{2,8}Te_{5,2})[Bi₄Cl₁₄] ist aus eindimensional-unendlichen, polymeren Kationensträngen $^1[(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})^{2+}]$ und aus zweidimensional-unendlichen, polymeren Chloridobismutat-Anionenschichten $^2[(\text{Bi}_4\text{Cl}_{14})^{2-}]$ aufgebaut. Sie ist isotyp zur Struktur von (Te₈)[Bi₄Cl₁₄]¹⁶. Die Polykationen aus Selen und Tellur bilden eine Kette entlang der kristallographischen *b*-Achse, die Polyanionen aus Bismut- und Chlor-Atomen bilden eine Schicht aus verknüpften Bismut-Chlor-Polyedern, die zwischen den Kationensträngen eingelagert ist. Es kommt zur Bildung von Schichten in der *a-b*-Ebene (Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3).

Vergleicht man die Zellvolumina der Strukturen von (Se_{2,8}Te_{5,2})[Bi₄Cl₁₄] und (Te₈)[Bi₄Cl₁₄] miteinander, erkennt man, dass die selenhaltige Zelle um 2,7 % geschrumpft ist. Zur Quantifizierung um wie viel das Volumen pro ersetztes Selen-Atom schrumpfen sollte, wird Volumenverringerung zwischen den isotypen Strukturen von (Te₄)[AlBr₄]₂ und (Se₄)[AlBr₄]₂⁴⁴ und den nicht isotypen, aber in der gleichen Raumgruppe kristallisierenden Strukturen von (Te_{4,5}Se_{5,5})[AsF₆]₂ und (Te₂Se₈)[AsF₆]₂⁴⁵ verglichen (Tabelle 3.4). Hieraus ergibt sich, wenn man die Differenz zwischen den beiden Strukturen (Te₄)[AlBr₄]₂ und (Se₄)[AlBr₄]₂ als Vergleichswert heranzieht, dass sich pro durch Selen ersetztes Tellur-Atom das Volumen um rund 12,5 Å³ verringert. Die Differenz zwischen den beiden Strukturen von (Te_{4,5}Se_{5,5})[AsF₆]₂ und (Te₂Se₈)[AsF₆]₂ von rund 12,3 Å³ bestätigt diese Volumenverringerung. Vergleicht man dies nun mit den Werten der isotypen Strukturen von (Se_{2,8}Te_{5,2})[Bi₄Cl₁₄] und (Te₈)[Bi₄Cl₁₄] und mit der nicht isotypen aber dieselbe Summenformel aufweisenden Struktur von (Se₈)[Bi₄Cl₁₄]⁴⁶ (Tabelle 3.5), so zeigt sich, dass die in dieser Reihe beobachtete Volumenschrumpfung nur rund 8,5 Å³ pro ersetzttem Tellur-Atom beträgt. Für die Beobachtung, dass beim Ersatz eines Tellur-Atoms durch ein Selen-Atom die Volumenschrumpfung bei den Bromidoaluminaten und den Fluoridoarsenaten deutlich größer ausfällt, gibt es keine einfache Begründung. Diese beiden Ionen sind jedoch in ihrer Struktur deutlich starrer als die flexiblen Chloridobismutate, welche den Einbau der kleineren Selen-Atome offenbar durch geringfügige Volumenzunahme teilweise ausgleichen.

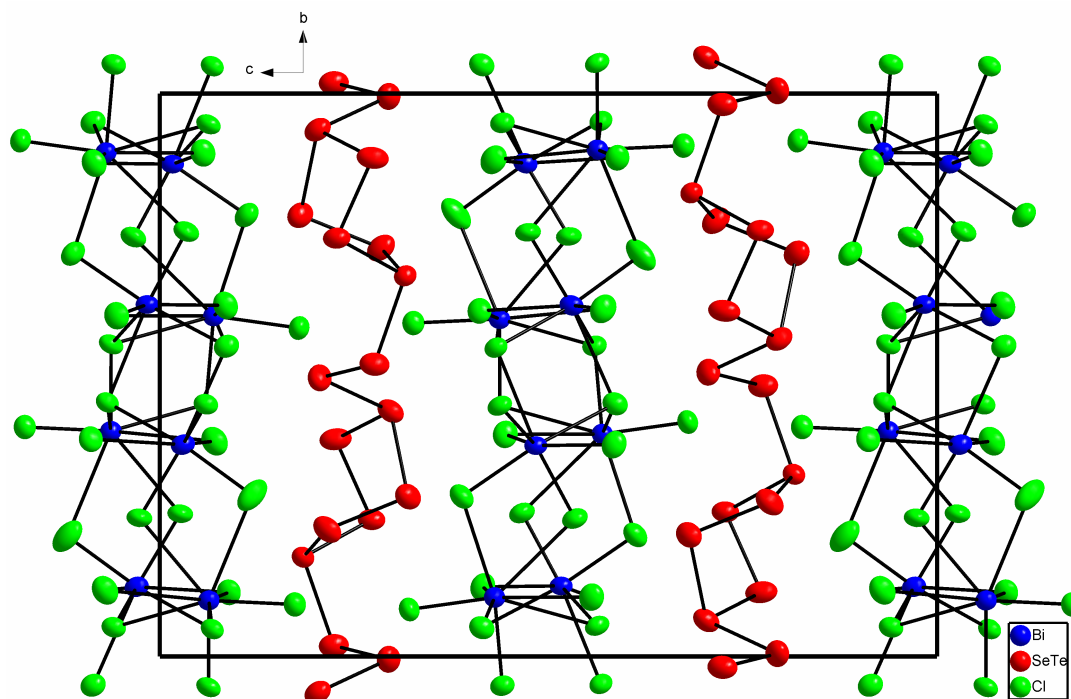


Abbildung 3.2 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$, Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

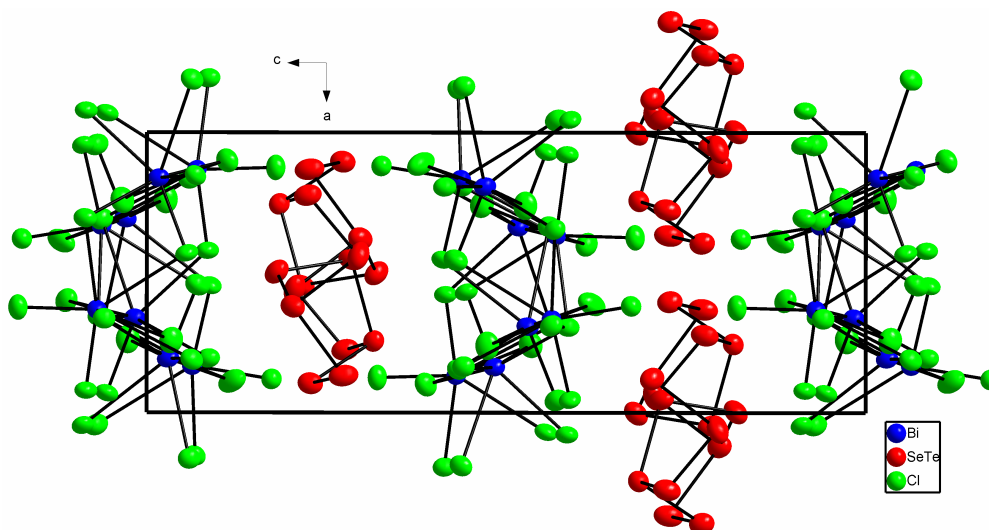


Abbildung 3.3 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$, Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 3.4 Vergleich der Volumenschrumpfung in verschiedenen Bromidoaluminaten und Hexafluoridoarsenaten, in denen Tellur- durch Selen-Atome ersetzt sind.

	(Te ₄)[AlBr ₄] ₂	(Se ₄)[AlBr ₄] ₂	(Te _{4,5} Se _{5,5})[AsF ₆] ₂	(Te ₂ Se ₈)[AsF ₆] ₂
Zellvolumen	1011,4	911	2121	4000,6
Z	2	2	4	8
kristallographisch unabhängige Te-Atome	2	0	4,46	2
kristallographisch unabhängige Se-Atome	0	2	5,54	8
Tellur-Atome pro Zelle	8	0	35,68	16
Selen-Atome pro Zelle	0	8	44,32	64
durch Selen ersetzte Atome	0	8	0	19,68
Differenz der Zellvolumina zur Tellur- reicheren Verbindung		100,4		241,4
Differenz der Zellvolumina / ersetzte Selen-Atome		12,55		12,27
Bemerkungen	Isotyp		gleiche Raumgruppe, andere Zellkonstanten	

Tabelle 3.5 Vergleich der Volumenschrumpfung in verschiedenen Chloridobismutaten, in denen Tellur- durch Selen-Atome ersetzt sind.

	$(\text{Te}_8)[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	$(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$	$(\text{Se}_8)[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$
Zellvolumen	3276,38	3187,6	1503,8
Z	4	4	2
kristallographisch unabhängige Te-Atome	8	5,2	0
kristallographisch unabhängige Se-Atome	0	2,8	8
Tellur-Atome pro Zelle	32	20,8	0
Selen-Atome pro Zelle	0	11,2	32
durch Selen ersetzte Atome	0	11,2	32
Differenz der Zellvolumina gegenüber $(\text{Te}_8)[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$		88,78	268,8
Differenz der Zellvolumina / ersetzte Selen-Atome		7,93	8,40
Bemerkungen	isotyp		nicht isotyp

3.3.1. Das polymere Chalkogen-Kation

Das polymere Chalkogen-Kation besteht aus sechsgliedrigen Ringen in der Wannenform, die über zwei weitere zweibindige Chalkogen-Atome zu einer Kette miteinander verknüpft sind (Abbildung 3.4). Bis auf die Position Te1 sind alle Chalkogen-Positionen in verschiedenen Verhältnissen mit Selen und Tellur besetzt (Tabelle 3.2). Die Besetzungsverhältnisse wurden mit SHELX verfeinert. Eine Selen-Tellur-Mischbesetzung ist nichts Außergewöhnliches und schon von anderen gemischten Chalkogenpolykationen bekannt (z.B. (Se_{4,85}Te_{3,15})[WOC₁₄]₂⁴⁷, (Te_{3,4}Se_{2,6})(SbF₆)₂⁴⁸). Nach dem Zintl-Klemm-Konzept tragen in einem Chalkogenpolykation dreibindige Atome die Ladung +1, zweibindige sind neutral. Danach handelt es sich um ein (Ch)₈²⁺-Kation. Durch die in der Raumgruppe *P*₂₁₂₁ vorliegenden 2₁-Schraubenachsen entlang der kristallographischen *b*-Achse sind die in einer Kette jeweils benachbarten sechsgliedrigen Ringe um 180 ° zueinander verdreht. Die Bindungslängen innerhalb des Polykations variieren zwischen 2,49 und 2,80 Å (Tabelle 3.6). Die Bindungslängenabfolge ist typisch und entspricht derjenigen in dem ¹_∞[(Te₈)²⁺]-Polykation der Struktur von (Te₈)[Bi₄Cl₁₄]. Die drei Bindungen, die jeweils von den Atomen Ch1 und Ch4 ausgehen (Ch1 – Ch2, Ch1 – Ch6, Ch1 – Ch8, Ch4 – Ch3, Ch4 – Ch5, Ch4 – Ch7), sind länger als die Bindungen zwischen zwei zweibindigen Atomen (Ch2 – Ch3, Ch5 – Ch6, Ch7 – Ch8). Die Abfolge wird durch die partielle Selen-Substitution nicht gestört. Allerdings hat der Selen-Gehalt eine Auswirkung auf die beobachtete Bindungslänge im Vergleich zum reinen Tellur-Kation (Tabelle 3.8). Berechnet man den Selen-Anteil jeweils aneinander gebundener Atome, indem man den Mittelwert der beiden Selen-Anteile der Atomlagen bildet und vergleicht diesen mit der Abweichung der Bindungslänge zwischen den beiden Kationen (Te₈²⁺) und (Se_{2,8}Te_{5,2})²⁺, zeigt sich, dass sich pro 10 % Selen-Anteil die Bindungslänge um rund 1,1 % verkürzt. In Abbildung 3.5 werden die Abweichungen der Bindungslängen gegen den Selen-Anteil der Bindung aufgetragen. Es zeigt sich, dass sich der Selen-Anteil linear auf die Bindungslänge auswirkt. Lediglich die Bindung zwischen Ch4 und Ch7 zeigt eine deutliche Abweichung von dieser Tendenz. Diese Bindung ist im Rahmen der Fehlergrenzen genau so lang wie in dem reinen Tellur-Kation. Ein Grund für diese Abweichung konnte nicht gefunden werden.

Die Winkel innerhalb des Kations liegen alle, abgesehen von Ch5 – Ch6 – Ch1 mit 91,3 ° und Ch8 – Ch7 – Ch4 mit 90,8 °, zwischen 95,3 ° und 106,4 ° (Tabelle 3.7). Sie sind mit den Winkeln im ¹_∞[(Te₈)²⁺]-Polykation in der Struktur von (Te₈)[Bi₄Cl₁₄] vergleichbar, weichen aber durch die verkürzten Bindungen um wenige Grad voneinander ab.

Die Abstände zwischen dem Polykation und den Chlor-Atomen des polymeren Anions sind alle größer als 3,39 Å und liegen damit außerhalb der Reichweite einer kovalenten Bindung von Te – Cl (2,45 Å) oder Se – Cl (2,32 Å). Sie liegen aber noch innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (Te – Cl 3,81 Å, Se – Cl 3,65 Å). Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen zwei Polykationensträngen liegt mit 3,95 Å weit außerhalb einer Te – Te-, Se – Se-, oder Te – Se-Bindung (Te – Te 2,6 – 2,9 Å, Se – Se 2,2–2,5 Å, Se – Te 2,4 – 2,6 Å). Die polymeren Kationketten in der Struktur sind damit voneinander isoliert.

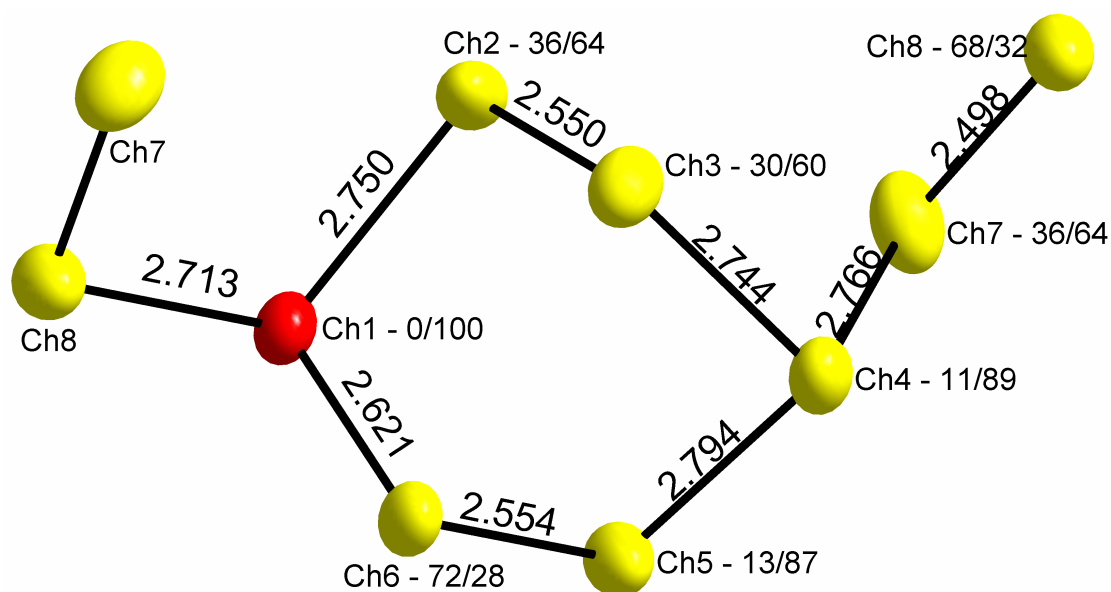


Abbildung 3.4 Ausschnitt aus dem kettenförmigen $\frac{1}{\infty}[(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})^{2+}]$ -Polykation in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ mit Angabe der Besetzungsverhältnisse Selen/Tellur und der Bindungslängen in Å. Die erste der beiden Zahlen gibt jeweils den prozentualen Gehalt an Selen auf dieser Position an, die zweite den Tellurgehalt; rot: Tellur; gelb: Mischbesetzung Selen/Tellur. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 3.6 Ausgewählte Abstände im $^1_{\infty}[(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})^{2+}]$ -Polykation in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ in Å.

Atom 1	Atom 2	Abstand
Ch1	Ch6	2,621(3)
Ch1	Ch8	2,713(3)
Ch1	Ch2	2,750(3)
Ch2	Ch3	2,550(3)
Ch3	Ch4	2,744(3)
Ch4	Ch7	2,766(3)
Ch4	Ch5	2,794(3)
Ch5	Ch6	2,554(3)
Ch7	Ch8	2,498(3)

Tabelle 3.7 Ausgewählte Winkel im $^1_{\infty}[(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})^{2+}]$ -Polykation in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ in °.

Atom	Atom	Atom	Winkel
Ch6	Ch1	Ch8	95,32(9)
Ch6	Ch1	Ch2	98,56(8)
Ch8	Ch1	Ch2	106,44(9)
Ch3	Ch2	Ch1	101,95(9)
Ch2	Ch3	Ch4	103,0(1)
Ch3	Ch4	Ch7	103,01(9)
Ch3	Ch4	Ch5	98,38(8)
Ch7	Ch4	Ch5	96,80(8)
Ch6	Ch5	Ch4	96,02(9)
Ch5	Ch6	Ch1	91,32(9)
Ch8	Ch7	Ch4	90,8(1)
Ch7	Ch8	Ch1	106,2(1)

Tabelle 3.8 Vergleich der Bindungslängen unter dem Einfluss des Selen-Anteils in den Kationen der Strukturen von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ und $(\text{Te}_8)[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$.

Atome	Te_8^{2+} [Å]	$(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})^{2+}$ [Å]	Se-Anteil [%]	Abweichung [%]
Ch1 - Ch2	2,802	2,750	18,0	1,9
Ch2 - Ch3	2,646	2,550	33,0	3,8
Ch3 - Ch4	2,804	2,744	20,5	2,2
Ch4 - Ch5	2,806	2,794	12,0	0,4
Ch5 - Ch6	2,680	2,554	42,5	4,9
Ch1 - Ch6	2,737	2,621	36,0	4,4
Ch1 - Ch8	2,825	2,713	34,0	4,1
Ch7 - Ch8	2,645	2,498	52,0	5,9
Ch4 - Ch7	2,763	2,766	23,5	-0,1

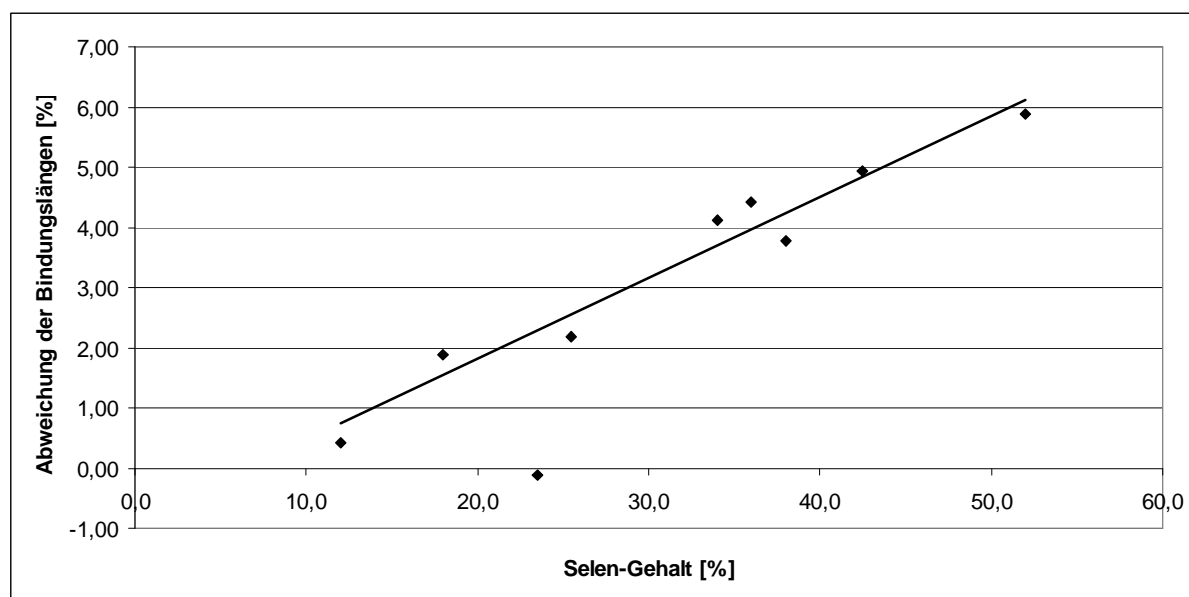


Abbildung 3.5 Auftragung der Abweichung der Bindungslängen zwischen den Chalkogen-Atomen der Polykationen in den Strukturen von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ und $(\text{Te}_8)[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ gegen den Selen-Anteil der an der jeweiligen Bindung beteiligten Atome in dem $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})$ -Polykation. Der Zusammenhang ist in erster Näherung linear, lediglich die Bindung zwischen Ch4 und Ch7 weicht deutlich von der Tendenz ab.

3.3.2. Das polymere Chloridobismutat-Anion

Die vier kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome werden von 14 kristallographisch unabhängigen Chlor-Atomen koordiniert. Als Koordinationspolyeder um die Bismut-Atome bilden sich zwei zweifach und zwei einfach überkappte trigonale Prismen aus (Abbildung 3.6). Die Koordinationspolyeder sind untereinander kantenverknüpft und bilden eine Schicht aus (Abbildung 3.7). Eine genaue Beschreibung über den Aufbau und Anordnung des Anions wird in Kapitel 5 „Vergleich der Anionen in den Strukturen von ($\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2}$)[$\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$] und Se_{10} [$\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$]“ beschrieben.

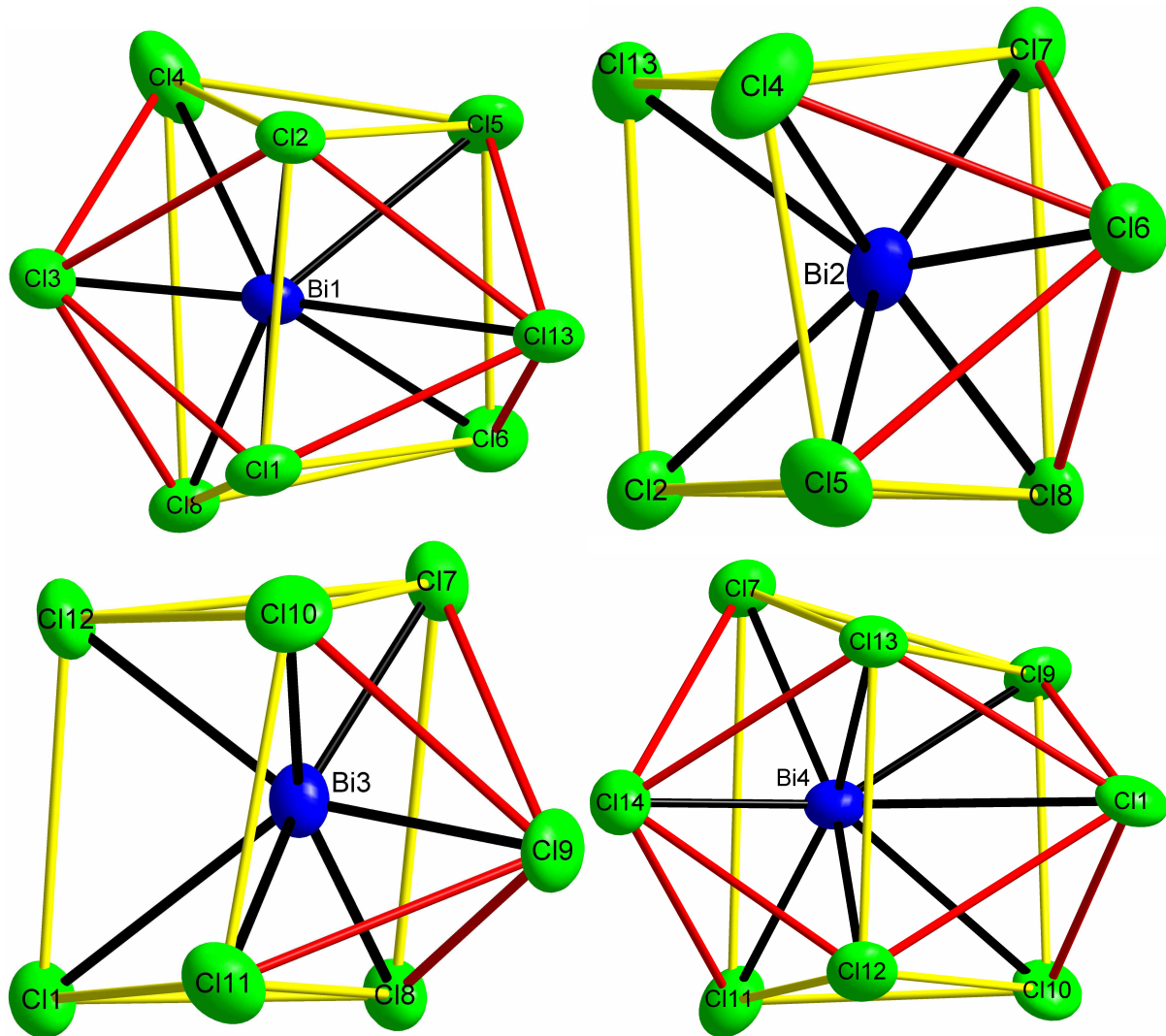


Abbildung 3.6 Koordinationspolyeder der Bismut-Atome in der Struktur von ($\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2}$)[$\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$] (A); Bi1: verzerrtes zweifach überkapptes trigonales Prisma; Bi2: verzerrtes einfach überkapptes trigonales Prisma; Bi3: verzerrtes einfach überkapptes trigonales Prisma; Bi4: verzerrtes zweifach überkapptes trigonales Prisma; gelb: trigonale Prismen; rot: überkappte Position. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

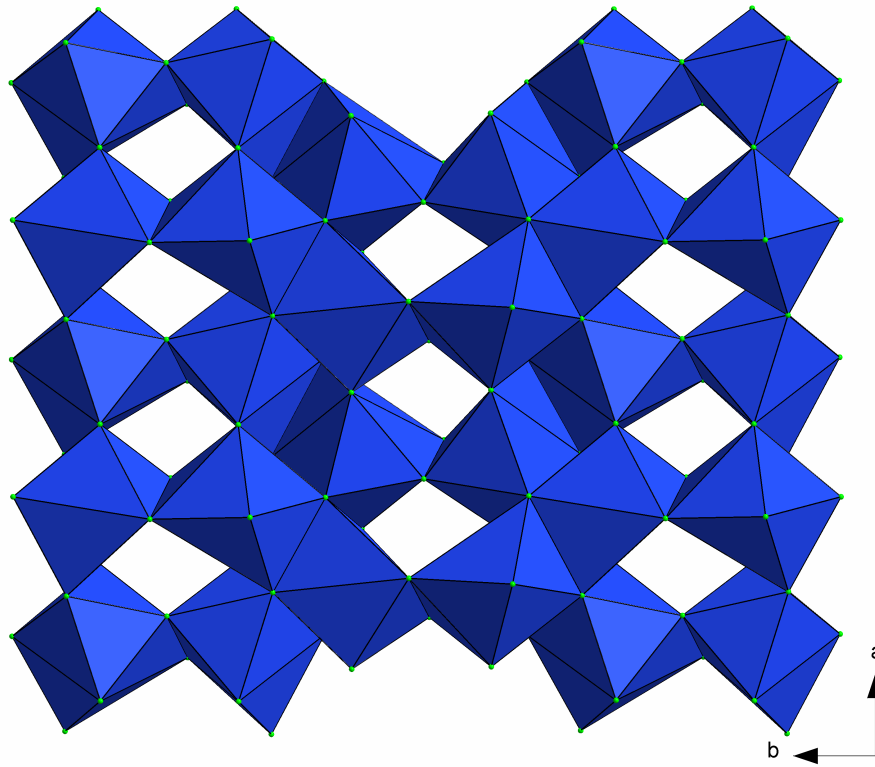


Abbildung 3.7 Ausschnitt aus der Anionen-Schicht der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Koordinationspolyeder um die Bismut-Atome sind über gemeinsame Kanten verknüpft.

4. $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$, eine neue Verbindung mit einem bicyclischen Se_{10}^{2+} -Kation

4.1. Einführung

1975 gelang die Darstellung von $(\text{Te}_2\text{Se}_8)[\text{AsF}_6]_2 \cdot \text{SO}_2$ ⁴⁹. Das gemischte, zehnatomige Polykation $(\text{Te}_2\text{Se}_8)^{2+}$ nimmt eine Bicyclo-[4.2.2]-decan-Struktur an, wobei die beiden Tellur-Atome an den dreibindigen Positionen lokalisiert sind und die Selen-Atome ausschließlich die zweibindigen Positionen einnehmen (Abbildung 4.1). In der Struktur von $(\text{Te}_{3,7}\text{Se}_{6,3})[\text{AsF}_6]_2$ ⁵⁰ ist das Kation statistisch mit Selen- und Tellur-Atomen besetzt. 1980 wurden erstmals Verbindungen mit dem homologen $(\text{Se}_{10})^{2+}$ -Kation und den Gegenionen $[\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{AlCl}_4]^-$ charakterisiert⁵¹, 1986 eine weitere Struktur mit $[\text{SO}_3\text{F}]^-$ als Gegenion⁵². Alle bis dahin gefundenen Verbindungen wurden in flüssigen SO_2 als Lösungsmittel synthetisiert.

Erstmals gelang es 1999, das $(\text{Se}_{10})^{2+}$ -Kation durch Gasphasentransport zu erzeugen. In einer Vakuumampulle wurden Se, SeCl_4 und BiCl_3 bei 155 °C zur Reaktion gebracht wobei $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_5\text{Cl}_{17}]$ ⁵³ entstand. Das Kation weist eine Bicyclo-[4.2.2]-decan-Struktur auf. Sechs Atome bilden einen wannenförmigen Ring, der an den paraständigen Positionen 1 und 4 durch eine viergliedrige Kette überbrückt ist. Als einziges Symmetrieelement ist eine zweizählige Achse vorhanden, wodurch das Molekül zur Punktgruppe C_2 gehört. Da es weder eine Spiegelebene, noch ein Symmetriezentrum, noch ein Inversionszentrum aufweist, handelt es sich um ein chirales Molekül, das ein Enantiomerenpaar bildet (Abbildung 4.2).

In den Strukturen von $(\text{Te}_2\text{Se}_8)[\text{AsF}_6]_2 \cdot \text{SO}_2$, $(\text{Te}_{3,7}\text{Se}_{6,3})[\text{AsF}_6]_2$, $\text{Se}_{10}[\text{SbF}_5]_2$, $\text{Se}_{10}[\text{AlCl}_4]_2$ und $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_5\text{Cl}_{17}]$ treten symmetriebedingt beide Enantiomorphe in den Kristallstrukturen auf. In der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{SO}_3\text{F}]_2$ liegt das Se_{10}^{2+} -Polykation in nur einer der enantiomeren Form vor. Die Raumgruppe ist wie in der hier neu vorgestellten Struktur $P2_12_12_1$. Bedingt durch die Darstellung aus nicht enantiomorphen Edukten entstehen bei der Synthese beide Formen. Durch eine spontane Racematspaltung bei der Kristallisation scheiden sich Kristalle, welche die links- und die rechtshändige Form der Se_{10}^{2+} -Ions enthalten, zu gleichen Mengenanteilen

ab, bilden also ein Konglomerat. Isoliert man daraus einen unverzwilligten Kristall, so erhält dieser nur ein Enantiomorph des chiralen Moleküls.

Die hier neu vorgestellte Verbindung $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ entsteht auf ähnliche Weise wie $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_5\text{Cl}_{17}]$, nur bei niedrigeren Temperaturen.

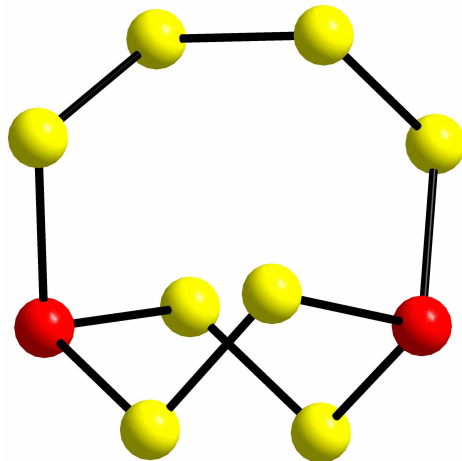


Abbildung 4.1: Das $(\text{Te}_2\text{Se}_8)^{2+}$ -Ion aus der Struktur von $(\text{Te}_2\text{Se}_8)\text{AsF}_5$; rot: Tellur; gelb: Selen.

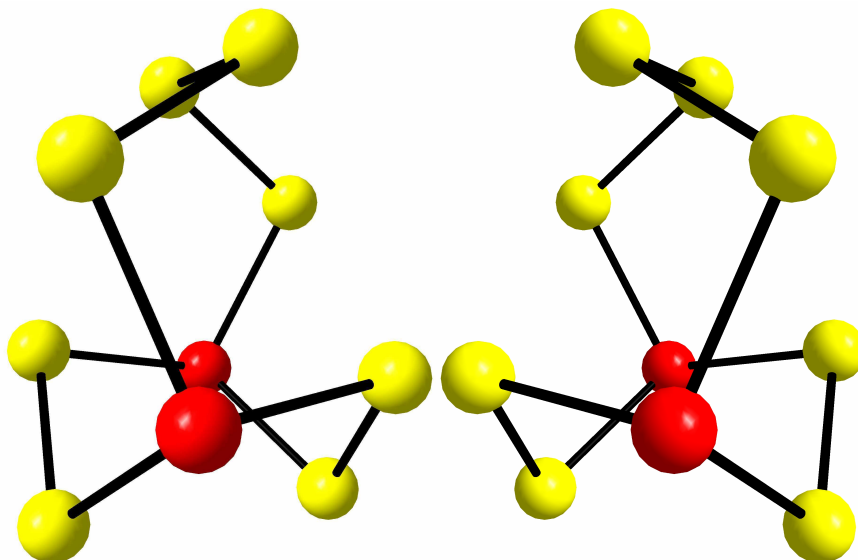


Abbildung 4.2 Enantiomerenpaar des Moleküls $(\text{Te}_2\text{Se}_8)^{2+}$.

4.2. Darstellung von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$

Die Darstellung von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ erfolgte durch eine Gasphasentransportreaktion. In einer evakuierten Glasampulle mit einem Außendurchmesser von 14 mm, einer Wandstärke von 2 mm und einer Länge von ca. 12 cm wurden die Edukte Se, SeCl_4 und BiCl_3 im Verhältnis von 7,5/0,5/4 am einen Ende der Ampulle vorgelegt. Die Ampulle wurde in einem waagrecht angeordneten Rohrofen für vier Stunden bei 80 °C vorbehandelt und dann über 36 Stunden bei 90 °C zur Reaktion gebracht. An der Ampulle lag ein Temperaturgefälle von ca. 10 °C an, so dass sich die Produkte entlang der gesamten Wand der Ampulle abscheiden konnten. Als Hauptprodukte entstanden die Verbindungen $\text{Se}_4[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ ⁵³ und $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_5\text{Cl}_{17}]$ ⁵³, die durch Einkristallstrukturanalyse identifiziert werden konnten. Des Weiteren lagen nicht umgesetzte Edukte am Ende der Ampulle vor. In geringem Anteil und als verstreute, an der Ampullenwand haftende, einzelne Kristalle, lag die neue Verbindung in Form roter, durchsichtiger Plättchen vor (Abbildung 4.3).

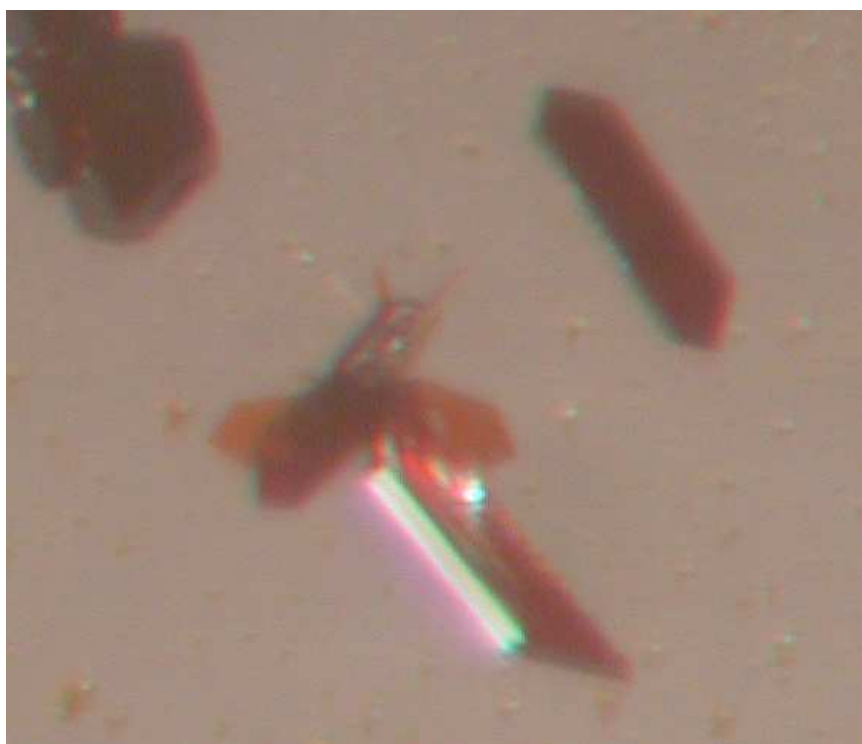


Abbildung 4.3 Dünne, rote, plättchenförmige Kristalle von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Länge der Kristallplättchen beträgt ca. 0,5 mm.

4.3. Strukturbestimmung von Se₁₀[Bi₄Cl₁₄]

Zur Einkristallstrukturanalyse wurde ein Kristallplättchen mit den Dimensionen $0,065 \times 0,12 \times 0,006 \text{ mm}^3$ verwendet. Die Messung des Datensatzes erfolgte mit einem Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometer. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm HKL-Scalepack⁵⁴. Der Datensatz umfasste 67920 Reflexe, von denen nach Mittelung über alle mehrfach gemessenen und alle symmetrieäquivalenten 8322 übrig blieben, die in den Verfeinerungsrechnungen benutzt wurden. Die erreichten Gütefaktoren lagen bei $R_1 = 0,0407$, $wR_2 = 0,0552$. Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung, Orts- und Temperaturparameter sind in Tabelle 4.1 bis Tabelle 4.3 zusammengefasst. Der Flack x-Parameter der Verfeinerung erreichte den Wert $-0,041(4)$ und zeigt, dass der Kristall enantiomerenrein vorlag.

Tabelle 4.1 Kristallographische Daten der Struktur von Se₁₀[Bi₄Cl₁₄].

Zusammensetzung	Bi ₄ Cl ₁₄ Se ₁₀
Molare Masse	530,47 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å, Mo-K _α
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, $P2_12_12_1$
Gitterkonstanten	$a = 11,8457(4) \text{ Å}$
	$b = 11,9888(4) \text{ Å}$
	$c = 21,9953(7) \text{ Å}$
Volumen	$3123,6(1) \text{ Å}^3$
Z; berechnete Dichte	4; 4,512 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$35,316 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	3639
Bereich von Theta	2,91 bis 34,97 °
Min und Max <i>hkl</i>	$-16 \leq h \leq 17, -16 \leq k \leq 16, -30 \leq l \leq 30$
Reflexe gemessen / $I > 2\sigma(I)$	8322 / 7443
Absorptionskorrektur	HKL Scalepack (Otwinowski & Minor 1997)
Reflexe in der Verfeinerung / Parameter	7443 / 253
Goodness-of-fit bezüglich F ²	1,04
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0292, wR_2 = 0,0519$
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0,0407, wR_2 = 0,0552$
Restelektronendichte	$+1,519 / -2,069 \text{ eÅ}^{-3}$
Flack x-Parameter	$-0,041(4)$

Tabelle 4.2 Ortsparameter und Besetzungsfaktoren der Atome in der Struktur von Se₁₀[Bi₄Cl₁₄].

	x	y	z
Se1	0,90629(7)	0,13540(7)	0,25896(4)
Se2	0,89482(7)	0,27745(7)	0,33694(4)
Se3	0,70521(7)	0,29486(7)	0,34395(4)
Se4	0,67242(7)	0,43642(7)	0,26516(4)
Se5	0,84489(7)	0,42030(7)	0,20929(4)
Se6	0,83493(7)	0,24273(7)	0,17392(4)
Se7	0,74342(7)	0,01797(7)	0,28310(4)
Se8	0,62106(7)	0,05742(7)	0,20572(4)
Se9	0,49750(7)	0,18748(7)	0,25118(4)
Se10	0,54148(7)	0,34287(8)	0,19660(4)
Bi1	-0,80803(2)	-0,17538(2)	-0,06979(1)
Bi2	-0,47476(2)	-0,02498(3)	-0,01637(1)
Bi3	-0,10825(2)	0,03471(2)	0,01865(1)
Bi4	0,23022(2)	0,16387(2)	0,06854(1)
Cl1	-0,7188(1)	-0,1818(1)	-0,1722(1)
Cl2	-0,9683(1)	-0,0545(1)	-0,1060(1)
Cl3	-0,9266(1)	-0,3448(1)	-0,1045(1)
Cl4	-0,4404(1)	0,0313(1)	-0,1262(1)
Cl5	-0,5549(1)	-0,2176(1)	-0,0345(1)
Cl6	-0,6890(1)	0,0402(1)	-0,05022(9)
Cl7	-0,2707(1)	-0,1300(1)	-0,0296(1)
Cl8	-0,1318(1)	-0,0190(1)	0,1288(1)
Cl9	-0,2975(1)	0,1418(1)	0,0370(1)
Cl10	-0,0122(1)	0,2237(1)	0,0365(1)
Cl11	0,1156(1)	-0,0456(1)	0,05084(9)
Cl12	0,1591(1)	0,1476(1)	0,1742(1)
Cl13	0,4103(1)	0,0629(1)	0,09968(9)
Cl14	0,3370(1)	0,3471(1)	0,1014(1)

Tabelle 4.3 Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von Se₁₀[Bi₄Cl₁₄].

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Se1	0,0151(4)	0,0193(4)	0,0223(5)	0,0018(3)	0,0018(3)	0,0022(3)
Se2	0,0170(4)	0,0241(4)	0,0200(5)	0,0002(4)	-0,0039(3)	-0,0010(3)
Se3	0,0176(4)	0,0221(4)	0,0188(5)	-0,0014(4)	0,0006(3)	-0,0002(3)
Se4	0,0202(4)	0,0170(4)	0,0215(5)	-0,0016(3)	-0,0007(3)	0,0029(3)
Se5	0,0214(4)	0,0169(4)	0,0252(5)	0,0028(4)	0,0021(4)	-0,0025(3)
Se6	0,0213(4)	0,0195(4)	0,0174(5)	0,0006(4)	0,0025(3)	0,0000(3)
Se7	0,0194(4)	0,0178(4)	0,0220(5)	0,0028(3)	0,0002(3)	-0,0014(3)
Se8	0,0193(4)	0,0198(4)	0,0211(5)	-0,0013(4)	-0,0013(3)	-0,0028(3)
Se9	0,0149(3)	0,0263(5)	0,0234(5)	-0,0019(4)	0,0018(3)	-0,0030(3)
Se10	0,0200(4)	0,0230(4)	0,0219(5)	-0,0010(4)	-0,0029(3)	0,0046(3)
Bi1	0,0126(1)	0,0157(1)	0,0173(1)	0,0009(1)	-0,0005(1)	0,0007(1)
Bi2	0,0115(1)	0,0185(1)	0,0172(1)	-0,0017(1)	0,0012(1)	-0,0018(1)
Bi3	0,0105(1)	0,0155(1)	0,0174(1)	-0,0002(1)	0,0004(1)	-0,0011(1)
Bi4	0,0103(1)	0,0160(1)	0,0159(1)	0,0003(1)	-0,0001(1)	0,0009(1)
Cl1	0,027(1)	0,023(1)	0,018(1)	-0,0005(9)	0,0039(8)	-0,0028(9)
Cl2	0,022(1)	0,023(1)	0,025(1)	-0,0015(9)	-0,0059(8)	0,0077(9)
Cl3	0,022(1)	0,019(1)	0,022(1)	-0,0005(9)	-0,0007(8)	-0,0067(8)
Cl4	0,0160(9)	0,023(1)	0,020(1)	0,0020(9)	0,0032(8)	0,0035(8)
Cl5	0,0131(9)	0,0183(9)	0,029(1)	0,0013(8)	0,0011(8)	-0,0005(8)
Cl6	0,0112(8)	0,0170(9)	0,019(1)	0,0005(8)	0,0002(7)	-0,0002(7)
Cl7	0,0108(8)	0,0173(9)	0,023(1)	0,0005(8)	-0,0002(7)	0,0001(7)
Cl8	0,0197(9)	0,024(1)	0,021(1)	0,0047(9)	0,0035(8)	0,0020(8)
Cl9	0,0122(8)	0,0200(9)	0,023(1)	-0,0005(8)	0,0008(8)	0,0028(7)
Cl10	0,0130(8)	0,0162(9)	0,026(1)	0,0000(8)	-0,0004(8)	-0,0007(7)
Cl11	0,0117(8)	0,0163(9)	0,021(1)	0,0012(8)	0,0008(7)	0,0006(7)
Cl12	0,0177(9)	0,032(1)	0,018(1)	0,0011(9)	0,0032(8)	0,0024(9)
Cl13	0,0151(9)	0,021(1)	0,016(1)	-0,0006(8)	-0,0003(7)	0,0050(8)
Cl14	0,0185(9)	0,0172(9)	0,019(1)	-0,0014(8)	-0,0013(8)	-0,0038(8)

4.4. Diskussion der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$

Die Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ ist eine Schichtstruktur. Schichten aus Kationen und Anionen erstrecken sich in der kristallographischen a - b -Ebene und sind in Richtung der kristallographischen c -Achse abwechselnd gestapelt (Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5). Die Kationen sind chiral und liegen in nur einer enantiomorphen Form vor.

