

# (Iodo)-Tellur-Polykationen und Trihalogenotelluriumionen in Salzen mit Halogeno(oxo)metallaten

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Frank Forge**

aus Duisburg

Bonn, 2018





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

1. Gutachter: Prof. Dr. Johannes Beck
2. Gutachter: Prof. Dr. Werner Mader

Tag der Promotion: 26.10.2018

Erscheinungsjahr 2018

Freiheit ist der Abstand zwischen Jäger und Gejagtem. *Rainer von Vielen*

# Inhaltsverzeichnis

## 1 Einleitung

1.1 Das erste Tellur-Polykation.....	1
1.2 Ursprung und Definition des Begriffs Polykation.....	2
1.3 Synthesewege.....	3
1.4 Gasphasentransportreaktionen.....	4
1.5 Motivation.....	6

## 2 Tellur-Polykationen

2.1 Einleitung.....	7
2.2 $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$ .....	10
2.3 $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$ .....	18
2.4 $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$ .....	22
2.5 $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .....	27
2.6 $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$ .....	47
2.7 $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$ .....	57

## 3 $\text{TeX}_3^+$ -Kationen

3.1 Einleitung.....	64
3.2 $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$ .....	66
3.3 $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ .....	73
3.4 $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$ .....	80
3.5 $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$ .....	88

## 4 $\text{MX}_4$ -Strukturen

4.1 Einleitung.....	96
4.2 $\beta\text{-HfI}_4$ .....	97

## 5 Iodo-Tellur-Polykationen

5.1 Einleitung.....	107
5.2 Unterscheidung von Iod und Tellur in Einkristallstrukturanalysen.....	108
5.3 $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$ .....	110
5.4 $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$ .....	114
5.5 $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ .....	119
5.6 $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$ .....	132

## 6 Zusammenfassung.....

145

## 7 Anhang

7.1 Instrumente, Analytik und Präparation.....	149
7.2 Anisotrope Auslenkungsparameter.....	152
7.3 Ortskoordinaten, Koeffizienten und $t$ -Plots von $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .....	157
7.4 Verwendete Programme und Chemikalien.....	160

## 8 Literaturverzeichnis.....

162

## Publikation:

**1) Double salts and mixed crystals of tellurium clusters  $\text{Te}_4^{2+}$  /  $\text{Te}_8^{2+}$  and  $\text{TeCl}_3^+$  ions with anions based on molybdenum and zirconium (oxy)chlorides**

F. Forge, J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *accepted*

## Abstract

The present work deals with the synthesis and characterization of tellurium polycations,  $\text{TeX}_3^+$  cations and tellurium iodine polycations with anions based on metal halides or -oxyhalides and a new modification of  $\text{HfI}_4$ .

All experiments were carried out under the conditions of chemical transport in evacuated glass ampoules in the temperature range between 150 °C and 220 °C.

Polycationic, homoatomic tellurium clusters have been found in the double salts of  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  and  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$ , in the salts of  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$ ,  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$ ,  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$  and in the modulated composite crystal  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . The latter compound consists of stacked, partially reduced  $\text{Te}_4^{1,79+}$  polycations and a polymeric  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  chain, in which hafnium is octahedrally coordinated by three chlorine and three oxygen atoms.  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  shows diamagnetic behavior and is semiconducting in a temperature range between 22 °C and 150 °C with a band gap of 1.1(2) eV.

The present work contains four structures with  $\text{TeX}_3^+$  cations. The mixed crystal  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  and  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$  crystallize in known structure types.  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$  and  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$  form new structure types of which the latter is not fully understood yet.

The structure type of the new  $\text{HfI}_4$  modification,  $\beta\text{-HfI}_4$ , has already been theoretically predicted and deduced by supergroup-subgroup relationships from  $\alpha\text{-Lanthan}$ .

The structures of  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$  and  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$  contain the already known, chair-shaped  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$  polycation. A new, polymeric  $\text{Te}_3\text{I}^+$  polycation has been found in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  whose idealized symmetry can be described by the rod group  $pc2m$ . The new compound shows paramagnetic behavior and below 5 K antiferromagnetic behavior with a coupling constant of  $J = -0.22 \text{ cm}^{-1}$  and a magnetic moment of  $\mu_{\text{exp}} = 1.62 \mu_{\text{B}}$ .

The needle-shaped crystals of  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  contain the polycation of  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  as well as a new  $\text{Te}_3\text{I}^+$  conformational isomer, which exhibits axial chirality. As of now both iodine-tellurium chains have the shortest, observed iodine-tellurium bond lengths of 2.6398(16) Å in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  and 2.638(3) Å in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$ .



## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung von Tellur-Polykationen,  $\text{TeX}_3^+$ -Kationen und Iodo-Tellur-Polykationen mit Halogenido- oder Oxohalogenidometallaten als Anionen sowie einer neuen Modifikation von  $\text{HfI}_4$ . Die Reaktionen werden unter den Bedingungen des chemischen Transports in evakuierten Duranglasampullen in Temperaturbereichen zwischen 150 °C bis 220 °C durchgeführt.

Homoatomare Tellur-Polykationen wurden in den Doppelsalzen von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  und  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$ , in den Salzen  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$ ,  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$ ,  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$  und in dem modulierten Komposit-Kristall  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  erhalten. Letztgenannte Verbindung besteht aus einem Stapel partiell reduzierter  $\text{Te}_4^{1,79+}$ -Polykationen und einem  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Strang, in welchem die Hf-Atome oktaedrisch von je drei Chlor- und Sauerstoffatomen koordiniert werden.  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  zeigt diamagnetisches Verhalten und ist im Temperaturbereich von 22 - 150 °C halbleitend mit einer Bandlücke von 1,1(2) eV.

Von den  $\text{TeX}_3^+$ -Kation beinhaltenden Substanzen kristallisieren  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$  und der Mischkristall  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  in bekannten Strukturtypen.  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$  und  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$  bilden neue Strukturtypen aus, von denen Letzterer nicht vollständig aufgeklärt ist.

Die Struktur der neuen  $\text{HfI}_4$ -Modifikation,  $\beta\text{-HfI}_4$ , wurde beretis theoretisch vorhergesagt und lässt sich über Obergruppe-Untergruppe-Beziehungen aus der Struktur von  $\alpha$ -Lanthan herleiten.

In der zuletzt beschriebenen Verbindungsklasse der vorliegenden Arbeit, den Iodo-Tellur-Polykationen, beinhalten  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$  und  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$  das bereits bekannte, sesselförmige  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Polykation. In  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  konnte ein neues, polymeres Iodo-Tellur-Polykation erhalten werden, dessen Symmetrie idealisiert durch die Balkengruppe  $pc2m$  beschrieben werden kann. Die Verbindung ist paramagnetisch und zeigt unterhalb von 5 K antiferromagnetisches Verhalten mit einer Kopplungskonstante von  $J = -0,22 \text{ cm}^{-1}$  und einem magnetischen Moment von  $\mu_{\text{exp}} = 1,62 \mu_{\text{B}}$ .

Die nadelförmigen Kristalle von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  beinhalten das Kation aus  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  sowie ein weiteres neues  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Konfigurationsisomer, welches axiale Chiralität aufweist. Beide Iod-Tellur-Ketten weisen die kürzesten, bisher gemessenen Iod-Tellur-Bindungslängen von 2,6398(16) Å in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  und 2,638(3) Å in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  auf.





# 1 Einleitung

## 1.1 Das erste Tellur-Polykation

In einer Vielzahl von Doktorarbeiten und Veröffentlichungen<sup>1</sup> wurde bisher übereinstimmend behauptet, die erste Synthese eines Tellur-Polykations wäre 1798 von dem damaligen Berliner Professor Martin Heinrich Klaproth durchgeführt worden. Tatsächlich sind diese Experimente durchgeführt worden<sup>2</sup>, es waren aber nicht die Ersten.

Aus einer Anfang der 1930er Jahre veröffentlichten Abhandlung über die Entdeckung des Elements Tellur der amerikanischen Professorin Mary Elvira Weeks<sup>3</sup> geht hervor, dass es drei Chemiker gab, die schon vor M. H. Klaproth das rote  $\text{Te}_4^{2+}$ -Polykation in konzentrierter Schwefelsäure herstellten und dadurch die Anwesenheit eines neues Elements vermuteten.

Der Erste war der österreichische Naturwissenschaftler Baron Franz Joseph Müller von Reichenstein. Er widersprach der Behauptung des Mineralogen Anton von Rupprecht, das als Spiesglaskönig bezeichneten Golderz, welches im rumänischen Siebenbürgen gefunden wurde, enthielte gediegenes Antimon. Seine über 50 Experimente mit diesem Erz, welche auch die oben erwähnte Herstellung des ersten Tellur-Polykations beinhalteten, veröffentlichte er 1783 in der Zeitschrift "Physikalische Arbeiten der einträchtigen Freunde" in Wien.<sup>4</sup>



**Abbildung 1.1.1:** vermutliches Porträt von Franz Joseph Müller von Reichenstein (1740 oder 1742 - 1825)



**Abbildung 1.1.2:** Martin Heinrich Klaproth (1743 - 1817)

Müller von Reichenstein ließ seine Ergebnisse vom schwedischen Chemiker Torben Olof Bergman in Uppsala experimentell nachvollziehen. In einem Brief vom 13. April 1784 bestätigte er Müller von Reichensteins Ergebnisse und bat um eine größere Probenmenge des Golderzes. Bergmans Tod im Juli 1784 verhinderte jedoch weitere Untersuchungen. Erst 13 Jahre später führte M. H. Klaproth Untersuchungen am Golderz, das von Müller von Reichenstein "aurum paradoxon" genannt wurde, im größeren Maßstab durch. Er bestätigte die Ergebnisse Bergmans und Müller von Reichensteins und stellte größere Mengen des neuen Metalls erstmals rein dar. Er gab dem neuen Element den Namen Tellur, abgeleitet von *tellus* "Erde".

In seiner Veröffentlichung im Philosophical Magazine 1798, erwähnte Klaproth mehrmals Bergman und Müller von Reichenstein, verschwieg aber den Namen eines zweiten Chemikers, der ihm 1796 ein Manuskript<sup>5</sup> über Untersuchungen des Golderzes mit dem Titel: "Beytrag zur näheren Kenntnis des so genannten wasserbleyigen Silbers (Argent molybdique) von Deutsch-Pilsen" geschickt hatte.



**Abbildung 1.1.3:** Pál Kitaibel (1757 - 1817)

Der Autor war der ungarische Chemiker, Arzt und Botaniker Pál Kitaibel. Dieser untersuchte im Jahr 1789 unabhängig von Müller von Reichenstein und Bergman das Golderz und beschrieb, wie das neue Metall konzentrierte Schwefelsäure erst braun und dann rot färbt, um schließlich, bei weiterem Erhitzen, die Lösung wieder farblos erscheinen zu lassen.

Die ersten Synthesen eines Tellur-Polykations und Beobachtungen rotvioletter Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum erfolgten also durch F. J. Müller von Reichenstein, T. O. Bergman, Pál Kitaibel und M. H. Klaproth. Es dauerte 185 Jahre bis J. Barr, R. Kapoor, G. P. Pez und R. J. Gillespie<sup>6</sup> 1968 das für die rote Farbe verantwortliche  $\text{Te}_4^{2+}$ -Kation anhand konduktometrischer, kryoskopischer, magnetischer und schwingungsspektroskopischer Untersuchungen sowie der Vorarbeit von N. J. Bjerrum und G. P. Smith<sup>7</sup> identifizieren konnten.

## 1.2 Ursprung und Definition des Begriffs Polykation

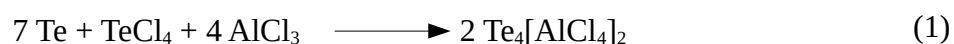
Der Begriff des Polykations setzt sich aus dem Wortstamm "Kation" und dem Präfix "poly-" zusammen, welcher sich vom griechischen *polýs* für viel oder mehrere<sup>8</sup> ableitet. Der Begriff bezeichnet einen kationischen Cluster, bei dem die positive Ladung über mehrere oder alle Atome delokalisiert ist. Die Atome des Clusters bilden hierbei kovalente Bindungen untereinander aus.

Der Begriff des "polyanionischen Salzes" wurde 1929 von E. Zintl geprägt.<sup>9</sup> Vom Polyanion leitet sich die Bezeichnung "Polykation" ab, welche in der CAS-Datenbank "Scifinder" erstmals 1948, in einem Beitrag Y. A. Fialkov über u.a. Quecksilber(I)halogenide  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ , aufgeführt wird.<sup>10</sup> Die Kristallstruktur von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  wurde 1925 von R. J. Havighurst bestimmt<sup>11</sup> und enthält das älteste bekannte Polykation, das  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Teilchen. Dieses ist auch im Mineral Kalomel enthalten, welches indischen Chemikern bereits seit dem 12. Jahrhundert bekannt war.<sup>12</sup>

### 1.3 Synthesewege

Polykationen können auf verschiedenen Synthesewegen erzeugt werden, die sich in ihrer Redoxchemie und im gewählten Reaktionsmedium unterscheiden. In der Regel erfolgt die Oxidation des Elements zum Polykation durch eine starke bis sehr starke Lewis-Säure. Die gebildete, konjugierte Lewis-Base bildet das Gegenanion und muss schwach basisch, schwer oxidierbar und komplex sein, um das Polykation nicht nucleophil anzugreifen.