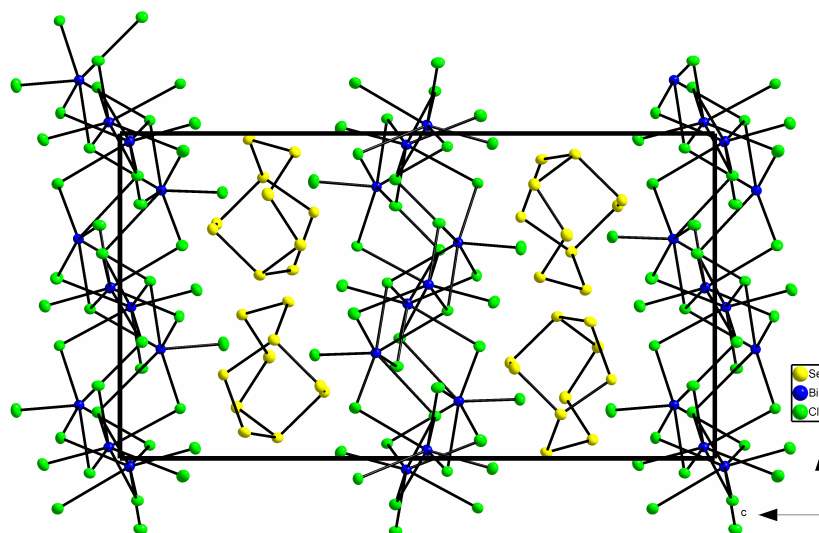


Abbildung 4.4 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$, Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

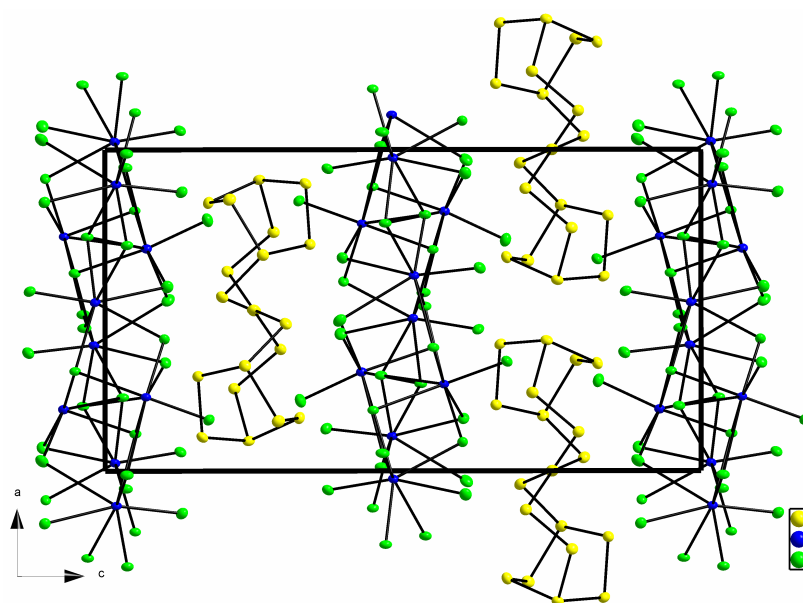


Abbildung 4.5 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$, Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

4.4.1. Das diskrete Selen-Kation

Das Selen-Kation besteht aus zehn Selen-Atomen, die in einer Bicyclo-[4.2.2]-decan-Anordnung verbunden sind (Abbildung 4.6). Nach dem Zintl-Klemm-Konzept tragen in einem Polychalkogenkation dreibindige Atome die Ladung +1, zweibindige sind neutral. Da zwei der zehn Selen-Atome dreibindig sind, die restlichen acht zweibindig, trägt das Ion die Ladung +2. Bild und Spiegelbild des chiralen Moleküls kann man nicht zur Deckung bringen. Die intermolekularen Abstände sowie Winkel liegen mit 2,26 bis 2,45 Å (Tabelle 4.4) bzw. 98,8 bis 102,6 ° (Tabelle 4.5) innerhalb der für dieses Ion bekannten Werte ($\text{Se}_{10}[\text{SbF}_6]_2$ 2,24 bis 2,46 Å).

Wie alle Chalkogenpolykationen besitzt auch das Se_{10}^{2+} das typische Merkmal der Bindungslängenalternanz. Die Bindungen, die von den Atomen Se1 und Se4 ausgehen sowie die Bindung zwischen Se8 und Se9 sind länger als die Bindungen zwischen Se2 und Se3, Se5 und Se6, Se7 und Se8 und Se9 und Se10.

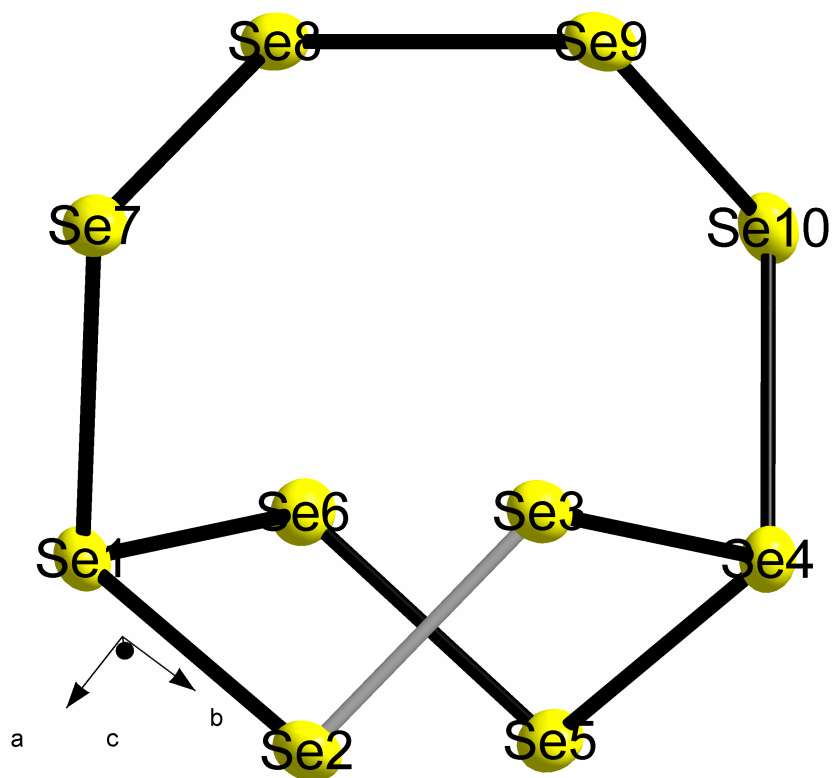


Abbildung 4.6 Die Struktur des Selen-Kations Se_{10}^{2+} in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 4.4 Intramolekulare Abstände [Å] des Se₁₀²⁺-Kation in der Struktur von Se₁₀[Bi₄Cl₁₄]in Å.

Atom 1	Atom 2	Abstand
Se1	Se2	2,420(1)
Se1	Se6	2,422(1)
Se1	Se7	2,446(1)
Se2	Se3	2,261(1)
Se3	Se4	2,456(1)
Se4	Se5	2,391(1)
Se4	Se10	2,436(1)
Se5	Se6	2,269(1)
Se7	Se8	2,285(1)
Se8	Se9	2,360(1)
Se9	Se10	2,276(1)

Tabelle 4.5 Intramolekulare Winkel [°] zwischen den Atomen des Se₁₀²⁺-Kations in der Struktur von Se₁₀[Bi₄Cl₁₄].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Se2	Se1	Se6	98,85(4)
Se2	Se1	Se7	101,93(4)
Se6	Se1	Se7	101,42(4)
Se3	Se2	Se1	99,73(4)
Se2	Se3	Se4	99,94(4)
Se5	Se4	Se10	100,86(4)
Se5	Se4	Se3	99,88(4)
Se10	Se4	Se3	102,67(4)
Se6	Se5	Se4	101,98(4)
Se5	Se6	Se1	102,44(5)
Se8	Se7	Se1	102,68(4)
Se7	Se8	Se9	102,38(5)
Se10	Se9	Se8	100,09(5)
Se9	Se10	Se4	101,29(5)

4.4.2. Das Chloridobismutat-Anion

Die vier kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome werden von den 14 kristallographisch unabhängigen Chlor-Atomen koordiniert. Als Koordinationspolyeder um die Bismut-Atome liegen jeweils einfach überkappte trigonale Prismen vor (Abbildung 4.7). Die Koordinationspolyeder sind untereinander ecken- und kantenverknüpft und bilden eine komplizierte Schicht aus (Abbildung 4.8). Eine genaue Beschreibung über den Aufbau und Anordnung des Anions wird in Kapitel 5 „Vergleich der Anionen in den Strukturen von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ und $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ “ auf Seite 85 gegeben.

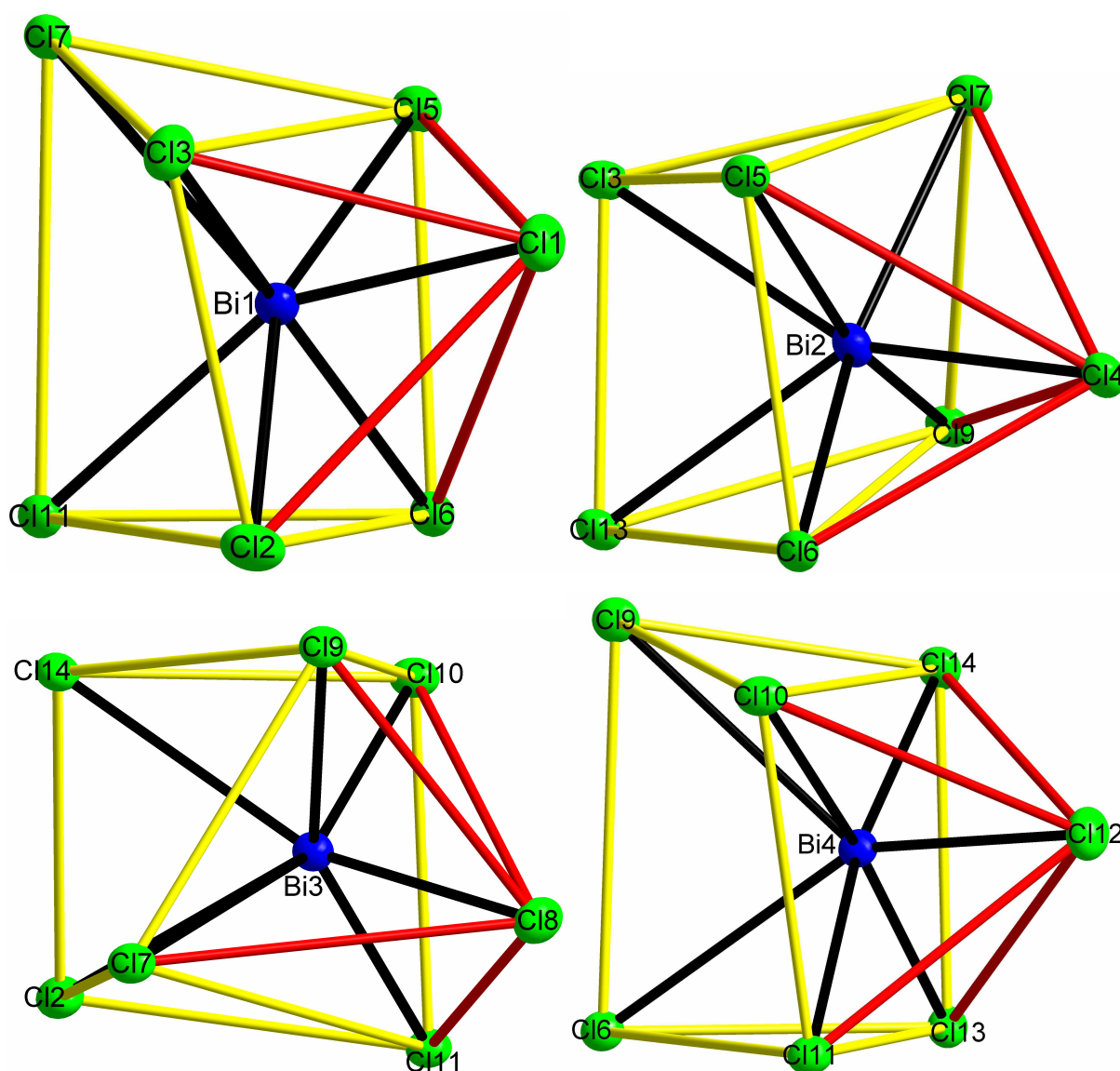


Abbildung 4.7 Koordinationspolyeder der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B); Alle Bismut-Atome sind verzerrt einfach überkappt trigonal-prismatisch von Chlor-Atomen umgeben; gelb: trigonale Prismen; rot: überkappende Position. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

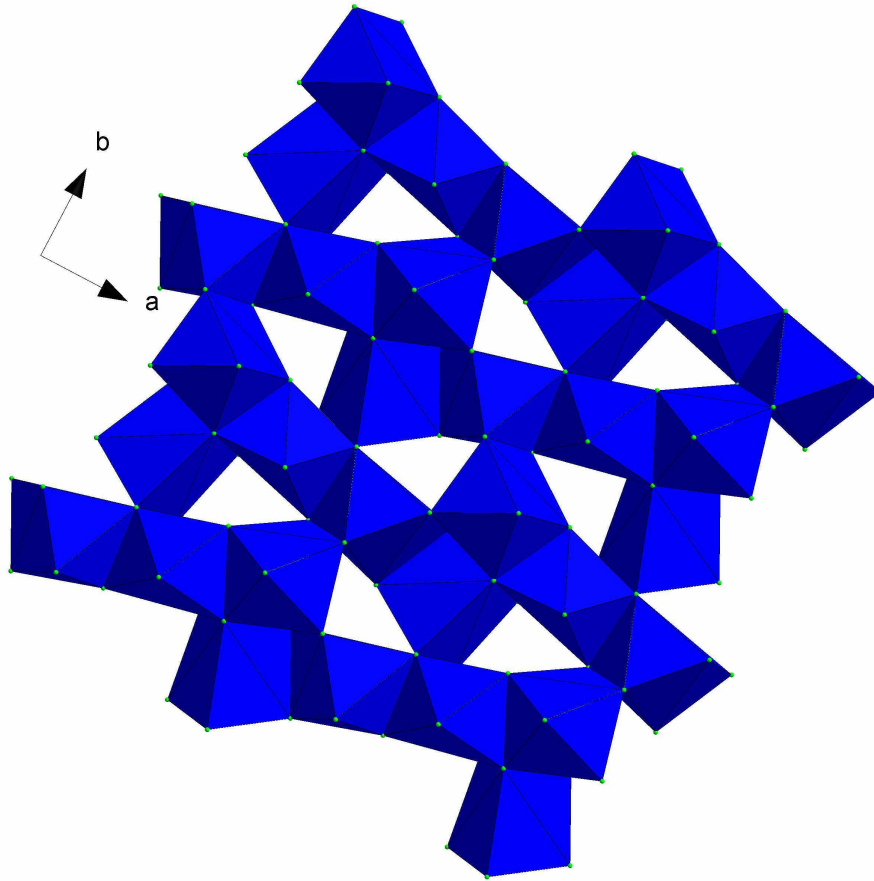


Abbildung 4.8 Ausschnitt aus der Anionen-Schicht der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Koordinationspolyeder sind zu einem komplizierten Muster miteinander verbunden.

5. Vergleich der Anionen in den Strukturen von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ und $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$

5.1. Die Struktur der beiden Chloridobismutate $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]^{2-}$

Die Anionen der Verbindungen $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A) und $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B) haben dieselbe Summenformel bei gleicher Gesamtladung. Trotzdem unterscheiden sich die Anionenteilstrukturen beider Verbindungen. Der prinzipielle Aufbau des Grundgerüsts ist ähnlich, die Verknüpfung der Baueinheiten untereinander ist allerdings verschieden.

Beide Anionen bestehen aus zweidimensional unendlichen Schichten, die aus kantenverknüpften, verzerrten, einfach oder zweifach überkappten trigonal-prismatischen Chloridobismutat-Ionen bestehen, in denen das Bismut-Atom in Richtung der Überkappung verschoben ist. Die Abstände der Chlor-Atome zu den zentralen Bismut-Atomen lässt sich in beiden Fällen in drei Bereiche unterteilen (Abbildung 5.1): einen Bereich mit kurzen Bi-Cl-Bindungen zwischen 2,46 und 2,66 Å in (A) und 2,44 und 2,78 Å in (B) (rot), einen Bereich mit etwas längeren Bindungen zwischen 2,8 und 3,2 Å in beiden Strukturen (blau) und einem dritten Bereich zwischen 3,2 und 3,4 Å in (A) und 3,2 und 3,6 Å in (B) (grün). Oberhalb von 3,4 bzw. 3,6 Å folgt in beiden Strukturen eine große Lücke in den Bi-Cl-Abständen. Noch weiter von den Bismut-Atomen entfernte Chlor-Atome werden den Koordinationspolyedern nicht mehr zugerechnet.

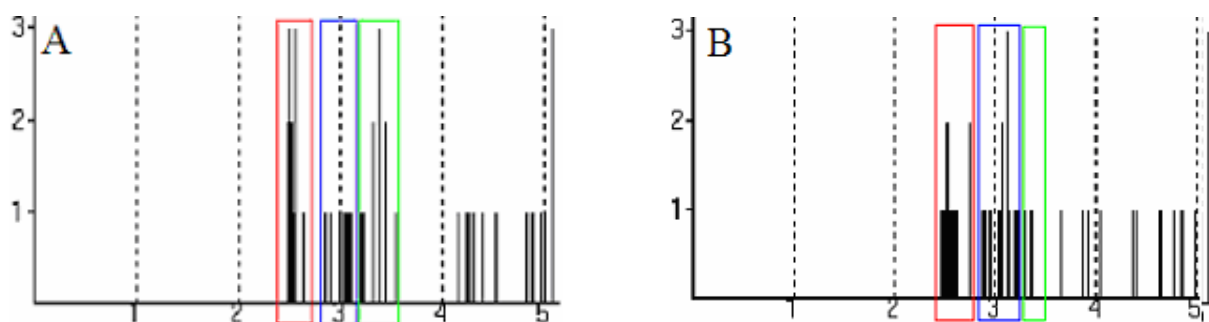


Abbildung 5.1 Abstandshistogramm der beiden Anionen in den Strukturen von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A) und $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B). Die Abstandsbereich zwischen 2,46 und 2,66 Å in (A) und 2,44 und 2,78 Å in (B) ist rot umrandet, der zwischen 2,8 und 3,2 Å ist blau umrandet, der dritte Bereich zwischen 3,2 und 3,4 Å in (A) und 3,2 und 3,6 Å in (B) ist grün umrandet.

Im ersten Bereich bindet jedes Bismut-Atom verzerrt trigonal-pyramidal an drei Chlor-Atome. Eine Ausnahme macht hier Bi2 in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B). Dieses ist in diesem Bereich von vier Chlor-Atomen umgeben mit zwei kürzeren Bindungen mit 2,5 Å und zwei längeren mit 2,7 Å (Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3).

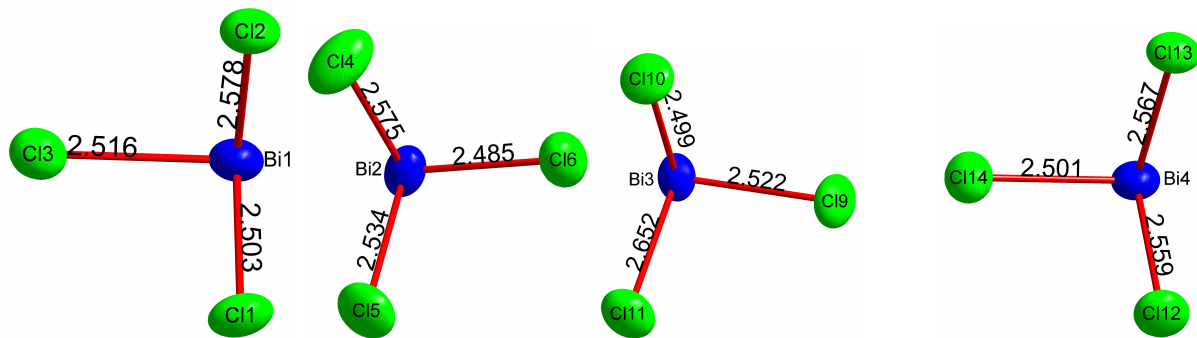


Abbildung 5.2 Die Koordination der vier symmetrieunabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A) durch die Chlor-Atome des ersten Abstandsbereiches von 2,46 bis 2,66 Å (rot). Die Länge der einzelnen Bismut-Chlor-Bindungen ist in Å angegeben. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkungen sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % skaliert. Die Projektion ist so gewählt, dass die Positionen der Atome mit denen im vollständigen Koordinationspolyeder übereinstimmen.

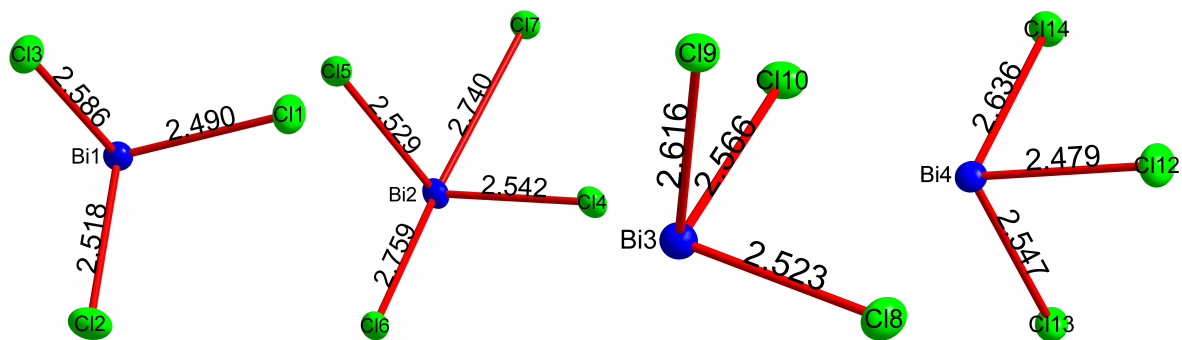


Abbildung 5.3 Die Koordination der vier symmetrieunabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B) durch die Chlor-Atome des ersten Abstandsbereiches von 2,46 bis 2,66 Å (rot). Die Länge der einzelnen Bismut-Chlor-Bindungen ist in Å angegeben. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkungen sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % skaliert. Die Projektion ist so gewählt, dass die Positionen der Atome mit denen im vollständigen Koordinationspolyeder übereinstimmen.

Der zweite Abstandsbereich ist noch im Bereich schwacher kovalenter Bismut-Chlor-Bindungen und liegt zwischen 2,8 und 3,2 Å. Hier bilden sich Verknüpfungen zu benachbarten Chloridobismutat-Ionen aus (Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5). Als Koordinationspolyeder treten vierfach koordinierte Bismut-Atome als verzerrte trigonale Pyramiden, fünffach koordinierte Bismut-Atome als verzerrte quadratische Pyramiden und sechsfach umgebene Bismut-Atome als verzerrte Oktaeder auf.

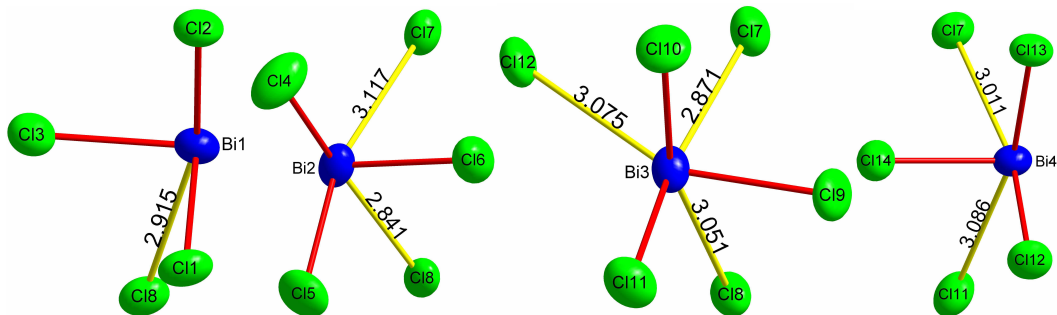


Abbildung 5.4 Die Koordination der Bismut-Atome einschließlich der zweiten Sphäre im Abstandsbereich von 2,80 bis 3,2 Å (gelb) in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A); rot: Bindungen aus dem ersten Abstandsbereich zwischen 2,46 und 2,66 Å Die Projektion ist so gewählt, dass die Positionen der Atome mit denen im vollständigen Koordinationspolyeder übereinstimmen. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

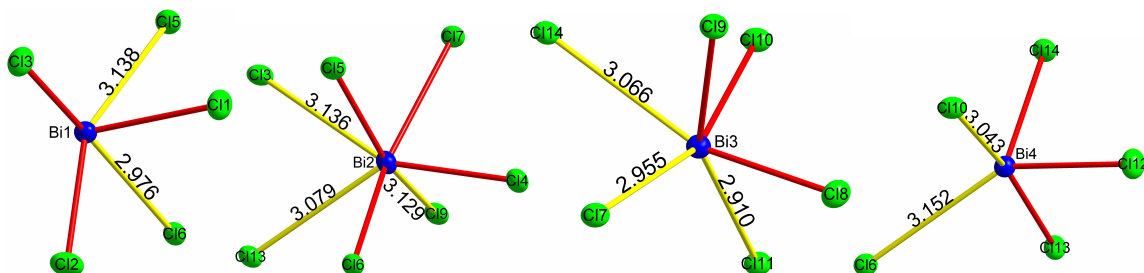


Abbildung 5.5 Die Koordination der Bismut-Atome einschließlich der zweiten Sphäre im Abstandsbereich von 2,80 bis 3,2 Å (gelb) in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B); rot: Bindungen des ersten Abstandsbereiches zwischen 2,46 und 2,66 Å. Die Projektion ist so gewählt, dass die Positionen der Atome mit denen im vollständigen Koordinationspolyeder übereinstimmen. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Im letzten relevanten Abstandsbereich zwischen 3,2 und 3,6 Å (A) bzw. 3,4 Å (B) befinden sich in den Koordinationssphären der Bismut-Atome einige Chlor-Atome, die nicht mehr als kovalent, sondern nur noch als koordinativ gebunden angesehen werden. In diesem Bereich werden die Koordinationspolyeder um die Bismut-Atome vervollständigt (Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7). Die Bismut-Atome sind damit sieben- und achtfach von Chlor-Atomen umgeben.

Es bilden sich in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A) zwei einfach und zwei zweifach überkappte trigonale Prismen aus (Abbildung 3.6). In der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B) sind alle BiCl_7 -Polyeder einfach überkappte trigonale Prismen (Abbildung 4.7).

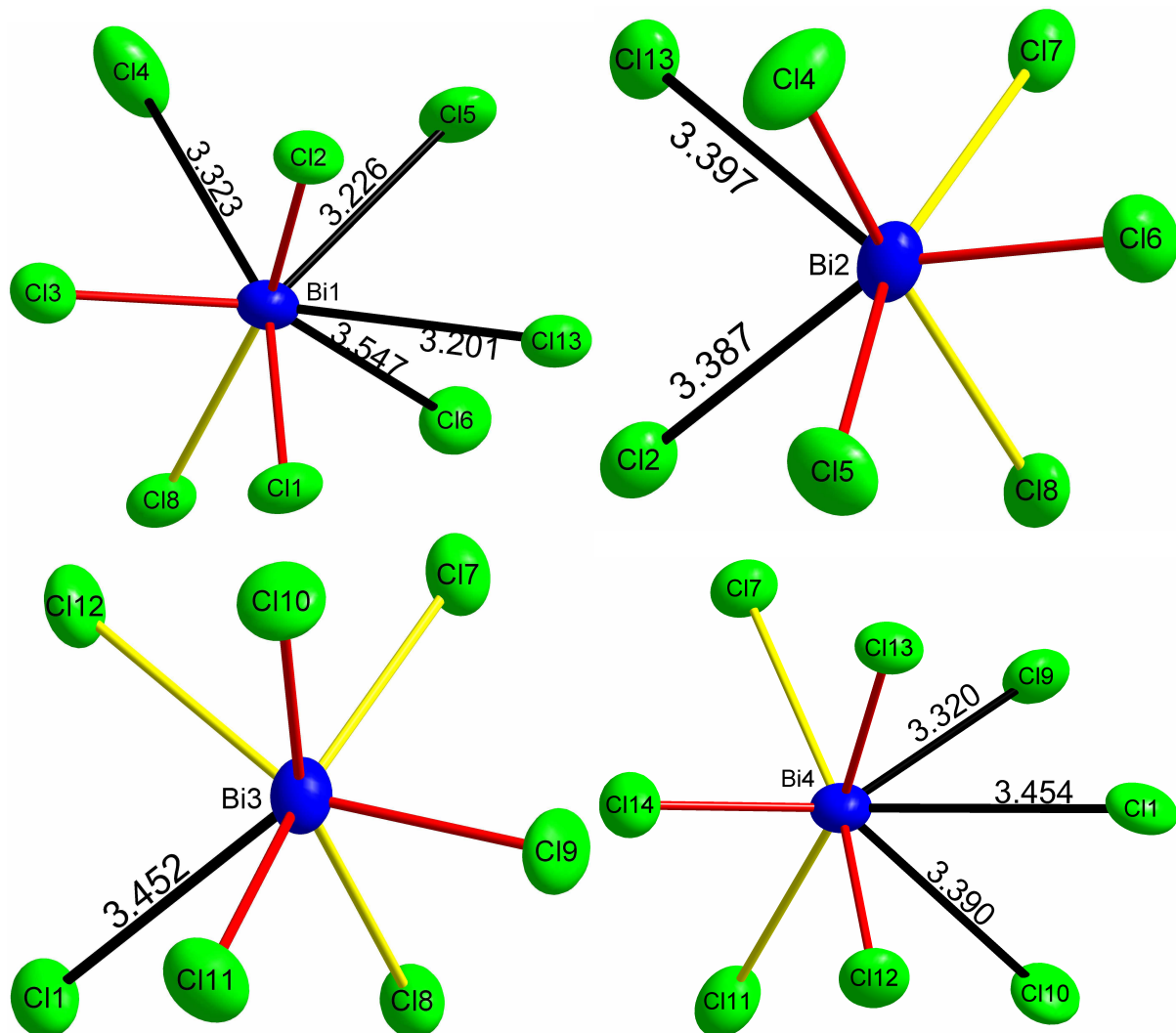


Abbildung 5.6 Abstände und Koordination der Bismut-Atome durch Chlor-Atome einschließlich der dritten Sphäre im Abstandsbereich von 3,2 bis 3,4 Å (schwarz) in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A); rot: Bindungen aus dem ersten Abstandsbereich zwischen 2,46 und 2,66 Å; gelb: Bindungen aus dem zweiten Abstandsbereich von 2,80 bis 3,2 Å. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

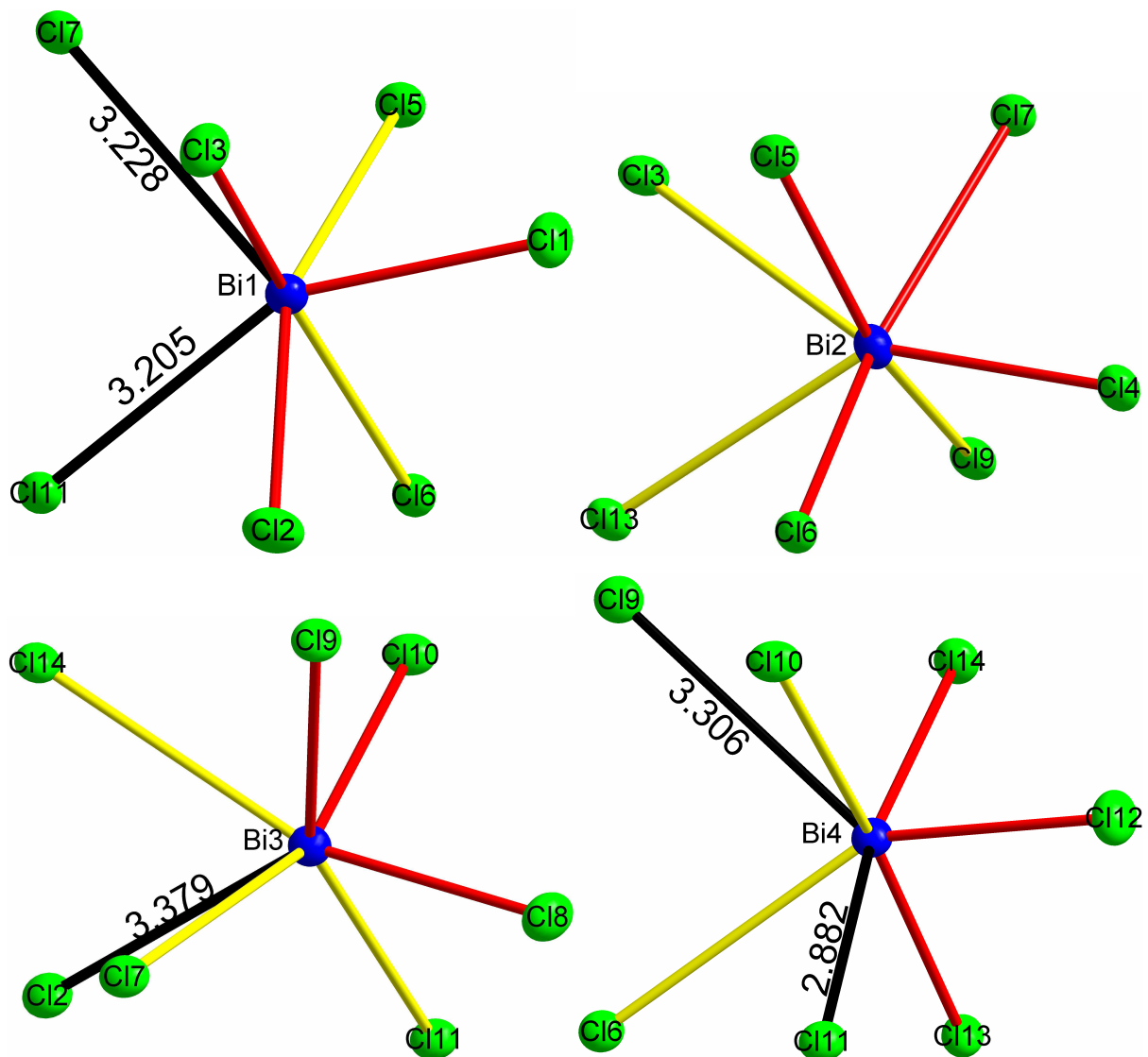


Abbildung 5.7 Abstände und Koordination der Bismut-Atome durch Chlor-Atome einschließlich der dritten Sphäre im Abstandsbereich von 3,2 bis 3,4 Å (schwarz) in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B); rot: Bindungen des ersten Abstandsbereiches zwischen 2,44 und 2,78 Å; gelb: Bindungen aus dem zweiten Abstandsbereich von 2,80 bis 3,2 Å. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

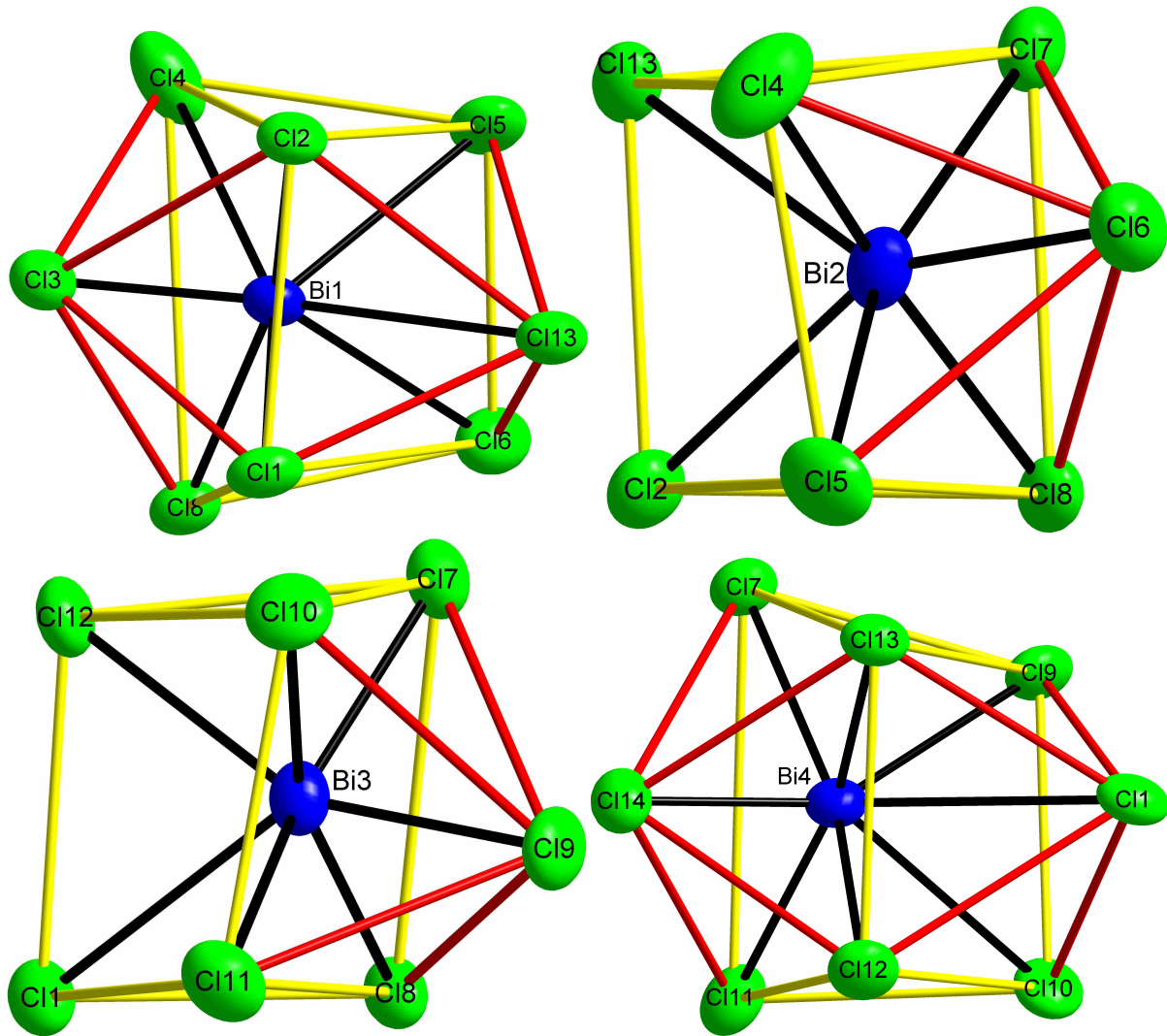


Abbildung 5.8 Vollständige Koordinationspolyeder der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (A); Bi1: verzerrtes zweifach überkapptes trigonales Prisma; Bi2: verzerrtes einfach überkapptes trigonales Prisma; Bi3: verzerrtes einfach überkapptes trigonales Prisma; Bi4: verzerrtes zweifach überkapptes trigonales Prisma; gelb: trigonale Prismen; rot: überlappende Position. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

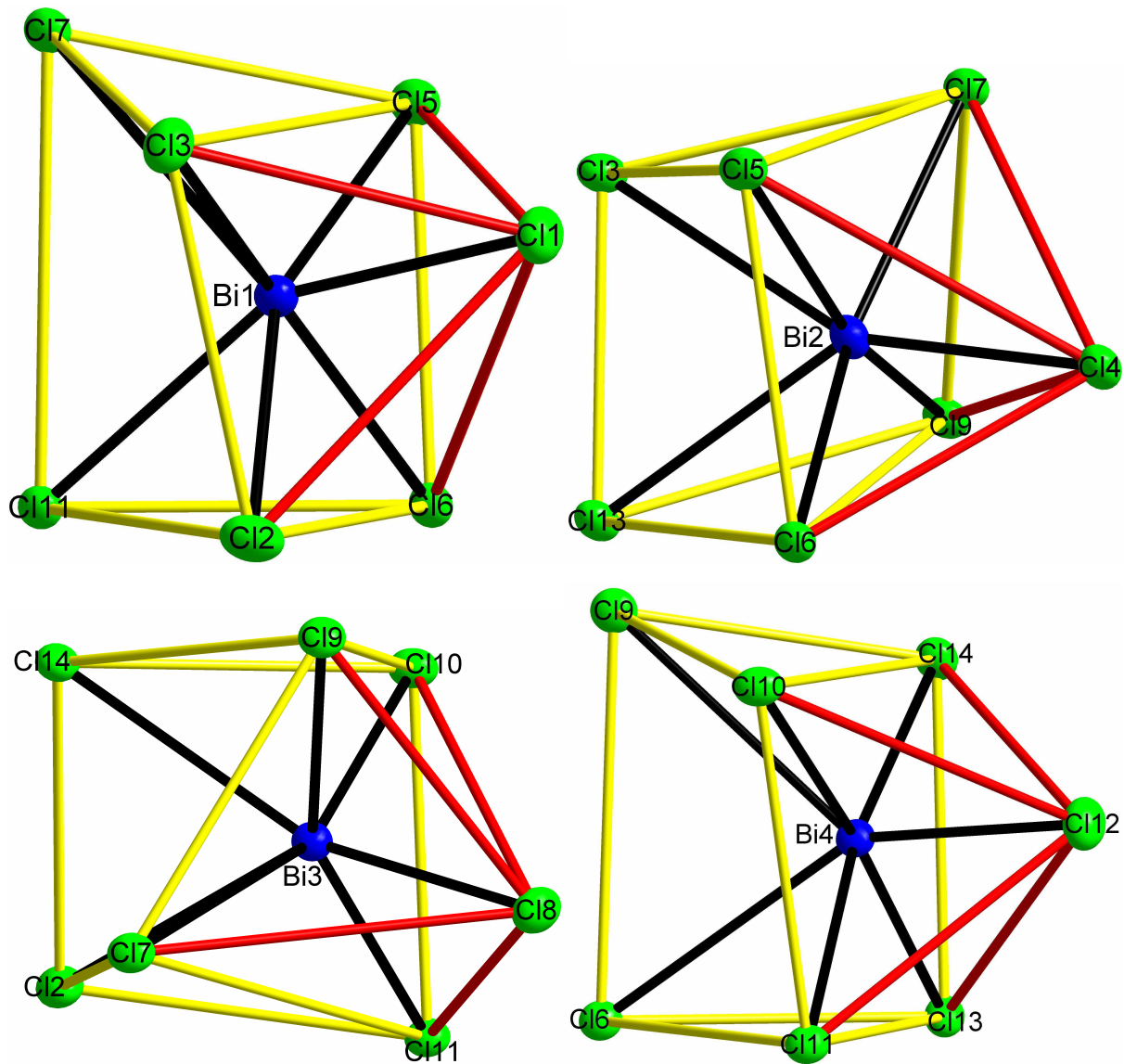


Abbildung 5.9 Vollständige Koordinationspolyeder der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (B); Alle Bismut-Atome sind verzerrt einfach überkappt trigonal-prismatisch von Chlor-Atomen umgeben; gelb: trigonale Prismen; rot: überkappende Position. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

5.2. Verknüpfung der einzelnen Bi-Koordinationspolyeder in der Anionen-Schicht

In diesem Abschnitt soll die Verknüpfung der einzelnen Polyeder mit den Nachbarpolyedern analysiert werden. In den Abbildungen wird die Farbgebung der Atome geändert. Die kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome bekommen nun unterschiedliche Farben: Bi1 wird blau, Bi2 wird rot, Bi3 wird gelb und Bi4 wird grün dargestellt.

5.2.1. Verknüpfung der Koordinationspolyeder um die Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$

In der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ sind die vier symmetrieunabhängigen Bismut-Atome von insgesamt 14 symmetrieunabhängigen Chlor-Atomen umgeben. Die Koordinationszahl der symmetrieunabhängigen Bismut-Atome beträgt sieben bzw. acht, die Koordinationspolyeder sind verzerrte einfach bzw. zweifach überkappte trigonale Prismen. Die Koordinationspolyeder der symmetrieunabhängigen Bismut-Atome Bi1 und Bi4 sind zweifach überkappte trigonale Prismen, eines der beiden überkappenden Chlor-Atome ist jeweils endständig. Jeder Koordinationspolyeder der symmetrieunabhängigen Bismut-Atome ist von fünf weiteren Koordinationspolyedern umgeben.

Das Koordinationspolyeder von Bi1 ist von drei Bi2-, einem Bi3- und einem Bi4-Koordinationspolyeder über gemeinsame Kanten verknüpft (Abbildung 5.10). Vier der fünf mit Bi1 verknüpften Polyeder sind miteinander kantenverknüpft. Ein Chlor-Atom ist nur an Bi1 gebunden und bildet keine Brückenbindungen zu einem weiteren Bismut-Atom.

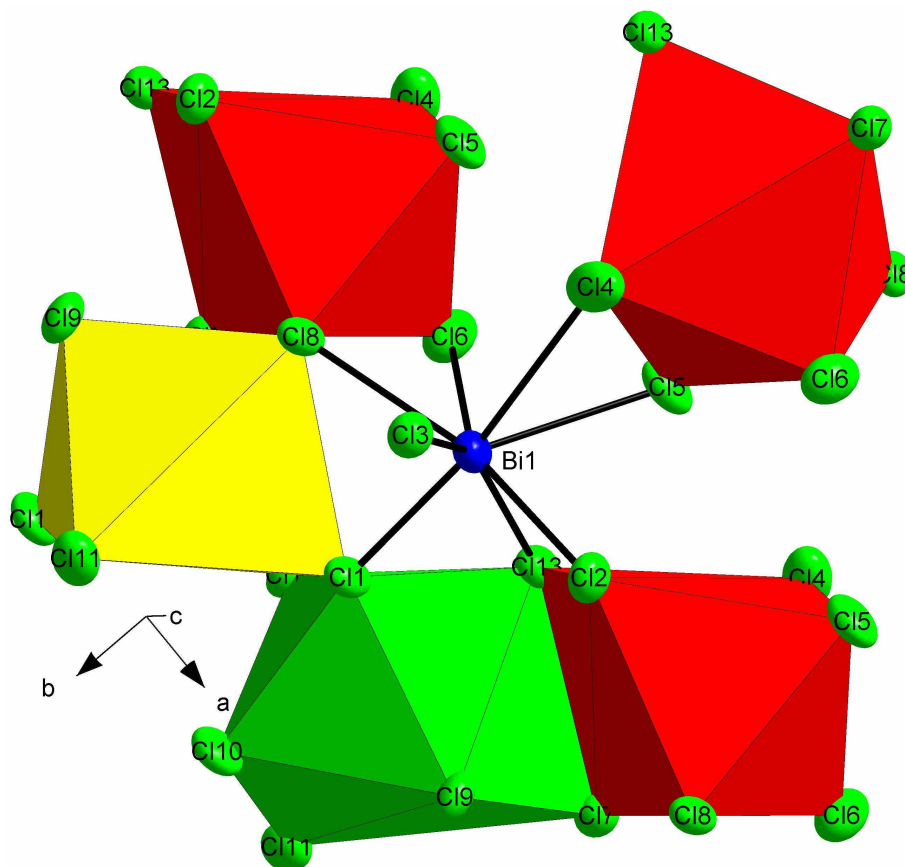


Abbildung 5.10 Umgebung des Bi1-Atoms in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Das terminal gebundene Chlor-Atom Cl13 ist durch die Kugel-Stab-Darstellung besonders hervorgehoben. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Das Koordinationspolyeder von Bi2 ist mit drei Bi1-, einem Bi3- und einem Bi4-Koordinationspolyeder über gemeinsame Kanten verknüpft (Abbildung 5.11). Vier der fünf mit Bi2 verknüpften Polyeder sind miteinander kantenverknüpft.

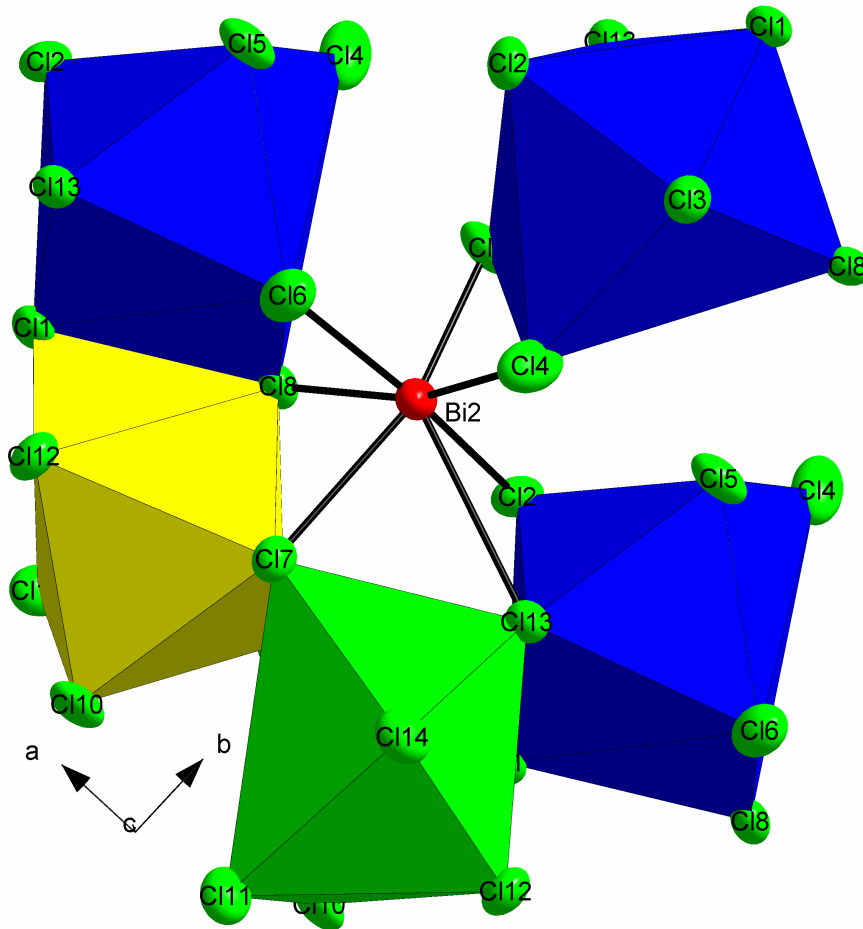


Abbildung 5.11 Umgebung des Bi2-Atoms in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Das Koordinationspolyeder von Bi3 ist mit einem Bi1-, einem Bi2- und drei Bi4-Koordinationspolyedern über gemeinsame Kanten verknüpft (Abbildung 5.12). Vier der fünf mit Bi3 verknüpften Polyeder sind miteinander kantenverknüpft.

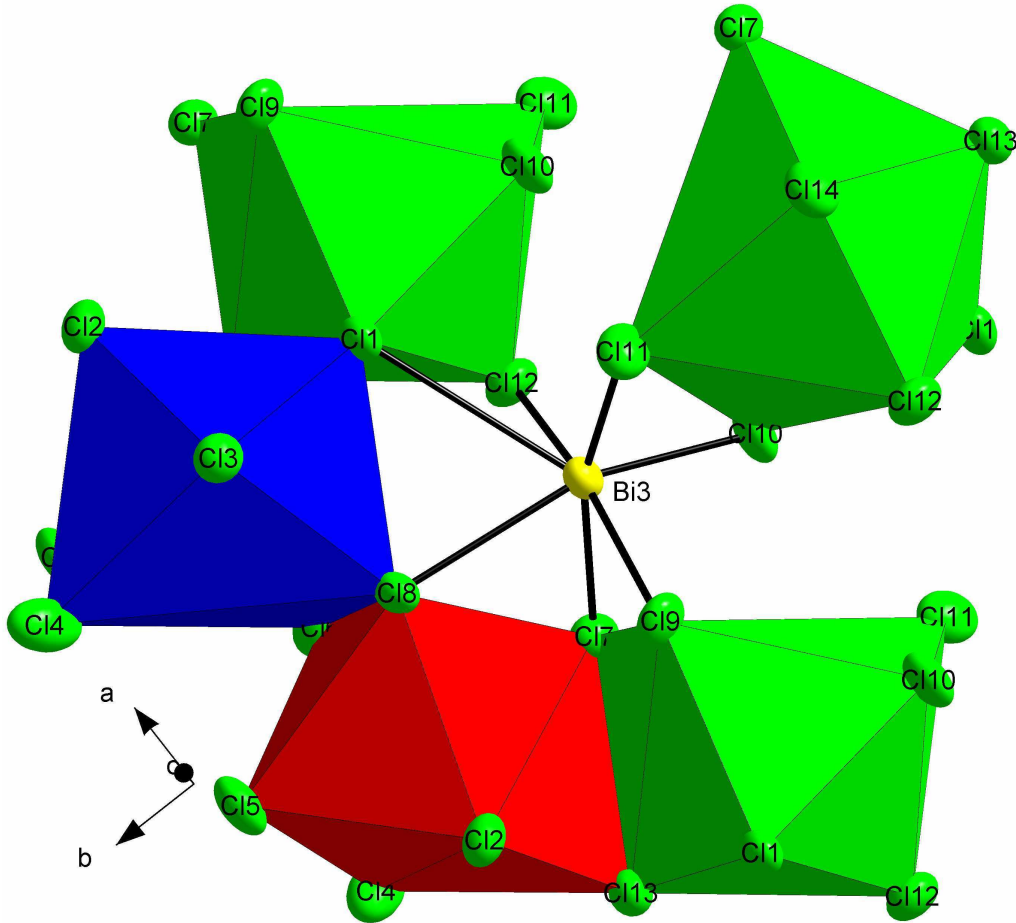


Abbildung 5.12 Umgebung des Bi3-Atoms in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Das Koordinationspolyeder von Bi4 ist mit einem Bi1-, einem Bi2- und drei Bi3-Koordinationspolyedern über gemeinsame Kanten verknüpft (Abbildung 5.13). Vier der fünf mit Bi4 verknüpften Polyeder sind miteinander kantenverknüpft. Ein Chlor-Atom ist nur mit Bi4 verknüpft und bildet keine Brückenbindung zu einem weiteren Bismut-Atom.

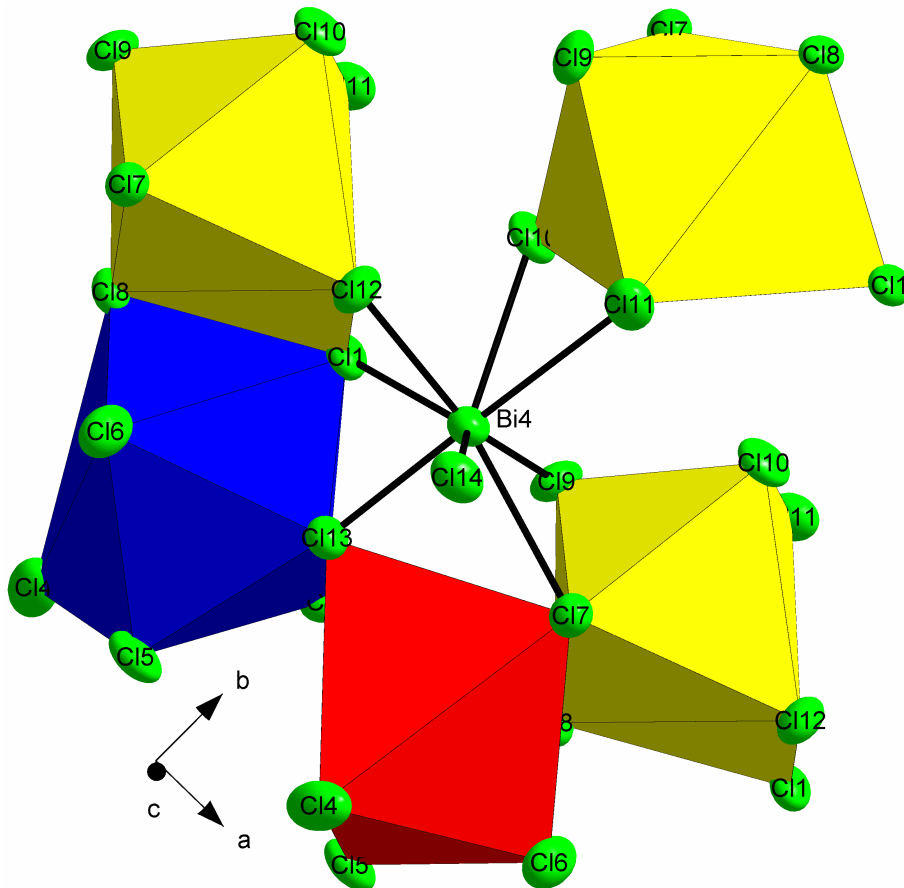


Abbildung 5.13 Umgebung des Bi4-Atoms in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Das terminal gebundene Chlor-Atom Cl14 ist durch die Kugel-Stab-Darstellung besonders hervorgehoben. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Verknüpft man die Polyeder zu einer Schicht, erkennt man ein Muster, in welchem die Koordinationspolyeder aus den Atomen Bi1 und Bi2 sowie Bi3 und Bi4 Rechtecke bilden, die um eine halbe Translationsperiode gegeneinander entlang der kristallographischen a -Achse verschoben sind (Abbildung 5.14).

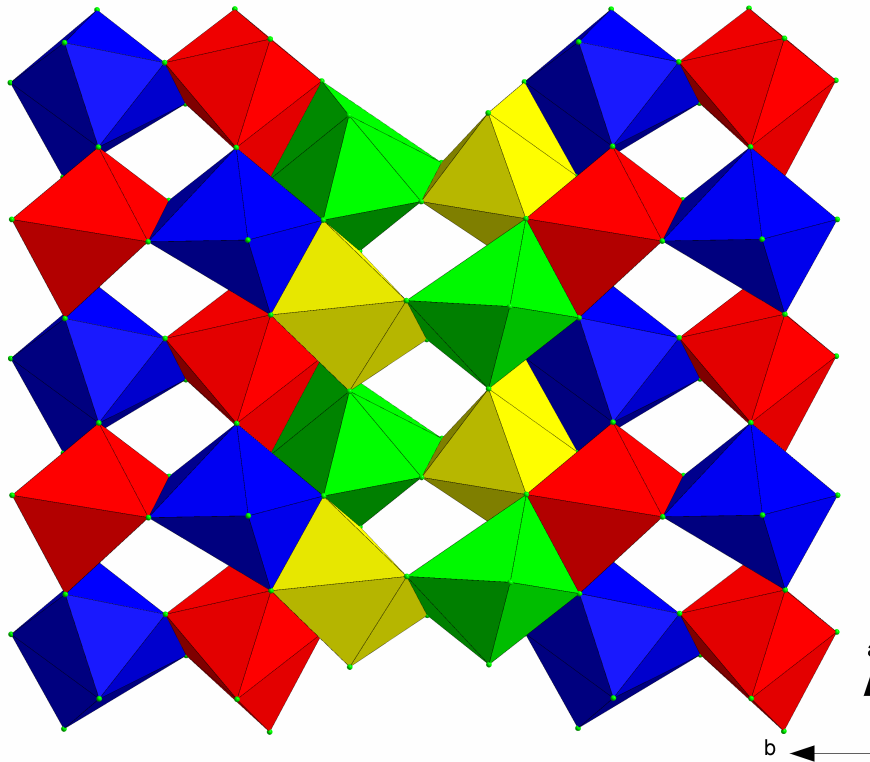


Abbildung 5.14 Ausschnitt aus der Anionen-Schicht der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Koordinationspolyeder um die Atome Bi1 und Bi2 sowie Bi3 und Bi4 bilden Rechtecke, die jeweils um eine halbe Translationsperiode gegeneinander entlang der kristallographischen a -Achse verschoben sind. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4.

5.2.2. Verknüpfung der Koordinationspolyeder um die Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$

In der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ sind die vier symmetrieunabhängigen Bismut-Atome von insgesamt 14 symmetrieunabhängigen Chlor-Atomen umgeben. Die Koordinationszahl der symmetrieunabhängigen Bismut-Atome beträgt sieben, die Koordinationspolyeder sind verzerrte einfach-überkappte trigonale Prismen. Im Gegensatz zur Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ ist in jedem Bismut-Koordinationspolyeder ein endständiges Chlor-Atom

gebunden. Dieses ist an der überkappenden Position im Koordinationspolyeder lokalisiert. Jeder Koordinationspolyeder der symmetrieunabhängigen Bismut-Atome ist von fünf weiteren Koordinationspolyedern umgeben.

Das Koordinationspolyeder von Bi1 ist mit zwei Bi2-, zwei Bi3- und einem Bi4-Koordinationspolyeder verknüpft (Abbildung 5.15). Die beiden Bi2-, das Bi4- und ein Bi3-Koordinationspolyeder sind mit dem Bi1-Koordinationspolyeder kantenverknüpft, ein Bi3-Koordinationspolyeder ist über eine Ecke mit dem Bi1-Koordinationspolyeder verknüpft. Ein Chlor-Atom ist nur an Bi1 gebunden und bildet keine Brückenbindungen zu einem anderen Bismut-Atom. Drei dieser fünf Koordinationspolyeder sind jeweils miteinander kantenverknüpft, die anderen beiden Koordinationspolyeder sind miteinander kantenverknüpft, darunter auch das mit Kantenverknüpfung zum Bi1-Atom.

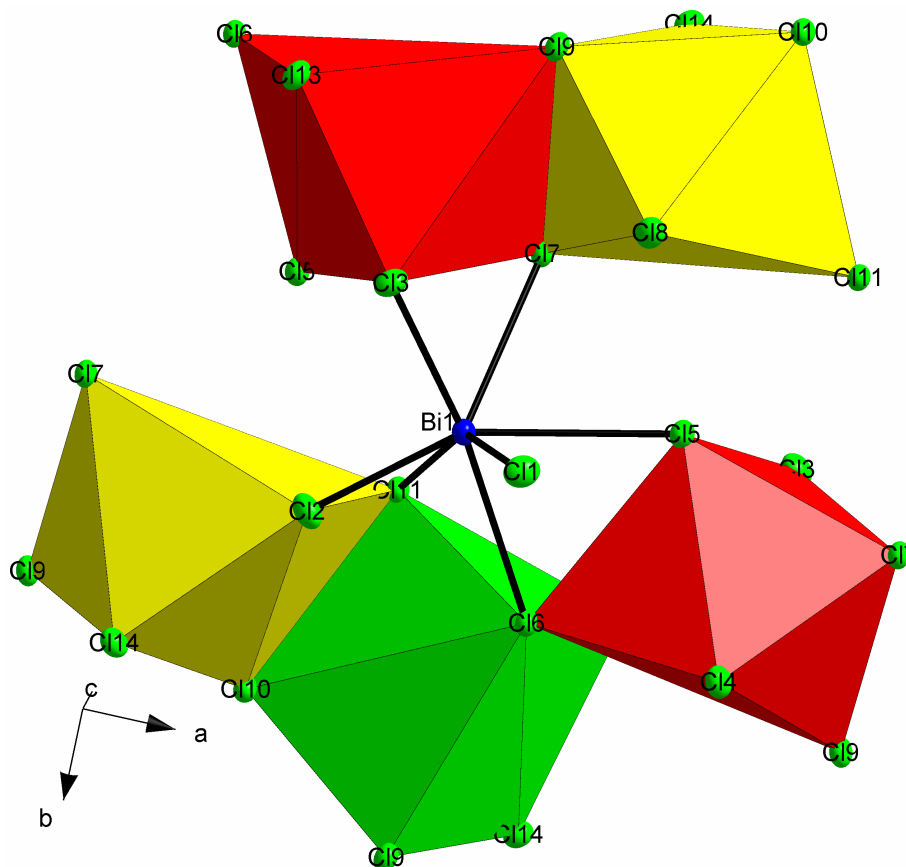


Abbildung 5.15 Umgebung des Bi1-Atoms in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Das terminal gebundene Chlor-Atom Cl1 ist durch die Kugel-Stab-Darstellung besonders hervorgehoben. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Das Koordinationspolyeder von Bi2 ist mit zwei Bi1-, einem Bi3- und zwei Bi4-Koordinationspolyedern verknüpft (Abbildung 5.16). Die beiden Bi1-, das Bi3- und ein Bi4-Koordinationspolyeder sind mit dem Bi1-Polyeder kantenverknüpft, ein Bi4-Koordinationspolyeder ist über eine Ecke mit dem Polyeder von Bi2 verknüpft. Ein Chlor-Atom ist nur an Bi2 gebunden und bildet keine Brückenbindungen zu einem anderen Bismut-Atom. Von den fünf benachbarten Koordinationspolyedern sind jeweils drei bzw. zwei miteinander verknüpft. Von den drei miteinander verknüpften sind zwei kanten- und eines eckenverknüpft. Die beiden anderen Koordinationspolyeder sind miteinander kantenverknüpft.

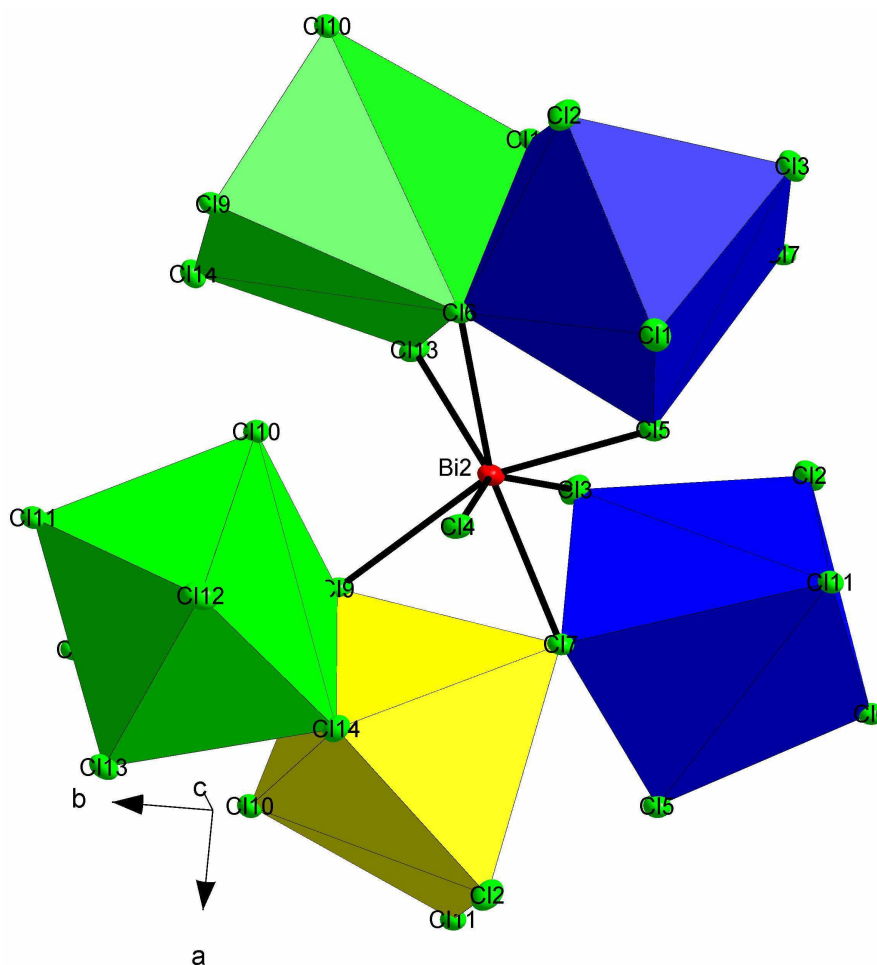


Abbildung 5.16 Umgebung des Bi2-Atoms in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Das terminal gebundene Chlor-Atom Cl4 ist durch die Kugel-Stab-Darstellung besonders hervorgehoben. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Das Koordinationspolyeder von Bi3 ist mit zwei Bi1-, einem Bi2- und zwei Bi4-Koordinationspolyedern verknüpft. Ein Bi1-, das Bi2- und beide Bi4-Koordinationspolyedern sind mit dem Bi3-Polyeder kantenverknüpft. Das zweite Bi1-Koordinationspolyeder ist über eine Ecke mit dem Bi3-Polyeder verknüpft (Abbildung 5.17). Ein Chlor-Atom ist nur an Bi3 gebunden und bildet keine Brückenbindungen zu einem anderen Bismut-Atom. Von den fünf benachbarten Koordinationspolyedern sind jeweils drei bzw. zwei miteinander verknüpft. Von den drei miteinander verknüpften Polyedern sind zwei kanten- und eines eckenverknüpft. Die beiden anderen Koordinationspolyeder sind miteinander kantenverknüpft.

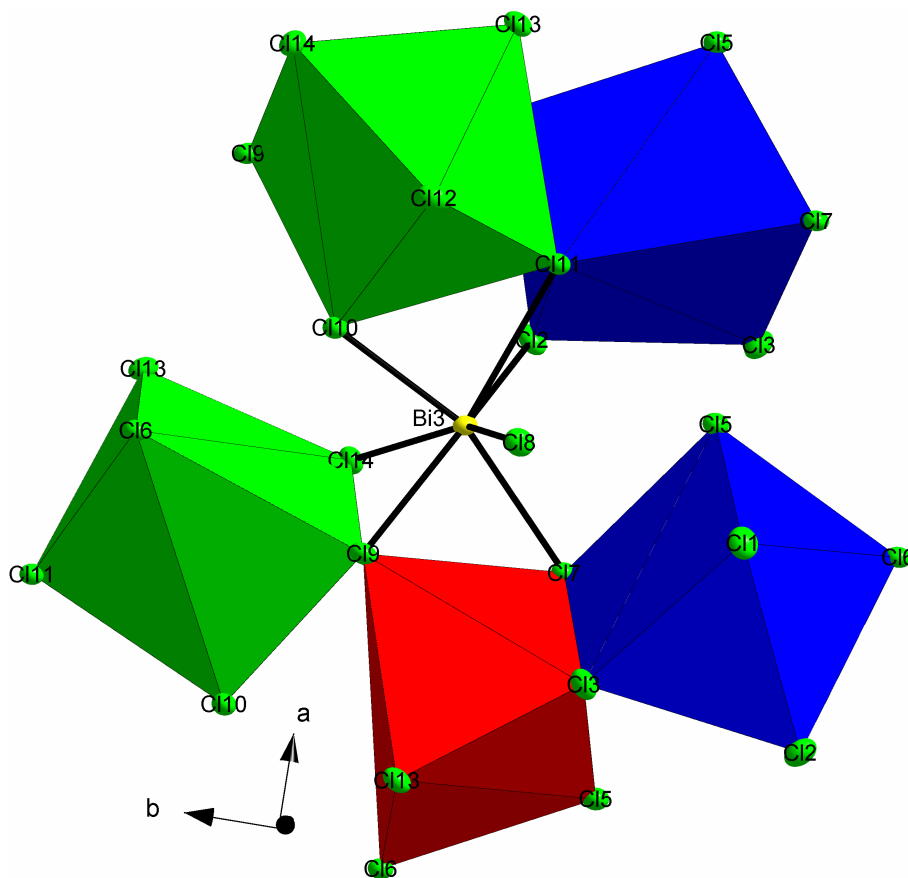


Abbildung 5.17 Umgebung des Bi3-Atoms in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Das terminal gebundene Chlor-Atom Cl8 ist durch die Kugel-Stab-Darstellung besonders hervorgehoben. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Das Koordinationspolyeder von Bi4 ist mit einem Bi1-, zwei Bi2- und zwei Bi3-Koordinationspolyedern verknüpft (Abbildung 5.18). Das Bi1-, ein Bi2- und beide Bi3-Koordinationspolyeder sind mit dem Bi4-Polyeder kantenverknüpft, ein Bi2-Koordinationspolyeder ist über eine Ecke mit dem Bi4-Polyeder verknüpft. Ein Chlor-Atom gehört nur zum Bi4-Polyeder und bildet keine Brückenbindungen zu einem anderen Bismut-Atom. Drei dieser fünf Koordinationspolyeder sind miteinander kantenverknüpft, die anderen beiden Koordinationspolyeder sind jeweils miteinander kantenverknüpft, darunter auch das mit Kantenverknüpfung zum Bi1-Atom.

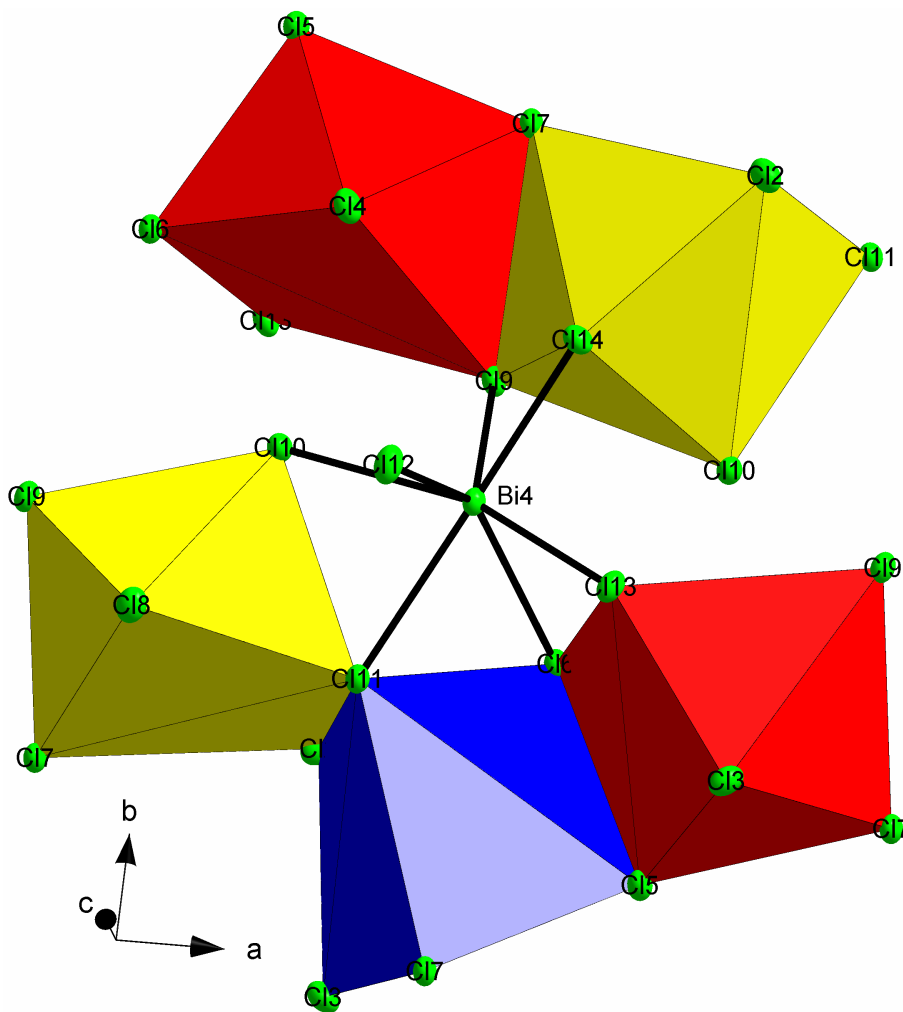


Abbildung 5.18 Umgebung des Bi4-Atoms in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Das terminal gebundene Chlor-Atom Cl12 ist durch die Kugel-Stab-Darstellung besonders hervorgehoben. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Verknüpft man die Polyeder zu einer Schicht, bildet sich ein kompliziertes Muster, das in Absatz 5.3.2 genauer beschrieben wird.

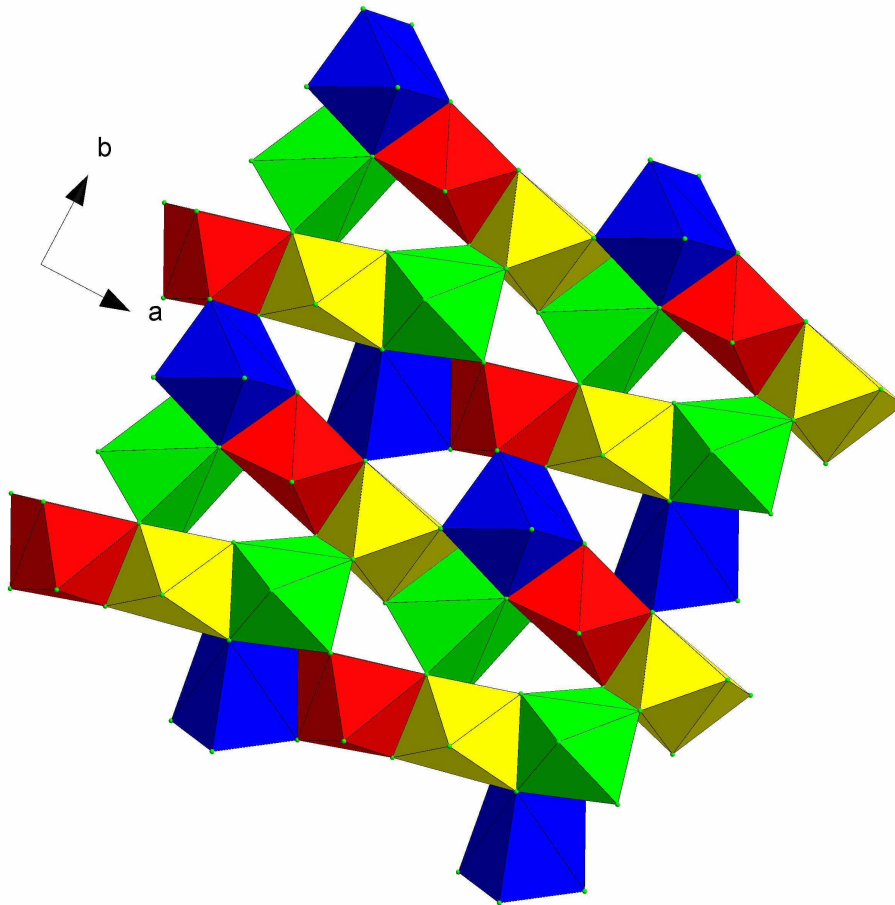


Abbildung 5.19 Ausschnitt aus der Anionen-Schicht der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Koordinationspolyeder sind zu einem komplizierten Muster verknüpft. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4.

5.3. Aufbau der Anionen-Schichten

In beiden Strukturen sind die einzelnen Koordinationspolyeder der Bismut-Atome zu Schichten miteinander verknüpft. Der Übersicht wegen werden in den nachfolgenden Betrachtungsweisen die Chlor-Atome aus der Struktur entfernt und nur die Anordnung der Bismut-Atome betrachtet. In beiden Strukturen bilden die Bismut-Atome verzerrte Dreiecke und verzerrte Quadrate, die unterschiedlich angeordnet sind.

5.3.1. Aufbau der Anionen-Schicht in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$

In der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ sind sowohl die Dreiecke als auch die Quadrate über Kanten miteinander verknüpft (Abbildung 5.20). Parallel zu der kristallographischen a -Achse bilden die verzerrten Quadrate und die verzerrten Dreiecke abwechselnd verknüpfte Streifen in der Schicht. Sie bilden in der Aufsicht eine verzerrte Anordnung von Atomen, die idealisiert mit der Ebenengruppe $c2mm$ (Abbildung 5.21) beschrieben werden kann.

Allerdings liegen die Bismut-Atome nicht in einer Ebene, wie Abbildung 5.22 in einem Blick entlang der Schicht zeigt. Dies bedeutet, dass die idealisierte Anordnung in Abbildung 5.21 mit ihrer implizierten Planarität aller Atome recht weit von der Realstruktur entfernt ist. Dennoch führt gerade diese Idealisierung der Struktur vor Augen, dass die Anordnung weit von der zweidimensional-dichtesten Kugelpackung entfernt ist. Um dahin zu gelangen, müsste eine starke Atomlagenverschiebung vorgenommen werden. Wenn jeder zweite Streifen aus Dreiecken um eine halbe Translationsperiode entlang der kurzen Achse verschoben wird resultiert die in Abbildung 5.23 gezeigte Anordnung, die der dichtesten Schicht aus Kugeln entspricht.

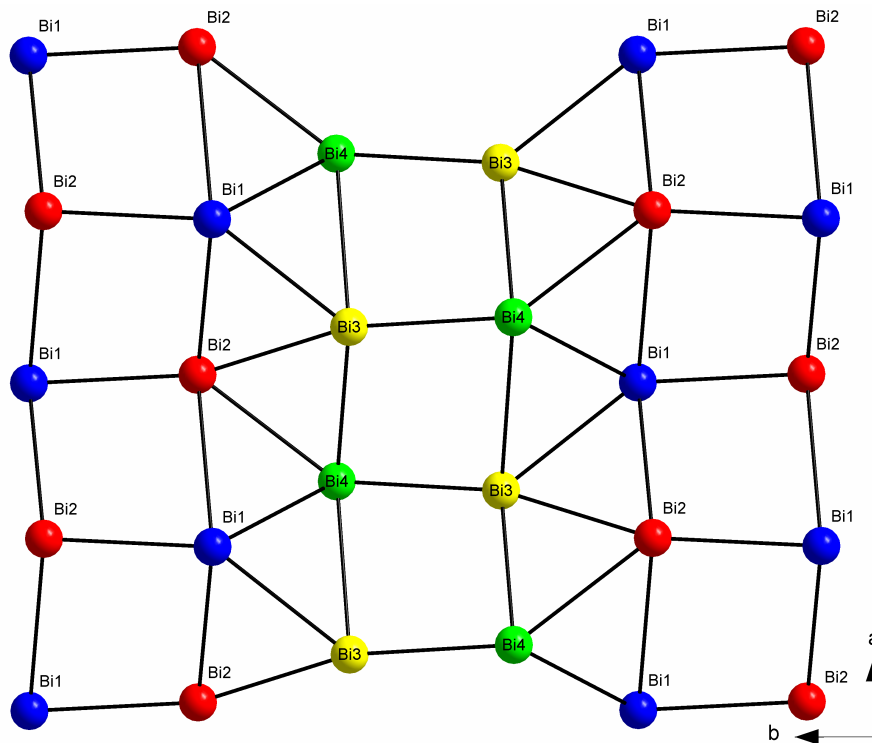


Abbildung 5.20 Ausschnitt aus der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Bismut-Atome bilden verzerrte Dreiecke und verzerrte Quadrate, beide sind untereinander kantenverknüpft. Blickrichtung senkrecht zur Schicht. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4.

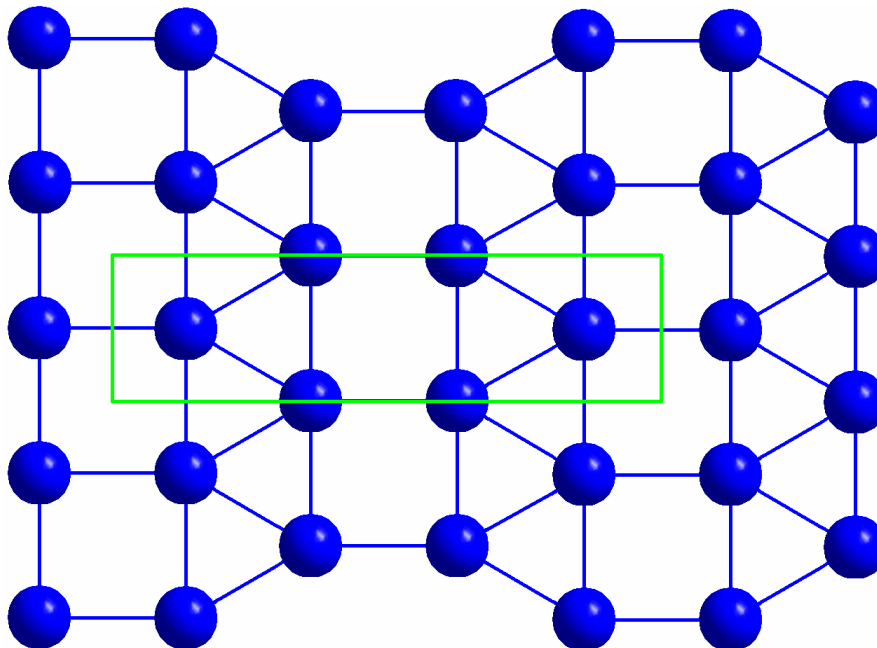


Abbildung 5.21 Idealisierte Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ unter Annahme der Ebenengruppe $c2mm$. Die Elementarzelle ist grün eingezeichnet.

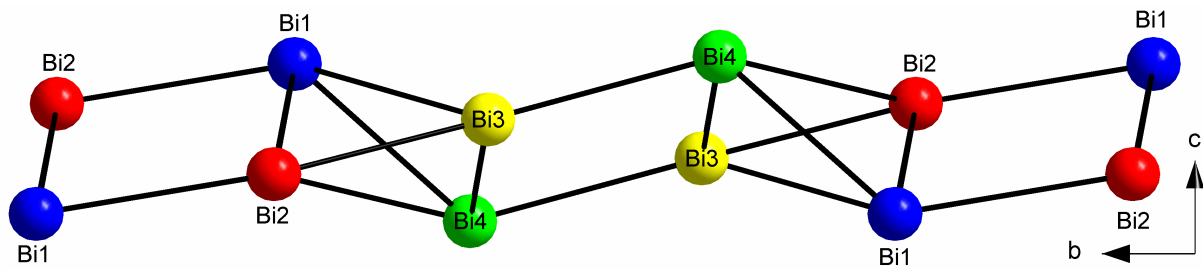


Abbildung 5.22 Ausschnitt der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Blickrichtung parallel zur Schicht. Blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4.

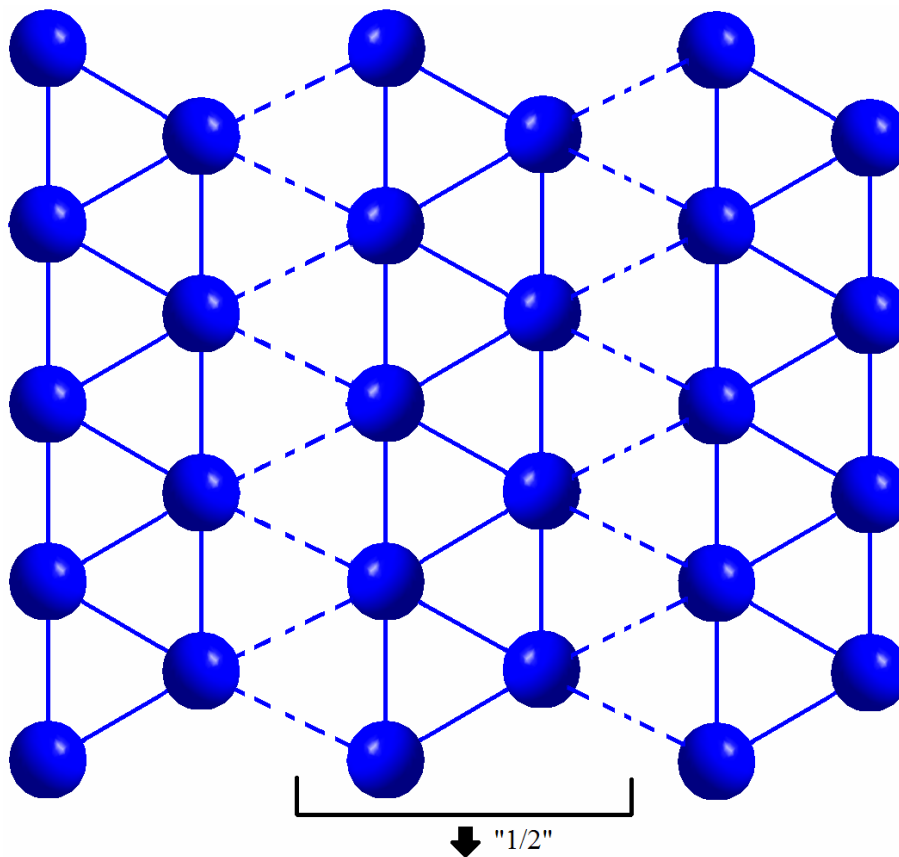


Abbildung 5.23 Hexagonale Anordnung einer dichtesten Schicht aus Kugeln. Um von dieser Anordnung auf die idealisierte Anordnung in der Ebenengruppe $c2mm$ zu gelangen, muss jeder zweite Streifen aus Dreiecken um eine halbe Translationsperiode entlang der kurzen Achse verschoben werden.

5.3.2. Aufbau der Anionen-Schicht in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$

In der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ spannen die Bismut-Atome ein Netz aus verzerrten Quadraten und verzerrten Dreiecken auf (Abbildung 5.24). Die Quadrate sind untereinander eckenverknüpft, zwischen den Quadraten liegen die Dreiecke. Sie bilden in der Aufsicht eine verzerrte Anordnung von Atomen, die idealisiert mit der Ebenengruppe $p4gm$ (Abbildung 5.25) beschrieben werden kann. Da die Bismut-Atome aber nicht in einer Ebene liegen, sondern auch in Richtung der c -Achse verschoben sind (Abbildung 5.27), kann die Anordnung auch mit der Anordnung der Sauerstoff-Atome in der Struktur von Rutil⁵⁵ verglichen werden (Abbildung 5.26). Entfernt man 1/3 aller Sauerstoff-Atome aus der Rutil-Struktur, erhält man eine Anordnung der Sauerstoff-Atome, welche der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ entspricht (Abbildung 5.29). Vergleicht man beide Schichten im Blick von der Seite (Abbildung 5.27 und Abbildung 5.28), zeigt sich, dass die Bismut-Atome auch aus dieser Perspektive eine verzerrte Variante der Sauerstoff-Atome aus der Rutil-Struktur sind.

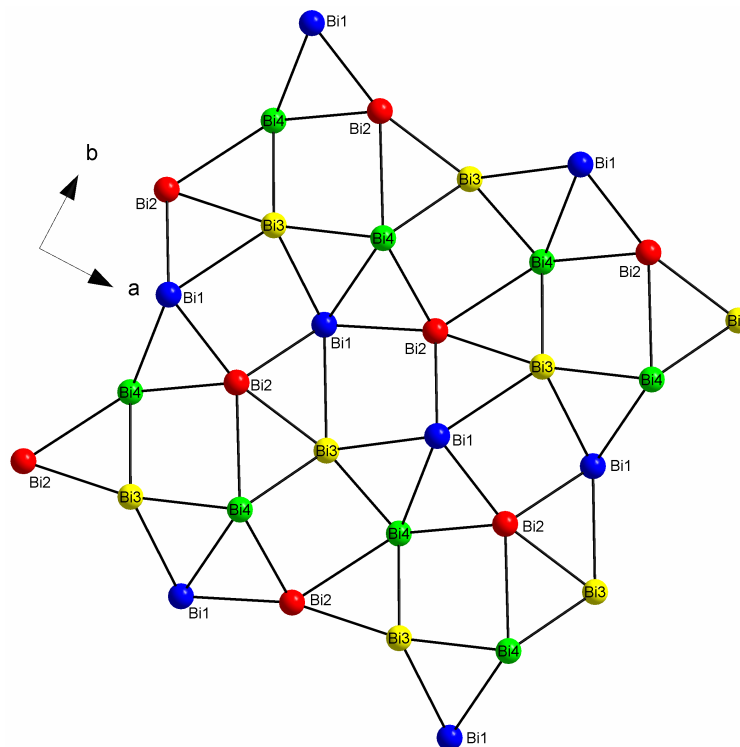


Abbildung 5.24 Ausschnitt aus der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Atome spannen verzerrte Rauten und Quadrate auf. Die Rauten und die Quadrate sind jeweils untereinander eckenverknüpft, die Rauten und Quadrate sind miteinander kantenverknüpft. Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse. blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4.

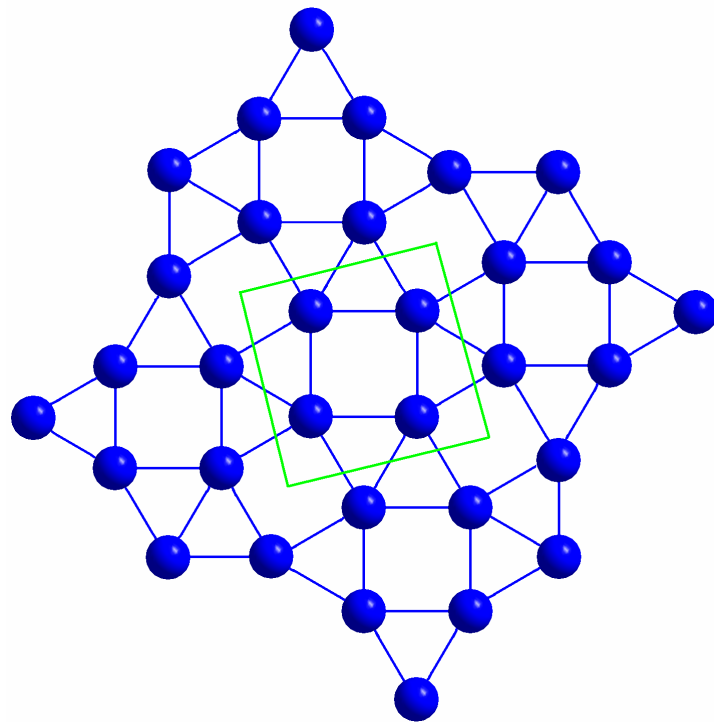


Abbildung 5.25 Idealisierte Anordnung der Bismut-Atome in der Ebenengruppe $p4gm$. Die Elementarzelle ist in grün eingezeichnet.

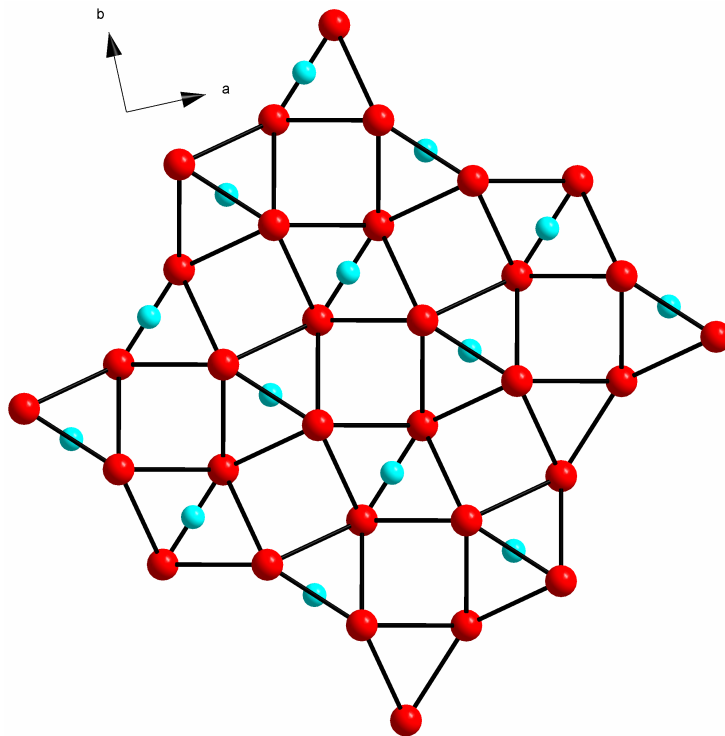


Abbildung 5.26 Ausschnitt aus der Anordnung der Atome in der Struktur von Rutil. Die Anordnung der Sauerstoff-Atome ist ähnlich der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse. Rot: Sauerstoff; Hellblau: Titan.