Zu den klassischen Synthesewegen zählt die Oxidation durch starke Säuren wie Schwefelsäure oder Oleum, die Oxidation durch Lewis-Säuren wie  $\text{AsF}_5$  oder  $\text{SbF}_5$  in anorganischen Lösungsmitteln wie  $\text{SO}_2$  oder die Komproportionierung des Elements mit dem entsprechenden Elementhalogenid in Salzschnmelzen wie z.B.  $\text{NaCl-AlCl}_3$  gemäß Gl. (1).<sup>13,14</sup>



Der Schmelzpunkt des verwendeten eutektischen  $\text{NaCl-AlCl}_3$  Gemischs liegt bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>15</sup> Die angegebene Reaktion kann ebenso bei Raumtemperatur in einer ionischen Flüssigkeit aus  $[\text{BMIM}]\text{Cl}^*/\text{AlCl}_3$  stattfinden.<sup>16</sup> In ionischen Flüssigkeiten oder  $\text{SO}_2$  kann Tellur auch elektrochemisch oxidiert werden.<sup>17</sup> Eine weitere Möglichkeit für eine Reaktion gemäß Gl. (1) sind Gasphasentransportreaktionen, auf welche in Kapitel 1.4. intensiver eingegangen wird.

Neben der Oxidation ist es auch möglich, ein Polykation durch die Reduktion eines Metallhalogenids zu erzeugen, ein Beispiel ist in Gl. (2) angegeben. Das eigentliche Reduktionsmittel ist hier nicht elementares Gallium, sondern das in einer  $\text{GaCl}_3$ /Benzen-Mischung gelöste  $\text{Ga}^+$ -Ion.<sup>18</sup>



---

\* 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid

## 1.4 Gasphasentransportreaktionen

Zu den in Kapitel 1.3 aufgezählten klassischen Synthesewegen wurde Anfang der 1990er Jahre eine neue Syntheseroute durch die Arbeiten von J. Beck hinzugefügt, indem Polykationen unter den Bedingungen des chemischen Gasphasentransports aus Chalkogenen und Übergangsmetallhalogeniden oder -oxohalogeniden wie  $WCl_6$  oder  $MoOCl_4$  gemäß Gl. 3 hergestellt wurden.<sup>19</sup>



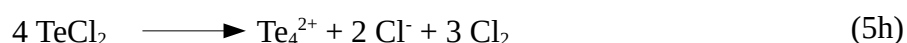
Bei Gasphasentransportreaktionen werden Feststoffe in Gegenwart eines Transportmittels verflüchtigt und an einer anderen Stelle, meist in Form gut ausgebildeter Kristalle, wieder abgeschieden.<sup>20</sup> Alle in dieser Arbeit durchgeführten Experimente basieren auf chemischen Transportreaktionen mit  $I_2$  oder  $TeCl_4$  als am häufigsten verwendeten Transportmittel.

Die Reaktionen und der Transport in der Gasphase wurden für das System  $Te/WCl_6$  von T. Schlörb im Rahmen seiner Diplomarbeit 1994 untersucht.<sup>21</sup> Dabei wurden die Zusammensetzungen der Gasphase und des Bodenkörpers auf der Eduktseite (Quellenraum) und der Produktseite (Senkenraum) thermodynamisch berechnet. T. Schlörb griff auf thermodynamische Daten von H. Oppermann für die Moleküle  $TeCl_4$  und  $TeCl_2$  zurück, welche aus Dampfdruckmessungen im System  $Te/Cl_2$  berechnet worden sind.<sup>22</sup>

$TeCl_4$  und  $TeCl_2$  sind die beiden tellurhaltigen Moleküle, welche in der Gasphase vorliegen und bei Temperaturen von  $160^\circ\text{C}$  ähnliche Partialdrücke aufweisen. Tellur bildet den Hauptbestandteil des Bodenkörpers und kann mit  $TeCl_4$  zu  $TeCl_2$  komproportionieren.



Mehrere Tellurdichloridmoleküle können untereinander eine Redoxreaktion eingehen. Die folgenden Gleichungen sind mögliche Reaktionsfolgen in der Gasphase und wurden weder spektroskopisch untersucht, noch thermodynamisch berechnet. Sie werden durch ein "h" für "Hypothese" in der Nummerierung der Gleichung gekennzeichnet.

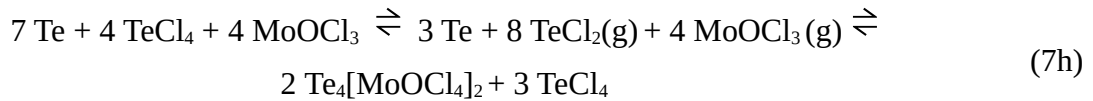


Die  $Cl_2$ -Moleküle können Tellur erneut zu Tellurtetrachlorid oxidieren.



In der vorliegenden Arbeit wurden häufig die Molybdänoxohalogenide  $MoOCl_3$  und  $MoOCl_4$  verwendet.  $MoOCl_3$  kann mit einem Chloridion ein Lewis-Säure-Base-Addukt zum

[MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion bilden. Eine vollständige Reaktionsgleichung könnte unter Berücksichtigung der Gasphasenreaktionen wie folgt lauten:



Ein zweiter Reaktionsweg ist die Reaktion von Tellurtetrachlorid und Molybdänoxidtrichlorid. Obwohl beide Substanzen Lewis-Säuren darstellen, treten Sie in Konkurrenz zueinander. Es hat sich gezeigt, dass MoOCl<sub>3</sub> stärker Lewis-sauer als TeCl<sub>4</sub> ist. TeCl<sub>4</sub> fungiert nun als Lewis-Base und bildet unter Abgabe eines Chloridions das Trichlorotelluriumkation (TeCl<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. Das Chloridion bildet ein Lewis-Säure-Base-Addukt mit MoOCl<sub>3</sub> zum [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion.



Bei den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit entstanden in vielen Reaktionen Produktgemische, die sowohl Verbindungen mit Tellur-Polykationen als auch welche mit TeX<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kationen beinhalten.

Der Temperaturbereich zur Bildung von Polykationen liegt für Gasphasentransportreaktionen zwischen 150 - 250 °C, mit Temperaturgradienten von 20 - 30 °C zwischen Quellen- und Senkenraum.

## 1.5 Motivation

Die grundlegende Motivation dieser Arbeit ist Erkenntnisgewinn über die Vielfalt homoatomarer Tellur-Polykationen und heteroatomarer Iodo-Tellur-Polykationen. Im Interesse ist weiterhin die Bildung von Doppelsalzen und Mischkristallen sowie die Untersuchung der erhaltenen Nebenprodukte wie  $\text{MX}_4$ -Strukturen oder Verbindungen die  $\text{TeX}_3^+$ -Kationen beinhalten.

Aufgrund der hohen Anzahl an Dissertationen, die im Arbeitskreis von Prof. Beck in den letzten 20 Jahren in diesem Forschungsbereich entstanden sind, war es möglich, offene, noch ungelöste Probleme mit neuer Motivation und leistungsfähigerer Technik anzugehen.

Eine persönliche Motivation ist die Faszination für Kristalle und die reiche Bandbreite der Ring- und Kettenstrukturen der Tellur-Polykationen sowie wissenschaftliche Neugier mit den vielfältigen Möglichkeiten, die das Periodensystem der Elemente der Grundlagenforschung bietet.

## 2 Tellur-Polykationen

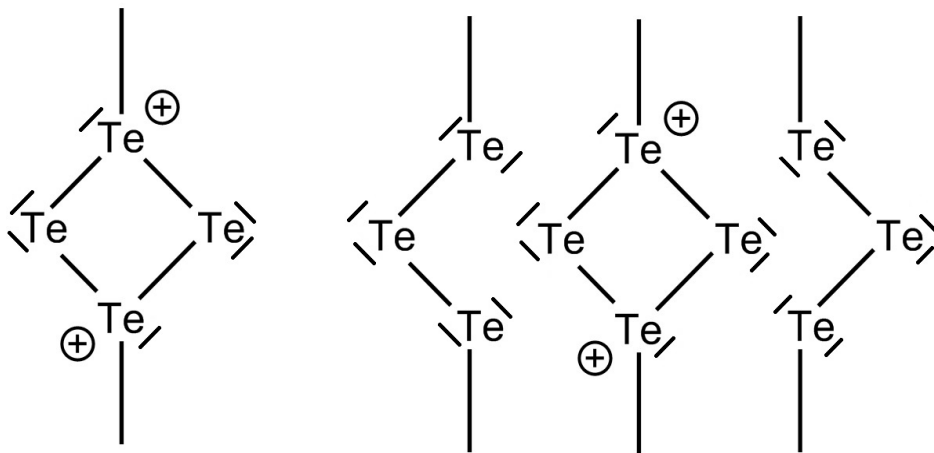
### 2.1 Einleitung

Das in Kapitel 1.1 historisch betrachtete  $\text{Te}_4^{2+}$ -Polykation ist ein quadratisch-planarer,  $D_{4h}$ -symmetrischer, formaler Hückel-Aromat mit sechs  $\pi$ -Elektronen, welcher analog auch für die leichteren Homologen Selen und Schwefel existiert. Das gleiche Strukturmotiv findet sich in den isoelektronischen Molekülen  $\text{S}_2\text{N}_2$  und  $\text{P}_4^{2-}$ .

Ein neutrales  $\text{Te}_4$ -Molekül findet sich im Cäsium-Polytellurid  $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$ .<sup>23,24,25</sup> Die Te-Te-Bindungen innerhalb des neutralen Vierrings liegen im Bereich 2,90 - 2,95 Å und sind etwa 0,25 Å länger als im  $\text{Te}_4^{2+}$ -Polykation. Zusätzlich gibt es weitere Te-Te-Kontakte bei 3,15 Å, so dass die "neutralen  $\text{Te}_4$ -Moleküle" eher Teil eines dreidimensionalen, anionischen Netzwerks sind, während  $\text{Te}_4^{2+}$ -Polykationen in Salzen oft isoliert vorliegen.

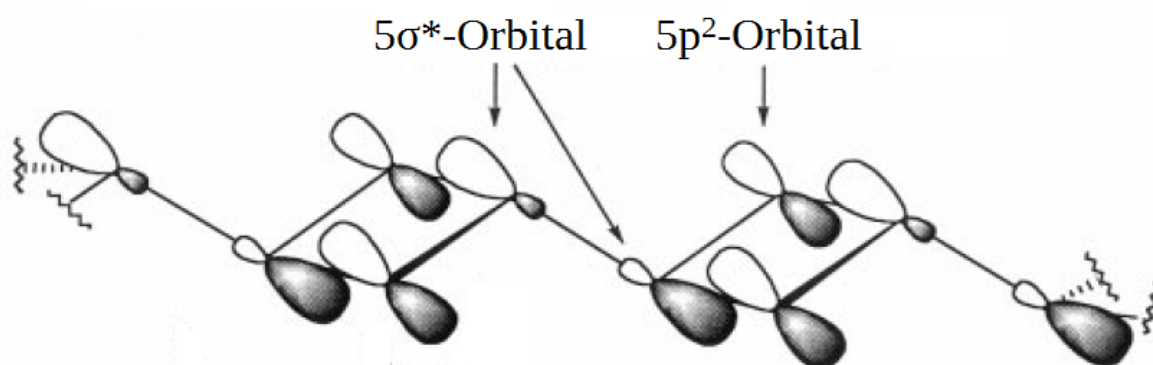
Ein polymeres  $(\text{Te}_4^{2+})_n$ -Polykation konnte erstmals im Doppelsalz  $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]$  von A. Stankowski synthetisiert werden.<sup>26</sup> Die Kristallstruktur kann als Stabpackung aus folgenden drei Strängen interpretiert werden:  $\frac{1}{\infty}[(\text{Te}_4^{2+})]$ ,  $\frac{1}{\infty}[(\text{Te}_{10}^{2+})]$  und  $\frac{1}{\infty}[(\text{Bi}_2\text{Cl}_8)^{2-}]$ .

Die beiden kationischen Tellur-Stränge liegen isoliert voneinander vor, sind aber strukturell verwandt. Durch zwei Eckverknüpfungen dreier parallel verlaufender  $(\text{Te}_4^{2+})_n$ -Stränge lässt sich ein Dreierstrang der Summenformel  $(\text{Te}_{10}^{2+})_n$  konstruieren, durch nur eine Eckverknüpfung der Zweierstrang  $(\text{Te}_7^{2+})_n$ , welcher, anders gefaltet, im  $\text{Te}_7[\text{MOX}_4]\text{X}$ -Strukturtyp (M = W, Nb; X = Cl, Br) vorkommt.



**Abbildung 2.1.1:** Valenzstrichformeln der polymeren Polykationen  $(\text{Te}_4^{2+})_n$  und  $(\text{Te}_{10}^{2+})_n$ . Letztere Summenformel könnte aufgrund unterschiedlicher langer Te-Te-Abstände innerhalb des Stranges wie folgt formuliert werden:  $\{(\text{Te}_3)_n(\text{Te}_4^{2+})_n(\text{Te}_3)_n\}$ .

Die positive Ladung ist über alle Atome des Polykations delokalisiert. Die voll besetzten nichtbindenden Molekülorbitale an zweibindigen Telluratomen überlappen mit leeren  $\sigma^*$ -Molekülorbitalen, welche an den dreibindigen Telluratomen lokalisiert sind und donieren Ladungsdichte in die antibindenden Molekülorbitale.<sup>27</sup> Durch diese Wechselwirkung sind alle Telluratome partiell positiv geladen. Die Ladungsdelokalisation ist für alle Chalkogen-Polykationen charakteristisch.