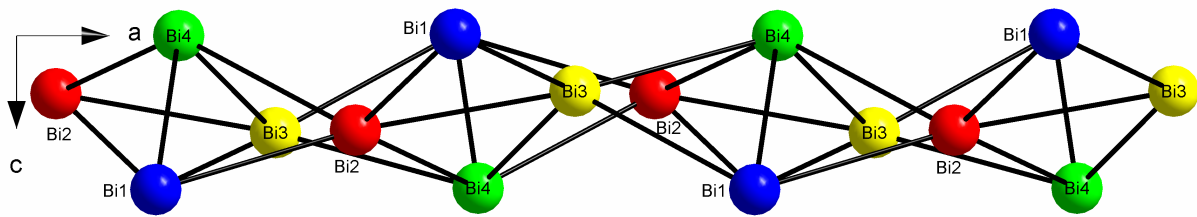


Abbildung 5.27 Ausschnitt aus der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Blickrichtung senkrecht zur kristallographischen c -Achse. blau: Bi1; rot: Bi2; gelb: Bi3; grün: Bi4.

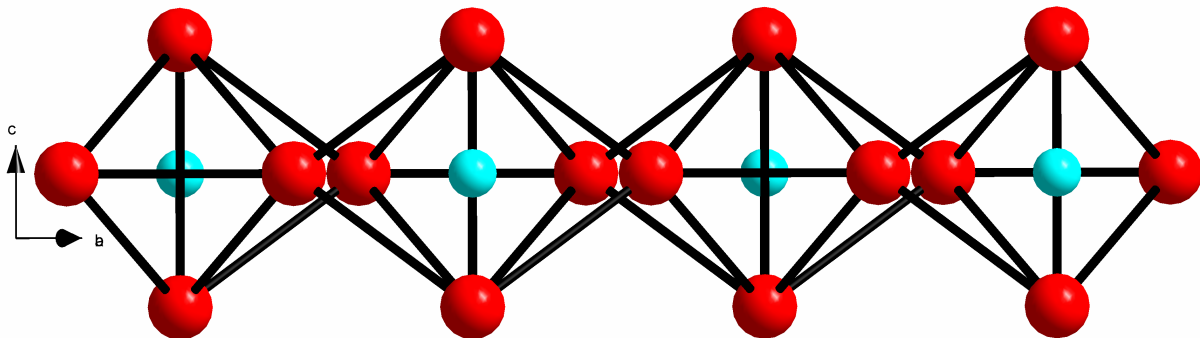


Abbildung 5.28 Ausschnitt aus der Anordnung der Atome in der Struktur von Rutil. Blickrichtung senkrecht zur kristallographischen c -Achse. Rot: Sauerstoff; Hellblau: Titan.

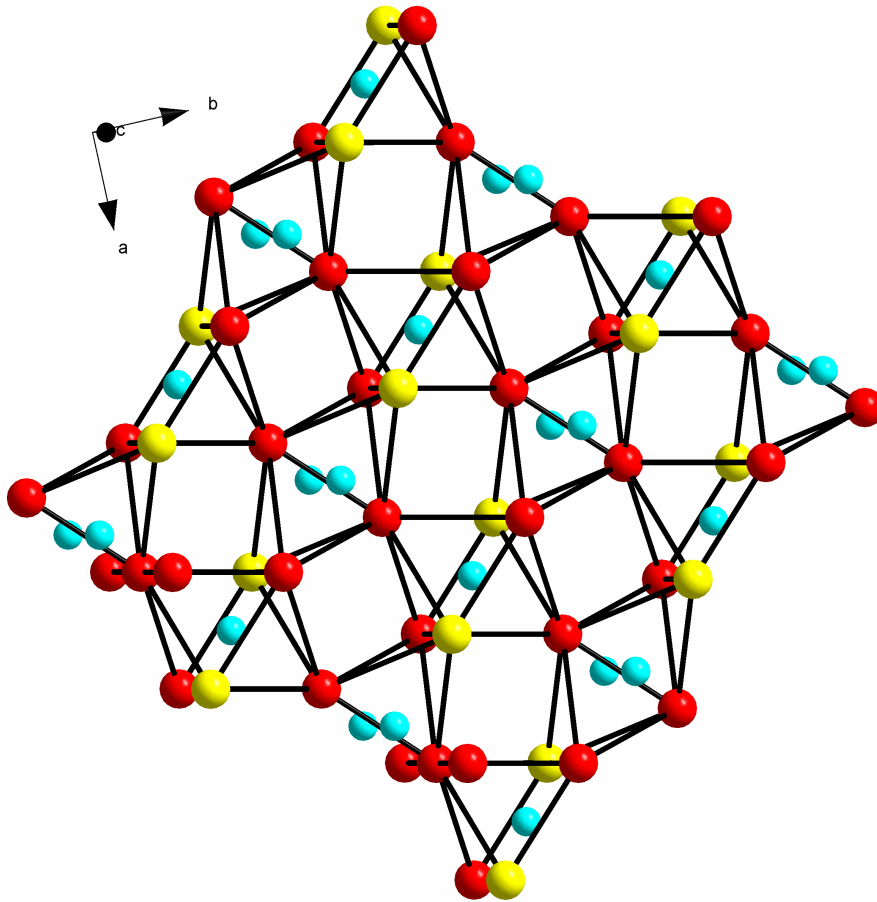


Abbildung 5.29 Perspektivische Ansicht der Rutil-Struktur. Durch Entfernen der gelb gefärbten Sauerstoff-Atome erhält man die Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$; Hellblau: Titan; rot und gelb: Sauerstoff.

5.4. Ausrichtung der Kationen – Anionen - Schichten

In beiden Strukturen werden die Schichten aus polymeren Anionen durch Schichten aus Polykationen voneinander getrennt. Die Schichten sind in beiden Strukturen nicht flach sondern bilden Erhebungen und Vertiefungen aus. Durch die Kristallsymmetrie verhalten sich die Anionen-Schichten beider Strukturen wie Bild und Spiegelbild zueinander. Dadurch liegen benachbarte Anionen-Schichten Erhebung auf Erhebung bzw. Vertiefung auf Vertiefung. Auf diese Weise entsteht Platz für die Kationen zwischen den Schichten. Das $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})^{2+}$ -Kation der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ wie auch das Se_{10}^{2+} -Polykation aus der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ haben den gleichen Raumbedarf, sie sind von ihren Ausmaßen her ungefähr gleich groß.

In der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ bestehen die Kationen aus Sechsringen, die durch zwei weitere Chalkogen-Atome verknüpft und zick-zack-artig angeordnet sind (Abbildung 5.31). Daher müssen die Lücken auch diesem Zick-Zack-Muster folgen. In der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ sind die Kationen isoliert voneinander und bilden, bedingt durch die tetragonale Symmetrie der Struktur, eine quadratisch primitive Anordnung (Abbildung 5.32).

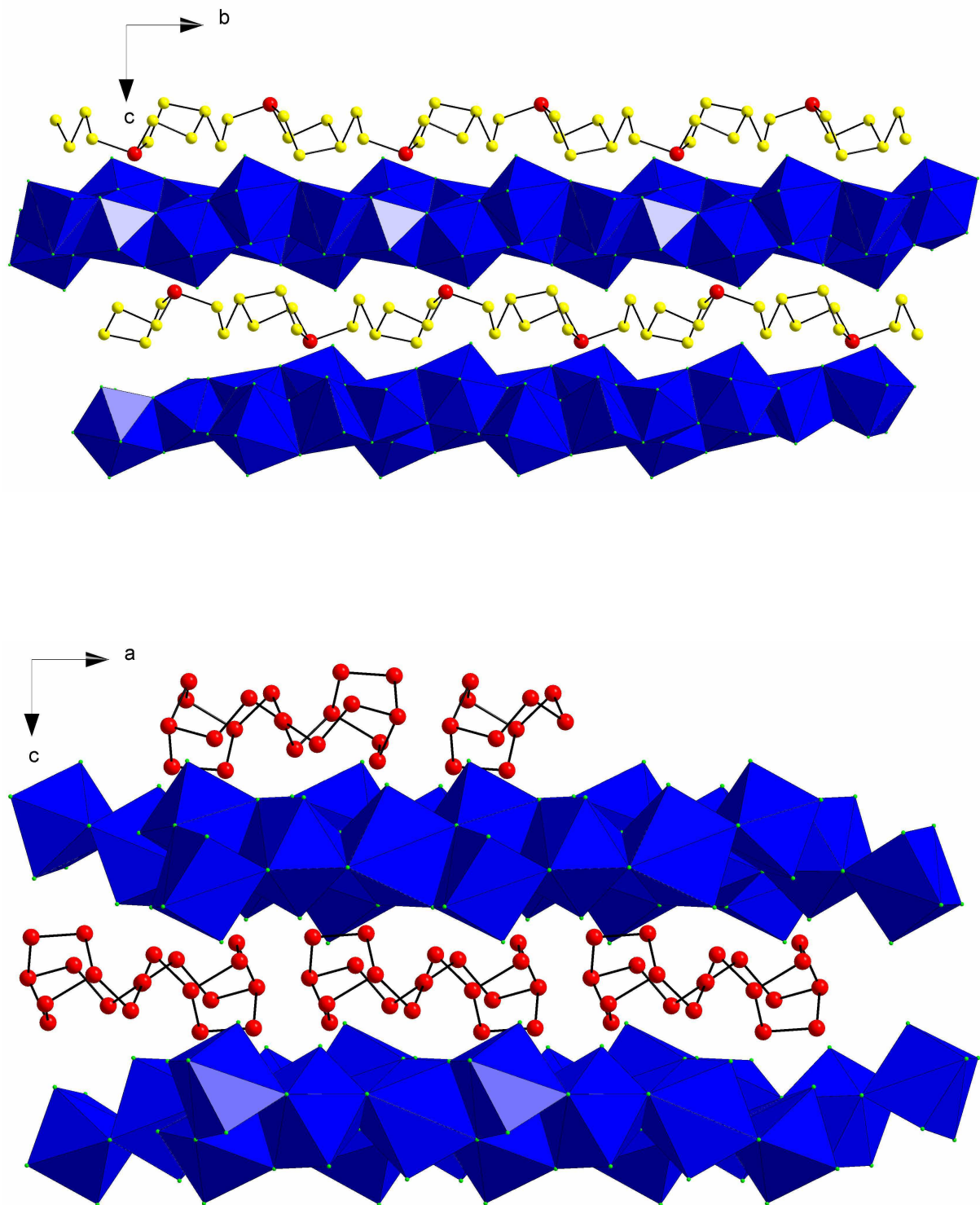


Abbildung 5.30 Stapel der Anionenschichten mit dazwischen liegenden Kationen in den Strukturen von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (oben) und $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ (unten).

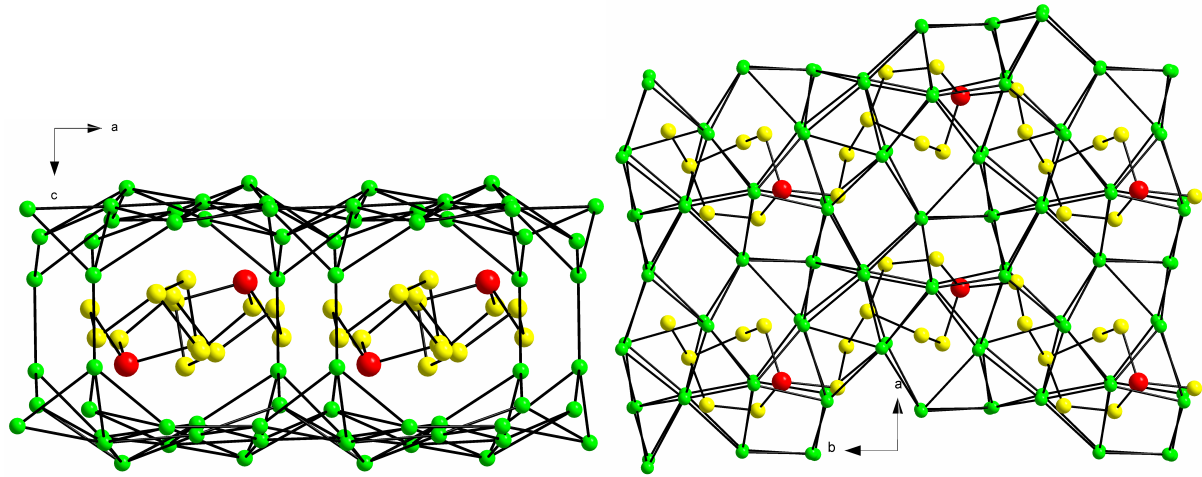


Abbildung 5.31 Umgebung der Kationen in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ durch benachbarte Chlor-Atome.

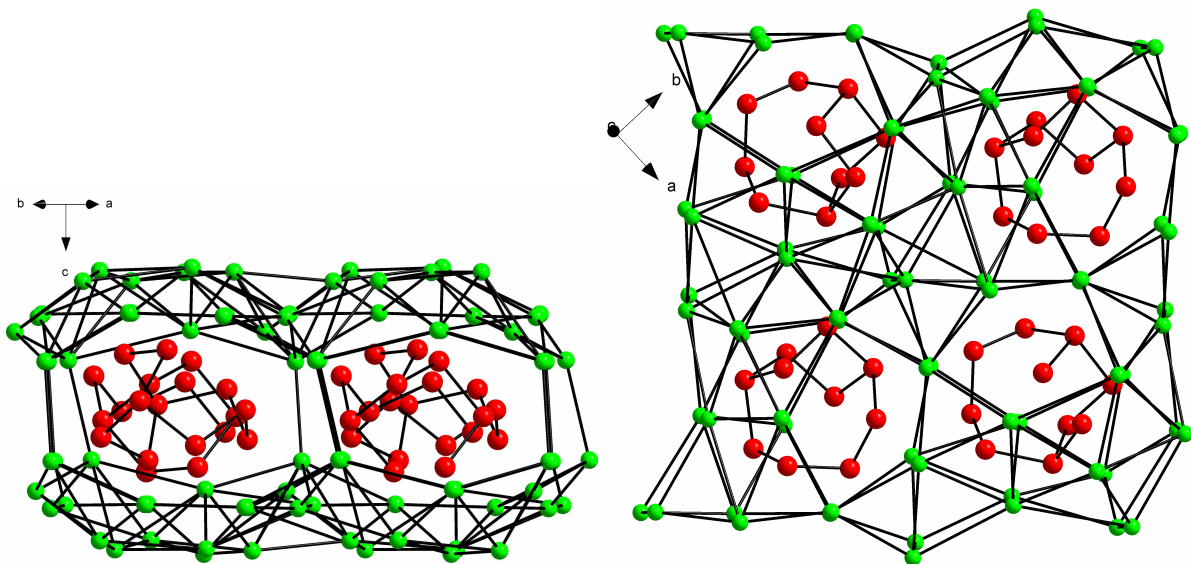


Abbildung 5.32 Umgebung der Kationen in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ durch die benachbarten Chlor-Atome.

6. Ein neues gemischtes Halogenidobismutat-Anion in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$

6.1. Darstellung von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$

Bei der Umsetzung eines Gemisches von $\text{Te}/\text{TeCl}_4/\text{BiCl}_3/\text{BiBr}_3$ konnte $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ erhalten werden. Bei mehrfacher Durchführung der Reaktion zeigte sich, dass das günstigste Mischungsverhältnis der Edukte 5/1/1/1 ist. Durch Gasphasentransportreaktion bildet sich das Produkt in Form schwarzer Kristalle (Abbildung 6.1) an den kälteren Stellen der Ampullenwand. Als Reaktionsgefäß wurde eine abgeschmolzene und evakuierte Duranglasampulle mit einem Außendurchmesser von 10 mm und einer Wandstärke von 2 mm verwendet. Die Gesamtlänge der Ampulle betrug ca. 10 cm. Die Ampulle wurde für 6 Tage bei 120 °C im Ofen zur Reaktion gebracht. Das Temperaturgefälle entlang der Ampulle betrug ca. 15 °C.

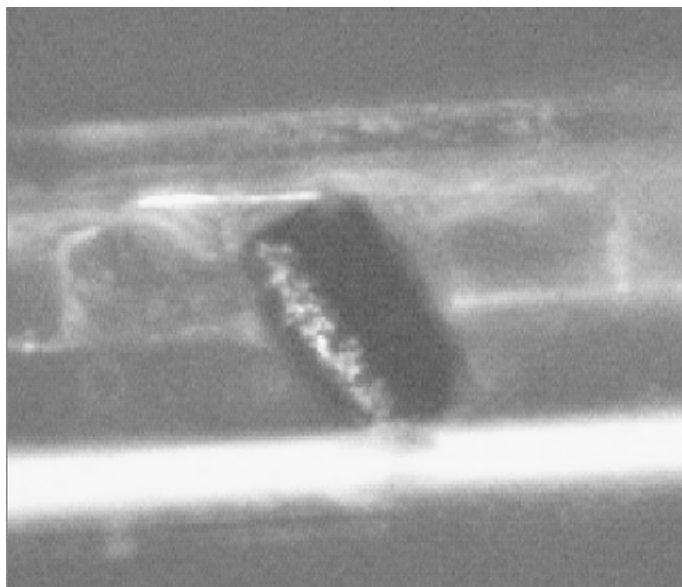


Abbildung 6.1 Schwarzer Kristall der Verbindung $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Der Kristall ist ungefähr 0,21 mm lang.

6.2. Strukturbestimmung von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$

Zur Strukturanalyse wurde ein Kristall mit den Dimensionen von $0,135 \times 0,131 \times 0,213 \text{ mm}^3$ verwendet. Die Messung des Datensatzes erfolgte mit einem Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometer. Der Datensatz umfasste 21187 Reflexe. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch. Die Gütefaktoren erreichten die Werte $R_1 = 0,0911$, $wR_2 = 0,2147$. Einige Positionen der Halogen-Atome sind gemischt mit Brom- und Chlor-Atomen besetzt. Die atomaren Auslenkungsparameter wurden nicht unabhängig voneinander verfeinert. Beide Atomsorten besetzen dieselben Positionen und haben dieselben Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren. Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung, Orts- und Temperaturparameter, Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6.1 bis Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Tabelle 6.1 Kristallographische Daten der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$.

Zusammensetzung	$\text{Te}_4\text{Bi}_6\text{Cl}_{20-x}\text{Br}_x$ ($x = 3,11$)
Temperatur	123 K
Wellenlänge	0,71073 Å, Mo- K_α
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a = 9,1722(6)$ Å
	$b = 7,2765(4)$ Å
	$c = 27,497(1)$ Å
	$\beta = 93,334(3)$ °
Volumen	1832,1(1) Å ³
Z	2
Absorptionskoeffizient	74,731 mm ⁻¹
Bereich von Theta	2,91 bis 27,485 °
Min und max hkl	$-11 \leq h \leq 11, -6 \leq k \leq 9, -35 \leq l \leq 34$
Gemessene / unabhängige Reflexe	21187 / 4235
R(int)	0,2302
Absorptionskorrektur	numerisch
Zahl der Parameter	146
GooF bezügl. F^2	0,96
R-Wert für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0911$ (2177 Reflexe)
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0,1636, wR_2 = 0,2147$
Restelektronendichte	+7,6211 / -3,731 eÅ ⁻³

Tabelle 6.2 Ortsparameter und Besetzungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$.

Atom	x	y	z	Besetzungsverhältnis Br/Cl
Te1	1,0422(3)	0,3308(4)	0,05159(9)	-
Te2	0,8330(3)	0,3592(4)	-0,02057(9)	-
Bi1	0,8440(1)	0,5302(1)	0,21628(4)	-
Bi2	0,5813(1)	0,2116(1)	0,10634(4)	-
Bi3	1,1791(1)	0,2211(1)	0,31662(4)	-
X1	0,7943(5)	0,0169(6)	0,0658(1)	0,50(1)/0,49(1)
X2	0,4683(7)	0,2622(8)	0,0208(1)	0,23(2)/0,77(2)
X3	0,9457(7)	0,2311(8)	0,1850(2)	0,16(2)/0,84(2)
X4	1,4474(6)	0,2796(8)	0,3456(2)	0,13(1)/0,86(1)
X5	0,7161(6)	0,5438(7)	0,1062(1)	0,44(2)/0,56(2)
X6	1,1969(9)	-0,085(1)	0,3714(3)	0/1
X7	0,5837(9)	0,392(1)	0,2169(3)	0/1
X8	0,8554(8)	0,391(1)	0,3045(2)	0/1
X9	1,1799(9)	0,550(1)	0,2627(3)	0,10(3)/0,90(3)
X10	0,631(1)	0,096(1)	-0,1022(2)	0/1

Tabelle 6.3 Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0,054(1)	0,086(2)	0,045(1)	-0,000(1)	-0,006(1)	-0,012(1)
Te2	0,053(1)	0,096(2)	0,044(1)	-0,008(1)	-0,009(1)	-0,023(1)
Bi1	0,0554(9)	0,0250(6)	0,0419(7)	0,0000(5)	0,0088(6)	-0,0035(6)
Bi2	0,0543(9)	0,0342(7)	0,0305(6)	0,0000(5)	-0,0016(6)	-0,0016(6)
Bi3	0,0394(8)	0,0341(7)	0,0293(6)	0,0006(5)	-0,0005(5)	0,0028(5)
X1	0,042(3)	0,032(3)	0,043(3)	-0,003(1)	-0,002(2)	0,000(2)
X2	0,041(4)	0,044(4)	0,021(3)	0,008(2)	-0,003(2)	0,008(3)
X3	0,043(4)	0,027(4)	0,031(3)	-0,002(2)	0,008(3)	0,004(3)
X4	0,017(3)	0,037(4)	0,030(3)	-0,005(2)	-0,001(2)	-0,004(2)
X5	0,055(4)	0,036(3)	0,037(3)	0,000(1)	0,006(2)	-0,007(2)
X6	0,041(5)	0,036(4)	0,032(4)	0,008(3)	-0,018(3)	-0,005(3)
X7	0,043(5)	0,038(4)	0,031(4)	0,004(3)	-0,005(3)	-0,005(4)
X8	0,038(5)	0,030(4)	0,032(4)	0,001(3)	-0,002(3)	0,001(3)
X9	0,061(6)	0,038(5)	0,043(4)	0,009(3)	0,008(4)	0,004(4)
X10	0,057(6)	0,044(5)	0,026(3)	0,009(3)	-0,010(3)	-0,026(4)

Tabelle 6.4 Bindungslängen in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ in Å.

Atom 1	Atom 2	Abstand
Te1	Te2	2,687(4)
Te1	Te2	2,690(4)
Bi1	X3	2,537(6)
Bi1	X7 ^I	2,591(8)
Bi1	X8 ^I	2,626(7)
Bi1	X5	3,183(5)
Bi1	X4	3,198(6)
Bi1	X8 ^{II}	3,232(6)
Bi1	X7 ^{II}	3,258(5)
Bi1	X9	3,268(6)
Bi2	X2	2,541(5)
Bi2	X1	2,705(5)
Bi2	X5	2,714(5)
Bi2	X10	2,971(7)
Bi2	X6	3,042(8)
Bi2	X7	3,310(6)
Bi2	X8	3,409(7)
Bi3	X4	2,577(6)
Bi3	X10	2,653(7)
Bi3	X6	2,690(7)
Bi3	X9 ^I	2,818(7)
Bi3	X9 ^{II}	2,880(7)
Bi3	X8	3,216(6)
Bi3	X7	3,482(7)

Tabelle 6.5 Bindungswinkel der Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ in °.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Te2	Te1	Te2	90,0(1)
Te1	Te2	Te1	90,0(1)
X3	Bi1	X7	91,5(2)
X3	Bi1	X8	89,2(2)
X7	Bi1	X8	80,3(2)
X3	Bi1	X5	80,0(1)
X7	Bi1	X5	74,2(1)
X8	Bi1	X5	152,0(1)
X3	Bi1	X4	93,6(1)
X7	Bi1	X4	143,4(1)
X8	Bi1	X4	135,8(2)
X5	Bi1	X4	71,0(1)
X2	Bi2	X1	87,7(1)
X2	Bi2	X5	91,7(1)
X1	Bi2	X5	97,2(1)
X2	Bi2	X10	80,9(1)
X1	Bi2	X10	94,4(2)
X5	Bi2	X10	166,0(2)
X2	Bi2	X6	79,2(1)
X1	Bi2	X6	166,3(1)
X5	Bi2	X6	87,4(1)
X10	Bi2	X6	79,5(2)
X4	Bi3	X10	81,9(2)
X4	Bi3	X6	86,5(2)
X10	Bi3	X6	87,2(2)
X4	Bi3	X9	89,5(2)
X10	Bi3	X9	91,4(2)
X6	Bi3	X9	175,8(2)
X4	Bi3	X9	80,9(2)
X10	Bi3	X9	162,8(3)
X6	Bi3	X9	92,9(2)
X9	Bi3	X9	87,3(1)
X4	Bi3	X9	80,9(2)
X10	Bi3	X9	162,8(3)
X6	Bi3	X9	92,9(2)
X9	Bi3	X9	87,3(1)
Bi3	X4	Bi1	109,4(1)
Bi2	X5	Bi1	96,5(1)
Bi3	X9	Bi3	141,3(3)
Bi3	X6	Bi2	119,4(3)
Bi3	X10	Bi2	119,0(3)

6.3. Diskussion der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$

Die hier vorgestellte Struktur mit der Bruttoformel $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{X}_{20}]$ ist ungeachtet der im Grunde identischen Zusammensetzung nicht isotyp zur Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ ⁵⁶. Der Austausch von einigen Chlor-Atomen gegen Brom-Atome führt zu einem neuen Strukturtyp. Zwar ist die Kationen-Teilstruktur ähnlich aufgebaut, doch die Anionen haben in beiden Strukturen einen deutlich verschiedenen Aufbau.

Die Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ ist aus diskreten Te_4^{2+} -Kationen und einem schichtartigen Polyanion aufgebaut (Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3), die im Folgenden beschrieben werden.

In der Elementarzelle sind die Kationen sowohl auf den Kantenmitten der kristallographischen *b*-Achse als auch in den Flächenmitten der kristallographischen *a*-*c*-Ebene lokalisiert. Die Halogenidbismutat-Ionen bilden zweidimensional-unendliche Ebenen, die in der kristallographischen *a*-*b*-Ebene liegen und entlang der kristallographischen *c*-Achse gestapelt werden. Zwischen diesen Ebenen bilden sich tunnelartige Hohlräume, in denen sich die Kationen befinden (Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3).

Nimmt man Bismut in der Oxidationsstufe +3 und Chlor in der Oxidationsstufe -1 an, so erhält man für das Anion die Formel ${}^2_{\infty}[(\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11})^{2-}]$. Dies steht im Einklang mit der Ladung +2 für das Te_4^{2+} -Kation und der für den Kristall geforderten Elektroneutralität.

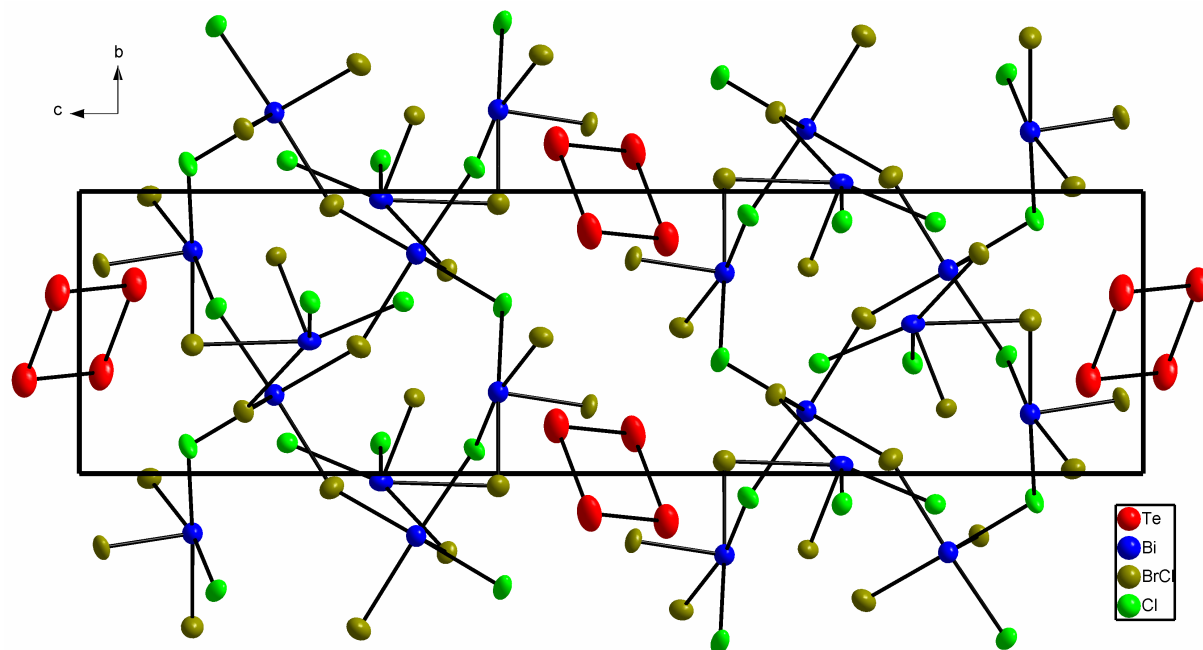


Abbildung 6.2 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

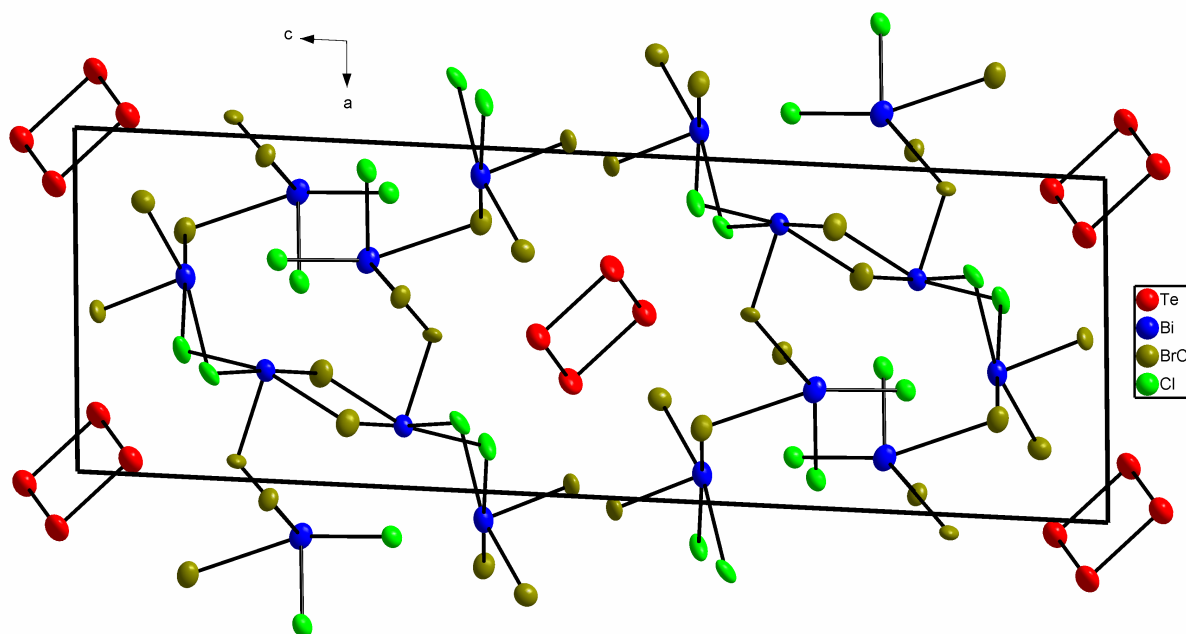


Abbildung 6.3 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

6.3.1. Das Te_4^{2+} -Kation der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$

Das Te_4^{2+} -Kation ist im Rahmen der Standardabweichung ein quadratischer, planarer Ring (Abbildung 6.4). Das freie Te_4^{2+} -Ion, wie es beispielsweise in Lösung vorliegt, hat eine vierzählige Achse durch die Flächenmitte und vier zweizählige Achsen, zwei durch die Kantenmitten und zwei durch die Diagonale. Die Punktgruppe ist somit D_{4h} .

Die Kationen in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ sind in der Elementarzelle sowohl auf den Kantenmitten der kristallographischen b -Achse als auch auf den Flächenmitten der kristallographischen a - c -Ebene lokalisiert (Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3). An dieser Position befinden sich in der Raumgruppe $P2_1/n$ die Inversionszentren. Die Te_4 -Ringe sind an den 1-Zentren zentriert und haben damit kristallographische C_i -Symmetrie. Die Strukturparameter zeigen, dass das Ion von der höheren Symmetrie nur wenig abweicht. Die beiden unabhängigen Te-Te-Bindungen sind mit 2,687 und 2,690 Å innerhalb der Standardabweichungen nahezu gleich. Die Te-Te-Te-Winkel weichen mit $90,0(1)^\circ$ innerhalb der Standardabweichungen nicht von der Rechtwinkligkeit ab und zudem ist das Teilchen symmetriebedingt eben.

Die einzelnen Te_4^{2+} -Ringe sind entlang der kristallographischen b -Achse verkippt übereinander gestapelt (Abbildung 6.5). Der kürzeste Te-Te-Abstand zwischen zwei Te_4^{2+} -Ringen beträgt 5,231 Å, der Abstand der Ringebenen im Stapel beträgt 7,277 Å und entspricht der Länge der kristallographischen b -Achse. Die Verkipfung des Te_4^{2+} -Kation zur kristallographischen b -Achse beträgt 56° .

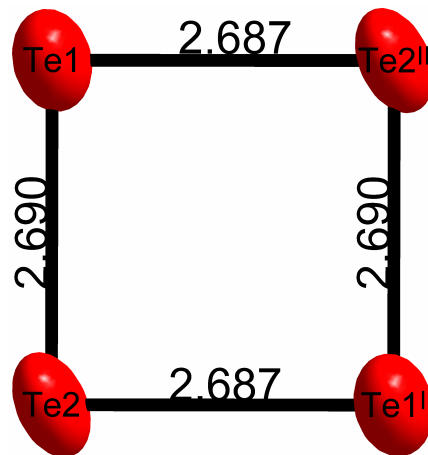


Abbildung 6.4 Das Te_4^{2+} -Kation in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Die Te-Te-Bindungsabstände sind in Å angegeben. Das Molekül weist im Kristall C_i -Symmetrie auf. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

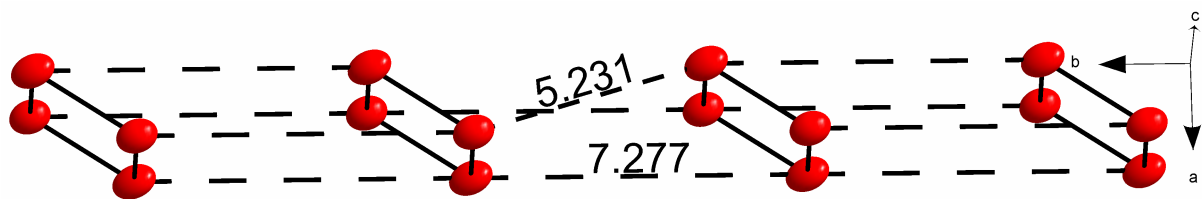


Abbildung 6.5 Ausschnitt aus dem Stapel verkippter Te_4^{2+} -Kation, der sich entlang der kristallographischen b -Achse ausbildet. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Te_4^{2+} -Ringen beträgt 5,231 Å, der kürzeste Abstand in der Stapelrichtung entspricht der Länge der b -Achse und beträgt 7,277 Å. Die Verkipfung des Te_4^{2+} -Kation zur kristallographischen b -Achse beträgt 56° . Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Der Te_4^{2+} -Ring ist bis zu einem Abstand von 3,8 Å von zehn Halogen-Atomen umgeben (Abbildung 6.7). Vier davon liegen in derselben Ebene wie der Ring und haben Abstände zwischen 3,1 und 3,5 Å. Die sechs anderen Halogen-Atome liegen oberhalb und unterhalb der Ebene in Abständen zwischen 3,4 und 3,7 Å.

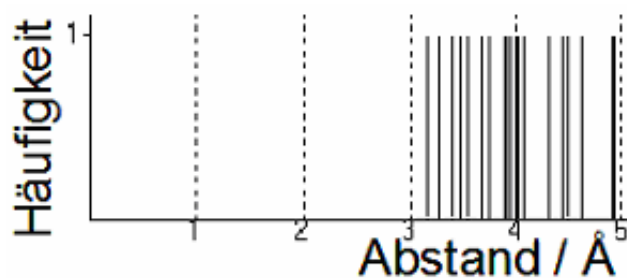


Abbildung 6.6 Abstandshistogramm der Te-Cl-Abstände und der Te-Br/Cl-Abstände in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Die Verteilung zeigt einen kontinuierlichen Abstandsbereich zwischen 3,20 und 5,0 Å.

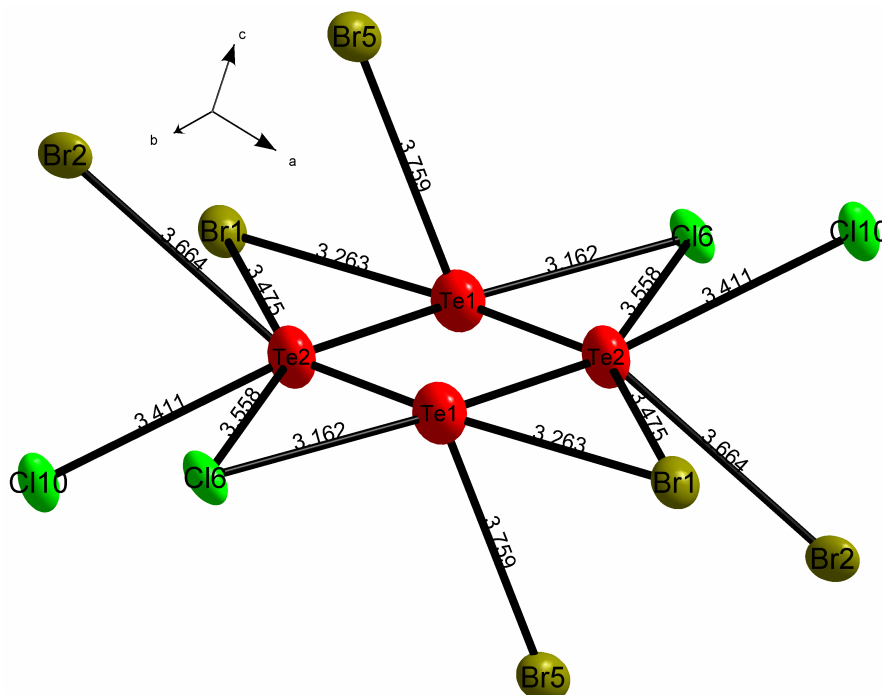


Abbildung 6.7 Die Koordination des Te_4^{2+} -Kations in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ durch benachbarte Halogen-Atome bis zu einem Te-X-Abstand von 3,8 Å. Die Abstände sind in Å angegeben. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

6.3.2. Das Halogenidobismutat-Anion der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$

Das polymere Anion besteht aus drei kristallographisch unabhängigen Bismut-Atomen sowie zehn kristallographisch unabhängigen Halogen-Atomen. Einige der Halogen-Positionen sind statistisch von Chlor- und Brom-Atomen besetzt, wobei die Besetzung durch Brom-Atome auf den einzelnen Positionen einen Anteil zwischen 10 und 50 % hat. Obwohl der Brom-Anteil in diesen Positionen immer geringer ist als der Chlor-Anteil, werden in den Zeichnungen die gemischten Positionen mit „Br“ gekennzeichnet, um diese von den reinen Chlor-Positionen zu unterscheiden.

6.3.2.1. Die Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome

Bi1 ist von acht Halogen-Atomen (Koordinations sphären: 3 + 5 (Tabelle 6.4)) verzerrt doppelt-überkappt trigonal prismatisch umgeben (Abbildung 6.9). Die drei kurzen Bindungen betragen zwischen 2,5 und 2,7 Å, die übrigen fünf zwischen 3,1 und 3,3 Å (Abbildung 6.8). Bi1 ist um rund ein halbes Å aus dem Zentrum des trigonalen Prismas in Richtung des Atoms Br3 verschoben. Auffällig ist, dass die nicht überkappte Fläche des trigonalen Prismas nur mit Chlor-Atomen besetzt ist. Die überkappenden Atome sowie die Kante des Prismas, die der nicht überkappten Fläche gegenüber liegen, sind mit Chlor- und Brom-Atomen mischbesetzt.

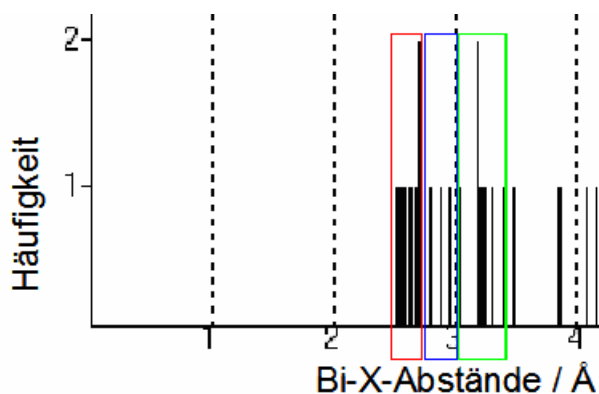


Abbildung 6.8 Abstandshistogramm der Bismut-Halogen-Bindungen in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Rot: Abstände zwischen 2,5 und 2,7 Å, blau: Abstände zwischen 2,9 und 3,0 Å, grün: Abstände zwischen 3,3 und 3,4 Å.

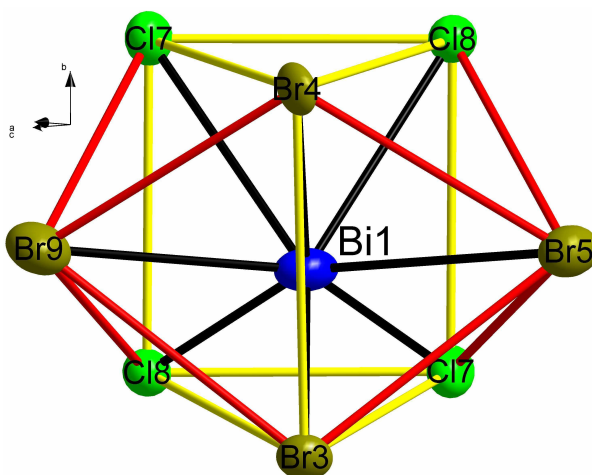


Abbildung 6.9 Verzerrte doppelt-überkappte trigonal-prismatische Umgebung von Bi1 in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Gelb: trigonales Prisma; rot: überkappende Positionen. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Bi2 und Bi3 sind von sieben Halogen-Atomen (Koordinationssphären: 3 + 2 + 2 (Tabelle 6.4 und Abbildung 6.8)) verzerrt einfach-überkappt trigonal-prismatisch umgeben (Abbildung 6.10 und Abbildung 6.11). Bi2 hat drei kurze Bindungen zu gemischt besetzten Halogen-Positionen, deren Abstand zwischen 2,5 und 2,7 Å liegt. Die vier weiteren Koordinationen sind reine Chlor-Positionen in Abständen von je zwei Atomen zwischen 2,9 und 3,0 sowie 3,3 und 3,4 Å. Bi3 hat drei kurze Bindungen zu zwei reinen Chlor-Positionen und einer gemischt besetzten Halogen-Position mit Abständen zwischen 2,5 und 2,7 Å. Zwei weitere gemischte Halogen-Positionen sind zwischen 2,8 und 3 Å entfernt. Das Koordinationspolyeder vervollständigen zwei reine Chlor-Positionen in einem Abstand von 3,2 bis 3,5 Å. Die Bi-Halogen-Abstände über 3,2 Å liegen nicht mehr im Bereich der kovalenten Bindungen, sondern nur im Bereich der koordinativen Bindung. Auffällig ist, dass die reinen Chlor-Positionen eine Seite des trigonalen Prismas aufspannen und die gemischten Positionen sowohl die Kante, die der reinen Chlor-Fläche gegenüber liegt, als auch die Positionen der überkappenden Atome einnehmen. Die Bismut-Atome beider Polyeder sind um ca. 0,75 (Bi3) bzw. 0,8 Å (Bi2) aus dem Zentrum des trigonalen Prismas in Richtung der überkappenden Atome verschoben.

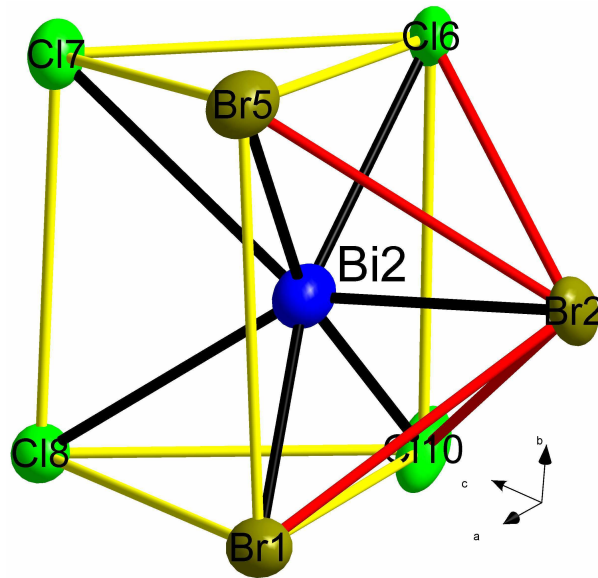


Abbildung 6.10 Verzerrte einfach-überkappte trigonal-prismatische Umgebung von Bi2 in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Bi2 ist im ca. $0,8 \text{ \AA}$ aus dem Zentrum des trigonalen Prismas Richtung Br2 verschoben. Gelb: trigonales Prisma; rot: überkappte Position. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

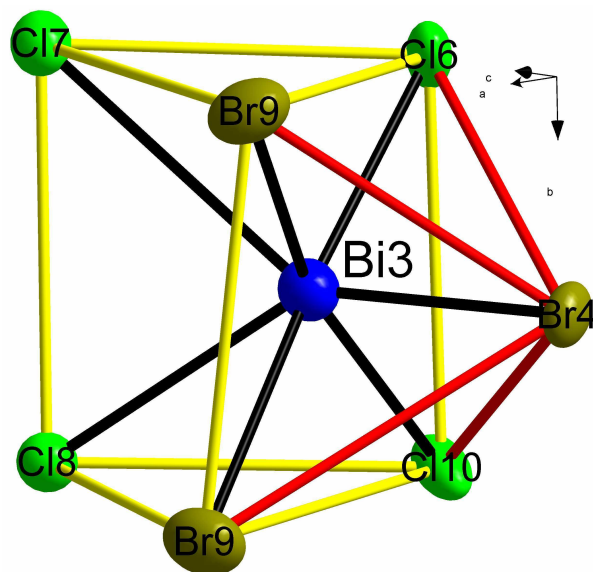


Abbildung 6.11 Verzerrte einfach-überkappte trigonal-prismatische Umgebung von Bi3 in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Bi3 ist um ca. $0,75 \text{ \AA}$ aus dem Zentrum des trigonalen Prismas Richtung Br4 verschoben. Gelb: trigonales Prisma; rot: überkappte Position. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

6.3.2.2. Verknüpfung der Bismut-Koordinationspolyeder zu einer Schicht

Fügt man nun die Polyeder zusammen, erkennt man, dass der Bi1-Polyeder jeweils mit denen von Bi2 und Bi3 kantenverknüpft ist (Abbildung 6.12). Die drei verknüpften Koordinationspolyeder bilden eine gewinkelte Anordnung. Blickt man entlang der kristallographischen *b*-Achse auf die drei Polyeder, erkennt man, dass die reinen Chlor-Positionen auf der einen und die gemischt besetzten Positionen auf der anderen Seite der Bismut-Atome liegen (Abbildung 6.13). Durch die 2_1 -Schraubenachse, die nahe den kristallographisch unabhängigen, kantenverknüpften Koordinationspolyedern der Bismut-Atome liegt, werden weitere Einheiten unabhängiger Koordinationspolyeder erzeugt. Jeweils zwei Einheiten sind über Kanten miteinander verknüpft und liegen entlang der kristallographischen *b*-Achse invertiert und versetzt hintereinander (Abbildung 6.14). Klar zu erkennen ist, dass die reinen Chlor-Positionen innerhalb und die gemischten Positionen am Rand der beiden Einheiten liegen. Weitere Einheiten der Anionen sind über Kanten zick-zackförmig zu einem Band miteinander verknüpft (Abbildung 6.15 und Abbildung 6.16).