**Abbildung 2.1.2:** Schematische Darstellung der  $5p^2$ - $5\sigma^*$ -Wechselwirkung im polymeren  $(\text{Te}_4^{2+})_n$ -Polykation. Die Abbildung ist einer Publikation von S. Browridge et al. entnommen.<sup>27</sup>

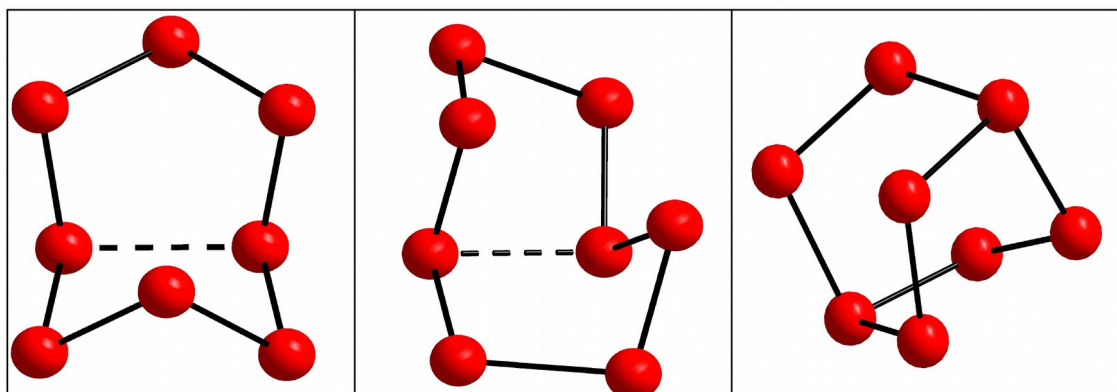
In der tetragonalen, inkonsumerabel modulierten Verbindung  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$ , welche in Form goldener Nadeln kristallisiert, ist das  $\text{Te}_4$ -Polykation leicht verzerrt und bildet Stapel mit einem Abstand von 3,47 - 3,59 Å zwischen den  $\text{Te}_4$ -Einheiten.<sup>28,29</sup> Das  $\text{Te}_4$ -Polykation ist hier nicht zweifach positiv geladen, sondern partiell reduziert und weist eine Ladung von +1,78 auf. Unklar ist, ob es sich bei  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$  um einen Halbleiter handelt, wie von S. Eck<sup>30</sup> beschrieben oder, wie von M. Ruck et al. beschrieben, um ein eindimensionales Metall, das unterhalb von 7,1 K supraleitende Eigenschaften annimmt.<sup>31</sup>

Ein Dimer zweier  $\text{Te}_4^{2+}$ -Polykationen bildet das  $\text{Te}_8^{4+}$ -Polykation, welches erstmals von G. Bock<sup>32</sup> in der Verbindung  $\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$  dargestellt wurde. Die Vierringe werden entlang einer ihrer Diagonalen gefaltet, so dass sich ein Diederwinkel von 24,6° ergibt und die Molekülsymmetrie von  $D_{4h}$  zu  $C_{2v}$  reduziert wird.

Neben dem  $\text{Te}_8^{4+}$ -Polykation sind sechs isomere Formen des aus acht Telluratomen bestehenden Dikations bekannt, von denen drei polymer sind.<sup>33</sup>

Das häufigste Isomer ist monocyclisch mit Te-Te-Bindungen von ~ 2,7 Å und einem mittigen Te-Te-Kontakt von ~ 3,0 Å, welcher das Polykation in zwei kondensierte Fünfringe teilt. Es kommt z.B. in der Verbindungen  $\text{Te}_8[\text{ReCl}_6]$  und  $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$  vor. Die Konformation des zweiten  $\text{Te}_8^{2+}$ -Isomers, welches im  $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_2$  vorkommt, unterscheidet sich nur geringfügig vom ersten Isomer (siehe Abbildung 2.1.3).





**Abbildung 2.1.3:** Das  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykation in  $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$  (links),  $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_2$  (Mitte) und  $\text{Te}_8(\text{NTf})_2$  (rechts). Der gestrichelte Abstand ist um  $0,3 \text{ \AA}$  länger als durchgehend gezeichnete Bindungen. Alle Atome werden als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.\*

Ein dritte isomere Form des  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykations kommt im Salz  $\text{Te}_8(\text{NTf})_2$  (NTf = Bis(trifluoromethan)sulfonimid) vor, welches 2015 von C. Schulz synthetisiert werden konnte.<sup>17</sup> Zuvor war das  $\text{Te}_8^{2+}$ -Barellan-Ion bereits im Doppelsalz  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{WCl}_6]_4$  von A. Fischer aufgetreten.<sup>34</sup> Die Struktur dieses Doppelsalzes konnte jedoch bis jetzt nicht vollständig gelöst werden, siehe Kapitel 2.6. In  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{WCl}_6]_4$  ist eine Kationenposition lage- und besetzungsfehlgeordnet und zu  $1/3$  mit dem beschriebenen, bicyclischen  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykation und zu  $2/3$  mit einem  $\text{Te}_6^{2+}$ -Polykation besetzt. Letzteres Polykation hat die Struktur eines verzerrten trigonalen Prismas. Fast ideal ist das trigonale Prisma im  $\text{Te}_6^{4+}$ -Polykation, welches schon 1976 in der Verbindung  $\text{Te}_6[\text{AsF}_6]_4 \cdot 2 \text{ AsF}_3$  von R. J. Gillespie et al. dargestellt werden konnte.<sup>35</sup>

Ein Doppelsalz mit einem Kation und zwei verschiedenen Anionen konnte 2002 erstmalig von M. Kellner synthetisiert werden.<sup>36</sup> Die Summenformel lautet  $(\text{Se}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$ . Die Synthese gelang als Gasphasentransportreaktion von Selen, Selentetrachlorid, Molybdänoxid-tetrachlorid und Zirkoniumtetrachlorid oder einer äquimolaren Mischung von  $(\text{Se}_4)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]$  und  $(\text{Se}_4)[\text{ZrCl}_6]$ . Der Versuch das Telluranalogon aus Tellur,  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$  und  $\text{MoOCl}_4$  herzustellen ergab die Verbindungen  $(\text{TeCl}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]_{1-x}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]_x$  und  $\text{Te}_4[\text{MoZr}_2\text{O}_2\text{Cl}_{11}]$ .<sup>37</sup> Im folgenden Kapitel 2.2 wird die Wiederholung der Synthese beschrieben, mit dem Unterschied, dass  $\text{MoOCl}_3$  statt  $\text{MoOCl}_4$  als Lewis-Base eingesetzt wurde, bei der Molybdän bereits in der Oxidationsstufe +5 vorliegt.

\* Alle in dieser Arbeit als Kugel abgebildeten Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt. Dieser Hinweis wird unter den folgenden Abbildungen nicht wiederholt.

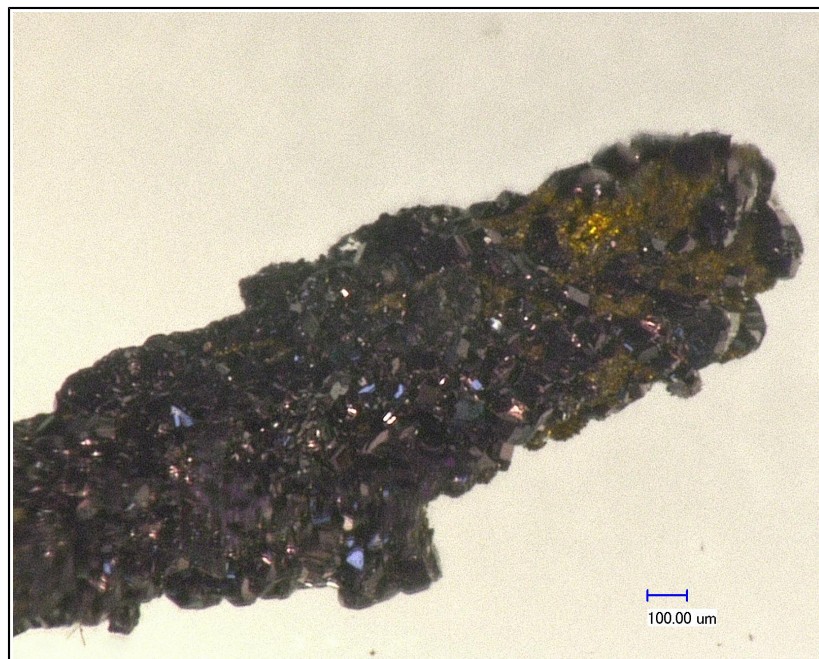
## 2.2 $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$

### 2.2.1 Darstellung

Zur Synthese von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  wurden 146,3 mg (1,15 mmol) Tellur, 44,1 mg (0,16 mmol) Tellurtetrachlorid, 71,5 mg (0,33 mmol) Molybdenoxidtrichlorid und 38,2 mg (0,16 mmol) Zirkoniumtetrachlorid umgesetzt. Die Edukte wurden unter vermindertem Druck ( $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  mbar) in einer Duranglasampulle abgeschmolzen und in einem Temperaturgradienten von 160 - 140 °C für 15 Tage erhitzt. Die Reaktionsgleichung lautet:



Innerhalb von 15 Tagen hatten sich schwarze und bronzene Kristalle im Senkenbereich der Ampulle abgeschieden, die miteinander verwachsen waren. Die Reaktion verlief nicht vollständig, im Quellenbereich der Ampulle konnte nicht umgesetztes Tellur beobachtet werden.



**Abbildung 2.2.1.1:** Kristalle von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$ ,  $\text{Te}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ ,  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$  (alle schwarz) und  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$  (bronzefarben).

Neben dem gesuchten Hauptprodukt  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  konnten als Nebenprodukte die Verbindungen  $\text{Te}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ ,  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$  und  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$  erhalten werden. Die Kristallstrukturen der beiden letztgenannten Verbindungen waren bisher unbekannt und werden in Kapitel 2.3 und 2.4 beschrieben.

### 2.2.2 Chemische Analyse

Zur chemischen Analyse der erhaltenen Verbindungen wurden einige ausgewählte Kristall-Agglomerate gespalten und die Zusammensetzung der Bruchkanten mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV vermessen. Detektiert wurden die Te-, Mo- und Zr-L Linien sowie die K-Linie von Chlor. Die K-Linie von Sauerstoff wurde aufgrund mangelnder Genauigkeit nicht vermessen.

**Tabelle 2.2.2.1:** Elementanalysen von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$ ,  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$ ,  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$  und  $\text{Te}_4[\text{MoOCl}_4]_2$  sowie die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.\*

$(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$	Te-L	Mo-L	Zr-L	Cl-K
gemessen	32,0(5)	8,7(3)	3,9(1)	55,4(5)
berechnet	32	8	4	56
<b><math>\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]</math></b>				
gemessen	53,3(5)	-	10,2(5)	36,6(1)
berechnet	53,33	-	6,66	40
<b><math>\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]</math></b>				
gemessen	37,0(8)	-	8,3(2)	54,7(6)
berechnet	36,36	-	9,10	54,54
<b><math>\text{Te}_4[\text{MoOCl}_4]_2</math></b>				
gemessen	28,7(2)	14,9(4)	-	56,4(2)
berechnet	28,58	14,29	-	57,16

Für die Verbindung  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$  gibt es eine Abweichung im zu hohen Zr-Wert gegenüber einem etwas zu niedrigen Cl-Wert. Die experimentellen Ergebnisse der EDX-Analyse stimmen für alle weiteren Verbindungen sehr gut mit den theoretisch berechneten Zusammensetzungen überein.

\* Alle in dieser Arbeit in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. Dieser Hinweis wird über den folgenden Tabellen nicht wiederholt.

### 2.2.3 Einkristallstrukturbestimmung

Ein Einkristall von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  wurde an einem Röntgendiffraktometer bei 123 K vermessen. Der Datensatz umfasst 51606 Reflexe, von denen 3592 unabhängig sind. Der Gütefaktor der Mittelung beträgt 5,35 %.

Aufgrund der Symmetrie der Beugungsbilder ergab sich eine monokline Raumgruppe mit der Laue-Klasse  $2/m$ . Systematisch ausgelöscht sind die Reflexgruppen  $0k0: l = 2n+1$  und  $h0l = 2n+1$ , woraus das Extinktionssymbol  $P12_1/c1$  und damit die Raumgruppe  $P2_1/c$  erhalten werden konnte.

Das Phasenproblem konnte mit Hilfe von direkten Methoden (*ShelXS-2013*<sup>38</sup>) gelöst und alle Lagen der 14 unabhängigen Atome bestimmt werden. Die iterative Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab nach einer Multiscan-Absorptionskorrektur<sup>39</sup> einen R-Wert von 3,16 % und einen gewichteten R-Wert von 4,55 % für alle Reflexe.

**Tabelle 2.2.3.1:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Atome in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$ . Alle Atome außer Zirkonium besetzten die allgemeine Wyckoff-Lage 4e, die Zirkoniumatome besetzen die spezielle Lage 2a.

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
Te1	0,8590(1)	0,8598(1)	0,2786(1)	23(1)
Te2	0,8070(1)	0,1418(1)	0,1671(1)	22(1)
Te3	0,7430(1)	0,9823(1)	0,3756(1)	21(1)
Te4	0,6932(1)	0,2692(1)	0,2661(1)	21(1)
Zr	0	0	0	17(1)
Mo	0,5505(1)	0,7124(1)	0,0863(1)	16(1)
Cl1	0,5222(1)	0,6540(1)	0,9307(1)	19(1)
Cl2	0,6180(1)	0,2881(1)	0,4424(1)	20(1)
Cl3	0,7039(1)	0,5586(1)	0,1085(1)	21(1)
Cl4	0,5537(1)	0,6546(1)	0,2337(1)	22(1)
Cl5	0,1736(1)	0,0937(2)	0,0486(1)	28(1)
Cl6	0,9476(1)	0,1984(1)	0,5350(1)	24(1)
Cl7	0,0098(1)	0,8989(2)	0,1524(1)	30(1)
O	0,5931(2)	0,9235(4)	0,0923(2)	24(1)

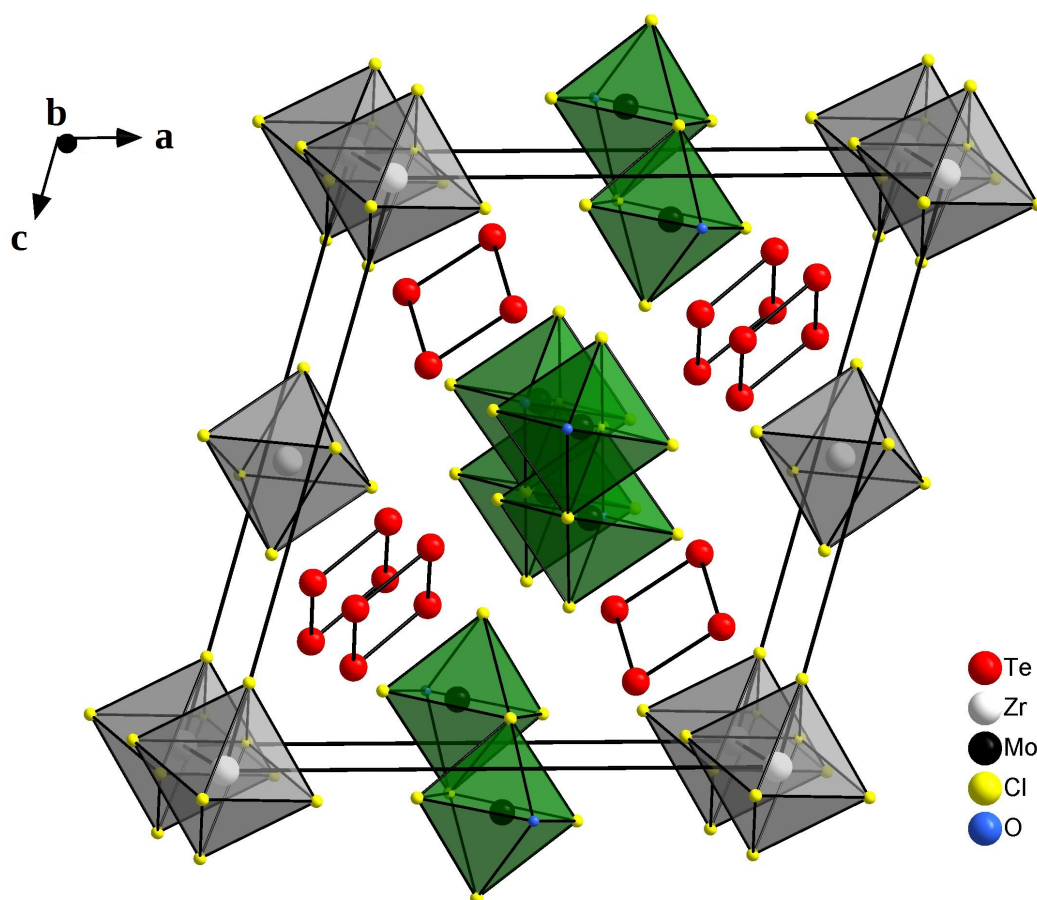
**Tabelle 2.2.3.2:** Kristallographische Daten von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  und Angaben zur Strukturbestimmung.

<b>Substanz</b>	<b><math>(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]</math></b>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten /Å /°	$a = 14,1963(3)$
	$b = 7,3195(2)$
	$c = 15,6645(3)$
	$\beta = 105,646(1)$
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	1567,09(6)
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte /g·cm <sup>3</sup>	3,883
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,040 · 0,050 · 0,080
<hr/>	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha_1$ : $\lambda = 0,709319$ Å
Messbereich	$2,98^\circ < \Theta < 27,48^\circ$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 % bis $25,24^\circ$
Limitierende Miller-Indices	$-18 \leq h \leq 18, -9 \leq k \leq 9, -20 \leq l \leq 20$
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	51606
Zahl der unabhängigen Reflexe	3592
Gütefaktor der Mittelung $R_{\text{int}}$	5,35 %
Zahl der verfeinerten Parameter	124
Verhältnis Reflexe/Parameter	29
<hr/>	
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	9,611
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,49 / 0,39
<hr/>	
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für $[n] F_o > 4\sigma(F_o)$	2,23 %, 4,31%, $[n = 3086]$
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für alle Reflexe	3,16 %, 4,55 %
GooF ( $F^2$ )	1,147
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>3</sup>	0,710 / -1,001

### 2.2.4 Diskussion der Kristallstruktur

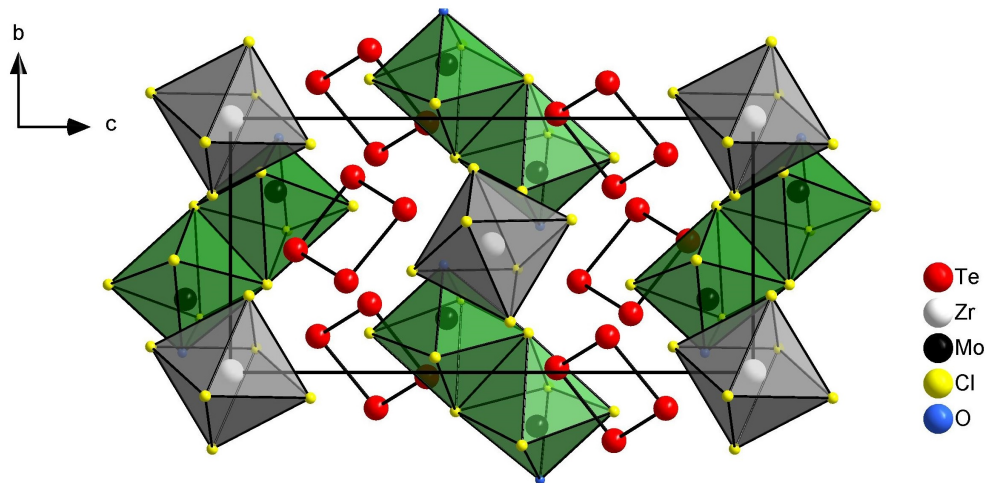
Die Verbindung  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und ist ein Doppelsalz, dessen Struktur aus einem Kation und zwei räumlich getrennten Anionen aufgebaut ist. Die Verbindung ist isotyp zur Kristallstruktur von  $(\text{Se}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$ .<sup>36</sup>

Die  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Anionen belegen die Flächenmitten der  $bc$ -Ebenen und Ecken der Elementarzelle, während die  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen die Flächenmitten der  $ac$ - und  $ab$ -Ebenen besetzen. Entlang der kristallographischen  $a$ -Achse sind die Anionen alternierend angeordnet. Die  $\text{Te}_4^{2+}$ -Polykationen besetzen die Zwischenräume wie in Abbildung 2.2.4.1 und 2.2.4.2 gezeigt.



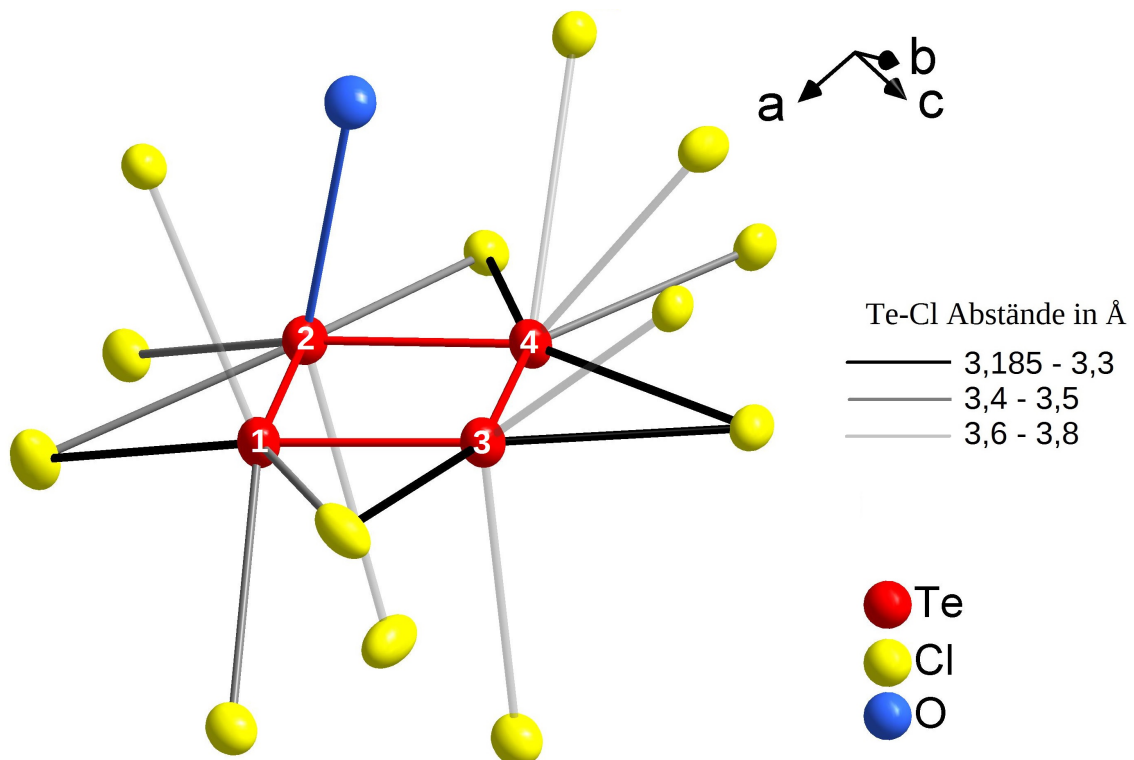
**Abbildung 2.2.4.1:** Erweiterte Elementarzelle von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  in einer Projektion entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Die  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Anionen sind als graue Oktaeder und die  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen als grüne, kantenverknüpfte Doppeloktaeder dargestellt.

Alle drei Ionen weisen, wie in Abbildung 2.2.4.1 und Abbildung 2.2.4.2 gezeigt, zwei unterschiedliche Orientierungen auf.



**Abbildung 2.2.4.2:** Erweiterte Elementarzelle von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  in einer Projektion entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Die  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Anionen sind als graue Oktaeder und die  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen als grüne, kantenverknüpfte Doppeloktaeder dargestellt.

Die Te-Te-Bindungsängen im  $\text{Te}_4^{2+}$ -Polykation liegen im Bereich von 2,67 - 2,68 Å. Dies entspricht den erwarteten Bindungsängen im Vergleich zu bekannten Tetratellurdikationen aus der Literatur.<sup>13</sup> Die Te-Te-Te-Winkel weichen um maximal einen halben Grad vom rechten Winkel ab. Abbildung 2.2.4.3 zeigt die erweiterter Koordinationssphäre des  $\text{Te}_4^{2+}$ -Polykations an.



**Abbildung 2.2.4.3:** Koordination des  $\text{Te}_4^{2+}$ -Kations bis zu einem Abstand von 3,8 Å durch Chloratome und 3,6 Å durch Sauerstoffatome. Die Te-Cl-Abstände sind je nach Länge in drei unterschiedlichen Graustufen dargestellt. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.



Die Te-Cl-Abstände sind deutlich größer als die einer typischen Te-Cl-Einfachbindung<sup>40</sup> von  $\sim 2,3$  Å, jedoch deutlich unterhalb der Summe der vdW-Radien<sup>41</sup> von Tellur- und Chloratomen.

Die kürzesten Abstände zum  $\text{Te}_4^{2+}$ -Kation weisen verbrückende Chloratome an den Kantenmitten auf, welche leicht unter- oder oberhalb der Ebene des Polykations liegen. Die erweiterte Koordinationssphäre des  $\text{Te}_4^{2+}$ -Kations ist typisch und kann beispielsweise in den Strukturen von  $\text{Te}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ <sup>42</sup> oder  $\text{Te}_4[\text{AlCl}_4]_2$ <sup>13</sup> ähnlich beobachtet werden.

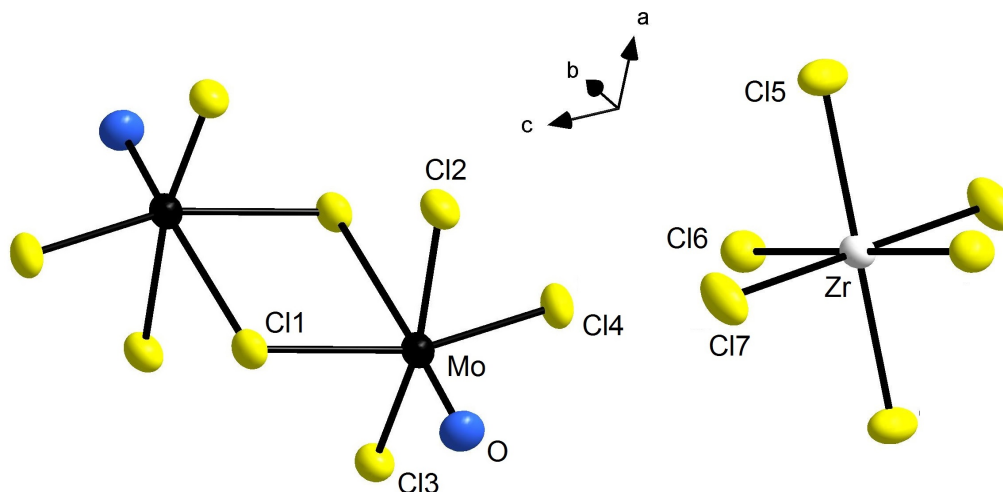
**Tabelle 2.2.4.1:** Ausgewählte interatomare Abstände /Å sowie ausgewählte Winkel /° in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$ .