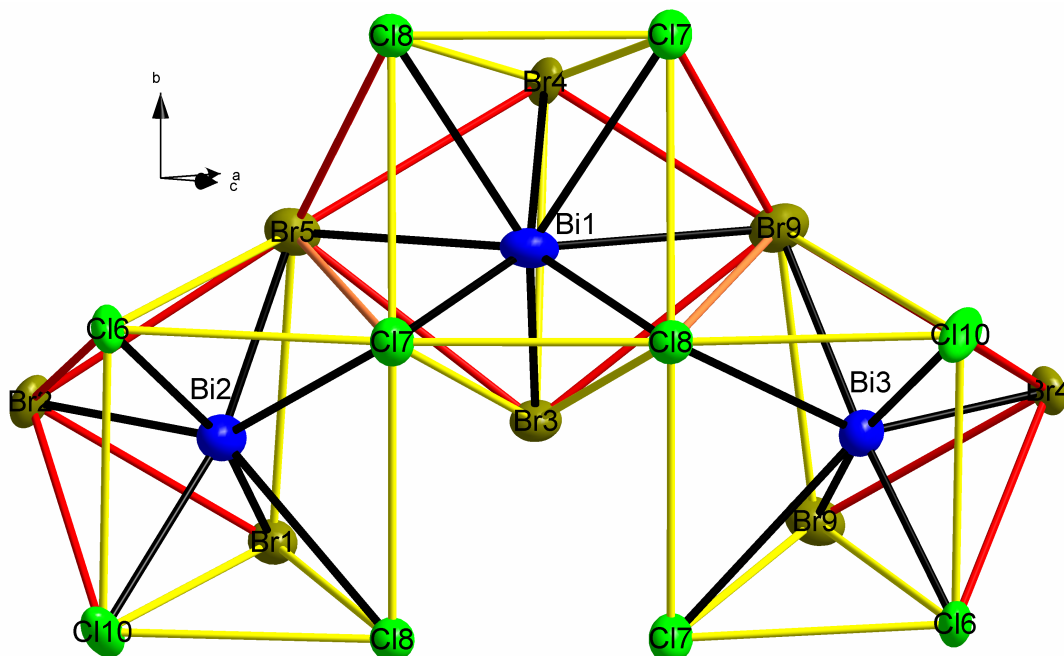


Abbildung 6.12 Die Verknüpfung der drei Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blickrichtung senkrecht zur kristallographischen *b*-Achse. Gelb: trigonales Prisma, rot: überkappte Fläche, orange: verknüpfende Kante zwischen den Polyedern von Bi1 und Bi2 bzw. Bi3. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

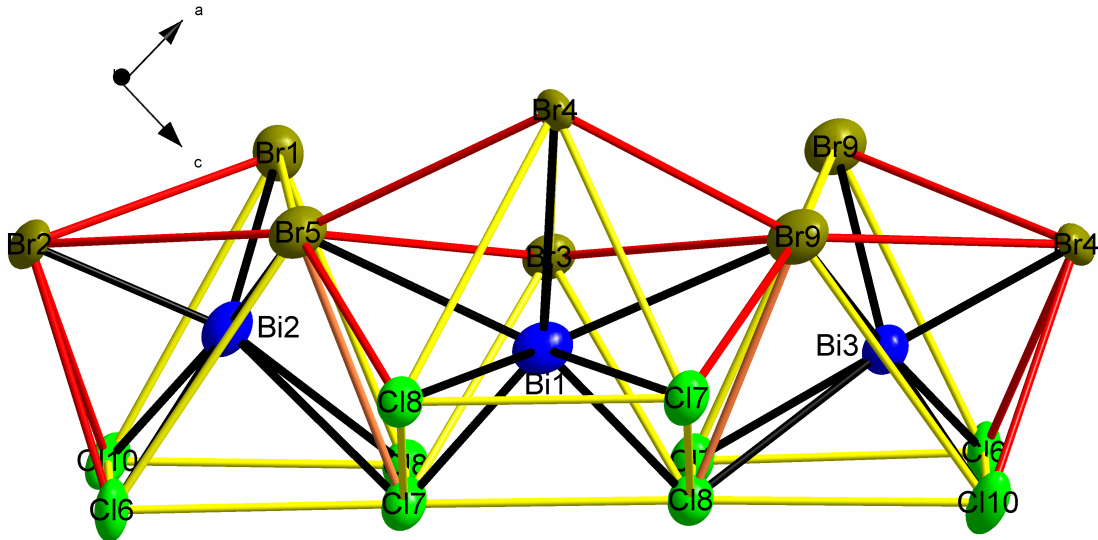


Abbildung 6.13 Die Verknüpfung der drei Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse. Auffällig ist die Lage der gemischten und der reinen Halogen-Positionen. Legt man eine Ebene durch die Bismut-Atome, liegen die reinen Chlor-Lagen auf der einen und die gemischten Halogen-Lagen auf der anderen dieser Ebene. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

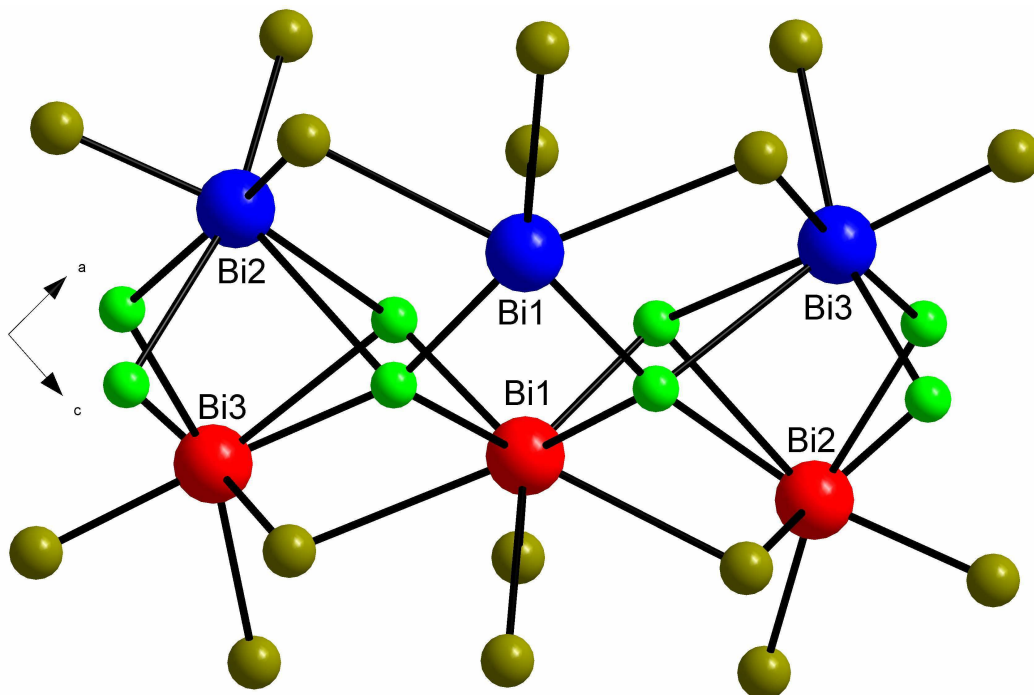


Abbildung 6.14 Zwei durch die 2_1 -Schraubenachsen erzeugte polymere Anioneneinheiten in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse. Die Schraubenachse verläuft senkrecht zur Bildebene zwischen den beiden Bi1-Atomen. Die Einheiten sind entlang der kristallographischen b -Achse gegeneinander verschoben und unterschiedlich farbig dargestellt, um die verschiedenen Höhen zu verdeutlichen.

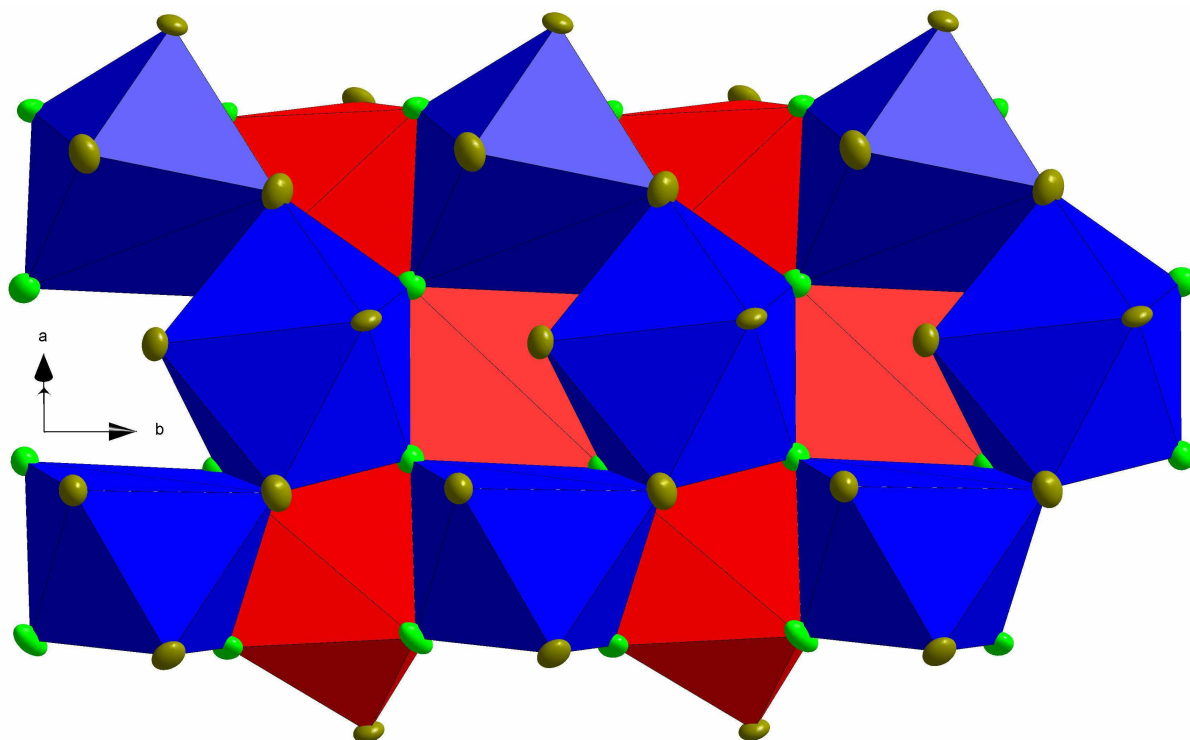


Abbildung 6.15 Blick auf das zick-zack-förmige Band der Koordinationspolyeder der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blau: Polyeder oberhalb der Bandmitte, rot: Polyeder unterhalb der Bandmitte. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

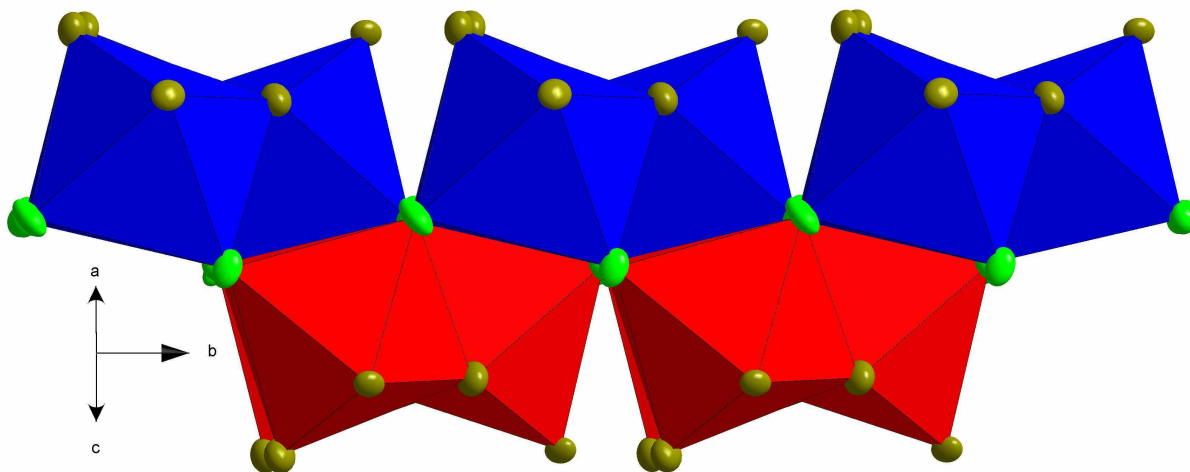


Abbildung 6.16 Blick auf die Seite des zick-zack-förmigen Bandes der Koordinationspolyeder der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Blau: Polyeder oberhalb der Bandmitte, rot: Polyeder unterhalb der Bandmitte. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Jedes dieser Bänder ist mit zwei weiteren Bändern über Kanten zu einer Ebene verknüpft (Abbildung 6.17 und Abbildung 6.18). Die Bänder sind versetzt zueinander angeordnet. Diese Ebenen liegen in der kristallographischen a - b -Ebene und sind entlang der kristallographischen c -Achse gestapelt.

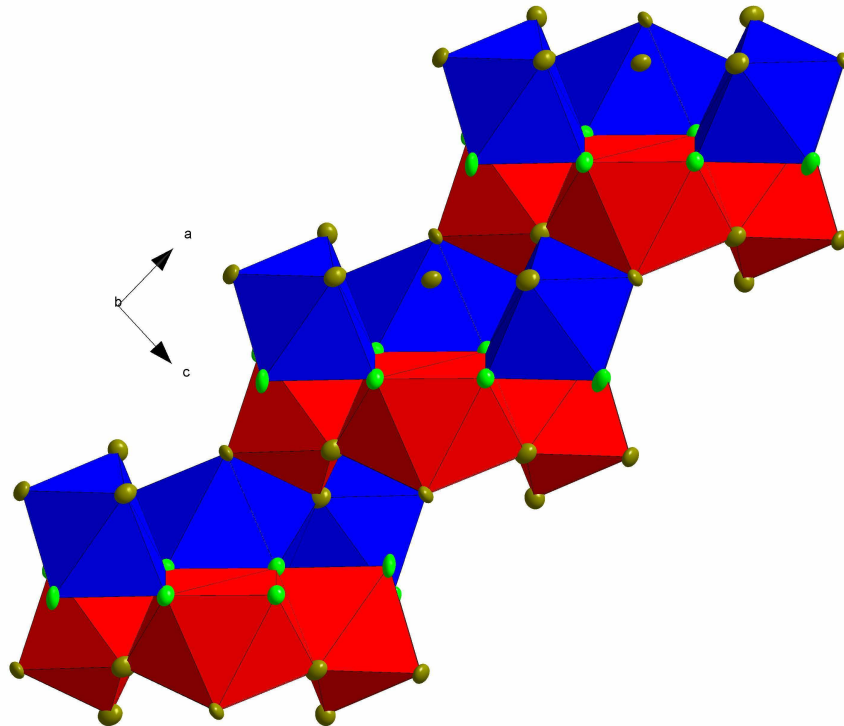


Abbildung 6.17 Blick entlang der kristallographischen b -Achse in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ auf die Verknüpfung der Bänder zu einer Ebene. Die Bänder sind versetzt zueinander entlang der kristallographischen a -Achse miteinander verknüpft. Blau: Polyeder oberhalb der Bandmitte, rot: Polyeder unterhalb der Bandmitte. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

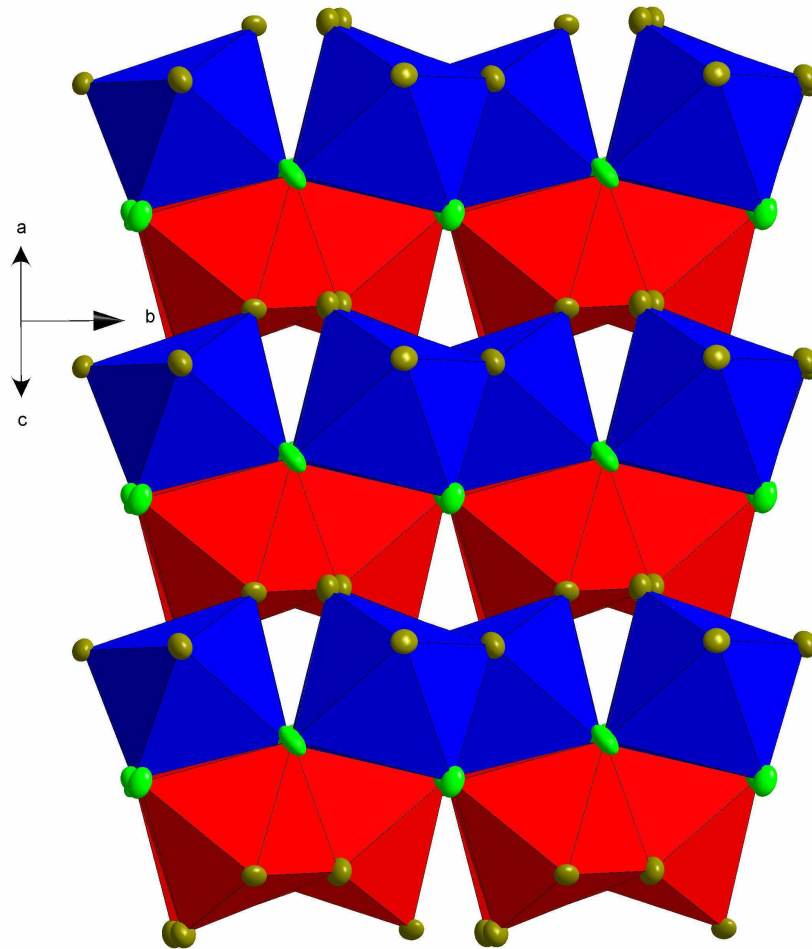


Abbildung 6.18 Blick in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ auf die Ebene, die durch die verknüpften Halogenidbismutat-Bänder entsteht. Die Bänder liegen zick-zack-förmig entlang der kristallographischen b -Achse. Mehrere dieser Bänder sind zu einer Ebene verknüpft, die in Richtung der kristallographischen a -Achse gestapelt sind. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

6.3.3. Ausrichtung der Kationen und Anionen in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$

Durch die Kristallsymmetrie liegen zwei Anionen-Ebenen wie Bild und Spiegelbild übereinander. Durch die versetzte Anordnung in einer Eben kommt es zu tunnelartigen Lücken zwischen zwei Ebenen, in denen sich die Kationen stapeln können (Abbildung 6.19).

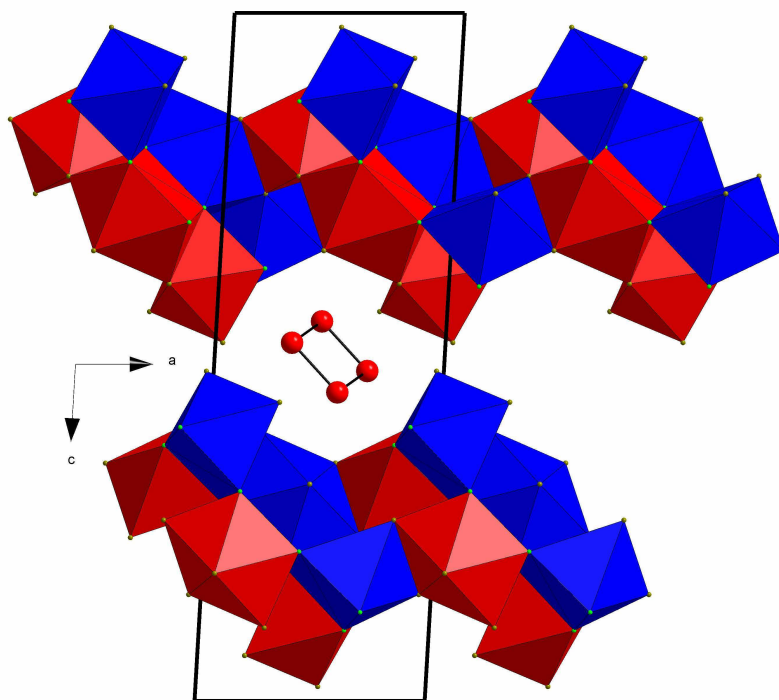


Abbildung 6.19 Die Kationen in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ liegen zwischen den Anionenebenen und sind in den Lücken zwischen zwei Ebenen gestapelt. Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

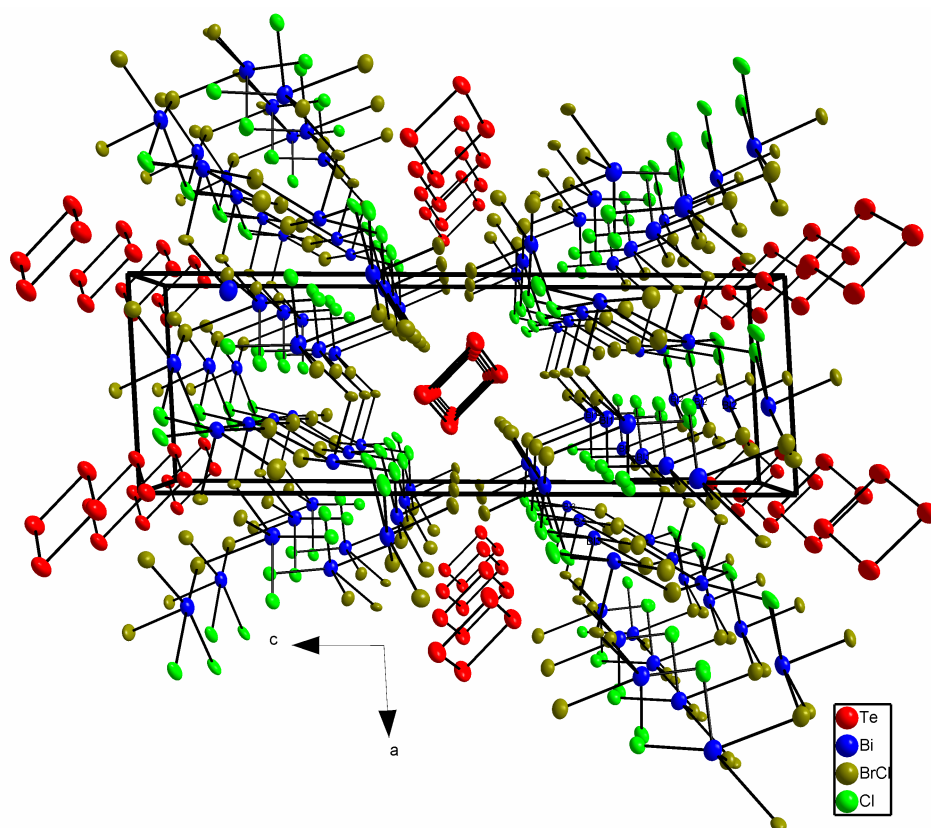


Abbildung 6.20 Perspektivischer Blick auf die Elementarzelle in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ entlang der kristallographischen *b*-Achse zur Verdeutlichung der Kanalstruktur. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

6.3.4. Vereinfachende Betrachtung des Aufbaus des Halogenidbismutat-Anions

Wie oben beschrieben, bestehen die Anionen in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ aus verzerrten, einfach- und doppelt-überkappten trigonal-prismatischen BiCl_7^- - und BiCl_8^- -Polyedern, die über Kanten miteinander verbunden sind. Der Aufbau des polymeren Anions lässt sich vereinfachen, indem man die Halogen-Atome entfernt und nur das Gerüst der Bismut-Atome betrachtet. Die kürzesten Bi-Bi-Abstände liegen in einem Bereich zwischen 4,40 und 5,36 Å (Abbildung 6.21). Bildet man nun ein Netz aus den Bismut-Atomen, erkennt man, dass die Atome Bi1 und Bi3 mit jeweils sieben weiteren Bismut-Atomen verbunden sind. Bi2 hingegen hat in dieser Betrachtungsweise nur vier Bismut-Atome als Nachbarn (Abbildung 6.22). Die unterschiedliche Anzahl an umgebenden Bismut-Atomen wird klar, wenn man entlang der kristallographischen b -Achse auf das Netz der Bismut-Atome schaut (Abbildung 6.23). Die Bi1- und Bi3-Atome liegen in diesem Gerüst innerhalb der Schicht, das Bi2-Atom ragt als Spitze aus dieser Schicht heraus und ist nur von einer Seite von anderen Bismut-Atomen umgeben. Das Hervorragen der Bi2-Atome ist sowohl in Blickrichtung entlang der kristallographischen a - als auch b -Achse deutlich zu erkennen.

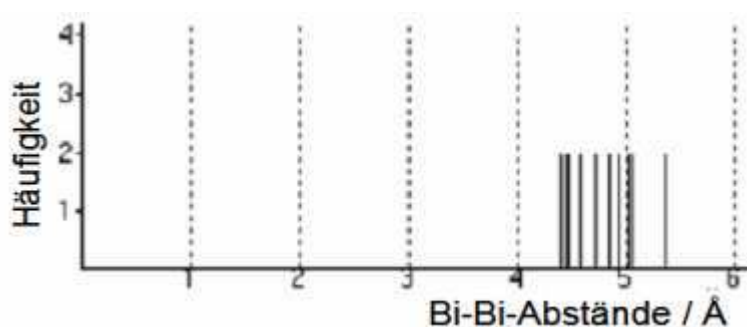


Abbildung 6.21 Abstandshistogramm der Bi-Bi-Abstände in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Die Verteilung zeigt einen kontinuierlichen Abstandsbereich zwischen 4,40 und 5,36 Å.

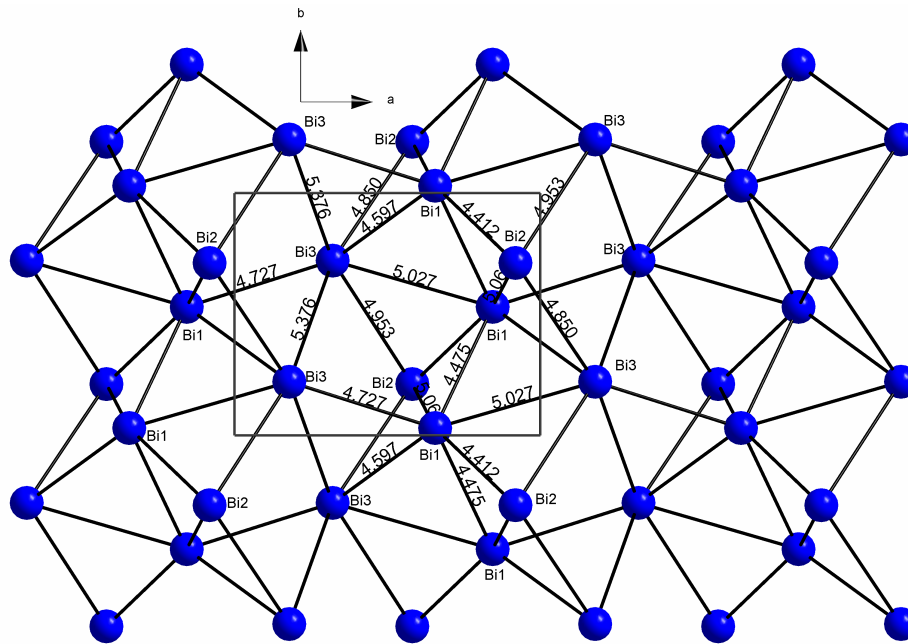


Abbildung 6.22 Ausschnitt aus der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Bi1 und Bi3 sind von sieben Bismut-Atomen umgeben, Bi2 nur von vier. Die Lage der Elementarzelle ist eingezeichnet. Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse, Abstände in Å.

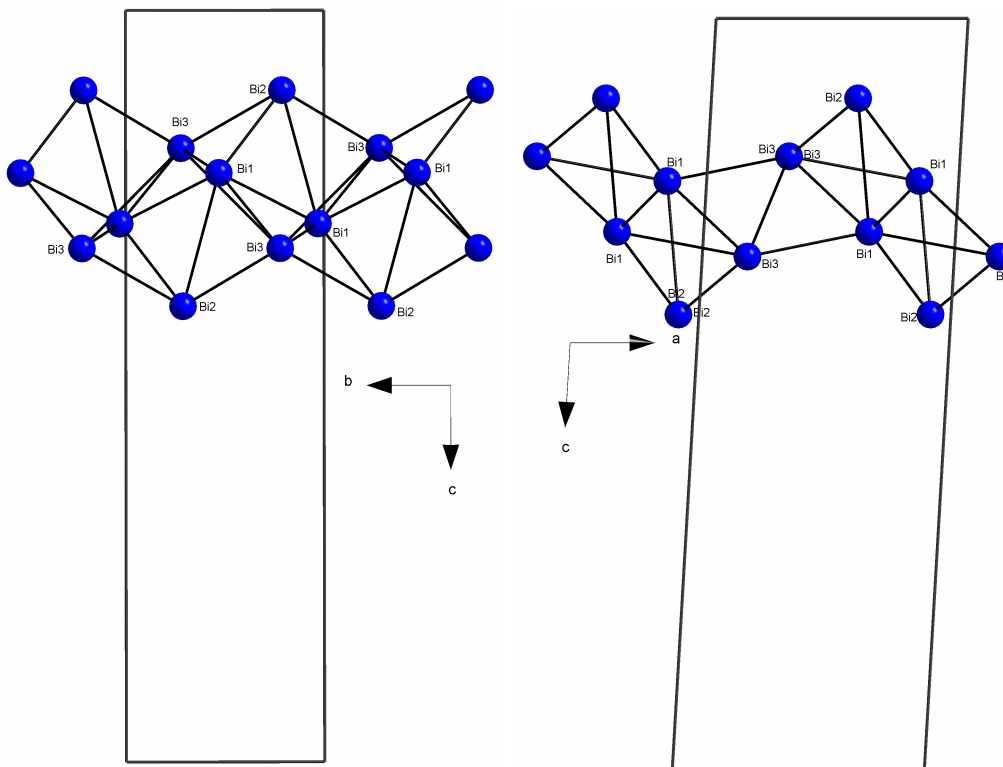


Abbildung 6.23 Ausschnitt aus der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Die unterschiedliche Koordination der Bismut-Atome lässt sich hier gut erkennen. Bi2 ragt als Spitze aus der Schicht heraus und ist nur von einer Seite mit anderen Bismut-Atomen benachbart. Die Lage der Elementarzelle ist eingezeichnet. Links: Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse, rechts: Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse.

6.3.5. Die Chlor-Brom-Verteilung in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$

Die ungewöhnliche Verteilung von ausschließlich mit Chlor-Atomen besetzten und mit Chlor- und Brom-Atomen gemischt besetzten Lagen lässt sich durch den vereinfachten Aufbau der polymeren Anionen leicht erklären. Entscheidend sind die Zwischenräume zwischen den Bismut-Atomen in einem Band und zwischen den Bändern (Abbildung 6.24). In einem Band liegen die Bismut-Positionen zick-zack-förmig übereinander, der kürzeste Bi–Bi–Abstand liegt bei 4,4 Å. Zwischen zwei verknüpften Bändern liegt der kürzeste Bi–Bi–Abstand bei 4,7 Å. Somit ist für die Positionen zwischen den Bändern mehr Platz für die größeren Brom-Atome, der kleinere Platz in der Zwischenschicht wird nur von Chlor-Atomen besetzt. Die unterschiedlich starke Substitution der einzelnen Positionen lässt sich durch die versetzte Verknüpfung der Bänder erklären. So liegt Bi1 zentral im eigenen Band und koordiniert am Rand des Nachbarbands an Bi3. Das Bi2-Atom hat keinen Kontakt zum Nachbarband und liegt an einem „freien“ Ende des eigenen Bandes. Das Bi3 Atom liegt zwar am Rand des eigenen Bandes, ist aber durch die Verknüpfung immer unter dem benachbarten Band und koordiniert an dessen Bi1 und Bi3, besitzt also kein „freies“ Ende wie Bi2. Schaut man sich nun die Besetzungsfaktoren der gemischten Halogenverbindungen in Bezug auf die Lage des jeweiligen zentralen Bismut-Atoms an, erkennt man, dass die drei am höchsten mit Brom substituierten Halogen-Positionen am Bi2 liegen, die mittleren liegen am Bi1, das allerdings wie das Bi2 mit dem höchstbesetzten Br5 koordiniert ist. Die drei Positionen mit dem niedrigsten Brom-Gehalt liegen alle am Bi3.

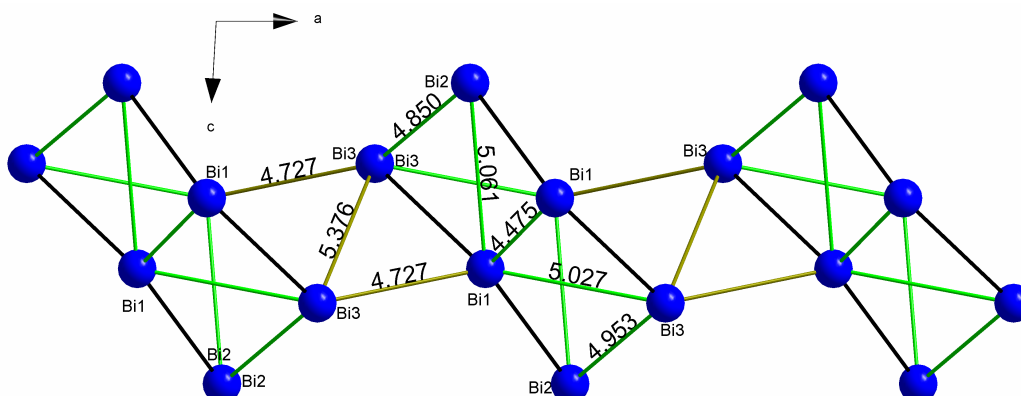


Abbildung 6.24 Ausschnitt aus der Anordnung der Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Die Stapelung der Bismut-Bändern erfolgt nicht gleichmäßig entlang der kristallographischen a -Achse. Die Abstände zwischen zwei Bändern (gelb markiert) sind größer als der in einem Band (grün markiert). In dem grün markierten Bereich liegen die reinen Chlor-Positionen, im gelben markierten Bereich liegen die gemischten Chlor-Brom-Positionen.

6.4. Vergleich der Kationen Te_4^{2+} und der Anionen ${}^2_\infty[\text{Bi}_6\text{X}_{20}]^{2-}$ aus den Strukturen von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ und $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$

Die beiden Strukturen von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ und $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ sind trotz gleicher Bruttoformel $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{X}_{20}]$ nicht isotyp. Sie unterscheiden sich in der Anordnung der Kationen und Anionen, obwohl beide aus verkippt gestapelten Te_4^{2+} -Ringen zwischen Schichten aus polymeren ${}^2_\infty[\text{Bi}_6\text{X}_{20}]^{2-}$ Anionen bestehen (vergleiche Abbildung 6.2 und Abbildung 6.25).

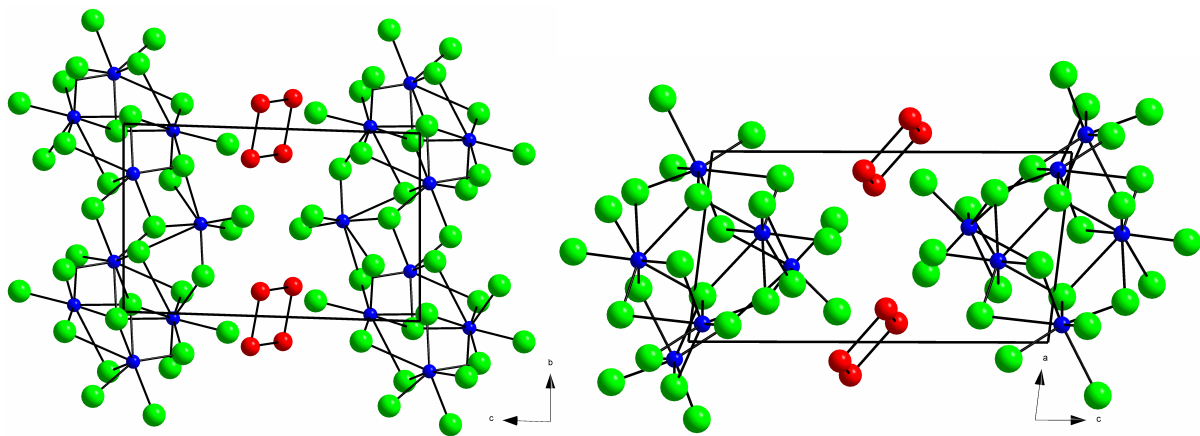


Abbildung 6.25 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$. Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse (links) und entlang der kristallographischen b -Achse (rechts).

Die einzelnen Te_4^{2+} -Ringe der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ sind entlang der kristallographischen b -Achse verkippt übereinander gestapelt (vergleiche Abbildung 6.5 und Abbildung 6.26). Der kürzeste Te-Te-Abstand zwischen zwei Te_4^{2+} -Ringen beträgt $6,204 \text{ \AA}$, der Abstand der Ringebenen im Stapel beträgt $8,751 \text{ \AA}$ und entspricht der Länge der kristallographischen b -Achse. Die Verkipfung des Te_4^{2+} -Kation zur kristallographischen b -Achse beträgt 75° .

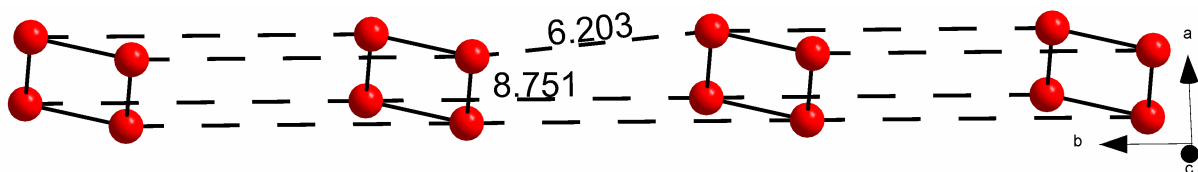


Abbildung 6.26 Ausschnitt aus dem Stapel verkippter Te_4^{2+} -Kationen, der sich entlang der kristallographischen b -Achse ausbildet. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Te_4^{2+} -Ringen beträgt $6,203 \text{ \AA}$, der kürzeste Abstand in der Stapelrichtung entspricht der Länge der b -Achse und beträgt $8,751 \text{ \AA}$. Die Verkipfung des Te_4^{2+} -Kations zur kristallographischen b -Achse beträgt 75° .

Durch die stärkere Verkipfung zur kristallographischen *b*-Achse im Vergleich zur Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ sind die Te_4^{2+} -Ringe in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ bis zu einem Abstand von 3,8 Å von zwölf Chlor-Atomen umgeben (vergleiche Abbildung 6.7 und Abbildung 6.28). Vier davon liegen in derselben Ebene wie der Ring und haben Abstände zwischen 3,1 und 3,5 Å. Die acht anderen Halogen-Atome liegen oberhalb und unterhalb der Ebene in Abständen zwischen 3,4 und 3,7 Å.

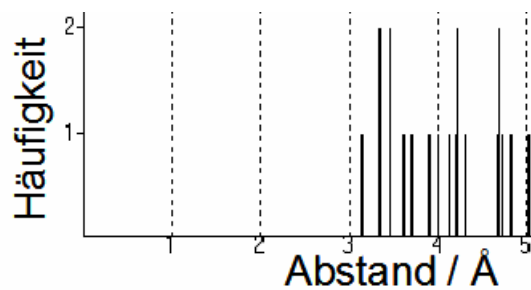


Abbildung 6.27 Abstandshistogramm der Te-Cl-Abstände in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$. Die Verteilung zeigt einen kontinuierlichen Abstandsbereich zwischen 3,10 und 5,0 Å.

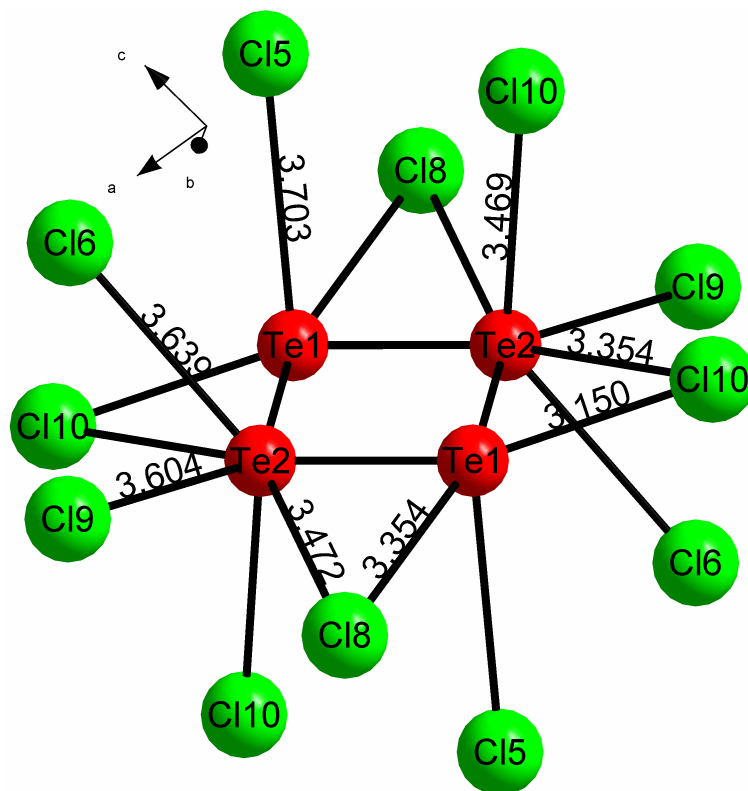


Abbildung 6.28 Die Koordination des Te_4^{2+} -Kations in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ durch benachbarte Chlor-Atome bis zu einem Te-Cl-Abstand von 3,8 Å.

Der Unterschied zwischen den beiden polymeren Anionen aus den Strukturen von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ und $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ liegt in der Verknüpfung der Bismut-Halogen-Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome. Als Koordinationspolyeder bilden die drei kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ zwei zweifach überkappte trigonale Prismen (Bi1 und Bi3) und ein einfach überkapptes trigonales Prisma (Bi2, Abbildung 6.29). Die Koordinationspolyeder von Bi1 und Bi3 sind flächenverknüpft, die Koordinationspolyeder von Bi2 und Bi3 sind kantenverknüpft (Abbildung 6.30). Die drei verknüpften Koordinationspolyeder bilden ähnlich wie in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ eine gewinkelte Anordnung (vergleiche Abbildung 6.12). Die Verknüpfung der drei kristallographisch unabhängigen Bismut-Chlor-Polyeder geschieht in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ durch eine 2_1 -Schraubenachse. Weil die Ebenen der Bi_3 -Gruppen parallel zu den 2_1 -Achsen stehen, ordnen sich die gewinkelt verknüpften Polyeder zu einem Band zusammen, in dem die Spitzen jeder gewinkelten Bi_3 -Gruppe immer in dieselbe Richtung zeigen (vergleiche Abbildung 6.15). In der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ fehlt diese 2_1 -Schraubenachse, als Symmetrieelement steht nur ein Inversionszentrum zur Verfügung. Dieses bewirkt, dass die Spitzen der gewinkelten Bi_3 -Gruppen in der Ebene abwechselnd in gegenüberliegende Richtungen zeigen (Abbildung 6.31).

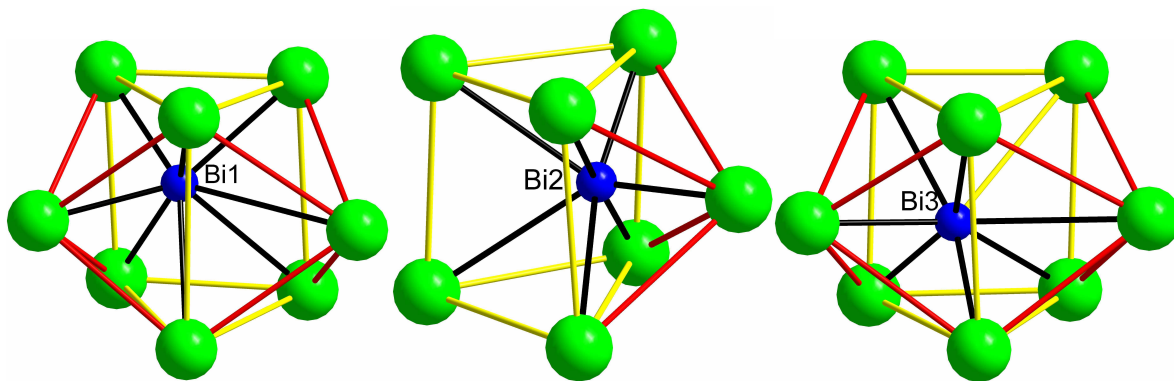


Abbildung 6.29 Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$. Bi1: zweifach überkapptes trigonales Prisma. Bi2: einfach überkapptes trigonales Prisma. Bi3: zweifach überkapptes trigonales Prisma. Gelb: trigonales Prisma, rot: überkappende Positionen.

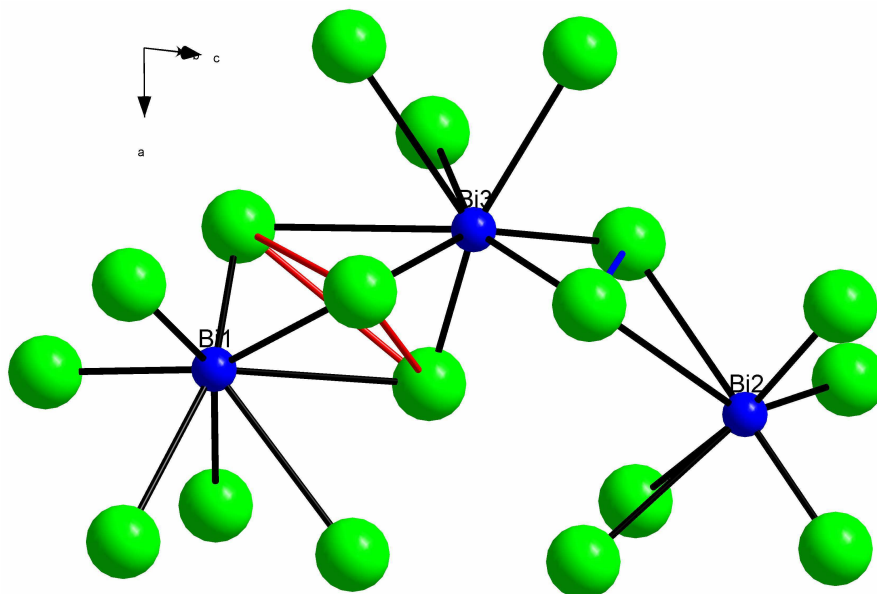


Abbildung 6.30 Verknüpfung der Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$. Die Koordinationspolyeder von Bi1 und Bi3 sind flächenverknüpft (rot), die Koordinationspolyeder von Bi2 und Bi3 sind kantenverknüpft (blau).