Atome	Abstände	Atome	Winkel
Te1-Te2	2,6767(4)	Te2-Te1-Te3	90,506(12)
Te1-Te3	2,6783(4)	Te1-Te2-Te4	89,620(11)
Te2-Te4	2,6892(4)	Te1-Te3-Te4	89,715(11)
Te3-Te4	2,6830(4)	Te3-Te4-Te2	90,136(12)
Zr1-Cl5	2,472(1)	Cl5-Zr-Cl6	91,07(3)
Zr1-Cl6	2,439(1)	Cl5-Zr-Cl7	90,34(4)
Zr1-Cl7	2,468(1)	Cl6-Zr-Cl6'	180,00(6)
		Cl6-Zr-Cl7	90,31(4)
Mo-Cl1	2,399(1)	O-Mo-Cl4	101,76(10)
Mo-Cl2	2,377(1)	O-Mo-Cl2	97,26(11)
Mo-Cl3	2,391(1)	Cl1-Mo-Cl3	87,73(3)
Mo-Cl4	2,336(1)	Cl2-Mo-Cl4	88,79(4)
Mo-O	1,653(3)	Mo-Cl1-Mo	102,643(1)
Mo-Mo	4,115(1)		

Die Elementarzelle von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  enthält zwei unterschiedliche, zentrosymmetrische Anionen, die räumlich getrennt voneinander vorliegen. Das  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion besteht aus zwei kantenverknüpften Oktaedern, bei denen sich die  $\text{Mo}^{5+}$ -Ionen gegenseitig abstoßen und aus den Oktaederzentren drücken. Durch den statischen *trans*-Effekt der M=O-Doppelbindung ist die Mo-Cl1-Bindung verlängert. Die Mo=O-Bindungslänge von 1,653(3) Å entspricht der Mo=O-Bindungslänge des  $\text{MoOCl}_4^-$ -Anions in  $\text{Tl}[\text{MoOCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$  von 1,655 Å bzw. der Mo=O-Bindungslänge innerhalb des  $\text{MoOCl}_4$ -Gasphasenmoleküls von 1,657 Å.<sup>43,44</sup>

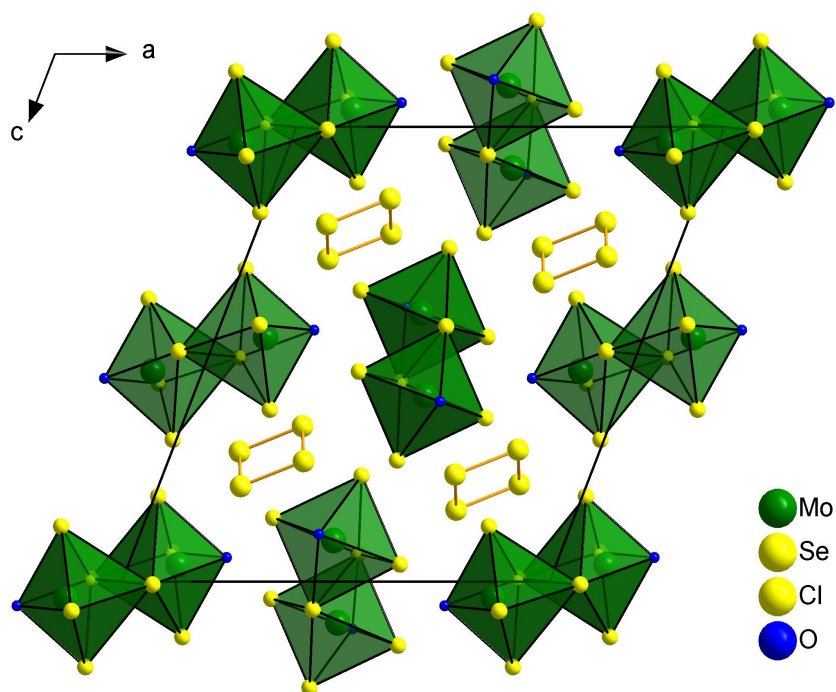
Das  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Anion bildet einen nahezu unverzerrten Oktaeder mit typischen Zr-Cl-Bindungslängen<sup>45</sup> im Bereich von 2,4 - 2,5 Å.





**Abbildung 2.2.4.4:** Die zentrosymmetrischen Anionen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  und  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$  in der Kristallstruktur von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$ . Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.

Neben der Isotypie zu  $(\text{Se}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  weist die Struktur von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  eine homöotype Strukturverwandtschaft zur Raumtemperaturform von  $(\text{Se}_4)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]$  auf.<sup>46</sup> Beide Verbindungen haben den gleichen Raumgruppentyp und die Kationen sowie die  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen besetzen die gleichen Wyckofflagen. Der einzige Unterschied beider Strukturen liegt in der Substitution des  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anions durch das  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Anion in jeder zweiten  $bc$ -Ebene innerhalb der Struktur des Doppelsalzes.



**Abbildung 2.2.4.5:** Erweiterte Elementarzelle von  $(\text{Se}_4)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]$  in einer Projektion entlang der kristallographischen  $b$ -Achse.

Die strukturellen Gemeinsamkeiten von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  zu  $(\text{Se}_4)[\text{ZrCl}_6]$ ,<sup>47</sup> dessen tetragonale Struktur den NaCl-Typ adaptiert, sind wesentlich geringer und liegen darin, dass alle Ecken und Flächenmitten beider Elementarzellen von Anionen besetzt sind.

Das  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$ -Doppelsalz hat mehr strukturelle Gemeinsamkeiten mit den beiden einfachen Selen-Salzen, als mit den beiden einfachen Tellur-Salzen  $\text{Te}_4[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]$  und  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$ , dessen Kristallstruktur im nächsten Kapitel 2.3 vorgestellt wird.  $(\text{Te}_4)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]$  hat den gleichen Raumgruppentyp wie  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$ , in der Aufstellung  $P2_1/n$ . In der Kristallstruktur von  $(\text{Te}_4)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]$  bildet jedes Ion für sich eine innenzentrierte Packung. Die Packungen durchdringen sich gegenseitig und jedes Ion ist verzerrt oktaedrisch durch Ionen entgegengesetzter Ladung koordiniert.<sup>42</sup>

## 2.3 $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$

### 2.3.1 Darstellung

Die Darstellung von  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$  im quintären System Te/Zr/Mo/Cl/O wurde in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Es wurden ungefähr zehn Versuche unternommen, diese Verbindung auch im ternären System Te/Zr/Cl darzustellen. Hierzu wurden Parameter wie Stöchiometrie, Partikelgröße und Durchmischung der Edukte, Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur variiert, aber in allen Fällen sind überwiegend silberne Kristalle der Verbindung  $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$  entstanden, in einigen Fällen kleinere Mengen roter Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Te}_4[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ .

$\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$  konnte als Nebenprodukt in einem Ansatz der folgender Zusammensetzung erhalten werden:  $15 \text{ Te} + \text{TeCl}_4 + 4 \text{ WCl}_6 + 2 \text{ ZrCl}_4$ , bei einer Reaktionsdauer von 6 Tagen in einem Temperaturgradienten von  $190 - 170^\circ\text{C}$ . Weitere Reaktionsprodukte waren schwarz-violette Kristalle von  $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_2$ , rotes  $\text{WOCl}_4$  und farblose Kristalle der Zusammensetzung  $(\text{TeCl}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$ .

In den 90er Jahren gelang K. J. Schlitt die Synthese der Verbindungen  $\text{Se}_4[\text{ZrCl}_6]$ ,  $\text{Se}_4[\text{HfCl}_6]$  und  $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$ . Trotz intensiver Bemühungen blieben seine Darstellungsversuche von  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$  erfolglos.<sup>47</sup>

### 2.3.2 Chemische Analyse

siehe Kapitel 2.2.2.

### 2.3.3 Einkristallstrukturbestimmung

Ein Einkristall von (Te<sub>4</sub>)[ZrCl<sub>6</sub>] wurde an einem Röntgendiffraktometer bei 123 K vermessen. Der Datensatz umfasst 4957 Reflexe, von denen 1533 unabhängig sind. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 4,60 %.

Die Beugungsbilder zeigen keine Auslöschungen, weshalb  $P1$  oder  $P\bar{1}$  als mögliche Raumgruppen in Frage kommen. Eine Analyse der  $|E^2-1|$ -Werte ergab einen Wert von 0,938, was auf eine zentrosymmetrische Struktur hinweist (Zentrosymmetrisch = 0,968; Azentrisch = 0,736). Eine Strukturlösung in der wahrscheinlicheren Raumgruppe  $P\bar{1}$  konnte mit Hilfe direkter Methoden (*ShelXS-97*) durchgeführt werden.<sup>48</sup>

Nach der iterativen Verfeinerung (*ShelXL-2013*)<sup>38</sup> und einer semi-empirischen Multiscan-Absorptionskorrektur konnte für alle Reflexe ein R-Wert von 4,33 % und ein gewichteter R-Wert von 7,40 % erhalten werden.

**Tabelle 2.3.3.1:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Atome in der Struktur von Te<sub>4</sub>[ZrCl<sub>6</sub>]. Alle Atome außer Zirkonium besetzten die allgemeine Wyckoff-Lage  $2i$ , die Zirkoniumatome besetzen die spezielle Lage  $1a$ .

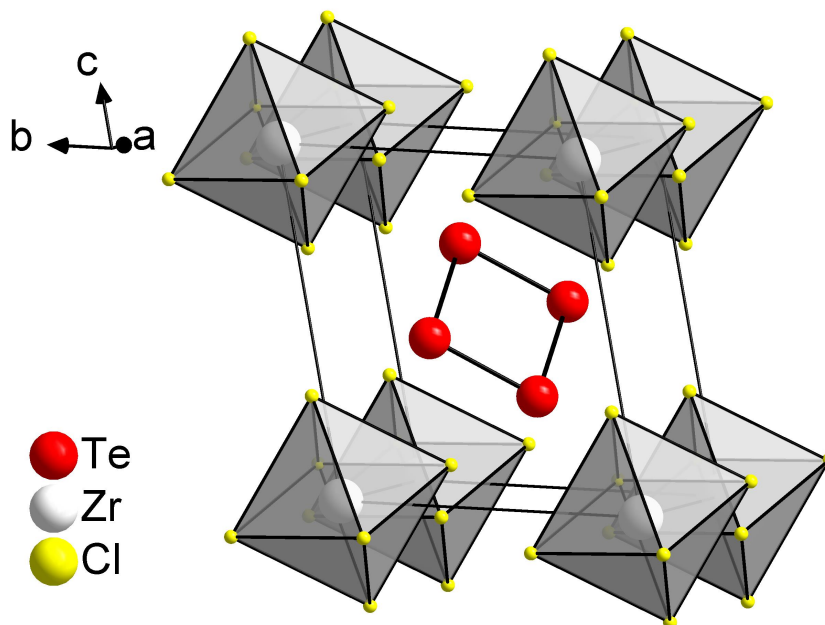
Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Te1	0,2761(1)	0,6813(1)	0,4537(1)	19(1)
Te2	0,5074(1)	0,4168(1)	0,2893(1)	19(1)
Zr	0	0	0	8(1)
Cl1	0,1242(2)	0,6434(2)	0,1097(2)	19(1)
Cl2	0,2785(2)	0,1307(3)	0,0820(2)	22(1)
Cl3	0,7878(3)	0,9786(3)	0,3067(2)	24(1)

**Tabelle 2.3.3.2:** Kristallographische Daten von  $(\text{Te}_4)[\text{ZrCl}_6]$  und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanz	$(\text{Te}_4)[\text{ZrCl}_6]$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten /Å /°	$a = 6,7059(4)$
	$b = 6,7602(5)$
	$c = 7,9348(4)$
	$\alpha = 73,658(4)$
	$\beta = 75,945(3)$
	$\gamma = 85,213(3)$
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	334,80(4)
Zahl der Formeleinheiten	1
Berechnete Dichte /g·cm <sup>3</sup>	4,039
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,070 · 0,060 · 0,028
<hr/>	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha_1$ : $\lambda = 0,709319$ Å
Messbereich	$3,13^\circ < \Theta < 27,48^\circ$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 % bis $25,24^\circ$
Limitierende Miller-Indices	$-8 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8, -9 \leq l \leq 10$
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	4957
Zahl der unabhängigen Reflexe	1533
Gütefaktor der Mittelung $R_{\text{int}}$	4,60 %
Zahl der verfeinerten Parameter	52
Verhältnis Reflexe/Parameter	29
<hr/>	
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	10,507
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,75 / 0,51
<hr/>	
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für $[n] F_o > 4\sigma(F_o)$	3,28 %, 6,93 %, $[n = 1300]$
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für alle Reflexe	4,33 %, 7,40 %
GooF ( $F^2$ )	1,107
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>3</sup>	1,289 / -1,429

### 2.3.4 Diskussion der Kristallstruktur

$\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die  $\text{Te}_4^{2+}$ -Kationen und die  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Anionen koordinieren sich gegenseitig würfelförmig in einer Adaption des CsCl-Strukturtyps.



**Abbildung 2.3.4.1:** Erweiterte Elementarzelle von  $(\text{Te}_4)[\text{ZrCl}_6]$  in einer Projektion entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.

Die Kristallstruktur von  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$  ist isotyp zur Kristallstruktur von  $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$ .<sup>49</sup> Aufgrund der Lanthanoid-Kontraktion sind die Ionenradien von Hafnium und Zirkonium fast identisch. Die Metallatomradien betragen  $1,590 \text{ \AA}$  für Zirkonium und  $1,564 \text{ \AA}$  für Hafnium.<sup>50</sup> Der effektive Ionenradius, bei einer Koordinationszahl von sechs, liegt für Zirkonium bei  $0,86 \text{ \AA}$ , für Hafnium bei  $0,85 \text{ \AA}$ . In beiden Fällen sind die Atomradien von Zirkonium minimal größer als die von Hafnium.\*

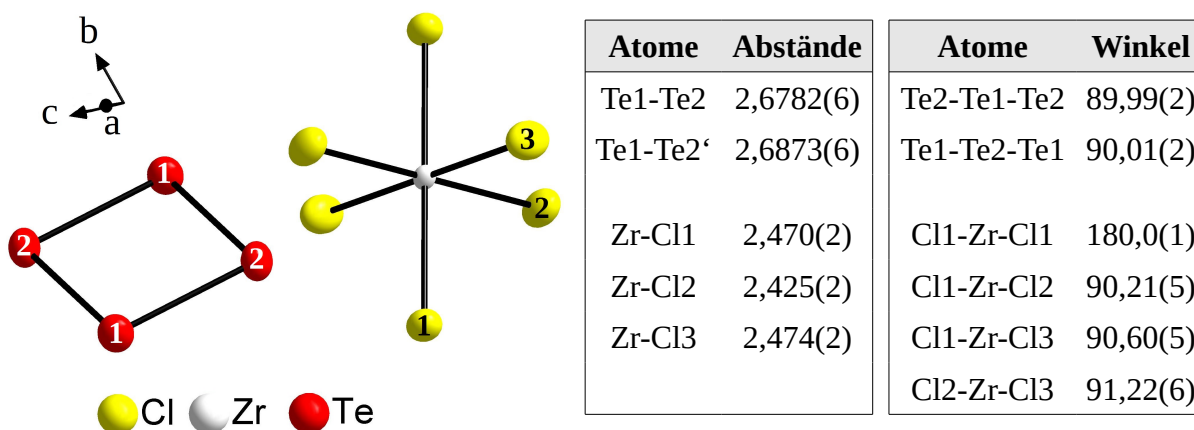
$\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$  und  $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$  weisen fast identische Gitterkonstanten und Winkel auf, die durchschnittlich Zr-Cl-Bindungslänge ist mit  $2,456 \text{ \AA}$  etwas über einen Pikometer länger als die durchschnittliche Hf-Cl-Bindungslänge von  $2,444 \text{ \AA}$ .

Bei einer groben Näherung des quadratisch-planaren  $\text{Te}_4^{2+}$ -Kations und des oktaederförmigen  $\text{ZrCl}_6^{2-}$ -Anions als Kugeln, wird für beide Verbindungen ein Anion zu Kation-Radienverhältnis von  $1 : 0,77$  erhalten, womit letzterer Wert innerhalb des Intervalls für einen begünstigten CsCl-Strukturtypen von  $0,732$  bis  $1$  liegt.

\* Die angegebenen effektiven Ionenradien beziehen sich als Basis auf das  $\text{F}^-$ -Ion mit  $1,19 \text{ \AA}$ .<sup>51</sup>

Der Radienquotient für  $\text{Se}_4[\text{MCl}_6]$  mit  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$  liegt bei  $1 : 0,66$ . Die beiden isotypen Verbindungen adaptieren wie erwartet den NaCl-Strukturtypen.<sup>49</sup>

**Abbildung 2.3.4.2:** Das  $\text{Te}_4^{2+}$ -Polykation und das  $\text{ZrCl}_6^{2-}$ -Anion in der Kristallstruktur von  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$ . Alle Atome sind durchnummeriert und als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80 % dargestellt. (links) **Tabelle 2.3.4.1:** Ausgewählte interatomare Abstände /Å sowie ausgewählte Winkel /°. (rechts)



## 2.4 $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$

### 2.4.1 Darstellung

Die Darstellung von  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$  wurde in Kapitel 2.2.1 bei der Synthese von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  beschrieben. Schwarze Kristalle von  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$  wurden als Nebenprodukt erhalten. Aufgrund des hohen Telluranteils in der Einwaage des Ansatzes ist die Bildung größerer Tellur-Polykationen begünstigt.

Eine gezielte Synthese im ternären System  $\text{Te}/\text{Zr}/\text{Cl}$  war, wie bei  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$  in Kapitel 2.3, nicht möglich.

### 2.4.2 Chemische Analyse

siehe Kapitel 2.2.2.

### 2.4.3 Einkristallstrukturbestimmung

Ein Einkristall von (Te<sub>8</sub>)[ZrCl<sub>6</sub>] wurde an einem Röntgendiffraktometer bei 123 K vermessen. Der Datensatz umfasst 27982 Reflexe, von denen 4380 Reflexe unabhängig sind. Die Konsistenz der symmetrieäquivalenten Reflexe ergibt einen Gütefaktor der Mittelung von 3,66 %.

Wie im vorherigen Kapitel für die Verbindung (Te<sub>4</sub>)[ZrCl<sub>6</sub>] zeigen die Beugungsbilder keine Auslöschungen weshalb P1 oder P $\bar{1}$  als mögliche Raumgruppen in Frage kommen. Die Analyse der |E<sup>2</sup>-1|-Werte ergab einen Wert von 0,955, was mit einer Wahrscheinlichkeit von 88,9 % für eine zentrosymmetrische Struktur spricht.

Durch den Einsatz direkter Methoden (*ShelXS-2013*) konnte in der Raumgruppe P $\bar{1}$  eine Strukturlösung erhalten werden. Nach einer Multiscan-Absorptionskorrektur wird für alle Reflexe ein R-Wert von 2,81 % und einen gewichteter R-Wert von 6,19 % erhalten.

**Tabelle 2.4.3.1:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Atome in der Struktur von Te<sub>8</sub>[ZrCl<sub>6</sub>]. Alle Atome außer Zr1 und Zr2 besetzten die allgemeine Wyckoff-Lage 2i. Zr1 besetzt die spezielle Lage 1b, Zr2 die spezielle Lage 1a.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{eq}$
Te1	0,4529(1)	0,2857(1)	0,3992(1)	21(1)
Te2	0,7783(1)	0,3332(1)	0,3276(1)	28(1)
Te3	0,7160(1)	0,4934(1)	0,1035(1)	24(1)
Te4	0,5503(1)	0,2706(1)	0,1748(1)	22(1)
Te5	0,2085(1)	0,4505(1)	0,2275(1)	22(1)
Te6	0,6635(1)	0,7546(1)	0,2236(1)	29(1)
Te7	0,2698(1)	0,7066(1)	0,1628(1)	26(1)
Te8	0,3595(1)	0,5847(1)	0,3924(1)	22(1)
Zr1	0	0	0,5000	18(1)
Zr2	0	0	0	20(1)
Cl1	0,9971(3)	0,0591(2)	0,1496(1)	26(1)
Cl2	0,1694(3)	0,2715(2)	0,0173(1)	24(1)
Cl3	0,6818(3)	0,1082(2)	0,9769(1)	25(1)
Cl4	0,0611(3)	0,2825(2)	0,4919(1)	23(1)
Cl5	0,1113(3)	0,9055(2)	0,3664(1)	27(1)
Cl6	0,3389(3)	0,0223(2)	0,5749(1)	26(1)

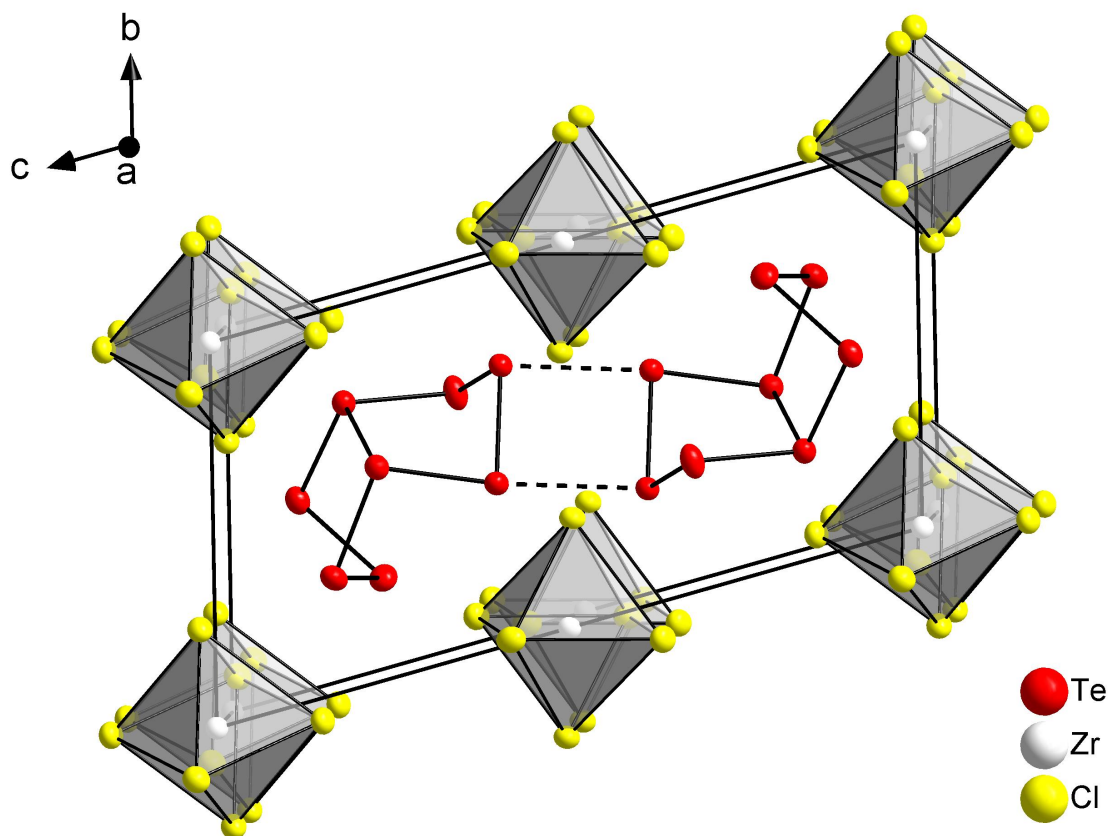
**Tabelle 2.4.3.2:** Kristallographische Daten von  $(\text{Te}_8)[\text{ZrCl}_6]$  und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanz	$(\text{Te}_8)[\text{ZrCl}_6]$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten /Å /°	$a = 6,9007(2)$
	$b = 8,6444(2)$
	$c = 16,8403(4)$
	$\alpha = 104,251(2)$
	$\beta = 98,600(1)$
	$\gamma = 93,928(2)$
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	956,87(4)
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte /g·cm <sup>3</sup>	4,598
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,060 · 0,030 · 0,030
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha_1$ : $\lambda = 0,709319$ Å
Messbereich	$3,01^\circ < \Theta < 27,57^\circ$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 % bis $25,24^\circ$
Limitierende Miller-Indices	$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -21 \leq l \leq 21$
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	27982
Zahl der unabhängigen Reflexe	4380
Gütefaktor der Mittelung $R_{\text{int}}$	3,66 %
Zahl der verfeinerten Parameter	139
Verhältnis Reflexe/Parameter	32
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	13,339
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,34 / 0,30
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für $[n] F_o > 4\sigma(F_o)$	2,81 %, 6,03 %, $[n = 3957]$
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für alle Reflexe	3,34 %, 6,19 %
Goof ( $F^2$ )	1,204
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>3</sup>	1,705 / -1,026



### 2.4.4 Diskussion der Kristallstruktur

Die Verbindung  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und ist isotyp zur Kristallstruktur von  $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$ . Bei Betrachtung einer entlang der  $c$ -Achse halbierten Elementarzelle wird die Adaption des CsCl-Strukturtyps deutlich. Beide Ionen, das  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykation und das  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Oktaeder, koordinieren sich würfelförmig und liegen in zwei verschiedenen Orientierungen vor.



**Abbildung 2.4.4.1:** Erweiterte Elementarzelle von  $(\text{Te}_8)[\text{ZrCl}_6]$  in einer Projektion entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Die Atome eines  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykations sind durchnummeriert. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80% dargestellt.

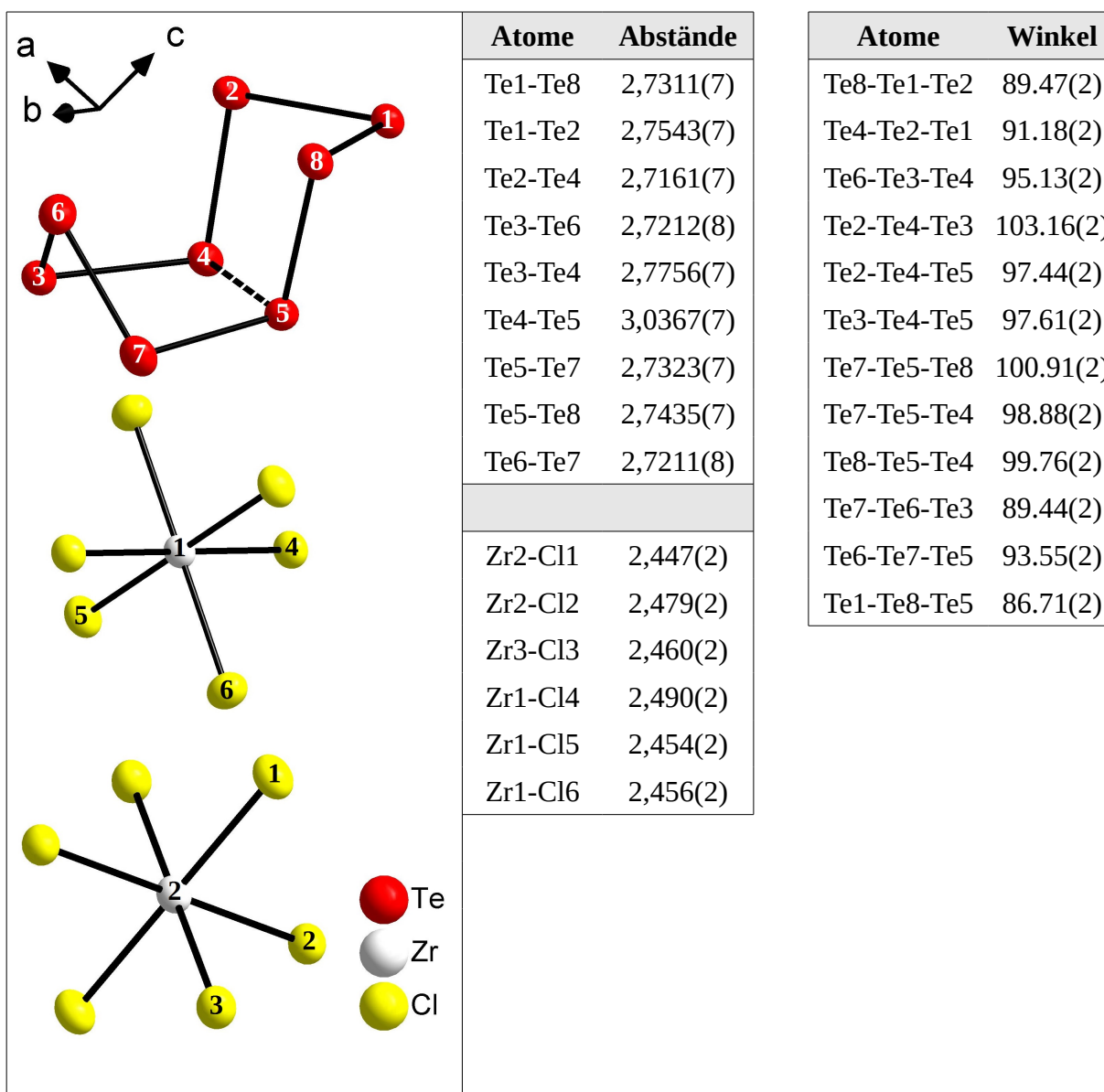
Das  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykation weist eine starke intramolekulare Te-Te-Wechselwirkung (Te4 - Te5) auf die nur um  $0,3 \text{ \AA}$  länger ist als die regulären Te-Te-Bindungen innerhalb des Polykations. Zusätzlich gibt es zwei intermolekulare Te-Te-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Polykationen von  $3,429 \text{ \AA}$ , welche deutlich unterhalb der Summe der  $vdW$ -Radien von zwei Telluratomen von  $4,2 \text{ \AA}$  liegen. Die intermolekulare Wechselwirkung ist vergleichbar mit dem Te-Te-Abstand zweiter Ordnung in der Elementstruktur von Tellur von  $3,49 \text{ \AA}$ .<sup>52</sup> Aufgrund dieser Wechselwirkung könnte das  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykation auch als  $(\text{Te}_8^{2+})_2$ -Dimer angesehen werden.