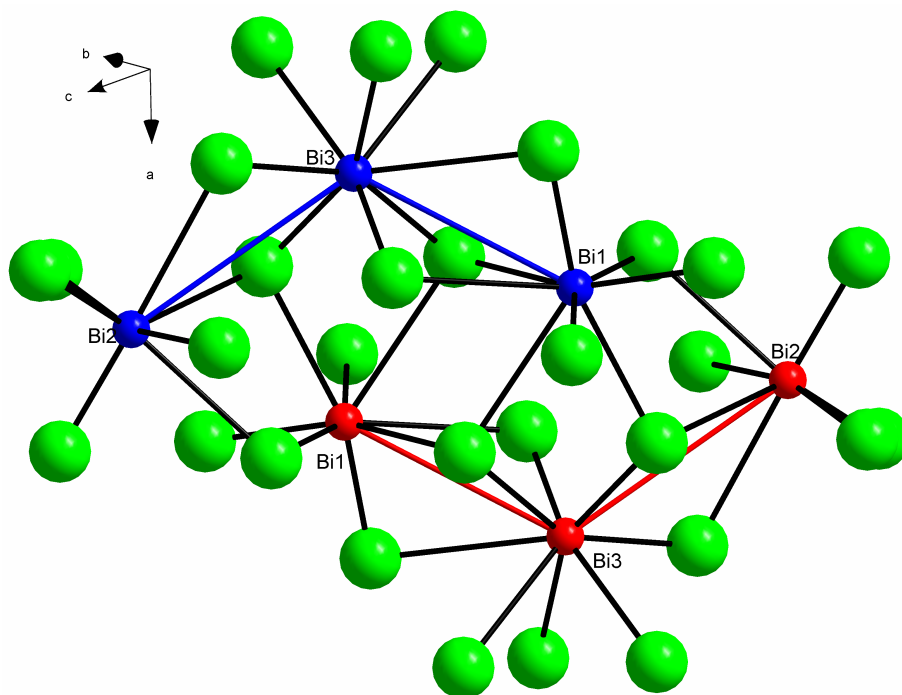


Abbildung 6.31 Ausschnitt aus der Anionenschicht in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$. In der Schicht ist die Ausrichtung der Verknüpfung der Polyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome abwechselnd in die eine oder andere Richtung.

Vergleicht man beide Anionen-Schichten miteinander, erkennt man, dass in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ durch das Inversionszentrum eine versetzte Stapelung der einzelnen Bi_3 -Gruppen erfolgt. In der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ erfolgt durch die 2_1 -Schraubenachse eine „Pärchen-Bildung“ von zwei Bi_3 -Gruppen. Diese Pärchen werden dann zueinander versetzt miteinander verknüpft (Abbildung 6.32).

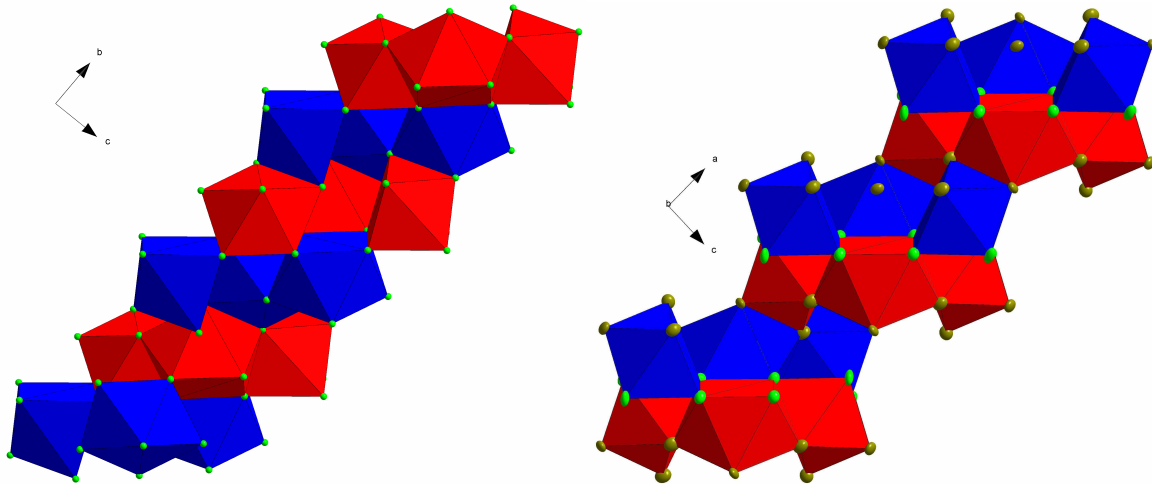


Abbildung 6.32 Vergleich des Aufbaus der Anionenschichten in den Strukturen von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ (links) und $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ (rechts). Der Unterschied im Aufbau liegt in der Verknüpfung der Bismut-Halogen-Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome. In der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ sind die Polyeder gleichmäßig zueinander versetzt, in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ kommt es abwechselnd zu parallelen und versetzten Anordnungen.

7. Neubestimmung der Struktur $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$

7.1. Bisheriges Strukturmodell von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$

Die Verbindung mit der Zusammensetzung $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ wurde erstmals 1997 von A. Stankowski in seiner Dissertation ²¹ vorgestellt. Gemäß seinem Strukturvorschlag ist die Struktur aus ${}^2_{\infty}(\text{Te}_2^{2/5+})$ -Polykationen und ${}^1_{\infty}([\text{BiBr}_4]^-)$ -Anionen aufgebaut (Abbildung 7.1). Die Kationen-Schicht besteht aus Te_2 -Hanteln, die parallel zueinander angeordnet sind und eine Ebene aufspannen, eine Anordnung, die auch in der Struktur von $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ ⁵⁷ beschrieben wird. Der Anionenteil der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ ist eine Kette aus Bromidobismutat-Anionen, die aus verzerrten, cis-kantenverknüpften Oktaedern mit der Zusammensetzung ${}^1_{\infty}([\text{BiBr}_2\text{Br}_{2/4}]^-)$ besteht (Abbildung 7.2). Die Anionen-Ketten liegen parallel nebeneinander zwischen den Schichten aus Kationen (Abbildung 7.3 und Abbildung 7.4). Die Abfolge der Schichten ist A-B-A'-B-A. Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.1 wiedergegeben.

Das vorgestellte Modell hat insbesondere im Kationenteil noch Klärungsbedarf, welcher sich auch in den eher dürftigen Gütefaktoren der Strukturverfeinerung widerspiegelt. Die Gütefaktoren liegen für alle Reflexe mit $R(F)$ bei 0,2029, für die starken Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ bei 0,1053 und für $wR(F^2)$ bei 0,3553. A. Stankowski begründet die Ursache für die schlechte Qualität der Strukturverfeinerung durch Bau- und Stapelfehler in der Schichtstruktur, welche sich in starken anisotropen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide der Tellur-Atome (Abbildung 7.1) bemerkbar machen. Hier ist allerdings die räumlich ähnliche Ausrichtung der thermischen Schwingungsellipsoide bei allen 15 kristallographisch unabhängigen Tellur-Atomen bemerkenswert. Dies ist ein Hinweis auf einen kristallographischen Fehler.

Folgende Ungereimtheiten sind in der bisherigen Strukturlösung nach A. Stankowski vorhanden:

Im Kationenteil fallen sofort die thermischen Schwingungsellipsoide der Tellur-Atome auf, denn diese haben dieselbe Vorzugsrichtung und sind stark elongiert.

Auch im Anionenteil haben die Atome relativ große und elongierte thermische Schwingungsellipsoide.

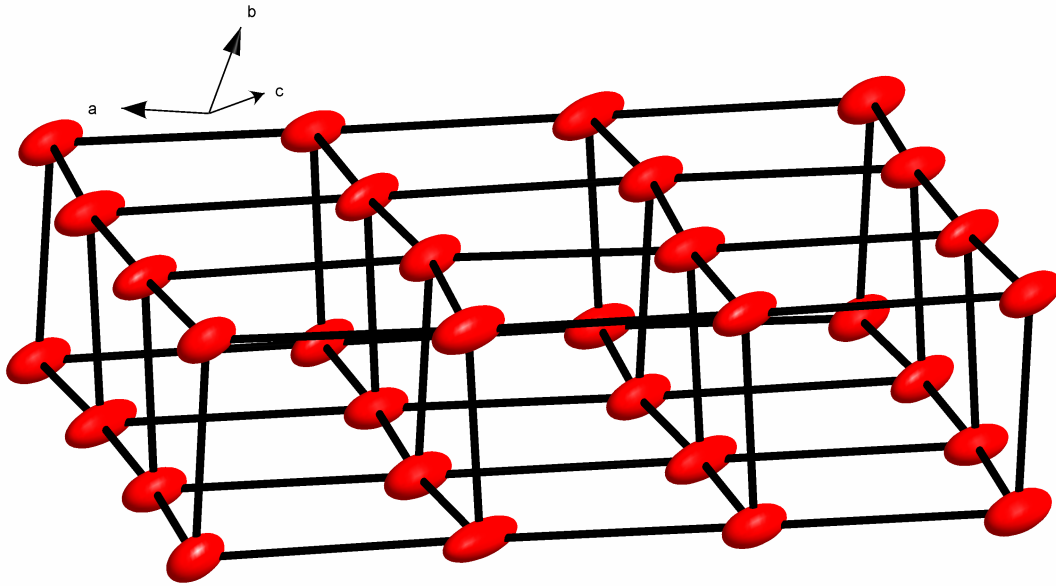


Abbildung 7.1 Ausschnitt aus dem polymeren $\frac{2}{\infty}(\text{Te}_2^{2/5+})$ -Kation aus der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell von A. Stankowki. Die Ellipsoide der thermischen Schwingungen sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

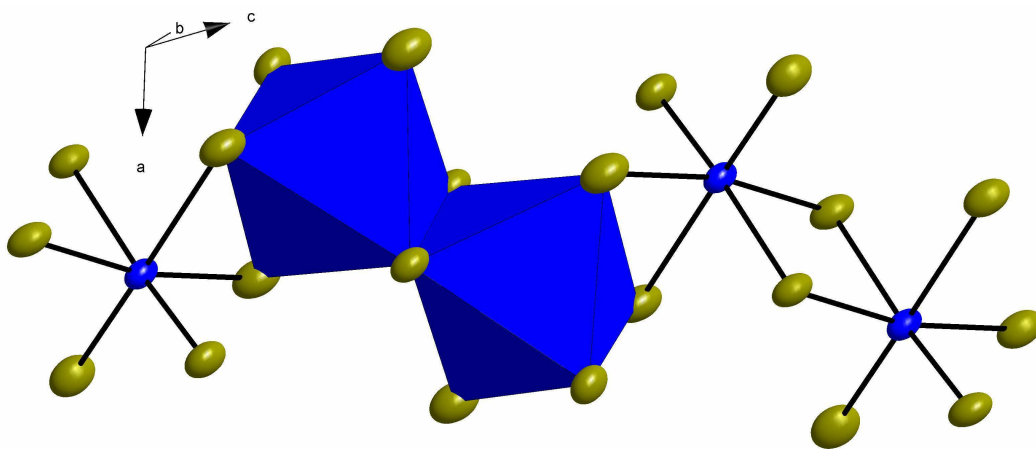


Abbildung 7.2 Ausschnitt der cis-kantenverknüpften $\frac{1}{\infty}([\text{BiBr}_2\text{Br}_{2/4}]^-)$ -Anionenkette aus der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell von A. Stankowki. Auch hier sind die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors vergrößert. Die Ellipsoide der thermischen Schwingungen sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

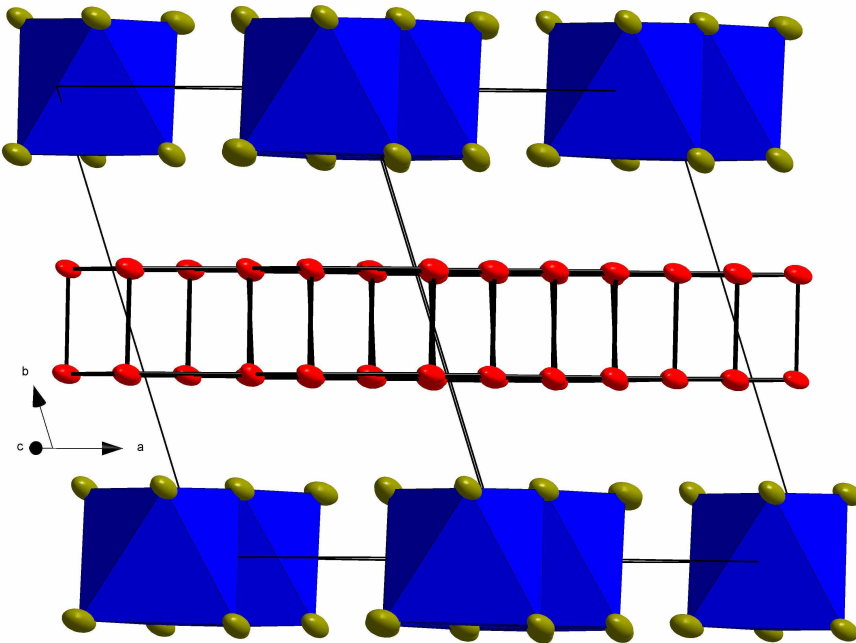


Abbildung 7.3 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell von A. Stankowki. Die Bromidobismutat-Anionen-Ketten liegen parallel zueinander zwischen den Kationen-Schichten. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

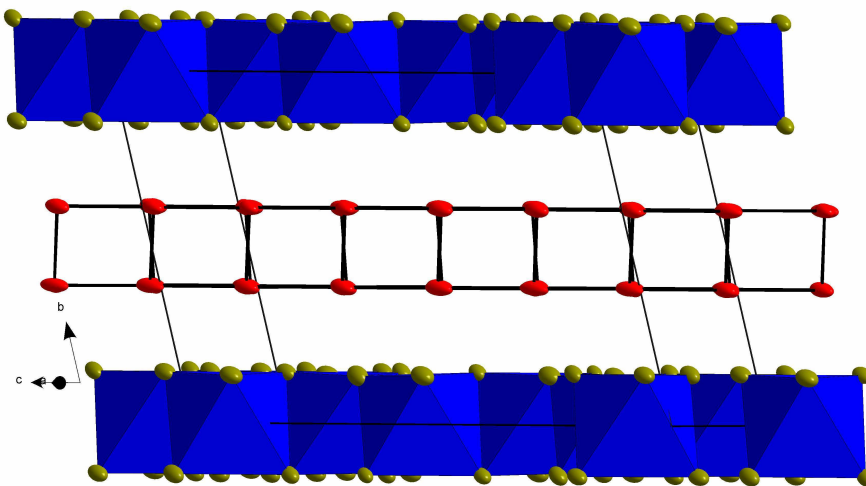


Abbildung 7.4 Sinnvoll ergänzter Inhalt der Elementarzelle von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell von A. Stankowki. Die Te_2 -Hanteln liegen parallel zueinander und spannen eine Ebene auf. Diese Ebene liegt zwischen den Bromidobismutat-Anionenketten. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 7.1 Kristallographische Daten des Strukturmodells von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ nach A. Stankowski.

Zusammensetzung	$\text{Bi}_1\text{Br}_4\text{Te}_5$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
Gitterkonstanten	$a = 7,739(1) \text{ \AA}$
	$b = 13,385(3) \text{ \AA}$
	$c = 22,650(4) \text{ \AA}$
Winkel	$\alpha = 64,96(2)^\circ$
	$\beta = 108,83(2)^\circ$
	$\gamma = 105,50(2)^\circ$
Volumen	$1988,7(7) \text{ \AA}^3$
Z	2
R-Werte alle Reflexe	$R_1 = 0,2029, wR_2 = 0,3553$
R-Werte für $I > 4\sigma(I)$	0,1053
Restelektronendichte	$+5,51 / -6,608 \text{ e\AA}^{-3}$
Wichtung	a: 0,0250 b: 1750.5

In seiner Dissertation vergleicht A. Stankowski die Kationen-Teilstruktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ mit den Kationen der Struktur von $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$, einer Intercalatverbindung, die im Jahr 1989 von R. Kniep und Mitarbeitern publiziert wurde⁵⁷. Wie auch in der bisherigen Strukturbestimmung von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ liegen in der Struktur von $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ die Tellur-Atome als Ausschnitt einer α -Polonium-Struktur vor (Abbildung 7.5). Auffällig ist in beiden Strukturen die gleiche Auslenkung der Schwingungsellipsoide der Tellur-Atome. Beide Strukturen kristallisieren in unterschiedlichen Raumgruppen und trotzdem sind die räumlichen Ausrichtungen der Ellipsoide sehr ähnlich. Es handelt sich ganz offenbar um ein Artefakt der Strukturbestimmung im Kationen-Netz.

In einem Artikel von R. Hofmann et al. über Bandstrukturen von Strukturen mit Doppelschichten, wie sie im schwarzen Phosphor in der Struktur von GeS oder den Thalliumhalogeniden vorkommen, wird auch die Tellur-Teilstruktur der Struktur von $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ diskutiert⁵⁸. Die Autoren versuchen durch Bandstrukturberechnungen zu ermitteln, ob die Anordnung der Atome verschiedener Strukturen mit Doppelschichten in einer α -Polonium- oder einer cis-Dekalin-analogen Struktur bevorzugt wird. Die Tellur-Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ werden als Sonderfall bezeichnet, da die Bandstrukturrechnungen beider

Strukturtypen für die Te_2 -Hantel energetisch keinen signifikanten Unterschied aufweisen. Sie geben also keinen Hinweis, um welche der beiden Anordnungen es sich handelt.

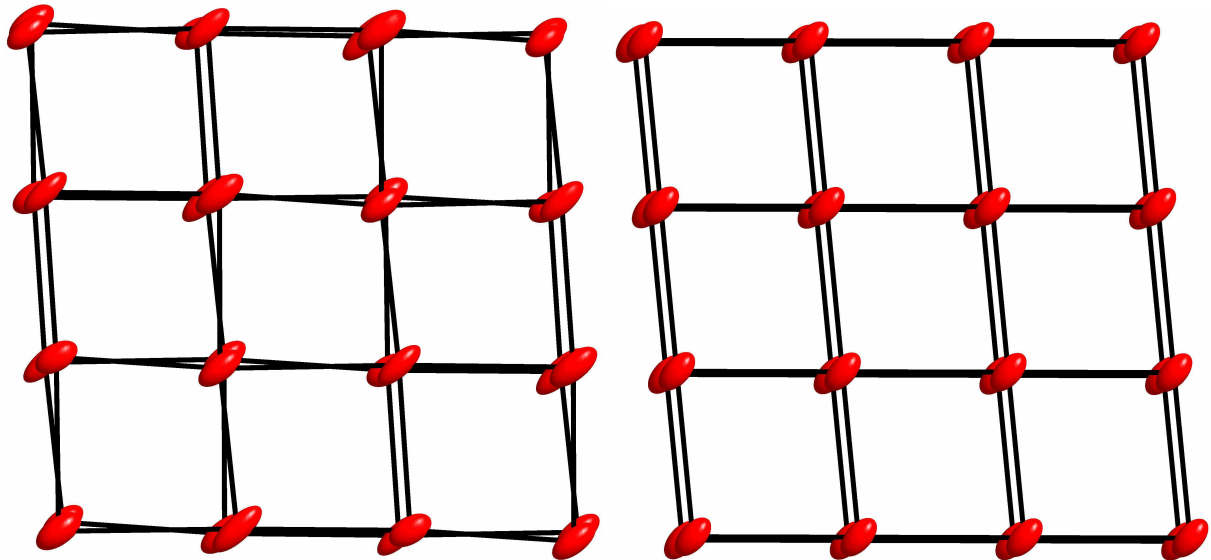


Abbildung 7.5 Vergleich der Kationen der Strukturen von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ (links) und $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ (rechts). Beide Kationen bilden nahezu deckungsgleich übereinander liegende (4^4) -Netze, die einen Ausschnitt aus der α -Polonium-Struktur darstellen. Auffällig sind in beiden Strukturen die räumlichen Ausrichtungen der Schwingungsellipsoide der Tellur-Atome. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

7.2. Darstellung von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$

Die unbefriedigende Beschreibung der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ veranlasste dazu, die Strukturbestimmung an eigens synthetisierten Kristallen erneut durchzuführen.

Silberne, metallisch glänzende Kristalle der Zusammensetzung $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ werden durch eine Reaktion aus den Edukten $\text{Te}/\text{BiBr}_3/\text{Te}_2\text{Br}$ hergestellt. Als Reaktionsgefäße dienten evakuierte Duranglasampullen mit einem Durchmesser von 14 mm und einer Länge von ca. 8,5 cm. Die Edukte wurden im Verhältnis von 5/2/2 im Schutzgashandschuhkasten eingewogen, die Gesamteinwaage betrug 0,3 g. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden bei einer Temperatur von 300 °C zwei Tage vorbehandelt und anschließend bei einem Temperaturgradienten von 190 °C auf 120 °C über mehrere Tage getempert. Die Kristalle entstehen in einem Schmelzkuchen, der zur Suche von geeigneten Einkristallen aufgebrochen und die darin enthaltenen Kristalle vereinzelt wurden.

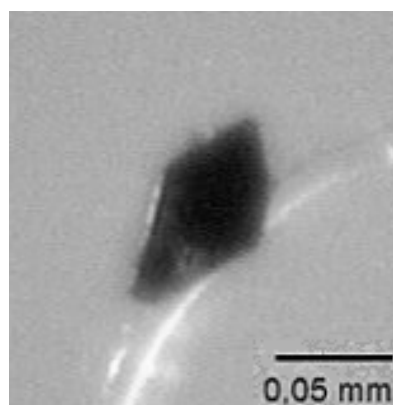


Abbildung 7.6 Kristall der Verbindung $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$, fotografiert mit der Mikroskopkamera des Einkristalldiffraktometers. Durch die Gegenlichtaufnahme erscheint der Kristall schwarz, der runde Bogen ist ein Nylonfaden, an dem der Kristall mit Hilfe von perflouriertem Öl befestigt ist.

7.3. Strukturbestimmung von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$

An einem plättchenförmigen Kristall mit den Dimensionen $0,078 \times 0,03 \times 0,02 \text{ mm}^3$ wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Die Messung des Datensatzes erfolgte an einem Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometer. Die Absorptionskorrektur erfolgte analytisch. Der Datensatz umfasste 15654 Reflexe. Der interne R-Wert lag bei 0,0873. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 6.1 angegeben, im unteren Teil der Tabelle werden die kristallographischen Daten für beide Strukturvorschläge nebeneinander dargestellt.

Die anhand der Datensammlung generierten Präzessionsaufnahmen (Abbildung 7.7, Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9) sind äußerst aufschlussreich. So zeigen die Aufnahmen entlang der kristallographischen c -Achse ($hk0$ bis $hk3$) ein triklinen Kristallsystem mit einem Winkel von fast 90° . Es ist klar zu erkennen, dass es sich bei dem vermessenen Kristall um einen Mehrling handelt. Die Aufnahmen entlang der kristallographischen a - ($0kl$ bis $3kl$) und b -Achse ($h0l$ bis $h3l$) zeigen neben den schon genannten Mehrlingsreflexen auch diffuse Streuanteile in Form von parallelen Strichen. Dies deutet auf eine Unordnung im Kristall hin. Diese Unordnung kann von Stapelfehlern und Überstrukturen verursacht werden. Die Ausbildung der Schichten von Kationen und Anionen kann auch zu Stapelfehlern der einzelnen Schichten in der Struktur führen.

Die Berechnungen zur Strukturlösung geben einen Zwillingsanteil von 10 % für die vorliegende Kristallstruktur an. Dadurch ist der Anteil an Mehrlingsreflexen gering und es sind hauptsächlich die Reflexe der Fehlern und Stapelfehler auf den Beugungsbildern zu erkennen. Dies macht die genaue Zuordnung der Reflexe schwierig und erschwert die Suche nach der Raumgruppe und den Symmetrien in der Kristallstruktur.

Die Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ ist aus Kationen und Anionen aufgebaut, die sich entlang der kristallographischen c -Achse stapeln. Es sind zwei verschiedene Modelle möglich, um aus den gemessenen Daten eine Struktur zu verfeinern. Die eine Strukturlösung beruht auf dem Modell von A. Stankowski, das durch zwei unterbesetzte Bismut-Atome ergänzt wurde. Das andere Modell führt weitere Splitlagen für die Tellur- und Brom-Atome ein. Beide Modelle werden im Folgenden beschrieben.

Tabelle 7.2 Kristallographische Daten der Struktur von (Te₂)₅[BiBr₄]₂.

Zusammensetzung	BiBr ₄ Te ₅	
Temperatur	123(3) K	
Wellenlänge	0,71073 Å, Mo-K _α	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P1	
Gitterkonstanten	$a = 7,1141(5)$ Å	
	$b = 7,7231(4)$ Å	
	$c = 12,7455(8)$ Å	
Winkel	$\alpha = 72,957(4)$ °	
	$\beta = 78,751(3)$ °	
	$\gamma = 88,737(4)$ °	
Volumen	656,20(7) Å ³	
Z; berechnete Dichte	2; 5,904 g/cm ³	
Berechnete molare Masse	1166,62 g/mol	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Absorptionskoeffizient	36,45 mm ⁻¹	
Bereich von Theta	2,91 bis 27,485 °	
Min und max <i>hkl</i>	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -16 \leq l \leq 16$	
Gemessene Reflexe	15654	
Unabhängige Reflexe	2970	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2496	
Gütefaktoren der Mittelung R_{int}	0,0874	
	Strukturmodell I	Strukturmodell II
Zahl der Parameter	98	121
Goof	1,089	1,047
R_1 alle Reflexe	0,0719	0,0539
R_1 $I > 2\sigma(I)$	0,059	0,0419
wR_2 alle Reflexe	0,1657	0,1064
wR_2 $I > 2\sigma(I)$	0,1558	0,0996
Restelektronendichte max/min	4,428 / -6,015 eÅ ⁻³	2,207 / -2,54 eÅ ⁻³
Wichtung a / b	0,0635 / 49,7015	0,0458 / 10,4982

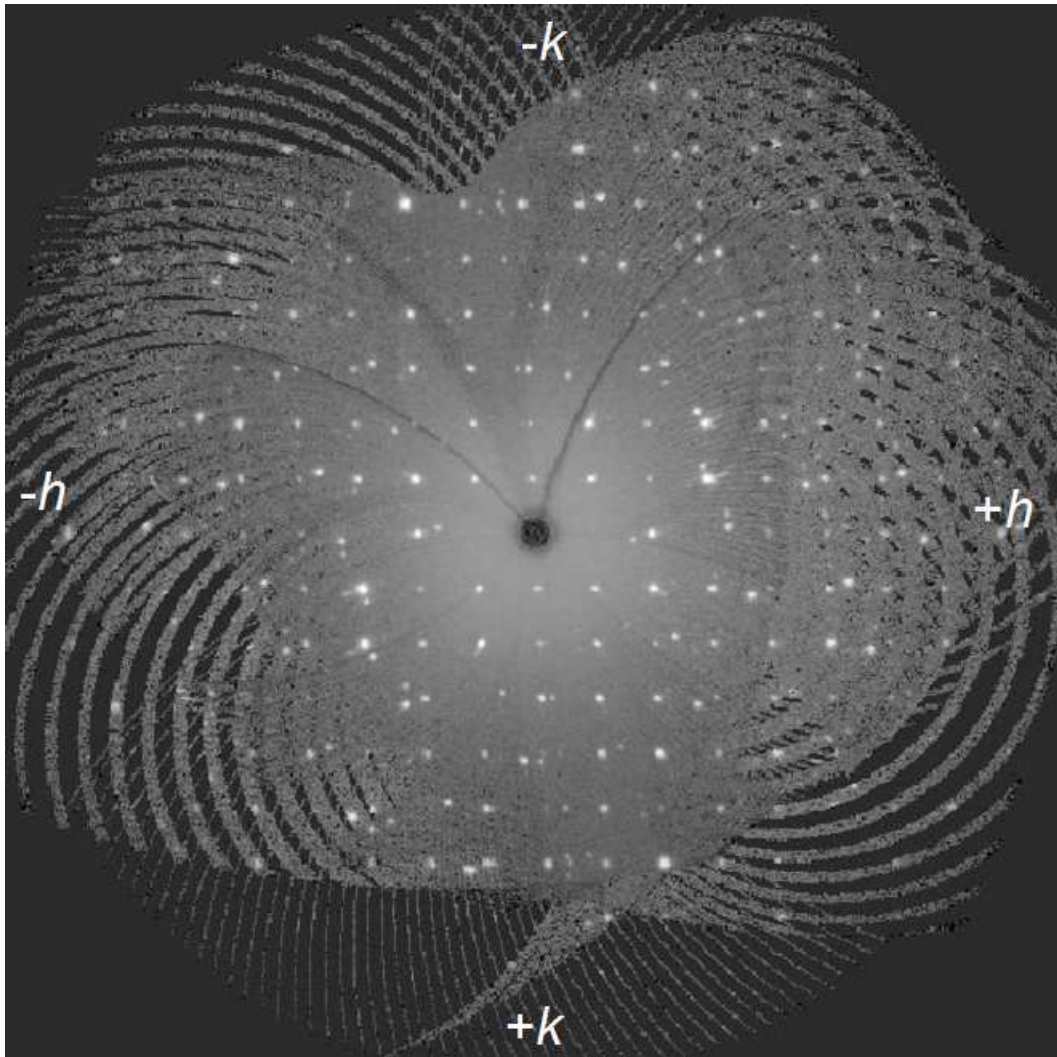


Abbildung 7.7 Simulierte Präzessionsaufnahme der $hk0$ -Schicht des triklin kristallisierenden $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Der Winkel zwischen den Achsen a und b beträgt annähernd 90° . Zu erkennen sind weiterhin einige Mehrlingsreflexe, die einen erheblichen Anteil an der Beugungsintensität aufweisen.

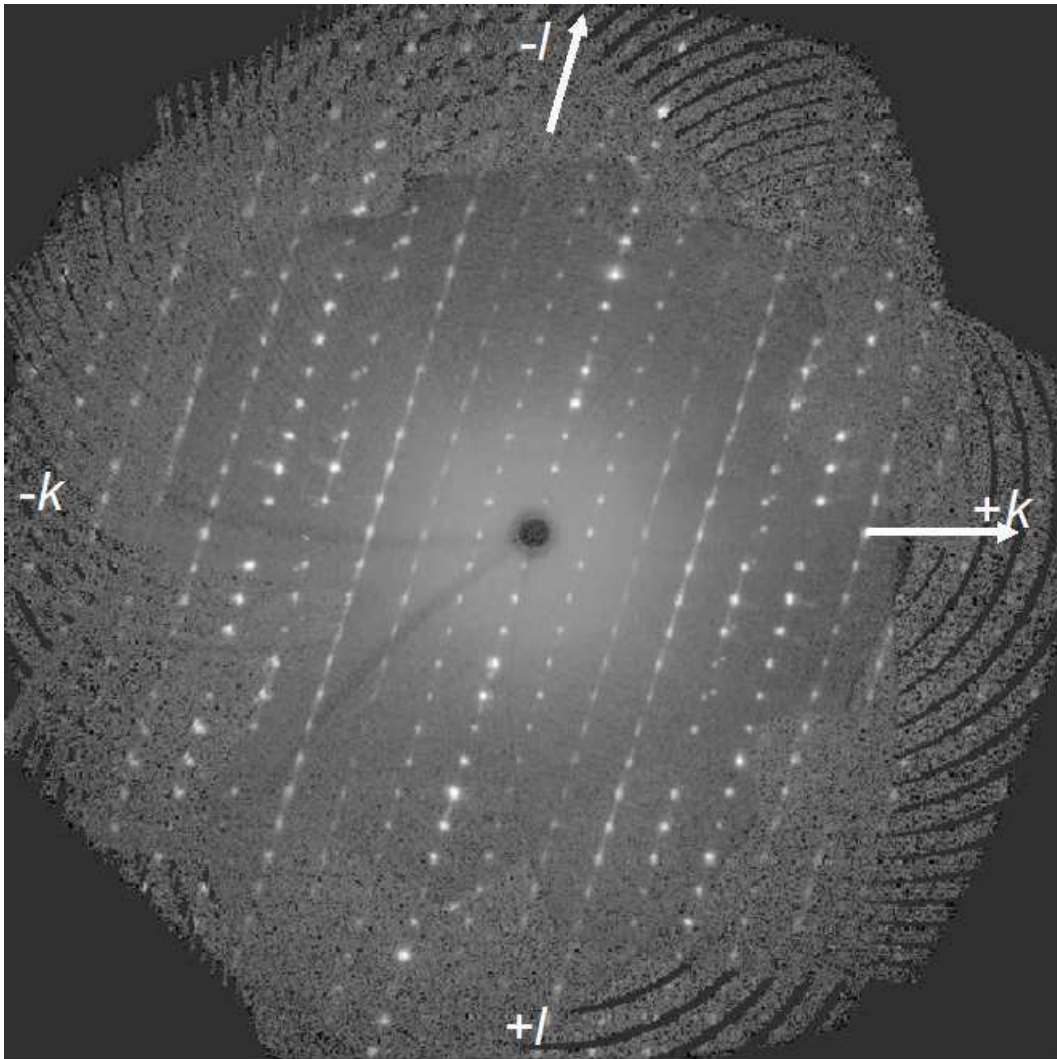


Abbildung 7.8 Simulierte Präzessionsaufnahme der $0kl$ -Schicht des triklin kristallisierenden $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Zu erkennen sind diffuse Streuanteile in Form von parallelen Strichen, die auf Stapelfehlern in der c -Richtung der Schichtstruktur des Kristalls hindeuten.

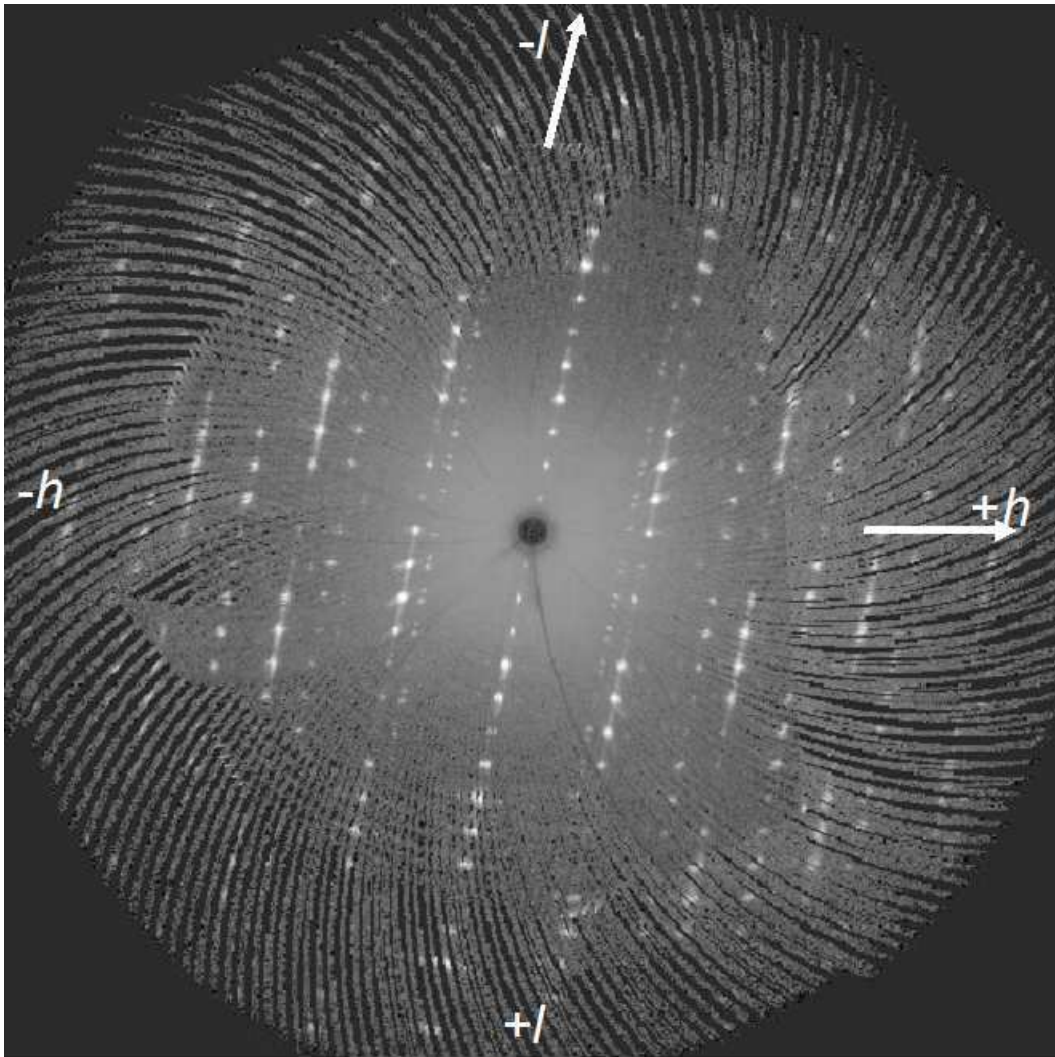


Abbildung 7.9 Simulierte Präzessionsaufnahme der $h0l$ -Schicht des triklin kristallisierenden $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Zu erkennen sind auch in dieser Richtung des reziproken Gitters diffuse Streuanteile in Form von parallelen Strichen sowie Reihen von Zwischenreflexen, die nicht zum reziproken Gitter des Hauptindividuums gehören.

7.3.1. Strukturmodell I in Anlehnung an das Modell von A. Stankowski

Im Vergleich zum Strukturvorschlag von A. Stankowski ändert sich bei der Neubestimmung der Struktur die Aufstellung der Zelle. Das Zellvolumen ist bei der neuen Kristallstrukturbestimmung um den Faktor drei von $1988,7 \text{ \AA}^3$ auf $656,20 \text{ \AA}^3$ verkleinert. Zur neuen Strukturbeschreibung werden wesentlich weniger kristallographisch unabhängige Atome benötigt, auch nimmt hier die Anzahl der kristallographisch unabhängigen Atome wie beim Volumen um den Faktor drei ab. Die thermischen Schwingungsellipsoide der Tellur-Atome (Abbildung 7.10) erhalten jedoch dieselbe Vorzugsrichtung und die Größe der Ellipsoide ist mit denen aus dem alten Strukturvorschlag vergleichbar.

Die Gütefaktoren der Strukturberechnung sind deutlich verbessert worden und liegen mit $R1 = 0,059$ für 2496 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) und $0,0719$ für alle 2970 Reflexe bei guten Werten. Die Gewichtsfunktion der Strukturverfeinerung ist allerdings mit den Parametern $a: 0,0635$ und $b: 49,7015$ extrem hoch. Die Restelektronendichte ist mit $+4,428$ und $-6,015 \text{ e\AA}^{-3}$ zwar recht hoch, aber in Anbetracht der schweren Atome in der Struktur noch in einem akzeptablen Bereich.

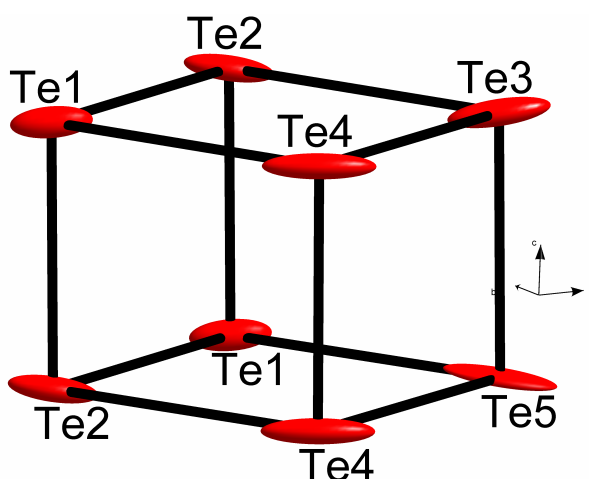


Abbildung 7.10 Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Gezeigt ist ein Ausschnitt aus der Tellur-Teilstruktur. Auffällig sind die großen zigarrenförmigen Schwingungsellipsoide der Tellur-Atome für das Strukturmodell I. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 7.3 Ortsparameter und Besetzungsfaktoren von Strukturvorschlag I der Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$.

Atom	x	y	z	Besetzung
Te1	0,2387(2)	0,6536(1)	0,3866(1)	1
Te2	-0,1587(2)	0,4536(1)	0,3868(1)	1
Te3	-0,3620(3)	0,8538(2)	0,3879(1)	1
Te4	-0,4420(3)	0,7464(2)	0,6130(1)	1
Te5	0,0386(3)	0,0546(2)	0,3874(1)	1
Bi	0,25293(9)	0,83817(9)	-0,00072(6)	0,916(2)
BiA	-0,181(2)	0,625(1)	0,000(1)	0,041(1)
BiB	0,316(2)	0,957(2)	0,001(1)	0,041(1)
Br1	0,1428(3)	0,6901(3)	-0,1459(1)	1
Br2	0,3555(3)	0,5342(3)	0,1381(1)	1
Br3	0,6219(3)	0,9493(3)	-0,1462(1)	1
Br4	-0,1204(3)	0,7996(3)	0,1368(1)	1

Tabelle 7.4 Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors von Strukturvorschlag I der Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0,0563(9)	0,0274(7)	0,0124(6)	-0,0049(5)	0,0036(6)	-0,0210(6)
Te2	0,074(1)	0,0264(7)	0,0125(7)	0,0017(5)	-0,0122(6)	-0,0239(7)
Te3	0,090(1)	0,0342(8)	0,0125(7)	-0,0098(6)	0,0134(7)	-0,0341(8)
Te4	0,115(1)	0,0349(9)	0,0122(7)	0,0058(6)	-0,0217(8)	-0,0407(9)
Te5	0,115(1)	0,0377(9)	0,0113(7)	-0,0034(6)	-0,0032(8)	-0,042(1)
Bi	0,0146(3)	0,0134(3)	0,0160(4)	-0,0018(3)	-0,0042(2)	0,0024(2)
BiA	0,0146(3)	0,0134(3)	0,0160(4)	-0,0018(3)	-0,0042(2)	0,0024(2)
BiB	0,0146(3)	0,0134(3)	0,0160(4)	-0,0018(3)	-0,0042(2)	0,0024(2)
Br1	0,036(1)	0,0226(9)	0,023(1)	-0,0081(7)	-0,0082(8)	0,0058(7)
Br2	0,047(1)	0,0223(9)	0,021(1)	-0,0026(8)	-0,0082(9)	0,0165(8)
Br3	0,0274(9)	0,0250(9)	0,020(1)	-0,0057(7)	-0,0029(7)	0,0045(7)
Br4	0,031(1)	0,0206(9)	0,026(1)	-0,0002(7)	0,0003(8)	0,0104(7)

7.3.1.1. Kationen-Teilstruktur

Das Kation in diesem Strukturvorschlag für $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ stellt eine Doppelschicht aus Tellur-Atomen dar, die in der kristallographischen a - b -Ebene ausgebreitet ist. Die Kationenschicht besteht aus Te_2 -Hanteln, die parallel zueinander angeordnet sind und eine Ebene aufspannen (Abbildung 7.11). Die Schwingungsellipsoide der fünf kristallographisch unabhängigen Tellur-Atome sind elongiert und haben die gleiche Vorzugsrichtung. Die Abstände zwischen den Tellur-Atomen in der Hantel betragen 2,6 bis 2,7 Å, die Abstände zwischen den parallel angeordneten Hanteln beträgt 3,2 bis 3,4 Å (Abbildung 7.12). Damit entspricht der Abstand in der Te_2 -Hantel einer verkürzten Te-Te-Einfachbindung, die Abstände zwischen Tellur-Atomen benachbarter Te_2 -Hanteln ist für eine kovalente Bindung zu lang und muss daher als koordinativ angesehen werden.

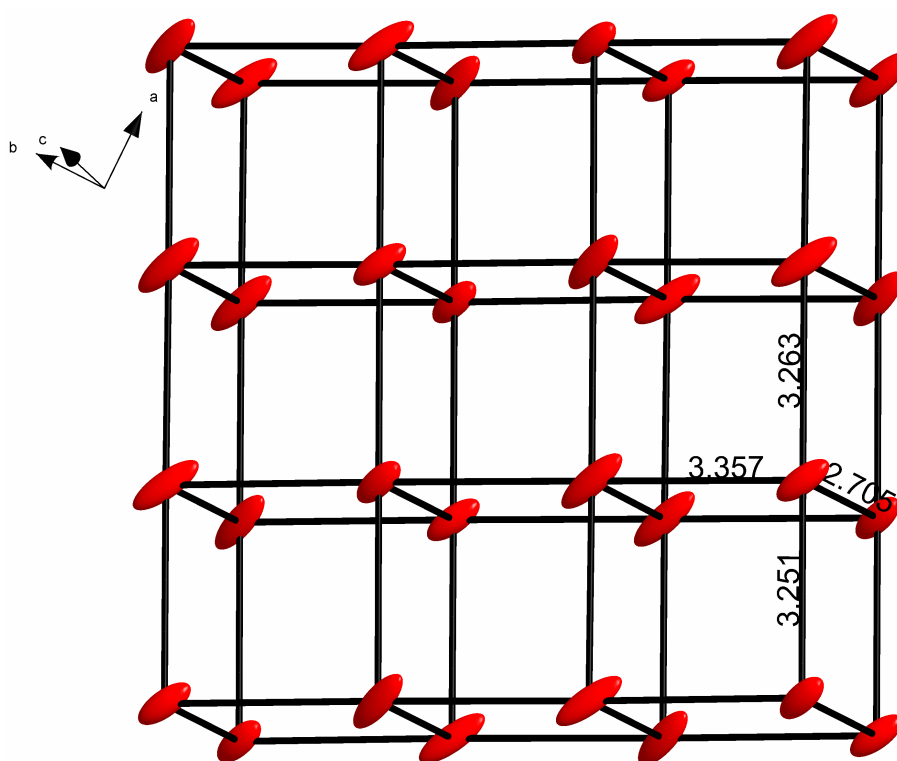


Abbildung 7.11 Ausschnitt aus dem polymeren $\frac{2}{5}(\text{Te}_2^{2/5+})$ -Kation aus der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell I. Wie im Strukturmodell von A. Stankowski haben die thermischen Schwingungsellipsoide eine Vorzugsrichtung und sind stark elongiert. Die Abstände sind in Å angegeben. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

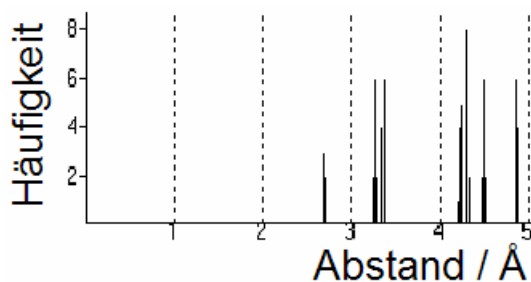


Abbildung 7.12 Abstandshistogramm der Te-Te-Abstände in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell I.