Die Te-Te-Te-Winkel liegen zwischen  $86,7^\circ$  und  $103,2^\circ$  und sind kleiner gleich den Winkeln der Elementstruktur des Tellur von  $103,1^\circ$ . Die Te-Te-Bindungslängen des  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykations, siehe Tabelle 2.4.4.1, sind fast identisch zu denen in  $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$ . Die typische Bindungslängen-

alternanz ist schwächer ausgeprägt als bei anderen Konstitutionsisomeren, beispielsweise dem bicyclischen  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykation, welches in Kapitel 2.6.4 diskutiert wird.

Die Verbindungen  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$  und  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$  haben, abgesehen von unterschiedlichen Polykationen, beide das trikline Kristallsystem und adaptieren den CsCl-Strukturtypen.

**Abbildung 2.4.4.2 (links):** Das  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykation und zwei unabhängige  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Anionen in der Struktur von  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$ . Alle Atome sind durchnummeriert und als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthalts-wahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt. **Tabelle 2.4.4.1 (rechts):** Ausgewählte interatomare Abstände /Å sowie ausgewählte Winkel /° in der Struktur von  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$ . Alle Winkel der  $\text{ZrCl}_6$ -Oktaeder liegen zwischen  $89^\circ$  -  $91^\circ$ .



## 2.5 $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

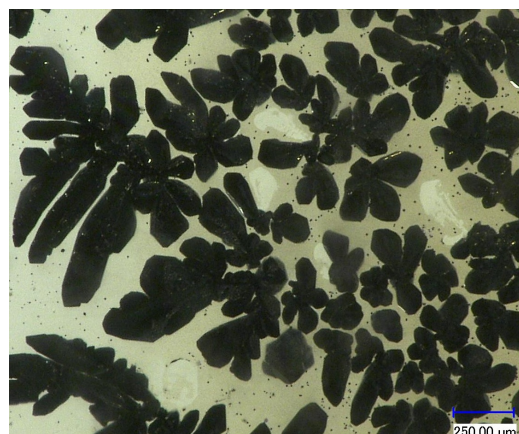
### 2.5.1 Darstellung

Die Verbindung  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von  $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$  beobachtet.  $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$  wurde bereits Anfang der 1990er Jahre durch K. J. Schlitt synthetisiert und untersucht.<sup>49</sup> Die Reaktionsgleichung lautet:



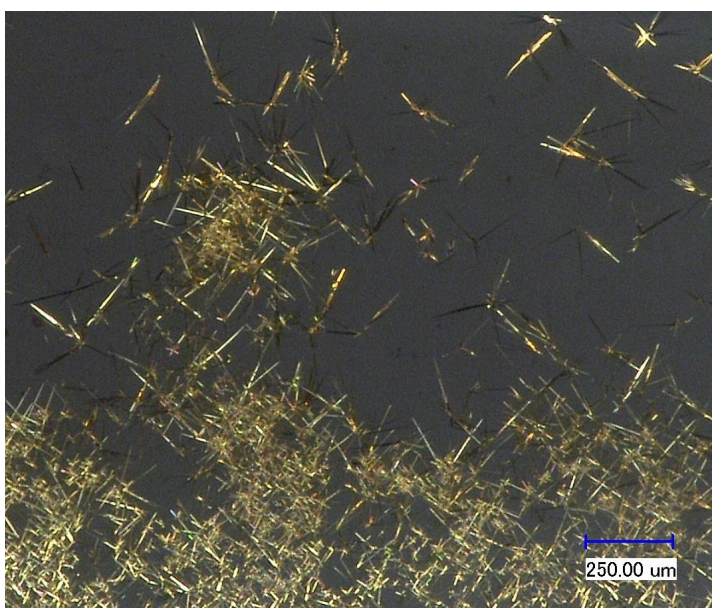
Für die Synthese von  $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$  wurden 48,6 mg (1,16 mmol) Tellur, 44,8 mg (0,17 mmol)  $\text{TeCl}_4$  und 106,6 mg (0,33 mmol)  $\text{HfCl}_4$  eingewogen, unter einem vermindertem Druck von  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  mbar in eine Glasampulle eingeschmolzen und in einem Temperaturgradienten von 215 - 195 °C für 14 Tage erhitzt.

Im Laufe der Reaktion hatten sich im Senkenbereich schwarze Kristalle von  $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$  aus der Gasphase abgeschieden (siehe Abbildung 2.5.1.1). Im Quellenbereich lag nach Beendigung der Reaktion ein Schmelzkuchen aus unreaktiertem Tellur sowie violett-schwarzen Kristallen von  $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$  vor. Auf



**Abbildung 2.5.1.1:** Kristalle von  $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$

dem Schmelzkuchen war eine Schicht goldener, glänzender Kristallnadeln zu beobachten, die aus dem Schmelzkuchen herausgewachsen waren. Die Mehrheit dieser sehr zahlreichen Whisker (Haarkristalle) hatten einen Durchmesser von nur wenigen Mikrometern und eine Länge von einigen hundert Mikrometern, siehe Abbildung 2.5.1.2. Bereits K. J. Schlitt hatte



**Abbildung 2.5.1.2:** Kristalle von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

Anfang der 1990er Jahre goldene Kristallnadeln bei seiner Synthese von  $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$  beobachtet, aber nicht weiter untersucht.<sup>47</sup>

Bei einem Ansatz im größeren Maßstab mit 594 mg Tellur, 180 mg  $\text{TeCl}_4$  und 426 mg  $\text{HfCl}_4$  konnten nach Beendigung der Reaktion unter den oben genannten Bedingungen wiederum goldene Kristallnadeln beobachtet werden, die sich im Quellenbereich aus der Gasphase auf

der Glaswandung der Ampulle abgeschieden hatten. Dadurch konnten phasenreine Proben für analytische Messungen erhalten werden.

Die verwendeten Edukte Tellur und  $\text{TeCl}_4$  sind vor ihrer Verwendung sublimiert worden.  $\text{HfCl}_4$  wurde dagegen so eingesetzt, wie es im Schutzgas-Handschuhkasten vorlag. Der Sauerstoffeintrag ins ternäre System  $\text{Te}/\text{Hf}/\text{Cl}$  ist offenbar durch eine Verunreinigung im Edukt  $\text{HfCl}_4$  zustande gekommen. Das feuchtigkeitsempfindliche Metallhalogenid kann mit Wasser folgende Reaktion eingehen:<sup>53</sup>



Es sind keine Strukturdaten für wasserfreies  $\text{HfOCl}_2$  oder Wasser/Chlorwasserstoffaddukte dieser Verbindung bekannt. Das Octahydrat von  $\text{HfOCl}_2$  ist kommerziell verfügbar. Bis jetzt ist es nicht gelungen  $\text{HfOCl}_2$  oder ein anderes Hafniumoxidchlorid wasserfrei darzustellen, um die Verbindung  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  gezielt zu synthetisieren.

### 2.5.2 Chemische Analyse

Zur chemischen Analyse der erhaltenen Verbindungen wurden ausgewählte Kristalle bzw. Kristallnadeln mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV vermessen. Für Kristalle aller drei gebildeten Verbindungen konnte die Zusammensetzung bestätigt werden. Die Abweichungen von den idealen berechneten Werten zeigen für alle Verbindungen die gleiche Tendenz. Der Tellurwert wird recht genau ermittelt, die Werte des Übergangsmetalls Hafnium sind leicht erhöht und die des Halogenatoms Chlor leicht zu niedrig. Die K-Linie von Sauerstoff wurde aufgrund mangelnder Genauigkeit nicht vermessen.

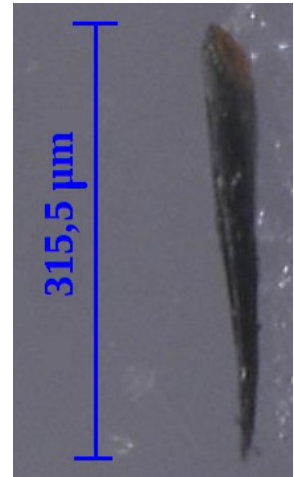
**Tabelle 2.5.2.1:** Elementanalyse von  $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$ ,  $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$  (oben) und  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  (unten) und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent.

$\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$	Te-L	Hf-M	Cl-K
gemessen	35,7(1)	13,8(1)	50,5(1)
berechnet	36,4	9,1	54,5
$\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$	Te-L	Hf-M	Cl-K
gemessen	54,0(1)	8,3(1)	37,7(1)
berechnet	53,3	6,7	40
$(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	Te-L	Hf-M	Cl-K
gemessen	35,6(2)	19,3(2)	45,2(2)
berechnet	35,9	16,0	48,1



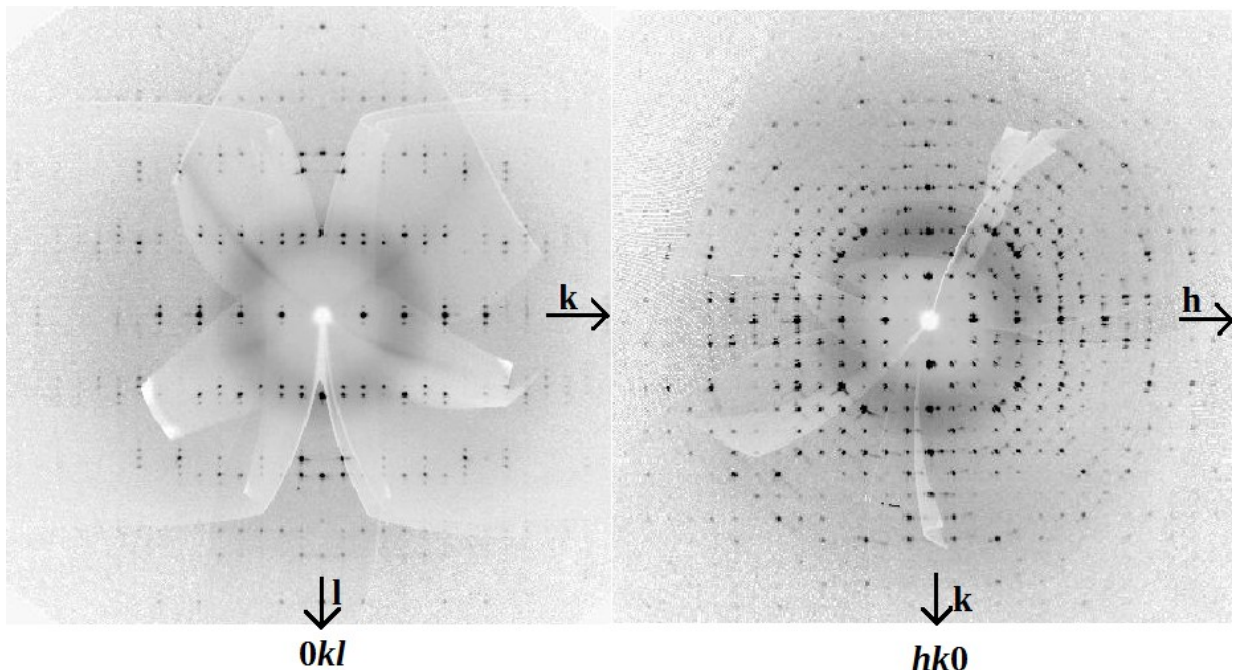
### 2.5.3 Einkristallstrukturbestimmung

Für die Einkristallstrukturanalyse wurden einzelne, nadelförmige Kristalle mittels PCTFE (Polychlortrifluorethylen, KEL-F<sup>®</sup>) an eine 0,1 mm dünne Glaskapillare geklebt. Diese wurde in eine Kapillare mit 1 mm Durchmesser überführt und beide ineinander gesteckten Kapillaren wurden an einem glühenden Tantal-Draht im Schutzgas-Handschuhkasten abgeschmolzen. Teilweise wurden die Einkristalle beim Überführen an der Glaswand der größeren Kapillare abgestreift, siehe Abbildung 2.5.3.1. Diese zeigt den vermessenen Kristall von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  mit einer Länge von 315,5  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von 38  $\mu\text{m}$  an der breitesten Stelle.