7.3.1.2. Das ${}^1_{\infty}[\text{BiBr}_4]_2^{2-}$ -Anion mit Splitlagenbesetzung der Bismut-Atome

Das Anion von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ ist gemäß Strukturvorschlag I aus Bismut-Atomen und Brom-Atomen zusammengesetzt. Zwei der drei Bismut-Atomlagen sind mit einer Besetzung von 4,11 % im Vergleich zu 91,7 % stark unterbesetzt. Jedes Bismut-Atom ist verzerrt oktaedrisch von Brom-Atomen umgeben (Abbildung 7.13). Betrachtet man nur die am höchsten besetzten Lagen, liegen Ketten aus cis-kantenverknüpften Oktaedern vor. Diese Ketten sind parallel nebeneinander und zwischen den Schichten der Kationen (Abbildung 7.14) angeordnet. Fügt man nun die unterbesetzten Bismut-Atome wieder ein, erkennt man, dass sich diese Positionen zwischen die Ketten mit den hoch besetzten Lagen einlagern und somit eine vollständig geschlossene Ebene bilden (Abbildung 7.15). Die Besetzung der Bismut-Positionen zu 91,7 bzw. je 4,11 % lässt darauf schließen, dass die Anionenketten in ihren Anordnungen im Kristall leicht variieren können.

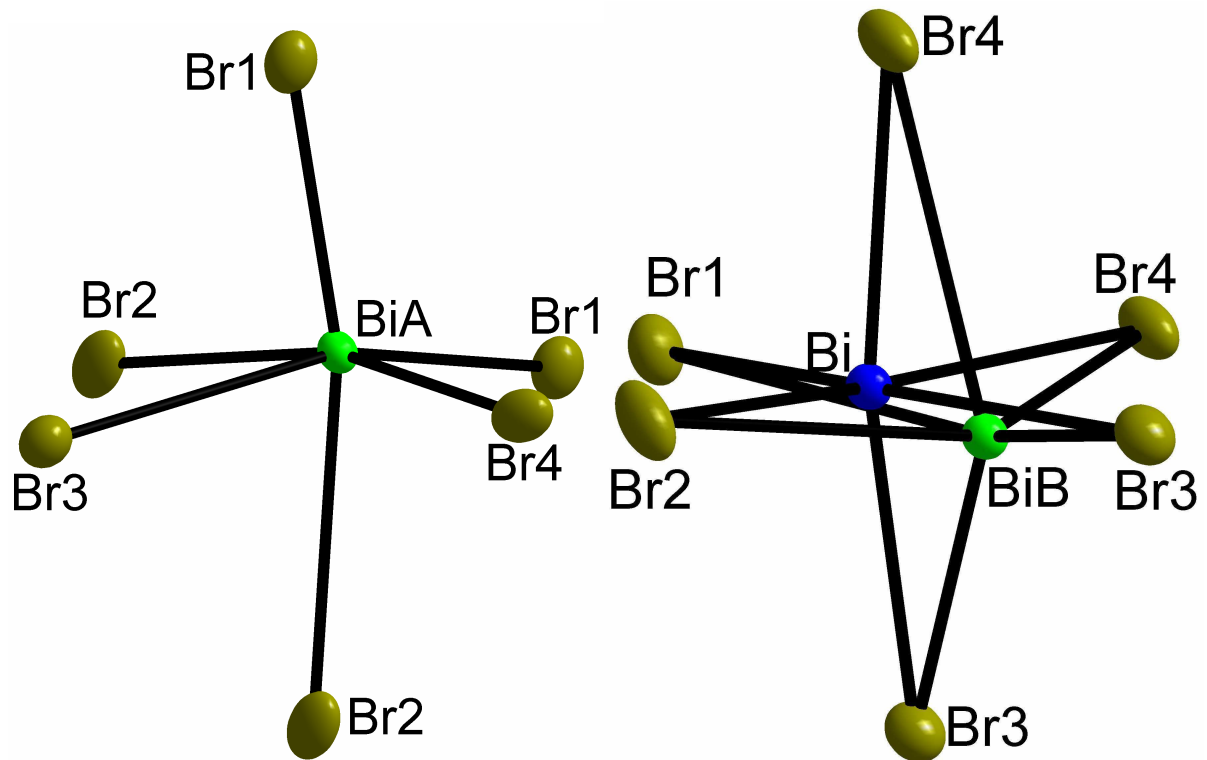


Abbildung 7.13 Umgebung der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell I. Die Bismut-Atome sind farblich gekennzeichnet: blau = Besetzungsfaktor 91,7 %, grün = Besetzungsfaktor 4,11 %. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

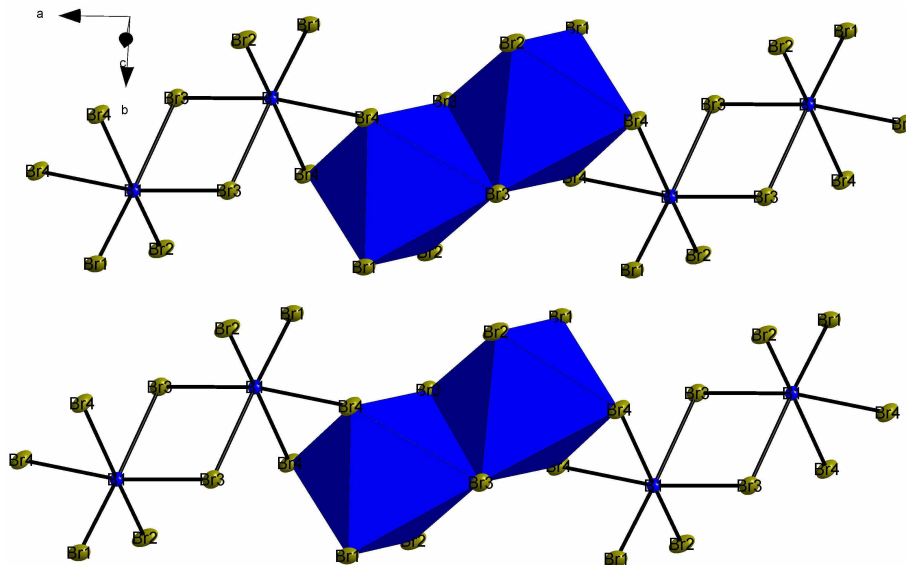


Abbildung 7.14 Parallele Ketten aus cis-kantenverknüpften $[\text{BiBr}_4]^-$ Anionenketten in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell I. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

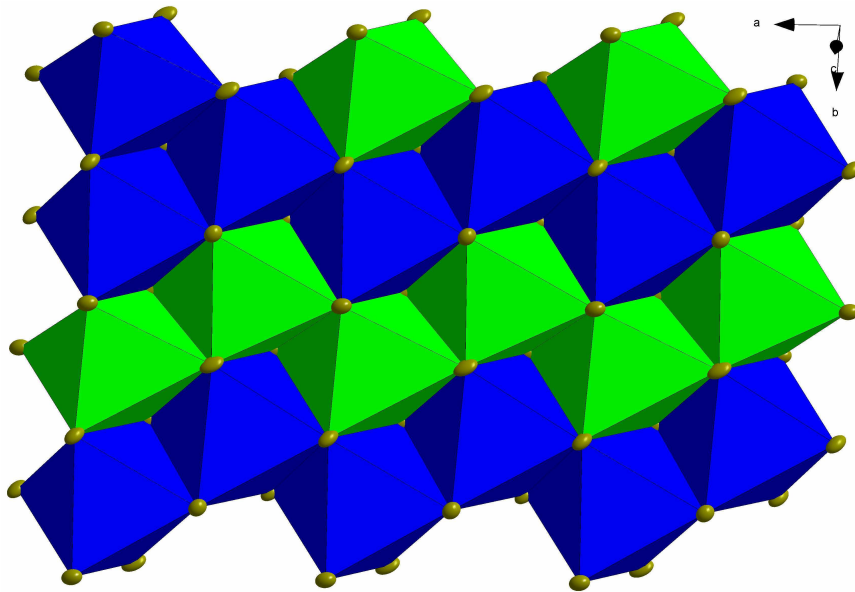


Abbildung 7.15 Ausschnitt aus der Anionen-Schicht in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell I. Die blauen Oktaederketten sind mit Bismut-Atomen besetzt, die sowohl zu 91 %, als auch zu 4 % besetzt sind, die grünen Oktaeder enthalten nur zu 4 % besetzte Bismut-Lagen. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

7.3.2. Strukturmodell II mit Splitlagen in Kation und Anion

Die ungewöhnlichen thermischen Schwingungsellipsoide der Tellur-Atome sind der Schlüssel zu einer neuen und besseren Strukturbeschreibung. Mit demselben gemessenen Datensatz ist es auch möglich, die Struktur auf einem anderen Weg zu beschreiben. Bei dieser Strukturbeschreibung werden neben den eben schon beschriebenen Bismut-Unterbesetzungen auch noch Splitlagen sowohl für die Tellur-Atome als auch für einige Brom-Atome eingeführt. Diese Splitlagen haben unterschiedliche Besetzungsfaktoren. Die Atompositionen und die Temperaturfaktoren sind in Tabelle 7.5 und Tabelle 7.6 wiedergegeben. Die Abstände und Winkel im Kation und im Anion sind in Tabelle 7.6 bis Tabelle 7.14 zusammengefasst.

Tabelle 7.5 Ortsparameter und Besetzungsfaktoren von Strukturvorschlag II der Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$.

Atom	x	y	z	Besetzung
Bi	0,25291(6)	0,83820(6)	-0,00072(4)	0,917(1)
BiA	0,177(1)	1,375(1)	-0,0009(9)	0,0411(7)
BiB	0,322(1)	0,957(1)	0,0008(9)	0,0411(7)
Te1	0,2640(3)	0,6414(4)	0,3892(2)	0,5
Te2	0,1281(3)	0,5579(4)	0,6156(2)	0,5
Te3	0,6049(3)	0,8677(4)	0,3841(2)	0,5
Te4	0,4053(2)	0,2676(3)	0,3906(1)	0,5
Te5	0,0760(2)	1,0401(3)	0,3875(1)	0,5
Te1A	0,2128(4)	0,6659(4)	0,3842(3)	0,5
Te2A	0,1881(3)	0,5349(4)	0,6108(2)	0,5
Te3A	0,6702(3)	0,8402(4)	0,3918(2)	0,5
Te4A	0,4791(2)	0,2395(3)	0,3832(1)	0,5
Te5A	0,0016(2)	1,0688(3)	0,3874(1)	0,5
Br1	0,3781(1)	1,0506(1)	0,1463(1)	1
Br2	0,1226(1)	1,2013(1)	-0,1363(1)	0,917(1)
Br3	0,1429(1)	0,6903(1)	-0,1460(1)	1
Br4	0,3539(2)	0,5330(1)	0,1380(1)	0,917(1)
Br2A	0,062(3)	1,173(3)	-0,145(1)	0,082(1)
Br4A	0,433(3)	0,578(2)	0,138(1)	0,082(1)

Tabelle 7.6 Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi	0,0133(2)	0,0130(2)	0,0158(3)	-0,0019(1)	-0,0038(1)	0,0025(1)
BiA	0,0133(2)	0,0130(2)	0,0158(3)	-0,0019(1)	-0,0038(1)	0,0025(1)
BiB	0,0133(2)	0,0130(2)	0,0158(3)	-0,0019(1)	-0,0038(1)	0,0025(1)
Te1	0,015(1)	0,0164(9)	0,0120(7)	-0,0015(5)	-0,0032(7)	-0,0021(7)
Te2	0,019(1)	0,0172(8)	0,0114(7)	-0,0018(5)	-0,0043(7)	0,0003(8)
Te3	0,017(1)	0,0199(9)	0,0113(6)	-0,0033(6)	-0,0023(8)	-0,0009(8)
Te4	0,018(1)	0,0197(7)	0,0109(6)	-0,0019(5)	-0,0045(8)	-0,0007(7)
Te5	0,0160(9)	0,0216(7)	0,0132(5)	-0,0038(5)	-0,0036(8)	-0,0004(7)
Te1A	0,015(1)	0,0164(9)	0,0120(7)	-0,0015(5)	-0,0032(7)	-0,0021(7)
Te2A	0,019(1)	0,0172(8)	0,0114(7)	-0,0018(5)	-0,0043(7)	0,0003(8)
Te3A	0,017(1)	0,0199(9)	0,0113(6)	-0,0033(6)	-0,0023(8)	-0,0009(8)
Te4A	0,018(1)	0,0197(7)	0,0109(6)	-0,0019(5)	-0,0045(8)	-0,0007(7)
Te5A	0,0160(9)	0,0216(7)	0,0132(5)	-0,0038(5)	-0,0036(8)	-0,0004(7)
Br1	0,0276(6)	0,0243(6)	0,0201(7)	-0,0057(5)	-0,0021(5)	0,0051(4)
Br2	0,0234(7)	0,0173(7)	0,0245(7)	-0,0008(5)	-0,0017(6)	0,0071(5)
Br3	0,0346(6)	0,0225(6)	0,0231(7)	-0,0082(5)	-0,0084(5)	0,0061(5)
Br4	0,0366(8)	0,0169(7)	0,0203(7)	-0,0025(5)	-0,0072(6)	0,0110(5)
Br2A	0,0234(7)	0,0173(7)	0,0245(7)	-0,0008(5)	-0,0017(6)	0,0071(5)
Br4A	0,0366(8)	0,0169(7)	0,0203(7)	-0,0025(5)	-0,0072(6)	0,0110(5)

Tabelle 7.7 Abstände im Kation der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in Å.

Atom 1	Atom 2	Abstand
Te1	Te2	2,744(5)
Te1	Te3	2,999(4)
Te1	Te4	3,032(3)
Te2	Te2A	2,765(2)
Te2	Te5A	2,999(3)
Te3	Te4	2,739(3)
Te3	Te4A	2,780(4)
Te4	Te5	2,973(3)
Te5	Te2A	3,038(4)
Te1A	Te2A	2,737(5)
Te1A	Te4A	2,996(3)
Te1A	Te3A	3,053(3)
Te3A	Te4A	2,745(4)
Te3A	Te5A	2,959(3)
Te5A	Te5A	2,748(4)

Tabelle 7.8 Winkel im Kation der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in °.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Te3	Te1	Te4	107,04(8)
Te2	Te1	Te3	96,0(1)
Te2	Te1	Te4	96,1(1)
Te1	Te2	Te5A	95,6(1)
Te1A	Te2	Te1	89,63(6)
Te1A	Te2	Te5A	89,93(8)
Te4	Te3	Te1	94,2(1)
Te4A	Te3	Te1	88,5(1)
Te4	Te3	Te4A	97,2(1)
Te3	Te4	Te1	97,6(1)
Te5	Te4	Te1	108,34(8)
Te3	Te4	Te5	95,87(9)
Te5	Te5	Te4	95,6(1)
Te4	Te5	Te1A	109,26(8)
Te5	Te5	Te1A	98,2(1)
Te1A	Te2A	Te4A	95,3(1)
Te1A	Te2A	Te3A	95,3(1)
Te4A	Te2A	Te3A	108,20(8)
Te2A	Te1A	Te2	94,1(1)
Te2A	Te1A	Te5	95,0(1)
Te2	Te1A	Te5	88,62(9)
Te4A	Te3A	Te2A	98,1(1)
Te5A	Te3A	Te2A	108,35(7)
Te4A	Te3A	Te5A	97,0(1)
Te3	Te4A	Te2A	88,90(9)
Te3A	Te4A	Te2A	94,7(1)
Te3A	Te4A	Te3	97,1(1)
Te3A	Te5A	Te2	109,45(8)
Te5A	Te5A	Te2	98,4(1)
Te5A	Te5A	Te3A	94,7(1)

Tabelle 7.9 Abstände im Koordinationspolyeder um BiA in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in Å.

Atom 1	Atom 2	Abstand
BiA	Br2	2,56(1)
BiA	Br3	2,604(9)
BiA	Br3	2,629(9)
BiA	Br4	2,89(1)
BiA	Br4A	2,95(2)
BiA	Br2A	2,98(2)
BiA	Br1	3,160(9)

Tabelle 7.10 Winkel im Koordinationspolyeder um BiA in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in °.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Br2	BiA	Br3	102,5(3)
Br2	BiA	Br3	92,3(3)
Br3	BiA	Br3	106,3(3)
Br2	BiA	Br4	162,8(4)
Br3	BiA	Br4	91,2(3)
Br3	BiA	Br4	93,7(3)
Br2	BiA	Br4A	81,6(4)
Br3	BiA	Br4A	171,4(5)
Br3	BiA	Br4A	80,9(4)
Br4	BiA	Br4A	83,4(4)
Br2	BiA	Br2A	7,2(4)
Br3	BiA	Br2A	95,7(5)
Br3	BiA	Br2A	92,2(5)
Br4	BiA	Br2A	169,2(5)
Br4A	BiA	Br2A	88,7(6)
Br2	BiA	Br1	93,8(3)
Br3	BiA	Br1	92,3(3)
Br3	BiA	Br1	158,7(4)
Br4	BiA	Br1	75,1(2)
Br4A	BiA	Br1	79,9(4)
Br2A	BiA	Br1	96,3(4)
BiA	BiA	Br1	144,4(5)

Tabelle 7.11 Abstände im Koordinationspolyeder um Bi in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in Å.

Atom 1	Atom 2	Abstand
Bi	BiB	1,06(1)
Bi	Br2A	2,60(1)
Bi	Br4	2,678(1)
Bi	Br3	2,682(1)
Bi	Br4A	2,74(1)
Bi	Br2	2,861(1)
Bi	Br1	2,886(1)
Bi	Br2	3,063(1)
Bi	Br1	3,084(1)
Bi	Br2A	3,15(1)

Tabelle 7.12 Winkel im Koordinationspolyeder um Bi in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in °.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
BiB	Bi	Br2A	101,0(7)
BiB	Bi	Br4	113,8(5)
Br2A	Bi	Br4	88,6(4)
Br2A	Bi	Br3	103,3(4)
Br4	Bi	Br3	97,74(4)
Br2A	Bi	Br4A	95,9(6)
Br4	Bi	Br4A	14,2(4)
Br3	Bi	Br4A	107,8(4)
Br2A	Bi	Br2	10,0(4)
Br4	Bi	Br2	90,13(4)
Br3	Bi	Br2	93,33(4)
Br4A	Bi	Br2	99,3(4)
Br2A	Bi	Br1	162,6(4)
Br4	Bi	Br1	98,71(4)
Br3	Bi	Br1	91,39(4)
Br4A	Bi	Br1	88,3(4)
Br2	Bi	Br1	169,34(4)
Br2A	Bi	Br2	86,7(4)
Br4	Bi	Br2	173,63(4)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Br3	Bi	Br2	87,52(4)
Br4A	Bi	Br2	163,4(4)
Br2	Bi	Br2	85,97(4)
Br1	Bi	Br2	84,69(4)
Br2A	Bi	Br1	78,2(4)
Br4	Bi	Br1	88,64(4)
Br3	Bi	Br1	173,45(4)
Br4A	Bi	Br1	78,3(4)
Br2	Bi	Br1	88,12(4)
Br1	Bi	Br1	86,15(4)
Br2	Bi	Br1	86,21(4)
Br2A	Bi	Br2A	82,9(6)
Br4	Bi	Br2A	170,3(3)
Br3	Bi	Br2A	79,7(4)
Br4A	Bi	Br2A	172,5(5)
Br2	Bi	Br2A	80,7(3)
Br1	Bi	Br2A	90,8(3)
Br2	Bi	Br2A	9,8(3)
Br1	Bi	Br2A	94,3(4)

Tabelle 7.13 Abstände im Koordinationspolyeder um BiB in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in Å.

Atom 1	Atom 2	Abstand
BiB	Br1	2,28(1)
BiB	Br1	2,558(9)
BiB	BiB	2,61(1)
BiB	Br2	2,751(9)
BiB	Br2A	2,99(2)
BiB	Br2A	3,02(2)
BiB	Br4A	3,11(1)

Tabelle 7.14 Winkel im Koordinationspolyeder um BiB in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß Strukturvorschlag II in °.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Br1	BiB	Br1	114,9(4)
Br1	BiB	Br2	112,9(4)
Br1	BiB	Br2	98,0(3)
BiB	BiB	Br2	118,4(5)
Br1	BiB	Br2A	85,2(5)
Br1	BiB	Br2A	155,7(5)
BiB	BiB	Br2A	144,9(7)
Br2	BiB	Br2A	85,5(4)
Br1	BiB	Br2A	118,8(5)
Br1	BiB	Br2A	100,8(5)
Br2	BiB	Br2A	9,3(4)
Br2A	BiB	Br2A	79,3(6)
Br1	BiB	Br4A	84,8(4)
Br1	BiB	Br4A	87,0(4)
BiB	BiB	Br4A	82,5(5)
Br2	BiB	Br4A	156,9(5)
Br2A	BiB	Br4A	81,1(5)
Br2A	BiB	Br4A	147,6(6)

7.3.2.1. Kationen-Teilstruktur mit Splitlagen

Das Kation in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ ist eine Doppelschicht aus Tellur-Atomen in der kristallographischen a - b -Ebene. Um die Kationen-Teilstruktur zu beschreiben, ist es erforderlich, die elongierten Tellur-Atomlagen in zwei Splitlagen pro Tellur-Lage mit einer Besetzung von jeweils 0,5 aufzuteilen. Würde man die Tellur-Atome wie im ursprünglichen Stankowski-Modell miteinander verbinden, erhält man zwei ineinander geschobene, nur leicht versetzte Tellur-Teilgitter (Abbildung 7.16). Dies ist sowohl chemisch als auch kristallographisch nicht sinnvoll. Aus diesem Grund muss das Verknüpfungsmuster der Te-Te-Bindungen anders festgelegt werden.

Betrachtet man die Abstandsverteilungen innerhalb des Kations genauer (Abbildung 7.17), erkennt man im Bereich bis $3,7 \text{ \AA}$ verschieden Kategorien von Abständen. Die Abstände

unter $2,5 \text{ \AA}$ sind die Abstände zwischen den Splitlagen und werden daher außer Acht gelassen. Die ersten Abstände im Bereich von Tellur-Tellur-Bindungen finden sich im Bereich zwischen $2,58$ und $2,82 \text{ \AA}$ und stellen die Abstände zwischen den Schichten (Abbildung 7.18.a). Es folgt ein zweiter, in der Abstandsverteilung scharf abgegrenzter Bereich zwischen $2,92$ und $3,08 \text{ \AA}$. Fügt man diese Bindungen ein, erhält man ein Verknüpfungsmuster von übereinander liegenden zick-zack-Ketten (Abbildung 7.18.b). Die Abstände über $3,08 \text{ \AA}$ sind für die weitere Betrachtung nicht relevant und werden nicht in Betracht gezogen.

Färbt man nun die übereinander liegenden zick-zack-Ketten unterschiedlich ein und verbindet die Ketten der gleichfarbigen Atome, erkennt man ein Netzwerk aus zwei ineinander verwobenen Teilnetzwerken (Abbildung 7.19 und Abbildung 7.20). Man erkennt, dass es sich bei beiden Teilstrukturen um eine Anordnung der Tellur-Atome wie in der Modifikation des schwarzen Phosphors handelt (Abbildung 7.21 und Abbildung 7.22). Die beiden Teilnetzwerke sind zueinander um 180° verdreht.

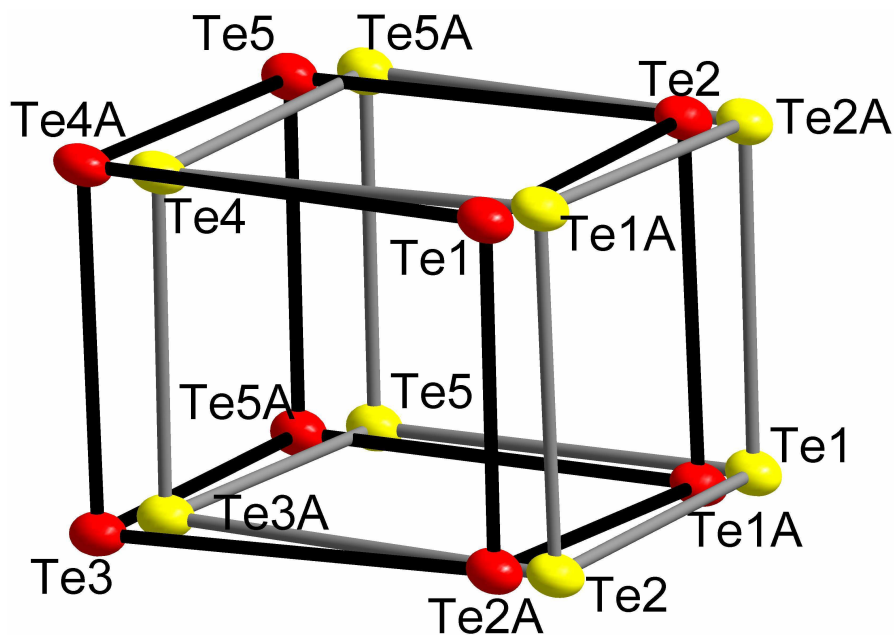


Abbildung 7.16 Betrachtung der Tellur-Splitlagen in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II als ineinander geschobene Teilgitter. Die Ellipsoide der thermischen Schwingungen sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

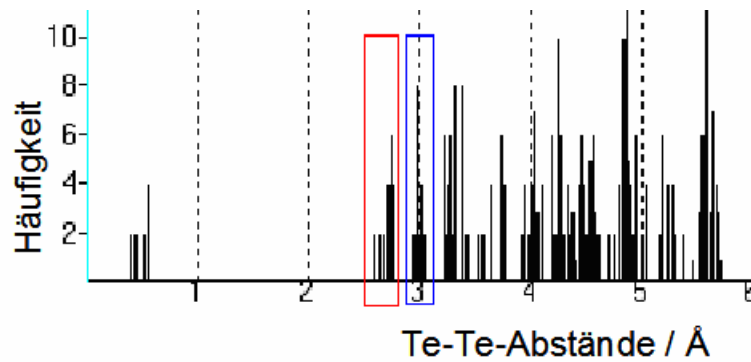


Abbildung 7.17 Abstände im Kation der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Rot: Abstand zwischen 2,58 und 2,82 Å, blau: Abstand zwischen 2,92 und 3,08 Å. Die Te-Te-Abstände im Bereich von 0,5 Å sind die kurzen Abstände der Splitlagen.

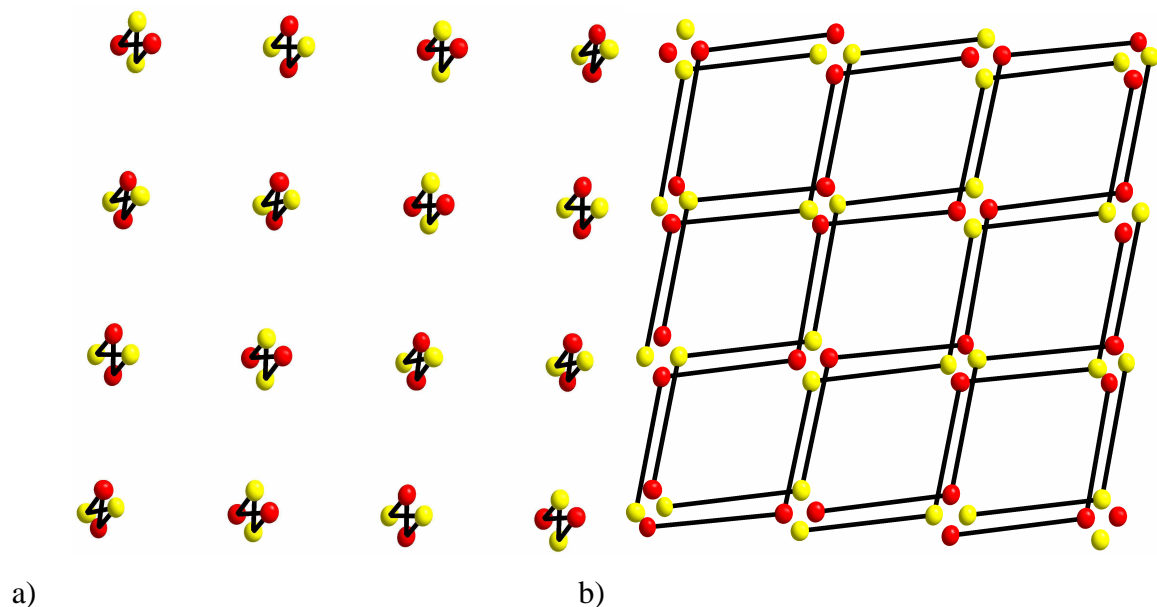


Abbildung 7.18 Zwei verschiedene Abstandsbereiche im Kation gemäß dem Strukturmodell II von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. a: Tellur-Tellur-Bindungen zwischen den Schichten (2,58 und 2,82 Å); b: Tellur-Tellur-Bindungen, die eine zick-zack-förmige Kette in den Schichten ausbilden (2,92 bis 3,08 Å). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

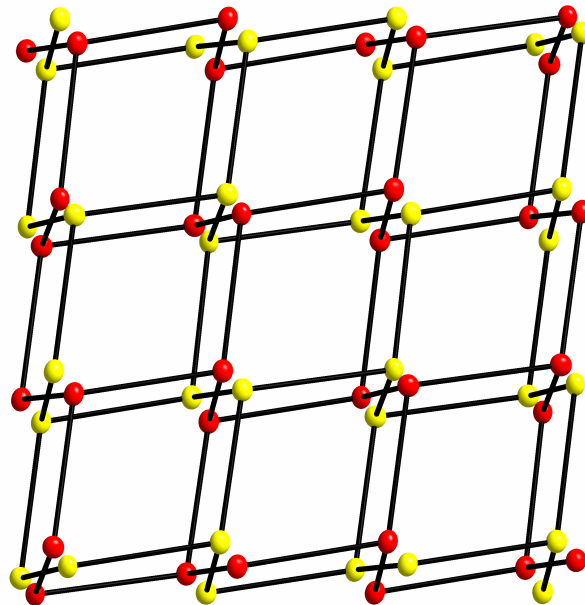


Abbildung 7.19 Zwei ineinander verwobene Tellur-Teilnetzwerke in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II, die sich daraus ergeben, dass die übereinander liegenden Schichten unterschiedlich eingefärbt werden und die nun gleich gefärbten zick-zack-Ketten miteinander verbunden werden. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

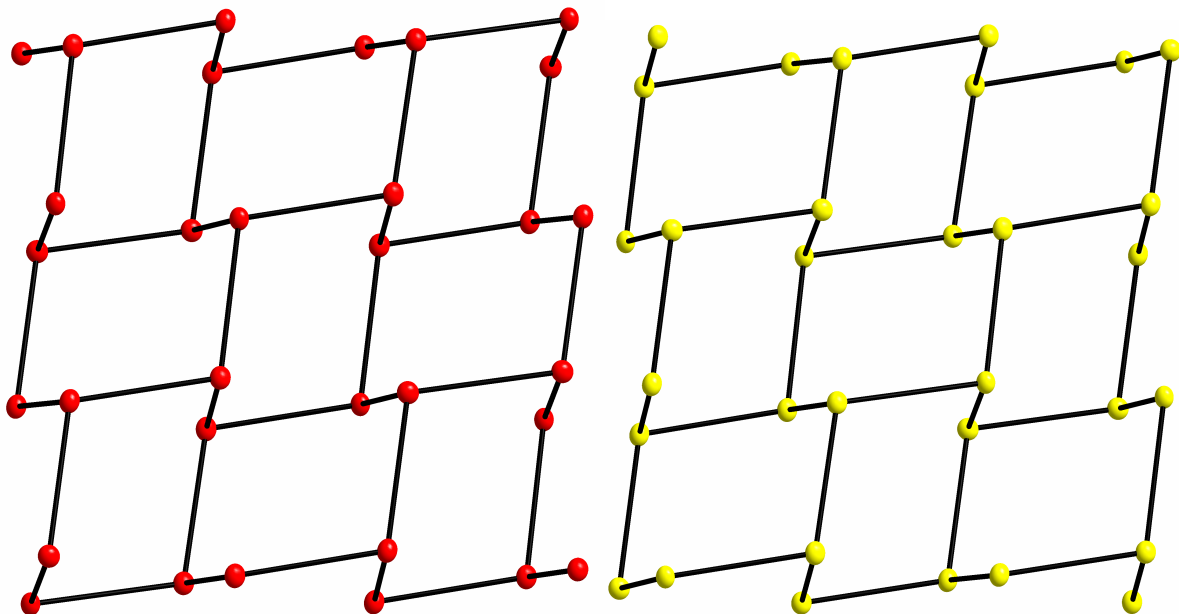


Abbildung 7.20 Ausschnitte der beiden Tellur-Teilnetzwerke in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II, getrennt voneinander dargestellt. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

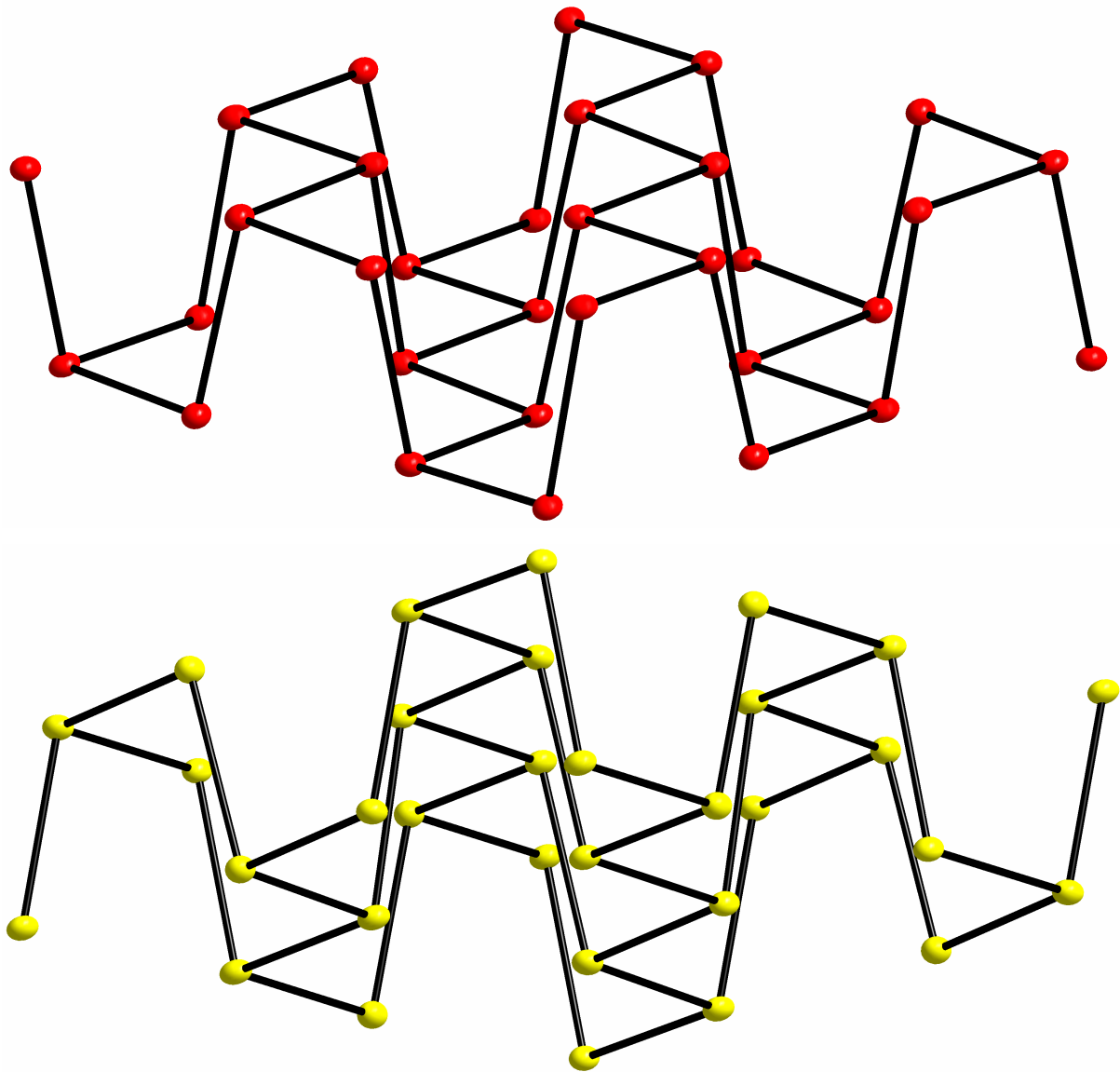


Abbildung 7.21 Ausschnitt der beiden Tellur-Teilnetzwerke in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Die Anordnung entspricht der Struktur des schwarzen Phosphors. Die beiden Tellur-Teilnetzwerke sind zueinander um 180° verdreht. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

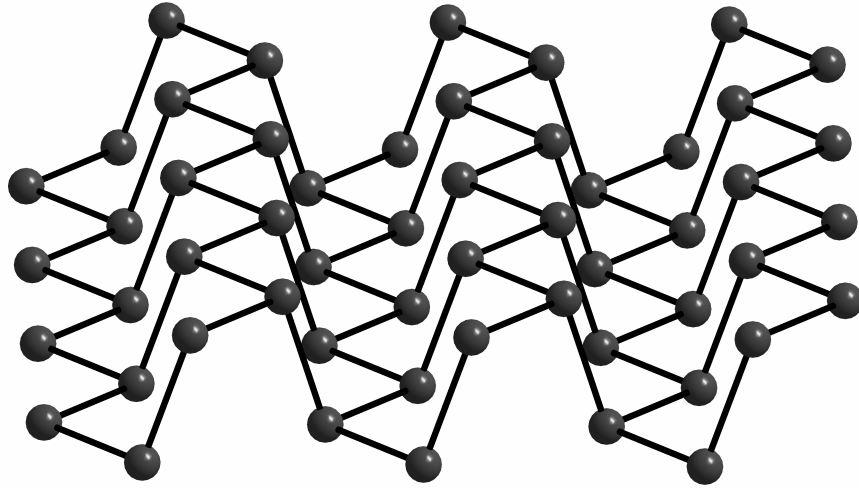


Abbildung 7.22 Ausschnitt aus der Elementstruktur des schwarzen Phosphors.

Vergleicht man nun das Modell von A. Stankowski mit diesem neuen Modell, zeigt sich, dass die thermischen Schwingungsellipsoide der Tellur-Atome jetzt normale Auslenkungen und keine Vorzugsrichtung oder starke Elongation mehr im Raum haben. Die Gütefaktoren sind gegenüber dem früheren Strukturmodell stark gesunken und die Restelektronendichte hat sich halbiert. Auch die Wichtungsfaktoren sind deutlich verringert.

Somit stellt sich die Frage, ob das Strukturmodell für $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ richtig ist und ob die Bandstrukturen auf der Basis eines korrekten Strukturmodells berechnet worden sind.

7.3.2.2. Das Bromidbismutat-Anion mit unterbesetzten Bismut-Atomen und Splitlagenbesetzung der Brom-Atome

Das Anion der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ ist aus Bismut-Atomen und Brom-Atomen zusammengesetzt. Zwei der drei Bismut-Atome sind mit einer Besetzung von nur 4,11 % im Vergleich zur hauptsächlich besetzten Lage mit 91,7 % stark unterbesetzt. Jedes Bismut-Atom ist verzerrt oktaedrisch von Brom-Atomen umgeben (Abbildung 7.23). Von den vier kristallographisch unabhängigen Brom-Atomen liegen zwei auf Splitlagen mit Besetzungen von 91,7 und 8,2 %. Die Besetzung der Br-Splitlagen mit Brom-Atomen ist genau doppelt so groß wie die der Bismut-Positionen. Betrachtet man nur die am höchsten besetzten Lagen, bildet sich eine cis-kantenverknüpften Kette aus BiCl_6 -Oktaedern (Abbildung 7.24). Mehrere diese Ketten liegen parallel nebeneinander und zwischen den Schichten der Kationen (Abbildung 7.25). Fügt man nun die unterbesetzten Bismut-Atome und die Brom-Atome

zusätzlich ein, erkennt man, dass sich diese Positionen zwischen die hoch besetzten Ketten einlagern. (Abbildung 7.26). Die Besetzungsfaktoren der Splitlagen lassen in dieser Ebene drei mögliche Verläufe der Anionenstränge zu. Diese Verläufe sind in Abbildung 7.26 farblich gekennzeichnet. Zu 91 % ist der hellblau markierte Verlauf besetzt, der rot und der gelb markierte Verlauf sind je zu 4 % besetzt. In den blau gekennzeichneten Oktaedern liegen zwei verschiedene Lagen von Bismut-Atomen, eine, die zu 91 % besetzt ist, und eine, die zu 8 % besetzt ist. Daher verlaufen alle verschiedenen Stränge durch diese blau markierten Oktaeder, allerdings einmal über die zu 91 % besetzte Lage und zweimal durch die 8 % besetzte Lage. Die verschiedenen Verläufe treten pro Anionenschicht immer nur einmal auf.

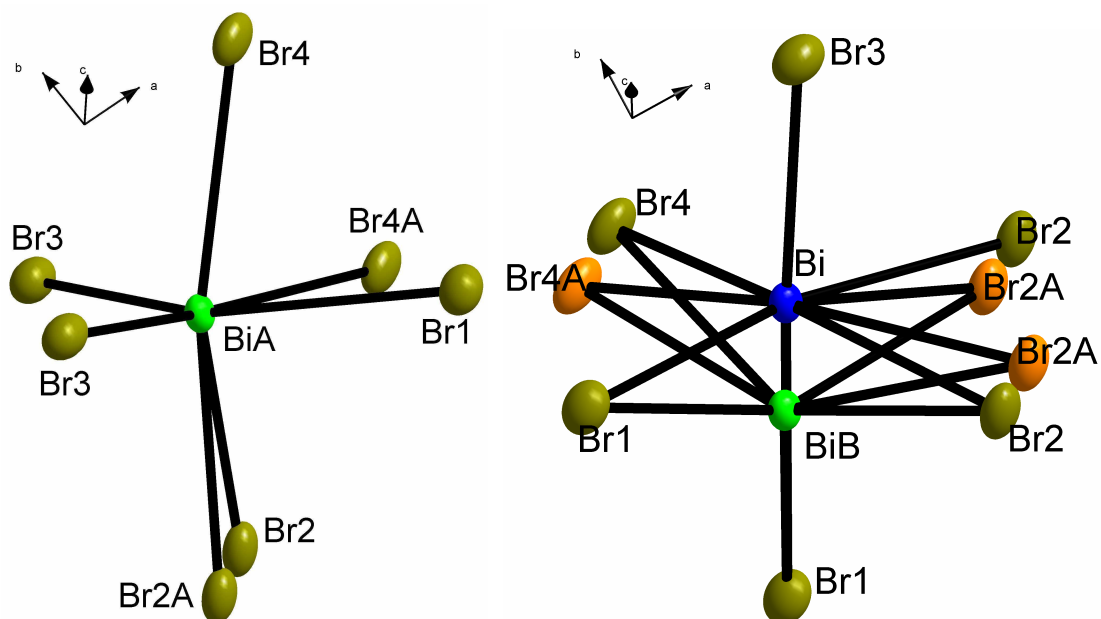


Abbildung 7.23 Umgebung der kristallographisch unabhängigen Bismut-Atome in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Besetzung: Bismut: blau 91,7 %, grün: 4,11 %, Brom: gold: 100 bzw. 91,7 %, orange: 8,2 %. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

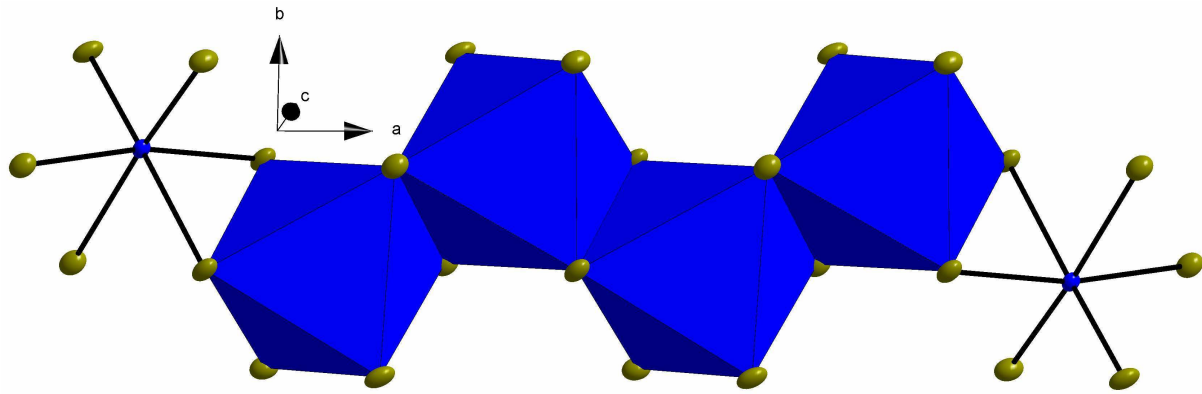


Abbildung 7.24 Ausschnitt der cis-kantenverknüpften $\frac{1}{\infty}[\text{BiBr}_4]^-$ -Anionenkette in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

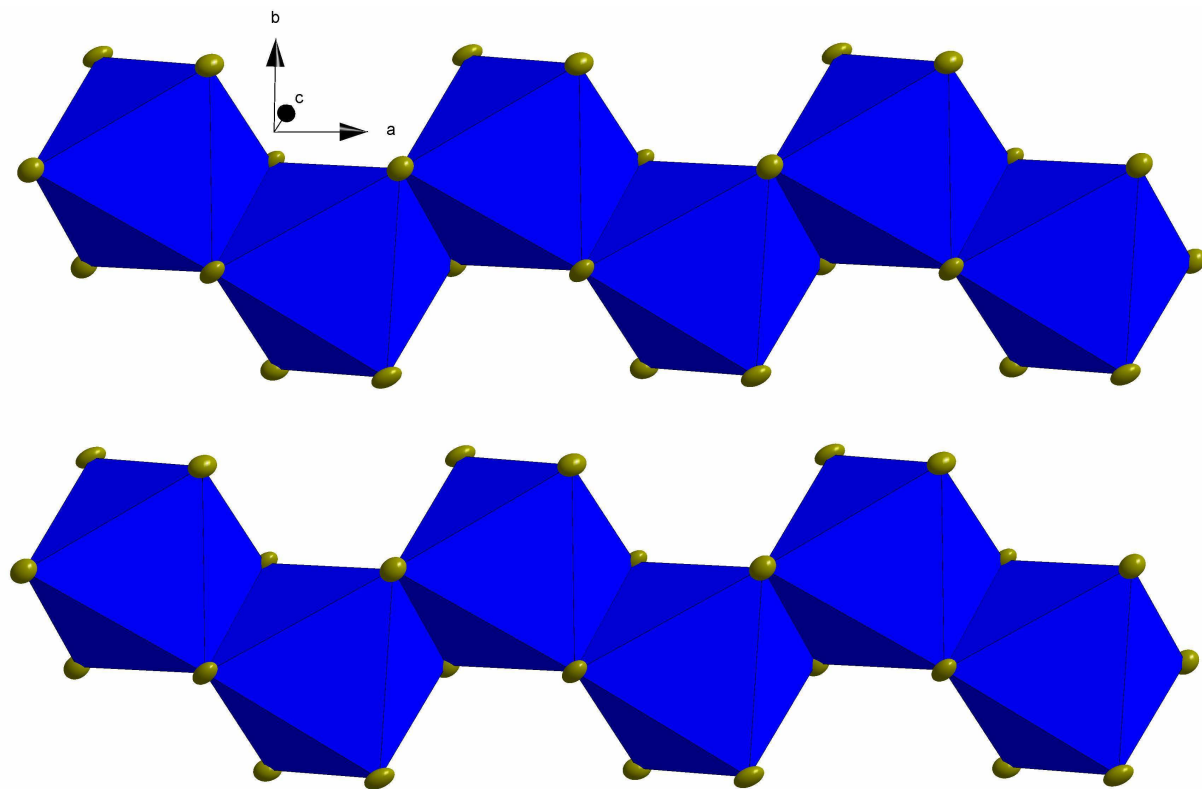


Abbildung 7.25 Parallel verlaufende Ketten aus cis-kantenverknüpften $\frac{1}{\infty}[\text{BiBr}_4]^-$ Anionenketten in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

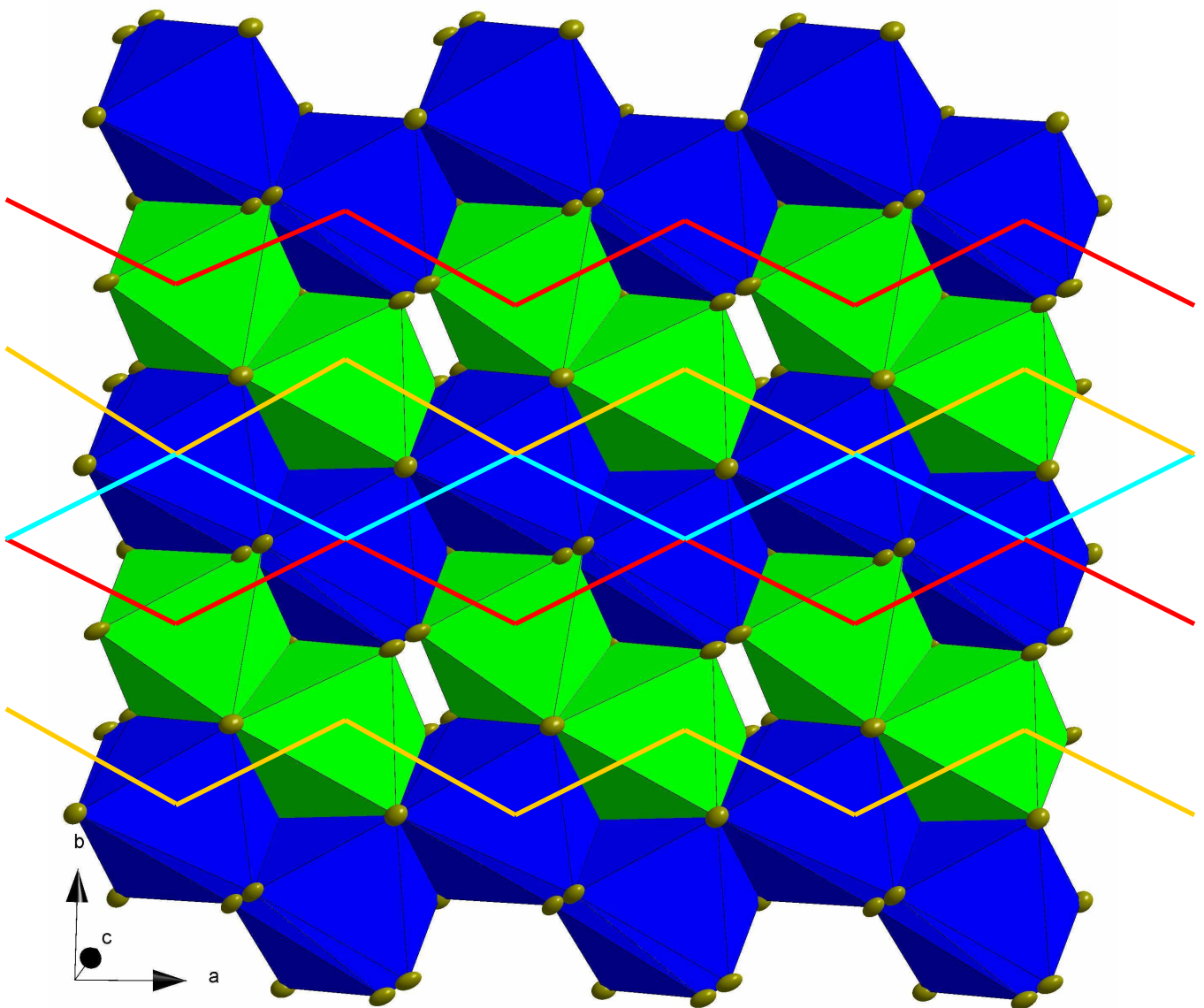


Abbildung 7.26 Ausschnitt aus der Anionen-Schicht in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Die blau gezeichneten Oktaederketten sind mit Bismut-Atomen besetzt, die sowohl zu 91 %, als auch zu 4 % besetzt sind, die grün gezeichneten Oktaeder sind zu 4 % mit Bismut-Atomen besetzt. In der Anionen-Schicht sind drei verschiedene Verläufe der Anionen mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten vorhanden: hellblau zu 91 %, rot und gelb zu je 4 %. Eine Schicht besteht nur aus parallel verlaufenden Ketten einer dieser drei Verläufe. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

7.3.3. Anordnung der Kationen und Anionen in der Struktur

In der Struktur sind die Kationen und die Anionen schichtweise abwechselnd übereinander gestapelt (Abbildung 7.27). Durch diese Stapelung kommt es sehr leicht zu Verschiebungen der Schichten, was einerseits die mechanische Stabilität der Kristalle beeinflusst, andererseits wird so die Möglichkeit von Stapelfehlern begünstigt, so dass die Strukturlösung an den gestörten Kristallen dieser Substanz nur über die Splitlagen erfolgen kann.

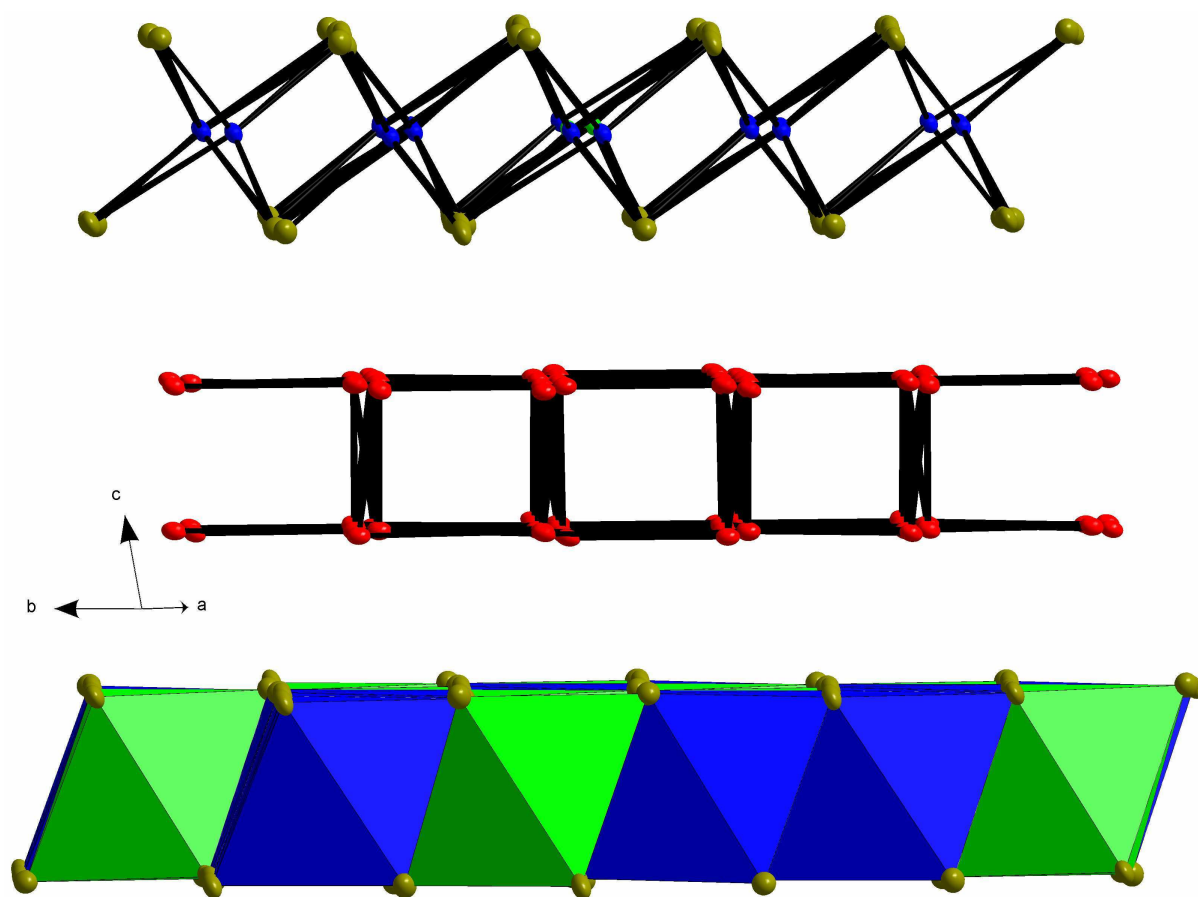


Abbildung 7.27 Ausschnitt aus der Stapelung der Anionen und Kationen in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

7.4. Leitfähigkeitsmessung

Um die elektrischen Eigenschaften der Substanz zu charakterisieren wurde eine Leitfähigkeitsmessung nach der Zweipunkt-Methode durchgeführt. Dafür wurde ein zylindrischer Pressling mit einer Höhe von 0,96 mm und einen Durchmesser von 2 mm angefertigt. Der Pressling wurde in einem Quarzrohr von zwei Edelstahlstempeln unter schwacher Federspannung kontaktiert. Die Messung wurde in einem Ofen durchgeführt. Der Ofen verfügte über einen massiven Edelstahlmantel mit integrierten Heizpatronen und einem integrierten Pt 100-Temperaturfühler. Das Temperatur-Messgerät war ein Keithley 2400 Source Meter. Die Leitfähigkeit der Probe wurde in einem Temperaturbereich zwischen ca. 23 und ca. 100 °C sowohl beim Abkühlen als auch beim Erwärmen mehrfach gemessen. Als Spannung wurde 1 bzw. -1 V im Wechsel vorgegeben.

Die Messung zeigt, dass bei steigender Temperatur die spezifische Leitfähigkeit der Verbindung ansteigt (Abbildung 7.28). Dies ist typisches Halbleiterverhalten. Trägt man die Messwerte als Arrhenius-Darstellung auf und berechnet aus dessen Steigung die Bandlücke (Abbildung 7.29), erhält man für diese einen Wert von 0,426 eV.

Die Leitfähigkeitsmessung unterstützt das neue Strukturmodell, da es sich bei $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ um einen schmalbandigen Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,47 eV handelt. Für das „ α -Polonium-Modell“ wurde in Bandstrukturechnungen metallisches Verhalten vorhergesagt⁵⁸. Dieses Modell kann damit ausgeschlossen werden.

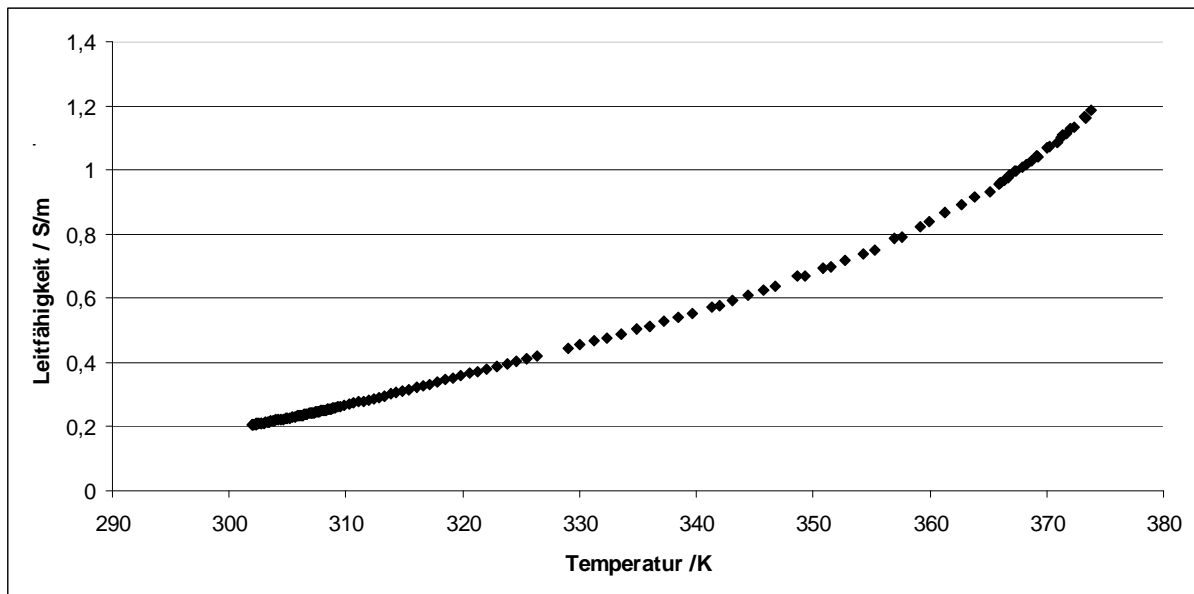


Abbildung 7.28 Spezifische Leitfähigkeit der Verbindung $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Bei steigender Temperatur steigt die spezifische Leitfähigkeit an, dies ist typisches Halbleiterverhalten.

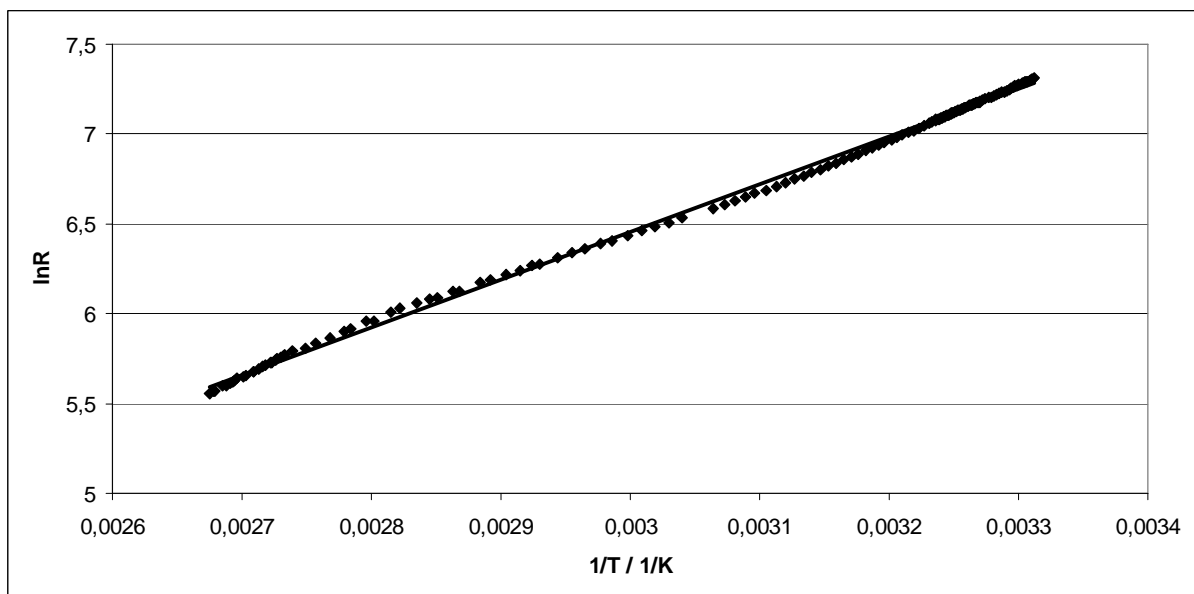


Abbildung 7.29 Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeitsmessung der Verbindung $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$. Die aus der Steigung berechnete Bandlücke beträgt 0,426 eV.

7.5. Unstimmigkeiten und offene Fragen bei der Strukturbestimmung von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$

Bei der erneuten Strukturbestimmung von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ sind noch einige Ungereimtheiten verblieben.

Wenn auf einer Atomposition eine Splitlage eingeführt wird, bedeutet dies, dass diese Position in zwei nahe beieinander liegende Atompositionen mit unterschiedlicher Besetzung aufgeteilt wird. Diese beiden Positionen gehören dann meistens zwei verschiedenen Teilstrukturen an, die z.B. Stapelfehler in der Struktur deutlich machen. Wird die eine Position z.B. TeX-A und die andere Position TeX-B genannt, sollten die sich nun ergebenden Teilstrukturen nur aus den TeX-A- oder den TeX-B-Atomen zusammensetzen sein. In der hier vorgestellten Strukturlösung sind allerdings in den beiden verschiedenen Lagen jeweils TeX-A- und TeX-B-Atome enthalten. Dies deutet noch auf eine falsche Symmetrie hin, die einen ausführlichen Symmetriestammbaum erfordert. Allerdings ist es bis jetzt noch nicht gelungen diesen Fehler in der Symmetrie zu klären.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Chalkogenpolykation-Halogenidobismutate dargestellt, ihre Struktur durch Röntgenstrahlungsbeugung bestimmt und ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurden neue Strukturen gefunden und alte Strukturen überarbeitet und verfeinert. Auf diese Weise wurden Einblicke sowohl in den Kationen- als auch in den Anionenstrukturteil verschiedener Verbindungen gewonnen.

Bei der erneuten Untersuchung der Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$ wurde gefunden, dass es sich um eine modulierte Struktur handelt (Abbildung 8.1). Das alte Modell mit der Summenformel $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]$ und der sich daraus ergebenden Abweichung von üblichen Ladungen musste korrigiert werden. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit an einem Einkristall ergab Halbleiterverhalten mit einer kleinen Bandlücke von 0,16 eV. Es handelt sich somit bei den Kationen um valenznormale Te_4^{2+} -Ringe, die übereinander gestapelt sind. Durch die Modulation liegen die Ringe aber nicht exakt übereinander, so wie es die Symmetrie eigentlich vorgibt, sondern jeder Ring ist individuell etwas verschoben. Das polymere Halogenidobismutat-Anion besteht aus kantenverknüpften Oktaedern aus Chlor-Atomen, in denen sich die Bismut-Atome gemäß der Strukturmodulation verteilen. Die Bismut-Atome sind nicht diskret auf bestimmten Lagen lokalisiert, sondern kontinuierlich mit schwankender Besetzungsdichte in den Cl_6 -Oktaedern verteilt. Die Translationen der Bi-Verteilung und des Cl-Atomgerüsts sind nicht kommensurabel. Die Bismut-Lagen sind systematisch unterbesetzt, was zur Formel $(\text{Te}_4^{2+})_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]^{6-}$ führt.

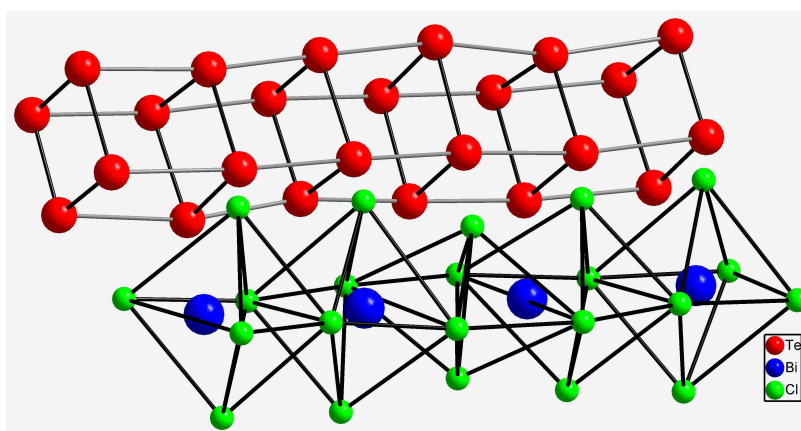


Abbildung 8.1 Ausschnitt aus der modulierten Struktur von $(\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$. Die Te_4 -Kationen sind nicht exakt übereinander gestapelt, die Bismut-Atome sind mit schwankender Besetzungsdichte in den kantenverknüpften Cl-Oktaedern verteilt.

Mit der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ wird die große Anzahl an bekannten gemischten Selen-Tellur-Chalkogen-Polykationen um das gemischt besetzte $\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2}^{2+}$ -Kation erweitert (Abbildung 8.2). Dies ist das erste gemischte Ch_8^{2+} -Kation, welches eine Kette bildet, die aus Sechsringen zusammengesetzt ist, die über zwei weitere Chalkogen-Atome miteinander verbunden sind. Die Struktur ist isotyp zur Struktur von $(\text{Te}_8)[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$.

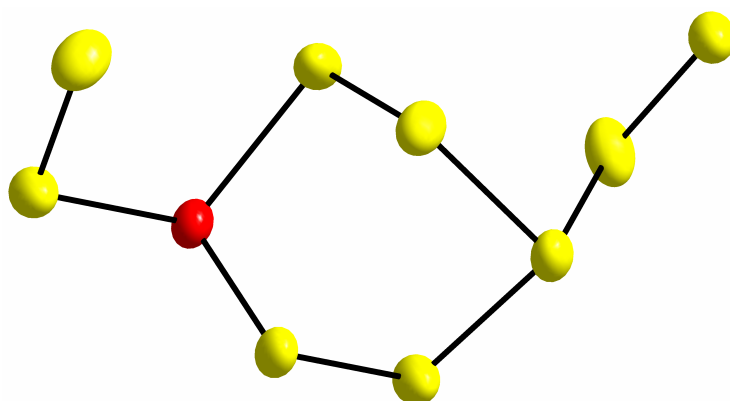


Abbildung 8.2 Ausschnitt aus dem kettenförmigen ${}^1_{\infty}[(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})^{2+}]$ -Polykation in der Struktur von $(\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{5,2})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Rot: Tellur; gelb: Mischbesetzung Selen/Tellur. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ enthält das schon bekannte Se_{10}^{2+} -Polykation mit der Bicyclo-[4.2.2]-decan-Anordnung der Selen-Atome (Abbildung 8.3). Das Anion ist polymer und stellt eine neue Variante des $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Ions dar. Es unterscheidet sich in seinem Aufbau und der Verknüpfung der Bismut-Chlor-Polyeder von den bisherigen Strukturen.

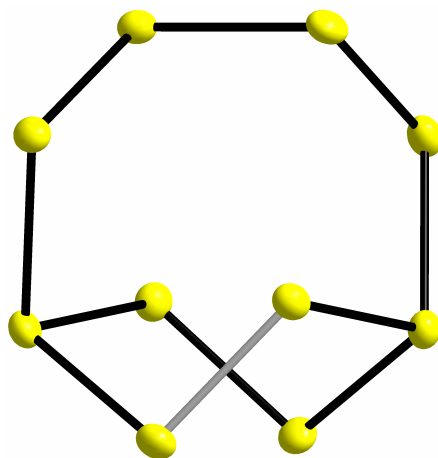


Abbildung 8.3 Die Struktur des Selen-Kations Se_{10}^{2+} in der Struktur von $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Das Te_4^{2+} -Ion in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$ ist wohlbekannt und weist hier einen besonders symmetrischen Aufbau mit nahezu perfekter D_{4h} -Symmetrie auf (Abbildung 8.4). Die Struktur ist aber nicht isotyp zur Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$, obwohl beide Substanzen völlig analoge Summenformeln haben. Das Einfügen von größeren Brom-Atomen führt zu einer anderen Schichtanordnung des polymeren Anions.

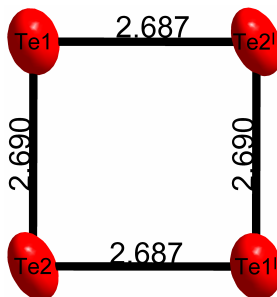


Abbildung 8.4 Das Te_4^{2+} -Kation in der Struktur von $\text{Te}_4[\text{Bi}_6\text{Cl}_{16,89}\text{Br}_{3,11}]$. Die Te-Te-Bindungslängen sind in Å angegeben. Das Molekül weist im Kristall C_i -Symmetrie auf. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Auch die Phase $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ wurde erneut synthetisiert und ihre Struktur eingehend untersucht. Das vorhandene Strukturmodell wurde dabei durch ein neues ersetzt. Die frühere Annahme einer Tellur-Teilstruktur, bei der Te_2 -Hanteln parallel zu einem Ausschnitt aus der α -Poloniumstruktur angeordnet sind, wurde durch Einfügen eines Splitlagenmodells entscheidend modifiziert. Dem neuen Strukturmodell gemäß liegt eine Tellurteilstruktur in einer Anordnung, die der Struktur des schwarzen Phosphors entspricht, vor (Abbildung 8.5). Das polymere Bromidobismutat-Anion bildet eine cis-kantenverknüpfte Oktaederkette. Das neue Strukturmodell wird durch die Leitfähigkeitsmessung unterstützt, die für $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ einen schmalbandigen Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,47 eV ergibt. Für das „ α -Polonium-Modell“ wurde in Bandstrukturrechnungen metallisches Verhalten vorhergesagt. Dieses Modell kann damit ausgeschlossen werden.

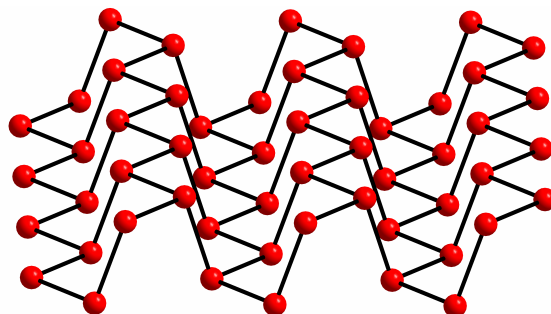


Abbildung 8.5 Ausschnitt aus dem Tellur-Teilnetzwerke in der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ gemäß dem Strukturmodell II. Die Anordnung entspricht der Struktur des schwarzen Phosphors. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Weitere Untersuchungen müssten an der Struktur des ungewöhnlichen Tellursubiodids $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ durchgeführt werden, das im Jahre 1985 von R. Kniep publiziert wurde. Bei dessen Struktur treten dieselben Probleme und Auffälligkeiten auf, die bei der Struktur von $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ zu einer Splitlagenlösung und somit zu einem neuen Modell für die Tellur-Polykationen-Anordnung führten.

Erste orientierende Hydrothermal-Synthesen zeigten, dass sich Chalkogen-Halogenidbismutate auch bilden, wenn konzentrierte Salzsäure oder Thionylchlorid als Lösungsmittel verwendet wird. Die lösungsmittelunterstützte Synthese ist also eine Alternative zum chemischen Gasphasentransport und ermöglicht das Arbeiten unter höherem Druck. Somit wird die Möglichkeit eröffnet, neue Strukturen oder andere Modifikationen bekannter Strukturen zu synthetisieren.

9. Experimenteller Teil

9.1. Verwendete Reagenzien und Ausgangsverbindungen

Tellur: Firma Merck; gepulvert Korngröße $> 74 \mu\text{m}$, Gehalt 99 %.

Tellur: Firma Riedel de Haën, Pulver, Gehalt 99,5 %,

Bismut: Firma Merck; gekörnt, bei 400

Bismut: Firma Aldrich; Pulver –100 mesh, Gehalt 99,5 %.

Chlor: Firma Messer-Griesheim; Gas, Gehalt 99,8 %. Zur Entfernung der restlichen Gase wurde für die Chlorierung das Chlor-Gas in einem U-Rohr mit Hilfe eines Ethanol/Trockeneis-Bades verflüssigt. Durch das U-Rohr wurde für die Chlorierung ein Argonstrom geleitet, damit die Konzentration an Chlor-Gas nicht zu hoch ist und das Chlor-Gas vollständig verbraucht wird.

Tellurtetrachlorid: Die Herstellung von TeCl_4 geschah durch die direkte Chlorierung von zweifach sublimiertem Tellur in einem mit Chlor beladenen Argonstrom. Das Tellur wurde in einem Kolben vorgelegt und mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Das entstehende TeCl_4 wurde unmittelbar nach der Herstellung destilliert und in Ampullen gesammelt, die abgeschmolzen werden, um das hygroskopische TeCl_4 vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen.

Bismuttrichlorid: Die Herstellung von BiCl_3 erfolgte analog zu der Vorgehensweise, wie sie bei TeCl_4 beschrieben wurde. BiCl_3 ist eine stark hygroskopische Substanz, die unter Schutzgas in Ampullen aufbewahrt werden muss.

Selen: Firma Merck; schwarz gepulvert, Korngröße etwa $150 \mu\text{m}$, Gehalt 99,5 %. Keine weitere Reinigung oder Aufarbeitung.

Tellurtetrabromid: Aus dem Laborbestand, hergestellt von Barbara Knopp aus elementarem Tellur und Brom.

Bismuttribromid: Aus dem Laborbestand, hergestellt von Barbara Knopp aus elementarem Bismut und Brom.

Reinigung von Tellur: Da kommerzielles Tellur-Metall kleine Mengen an Telluroxid enthält, wurde das Tellur-Pulver durch zweimalige Sublimation im Vakuum gereinigt.

Reinigung von Bismut: Da kommerzielles Bismut-Metall kleine Mengen an Bismutoxid enthält, wird das oxidhaltige Bismut-Metall mit Wasserstoff bei 400 °C zu elementarem Bismut reduziert.

9.2. Präparative Arbeitsmethoden

Schutzgas-Handschuhkasten

Bei allen Arbeitsschritten, die den Umgang mit BiCl_3 , TeCl_4 , BiBr_3 oder TeBr_4 enthalten, musste unter Schutzgas gearbeitet werden, da sowohl die Edukte als auch größtenteils die entstehenden Produkte hydrolyseempfindlich sind. Daher wurde in einem Schutzgas-Handschuhkasten der Firma MBraun Modell Labmaster 130 gearbeitet. Als Schutzgas wurde Argon verwendet, welches im Umwälzbetrieb kontinuierlich mit Hilfe von einem Molsieb und einem Kupferkatalysator von Wasser und Sauerstoff gereinigt wurde. Der Wassergehalt in der Atmosphäre des Schutzgas-Handschuhkasten lag zwischen 1 und 4 ppm, der Sauerstoffgehalt lag bei 1 bis 2 ppm. Im Handschuhkasten wurden vor der Reaktion die Edukte eingewogen und in die Reaktionsampullen gefüllt. Nach der Reaktion wurden die Ampullen im Handschuhkasten geöffnet, die Einkristalle mit Hilfe eines in der Frontscheibe eingelassenen Stereomikroskops selektiert und in Markröhrchen verpackt. Proben für die Pulverdiffraktometrie und die Röntgenfluoreszenanalyse wurden ebenfalls in dem Handschuhkasten vorbereitet. Das Einführen der Substanzen und Geräte erfolgte über eine Vakuumschleuse.

Vakuum-Schutzgas-Apparatur

Die Vorbereitung der Reaktionsampullen erfolgte durch eine Vakuum-Schutzgas-Apparatur. Durch mehrmaliges wechselseitiges Befüllen mit Argon und anschließendem Evakuieren unter Erwärmung wurden die Reaktionsampullen von Wasser, das durch die Herstellung oder Reinigung noch an den Ampullenwänden haftete, befreit. Das Argon wurde vor der Benutzung gereinigt, indem es durch vier Trockentürme geleitet wurde, die hintereinander geschaltet sind. In Durchströmungsreihenfolge sind die Türme mit Silicagel, KOH-Plättchen, Molsieb und P_2O_5 befüllt. Um Stickstoffreste und Sauerstoffspuren zu entfernen, wurde der Gasstrom anschließend durch einen Ofen, der mit Titanschwamm in einem Quarzrohr beschickt ist und dauerhaft auf 620 °C geheizt wird, geleitet. Mit der angeschlossenen Ölrotationspumpe ließen sich Drücke von bis zu 10^{-3} mbar erreichen. Die im Handschuhkasten vorbereiteten Reaktionsampullen wurden an der Vakuum-Schutzgas-Apparatur evakuiert und abgeschmolzen.

Ofenanlage

Die Reaktionen wurden in Röhrenöfen durchgeführt. Diese waren zwischen 40 und 50 cm lang und verfügten zur Temperaturregelung über ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement. Das Temperaturprogramm wurde mit digitalen Eurothermreglern (Typ 91e) eingestellt.

Reaktionsgefäße

Als Reaktionsgefäße kamen Duranglasröhren mit verschiedenen Durchmessern zum Einsatz. Die Röhren wurden an einem Ende zugeschmolzen und am anderen Ende wurde ein Schliffstück angeschmolzen, damit sie an die Vakuum-Schutzgas-Apparatur angeschlossen werden konnten. Nach dem Befüllen mit den Ausgangsstoffen wurden die Reaktionsampullen evakuiert und abgeschmolzen.

Auswählen und Abfüllen von Einkristallen

Ausgewählte Ampullen, in denen kristalline Produkte erkennbar waren, wurden in den Schutzgas-Handschuhkasten eingeschleust. Unter dem Mikroskop wurden die Einkristalle vereinzelt und mit Hilfe von perfluoriertem Fett vorsichtig von locker anhaftenden Fremdstoffen befreit. Die so gereinigten Einkristalle wurden so weit wie möglich von überschüssigem Fett befreit und auf die Spitze eines Markröhrchens mit einem Durchmesser von 0,1 mm aufgebracht. Dieses Markröhrchen wurde vorsichtig in ein weiteres Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,3 mm geschoben, so dass der Einkristall immer an der Spitze des inneren Röhrchens verblieb. Die Röhrchen wurden im Handschuhkasten mit einem glühenden Tantaldraht gasdicht abgeschmolzen. Die präparierten Einkristalle sind somit von Argon umgeben und fixiert, damit diese bei der Messung am Diffraktometer ihre Lage nicht mehr ändern.

Röntgenographische Einkristall-Untersuchung^{59,60,61,62}

Die Untersuchung der Einkristalle erfolgte mit Hilfe des Einkristalldiffraktometers Bruker-Nonius Kappa-CCD. Die Röntgenstrahlung wurde mittels eines horizontal montierten Graphitkristalls monochromatisiert. Standardmäßig wurde eine Wellenlänge von 0,71073 Å (Mo- $\kappa\alpha$) verwendet. Als Detektor diente ein CCD-Detektor mit einer Detektorfläche von 95 mm Durchmesser. Die Messung erfolgte je nach Anforderungen mit oder ohne Kühlung. Die Daten wurden mit Collect (Bruker AXS BV, 1997-2004) gesammelt und mit Denzo, Scalepack, HKL200 oder EVAL integriert. Die Strukturen wurden mit Jana2000 oder SHELX (im Paket Wingx) berechnet.

Energiedispersive Röntgenanalyse EDX

Qualitative und quantitative Untersuchungen der kristallinen oder amorphen Substanzen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Hierfür stand ein EDX-System der Firma Zeiss Modell DSM 940 zur Verfügung. Die Proben wurden auf einem Aluminiumteller mit Hilfe einer leitenden, kohlenstoffhaltigen Klebefolie befestigt. Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden auch stark vergrößerte Bilder der Kristalle aufgenommen.

Ramanspektroskopische Untersuchungen

Für ramanspektroskopische Untersuchungen stand ein Gerät der Firma Bruker, Modell RFS 100 zur Verfügung. Die Probe wurde durch einen Laser mit der Wellenlänge von 1064 nm angeregt. Der Messbereich beträgt 50 – 4000 cm^{-1} .

Weitere ramanspektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Wellenlängen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt.

9.3. Verwendete Programme

Einkristallstrukturbestimmung

Wingx Version 1.64.05

- L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 32 (1999) 837-838.

Jana2000 Version 21/02/2007

- Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. (2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic

Strukturdarstellung

Diamond 2.1d

- J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. (1996), 101, 221

- J. Appl. Cryst. (1999), 32, 1028-1029

- Nachr. Chem. Techn. Lab. (1999), 12, 1437-1438

- Scientific Computing World (2001), 57, 28-30

- Scientific Computing World (2002), 63, 19-21

Raman Auswertung

Raman-Messsoftware Opus der Firma Bruker

10. Literaturverzeichnis

- ¹ I.D. Brown, D.B. Crump, R.J. Gillespie, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 23.
- ² D.J. Prince, J.D. Corbet, B. Garbisch, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2731.
- ³ P.D. Lyne, D.M.P. Mingos, T. Ziegler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992) 2743.
- ⁴ J. Beck, *Chem. Ber.* 128 (1995) 23.
- ⁵ R.C. Burns, M.J. Collins, S.M. Eicher, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1807.
- ⁶ A. Baumann, J. Beck, *Z. Naturforsch.* 54b(1999) 1253.
- ⁷ J. Beck, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 409.
- ⁸ J. Beck, *Angew. Chem.* 102 (1996) 301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 293.
- ⁹ M.J. Collins, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1476.
- ¹⁰ J. Beck, A. Fischer, Dissertation A. Fischer, Universität Gießen 1997.
- ¹¹ J. Beck, G. Bock, *Angew. Chem.* 107 (1995) 2739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2559.
- ¹² R.C. Burns, W.-L. Chan, R.J. Gillespie, W.-C. Luk, J.F. Sawyer, D.R. Slim, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1432; M.J. Collins, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, G.J. Schrobilgen, *Acta Crystallogr. C* 42 (1986) 13.
- ¹³ J. Beck, J. Wetterau, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 6202
- ¹⁴ J. Beck, M.A. Pell, J. Richter, J.A. Ibers, *Z. anorg, allg. Chem.* 622 (1996) 473.
- ¹⁵ G.W. Drake, G.L. Schimek, J.W. Kolis, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1740.
- ¹⁶ J. Beck, A. Stankowski, *Z. Naturforsch.* 56b (2001) 453.
- ¹⁷ J. Beck, Th. Schlörb, Dissertation Th. Schlörb, Universität Gießen 1997.
- ¹⁸ J. Beck, A. Fischer, A. Stankowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628(11) (2002) 2542.
- ¹⁹ J. Beck, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1128.
- ²⁰ J. Beck, A. Fischer, Dissertation A. Fischer, Universität Gießen 1996.
- ²¹ J. Beck, A. Stankowski, Dissertation A. Stankowski, Universität Gießen 1997.
- ²² J. Beck, A. Baumann, Dissertation A. Baumann, Universität Gießen 1999.
- ²³ J. Beck, S. Benz, Diplomarbeit S. Benz, Universität Bonn 2007
- ²⁴ L.R. Morss, W.R. Robinson, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 653.
- ²⁵ J. Beck, S. Hedderich, U. Neisel, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 350.
- ²⁶ S. Jarraya, R. Ben Hassen, A. Daoud, T. Jouini, *Acta Crystallogr. C* 51 (1995) 2537.
- ²⁷ F. Lazarini, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 1954.
- ²⁸ B. Kruss, M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch.* 27b (1972) 1282.
- ²⁹ J. Beck, M. Kasper, A. Stankowski, *Chem. Ber./Recueil* 130 (1997) 1189.
- ³⁰ B. Carpenter, J. Lefebvre, R. Jakubas, *Acta Crystallogr. B* 51 (1995) 167.
- ³¹ I. Belkhal, R. Mokhlisse, B. Tanouti, K.F. Hesse, W. Depmeier, *Z. Krist.* 212 (1997) 139.
- ³² H. Ishihara, K. Yamada, T. Okuda, A. Weiss, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 380.
- ³³ R. Jakubas, J. Zaleski, B. Kosturek, G. Bator, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 4731.
- ³⁴ J. Beck, A. Fischer, A. Stankowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 2542
- ³⁵ J. Beck, T. Hilbert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 837
- ³⁶ F. Lazarini, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 2961.

-
- ³⁷ V. Dubenskiy, M. Ruck, Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 375.
- ³⁸ J. Beck, G. Bock, Z. Naturforsch. 51b (1996) 119
- ³⁹ A. Bondi, J. Phys. Chem. 68(3) (1964) 441
- ⁴⁰ R.C. Burns R.J. Gillespie, Inorg. Chem. 21 (1982) 3877
- ⁴¹ J. Beck, T. Hilbert, Z. Anorg. Allg. Chem. 626 (2000) 837
- ⁴² R. H. Blessing, Acta Cryst. A51 (1995) 33-38
- ⁴³ H.D. Flack, Acta Cryst. A39 (1983) 876-881
- ⁴⁴ J. Beck, A. Fischer, Dissertation A. Fischer, Universität Gießen, 1997
- ⁴⁵ M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, Inorg. Chem., 26 (1987) 1476
- ⁴⁶ A. Baumann, J. Beck, and T. Hilbert, Z. Naturforsch., 54b (1999) 1253
- ⁴⁷ J. Beck, T. Schlörb, Dissertation T. Schlörb, Universität Gießen, 1997
- ⁴⁸ R. C. Burns, M. J. Collins, S.M. Eicher, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer Inorg. Chem. 27 (1988) 1807-1813
- ⁴⁹ M. J. Collins, R.J. Gillespie, J.F.Sawyer, Inorg Chem. 26 (1987) 1476
- ⁵⁰ P. Boldrini, I.D. Brown, R.J. Gillespie, P.R. Ireland, W. Luk, D.R. Slim, J.E. Verkris, Inorg. Chem. 15 (1976) 765
- ⁵¹ R.C. Burns, W.-L. Chan, R.J. Gillespie, W.-C. Luk, J.F. Sawyer, D.R. Slim, Inorg Chem. 19 (6) (1980) 1432
- ⁵² M. J. Collins, R.J. Gillespie, J.F.Sawyer, G.J. Schrobilgen, Acta Cryst. C42 (1986) 13
- ⁵³ J. Beck, T. Hilbert, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 837
- ⁵⁴ Z. Otwinowski, W. Minor, Macromol. Cryst. 276A (1997) 307
- ⁵⁵ W. H. Baur, A. A. Khan, Acta Cryst B27 (1971) 2133-2139
- ⁵⁶ J. Beck, M. Kasper, A. Stankowski, Chem. Ber./Recueil, 130 (1997) 1189
- ⁵⁷ R. Kniep; H.-J. Beister, Angew. Chem. 97 (1989) 5 399
- ⁵⁸ W. Tremel, R. Hoffmann, Inorg. Chem. 26 (1987) 118
- ⁵⁹ *Collect" data collection software*, Nonius B.V., 1999.
- ⁶⁰ Z. Otwinowski and W. Minor, " Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode ", *Methods in Enzymology*, Volume 276: Macromolecular Crystallography, part A, p.307-326, 1997, C.W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press (New York).
- ⁶¹ *An intensity evaluation method: EVAL-14*, A.J.M. Duisenberg, L.M.J. Kroon-Batenburg and A.M.M. Schreurs, J.Appl.Cryst 36 (2003) p.220-229
- ⁶² A.J.M. Duisenberg, R.W.W. Hooft, A.M.M. Schreurs and J. Kroon, Accurate cells from area-detector images, J. Appl. Cryst. (2000) 33, 893-898

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotion und beim Anfertigen dieser Arbeit unterstützt haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Johannes Beck für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes, die Unterstützung beim Fortgang dieser Arbeit und für die gemeinsamen Diskussionen.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Sven Lidin bedanken. Er hat mich in die Geheimnisse der modulierten Welt eingeführt. Die Messungen, die ich bei ihm in Stockholm durchführen durfte, sind wichtiger Bestandteil meiner Arbeit. Das Abenteuer am Synchrotron Soleil bei Paris war eine unvergessliche Reise. Weiterhin möchte ich für die Diskussionen und die Antworten auf meine viele Fragen danken, die auch zu nachtschlafender Zeit stets geduldig und ausführlich beantwortet wurden.

Herrn Dr. J. Daniels möchte ich danken für die vielen Einkristalluntersuchungen, die er an meinen nicht ganz einfachen Kristallen durchgeführt hat. Ohne seine Hilfe bei meinen Strukturlösungsproblemen wäre die Arbeit sicherlich nur halb so ausführlich geworden. Für seine Anmerkungen und Denkanstöße zu der Rohfassung dieser Arbeit bin ich sehr dankbar. Unsere gemeinsamen Reisen nach Stockholm zu Prof. Dr. Sven Lidin und dem Synchrotron Soleil bei Paris werden unvergessen bleiben.

Frau Marianne Stanko möchte ich für die Unterstützung bei der täglichen Laborarbeit und die vielen Gespräche bedanken. Die fachlichen und vor allem die nicht-fachlichen Gespräche waren immer ein Quell der Heiterkeit, ohne die der Laboralltag um einiges ärmer gewesen wäre.

Bei Herrn Dr. R. Weisbarth und Herrn Dipl.-Chem. Ingo-Alexander Hentschel möchte ich mich für die Messungen am EDX bedanken.

Herrn Volker Bendisch möchte ich für die schönen Bilder danken, die er von meinen Kristallen aufgenommen hat.

Den Herren Dipl.Chem. Markus Zink und Dipl.Chem. Dominik Thönnies möchte ich für die Messung und die Bewertung der Raman-Messungen danken.

Frau Dr. Sabine Rings und Frau Barbara Knopp möchte ich für die Elementanalysen danken, die sie für mich durchgeführt haben.

Herrn Norbert Wagner möchte ich für die Leitfähigkeitsmessungen danken.

Dem Raman-Team am MPI-Stuttgart möchte ich für die Messungen danken, die an unserem Gerät nicht möglich waren.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises Beck für die schöne Zeit und die vielen Diskussionen bedanken. Vor allem bei denen, die sich aktiv an den Diskussionen während der Teepause beteiligt haben; ich glaube, da ging die eine oder andere gute Geschäftsidee zügig und ungenutzt an uns vorbei. Vor allem die Idee, einen Bieber in einem Baum auszusetzen, um einen Ast zu entfernen, war köstlich.

Den diversen Kohlkönigen und Kohlköniginnen möchte ich für die vielen Stammtische, die in regelmäßigen Abständen organisiert worden sind, danken. Sie sind hervorragende Möglichkeiten für neue Mitarbeiter die Kollegen besser kennen zu lernen und sich in Bonn sowie im Institut wohl zu fühlen. Dadurch konnte man auch das Kneipenleben in Bonn kennen lernen, mit all seinen Skurrilitäten.

Dem Assistententeam ACII möchte ich für die vielen lustigen Stunden bei der Betreuung der Studenten bedanken. Das Assistentenzimmer war zwar klein und für die vielen Assistenten etwas beengt, aber durch unsere vielen Diskussionen und Gespräche war es reich an Wissen und Heiterkeit.

Die gemeinsamen Wochenenden, die ich mit dem Brauhauswandertagteam in diversen Städten in noch mehr Kneipen verbracht habe, waren ein Erlebnis, das ich nicht um alles in der Welt verpasst haben möchte. Ich hoffe, es werden noch viele weitere Touren folgen.

Meinen Eltern und meiner Schwester Barbara danke ich für ihre stete Unterstützung, Hilfe und Ermutigungen während des Studiums und der Promotion. Ohne sie wäre das alles nicht möglich gewesen.

Meiner Frau Simone danke ich ganz besonders herzlich für die vielen pharmazeutisch-chemischen als auch nicht-fachlichen Gespräche, die liebevolle Unterstützung, das stundenlange Korrekturlesen und die wunderschöne, gemeinsame Zeit in Bonn.