**Abbildung 2.5.3.1:**  
Vermessener Kristall  
von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

Die Aufnahme des Datensatzes am Einkristalldiffraktometer erfolgte bei 293 K. Auf den rekonstruierten Präzessionsaufnahmen, siehe Abbildung 2.5.3.2, sind entlang der  $l$ -Achse neben den Hauptreflexen Satellitenreflexe zu beobachten, die auf eine modulierte Kristallstruktur ohne dreidimensionale Translationssymmetrie hindeuten.



**Abbildung 2.5.3.2:** Rekonstruierte Präzessionsaufnahme der  $hk0$ - und der  $Ok_l$ -Schichten des reziproken Gitters von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

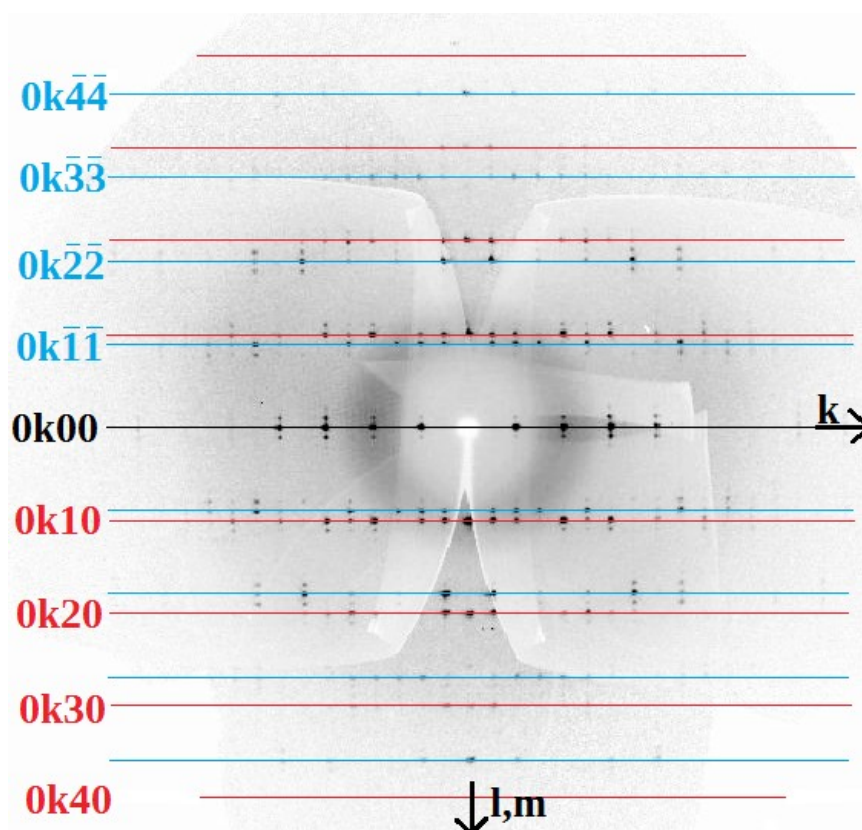
Eine Kristallstruktur kann nur dann durch eine Elementarzelle oder zwei Subzellen (Komposit) beschrieben werden, wenn Translationssymmetrie vorliegt. Zur Beschreibung wird daher der von P. M. de Wolff, T. Janssen und A. Janner entwickelte Superraumansatz gewählt.<sup>54</sup> Durch die Einführung einer zusätzlichen Raumdimension können Elementarzellen gewählt werden, die eine vierdimensionale Translationssymmetrie aufweisen. Es handelt sich hierbei um einen

mathematischen Trick, weil die reale Kristallstruktur nur drei Dimensionen aufweist. Die Ortsparameter der Atome werden nun durch periodische Modulationsfunktionen beschrieben, die auf dem Wellenvektor  $q$  basieren.

Bei der Elementarzellenwahl ergeben sich zwei möglichen Zellen mit identischen Gitterparametern  $a, b = 13,772 \text{ \AA}$  und unterschiedlich langen  $c$ -Achsen mit  $c = 3,4878 \text{ \AA}$  bzw.  $c = 3,8940 \text{ \AA}$ . Obwohl die Struktur moduliert ist, also die Atompositionen sich entsprechend ihrer Modulationswellenfunktionen von Elementarzelle zu Elementarzelle unterscheiden, ist es möglich, eine gemittelte Struktur in vorerst nur drei Dimensionen zu erstellen. In diesen dreidimensionalen, gemittelten Strukturen ließ sich in der Elementarzelle mit kürzerer  $c$ -Achse nur das Kation und in der Elementarzelle mit längerer  $c$ -Achse nur das Anion korrekt bestimmen. Diese Beobachtung war ein Hinweis darauf, dass es  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  sinnvoll als Komposit-Kristall beschrieben werden kann.

Im Modell des Kompositkristalls wird die Struktur in zwei Substrukturen unterteilt, die jede ein eigenes, periodisches Basisgitter aufweisen, welche in mindestens einer Richtung, hier entlang der kristallographischen  $c$ -Achse, unterschiedlich sind.<sup>55</sup> Der Wellenvektor  $q$ , ergibt sich aus dem Quotienten der kürzeren  $c$ -Achse durch die Längere zu  $q = (0 \ 0 \ 0,8835)$ . Für den Wert 0,8835 gibt es keine einfache Möglichkeit durch eine Vervielfachung der Elementarzelle (Überstruktur) auf eine ganze Zahl zu kommen, weshalb die Komposit-Struktur inkommensurabel ist. Für nicht-zentrierte Elementarzellen kann als Wellenvektor auch  $1 - q = (0 \ 0 \ 0,10431)$  verwendet werden.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm *Superflip* und die anschließende Verfeinerung mit dem Programm *Jana2006*, welche beide Elektronendichte im vierdimensionalen Raum berechnen können. Für die ersten Subzelle mit der kürzeren  $c$ -Achse von  $c = 3,4878 \text{ \AA}$  ergab sich die Superraumgruppe  $P4_21_2(00g)-q00$ . Durch die Kompositmatrix  $(1 \ 0 \ 0 \ 0, 0 \ 1 \ 0 \ 0, 0 \ 0 \ -1 \ 1, 0 \ 0 \ -1 \ 2)$  wurde die erste Subzelle in die zweite Subzelle mit der Superraumgruppe  $P4_32_12(00g)s00$  und der längeren  $c$ -Achse von  $c = 3,8940 \text{ \AA}$  überführt. In Abbildung 2.5.3.3 werden die Reflexe des  $0kl$ -Beugungsbildes den beiden Subzellen zugeordnet. Beide Superraumgruppen haben eine serielle Auslöschung auf der  $k$ -Achse mit der Reflexbedingung  $k = 2n$  und das zweite Subsystem (in Abbildung 2.5.3.3 blau) mit der Superraumgruppe  $P4_32_12(00g)s00$  hat durch die  $4_3$ -Schraubachse zusätzlich die Reflexionsbedingung  $l = 4n$ .



**Abbildung 2.5.3.3:** Rekonstruierte Präzessionsaufnahme der  $0kl$ -Schicht in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Bragg Indizierung korrespondiert mit dem ersten Subsystem, dessen Hauptreflexe rot und Satellitenreflexe blau markiert sind. Die Satellitenreflexe des ersten Subsystems sind gleichzeitig die Hauptreflexe des zweiten Subsystems.

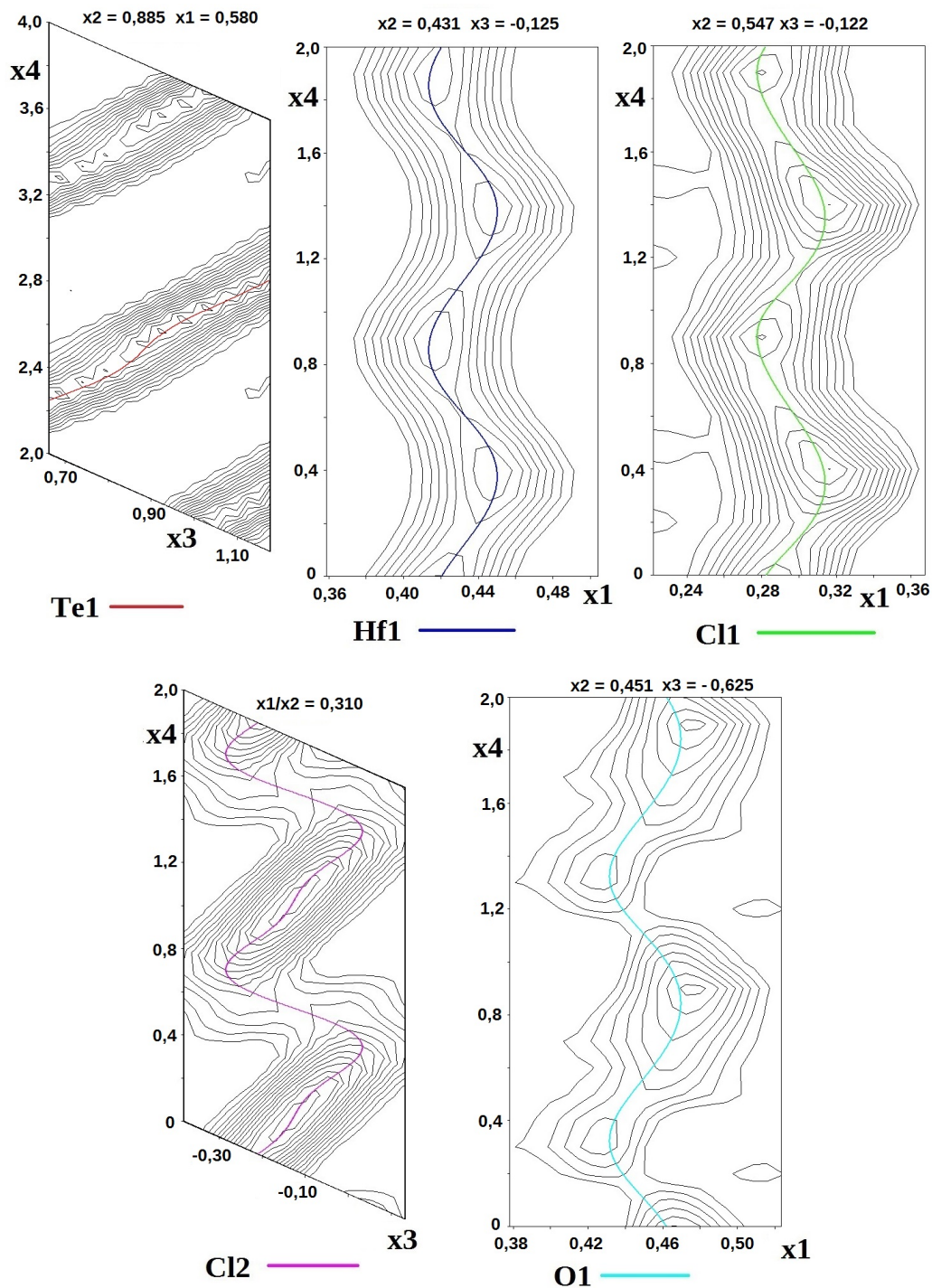
Wie in Abbildung 2.5.3.3 gezeigt, wurden die Satellitenreflexe bis zur 4. Ordnung integriert. Die Reflexintensität nimmt mit der Ordnung stark ab, so dass für die 4. Ordnung nur 7 von 549 möglichen, unabhängigen Reflexen beobachtet werden konnten. Für die Strukturverfeinerung wurden daher nur die Satellitenreflexe bis zur 3. Ordnung verwendet.

Für die fünf unabhängigen Atome der Struktur (Te, Hf, Cl1, Cl2 und O) müssen den Atomen eine Anzahl an Modulationswellen so zugeordnet werden, dass der Verlauf der jeweiligen Atome in den berechneten Fourier-Elektronendichtekarten mit den Maxima der Elektronendichte übereinstimmt, siehe Abbildung 2.5.3.4. Tabelle 2.5.3.1 zeigt für alle fünf Atome die Anzahl der verwendeten Modulationswellen und ADP-Wellenfunktionen.

**Tabelle 2.5.3.1:** Parameter der Strukturverfeinerung von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Modulationswellen beziehen sie auf die Atomposition, ADP-Wellenfunktionen auf die Form der Schwingungsellipsoide.

$(\text{Te}_4)_{1,12}\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6$	Te	Hf	Cl1	Cl2	O
Positions-Modulationswellen	3	2	2	2	1
ADP-Modulationswellen	2	2	1	1	0

Die Zahl der verwendeten Modulationswellen in Tabelle 2.5.3.1 hat einen starken Einfluss auf die Gütefaktoren der Strukturverfeinerung, die Form und positive Definition der Schwingungsellipsoide sowie auf die Bindungslängen und -winkel im Strukturmodell. Der Fokus der Strukturverfeinerung bzgl. der Modulationswellenzahl lag nicht auf bestmöglichen Gütefaktoren, sondern auf einem sinnvollen Verlauf der Atomfunktionen in den Elektronendichtekarten sowie der Bindungslängen und -winkel über die Modulationsperiode  $t$ . ( $t$ -Plots folgen in den Kapiteln 2.5.4 und 7.3)



**Abbildung 2.5.3.4:** Zweidimensionale Elektronendichtekarten ( $F_{\text{obs}}$  - Fourier) als Schnitte durch den vierdimensionalen Elektronendichteraum für alle fünf Atomfunktionen. Für Hf1, Cl1 und O1 ist  $x_4$  gegen  $x_1$  und für Te1 und Cl2  $x_4$  gegen  $x_3$  gezeigt.



Die beiden Superraumgruppen  $P4_212(00g)-q00$  und  $P4_32_12(00g)s00$  sind azentrisch, weshalb die Struktur als Inversionszwilling verfeinert wurde. Aus dem Flack Parameter von  $x = 0,32(4)$  geht ein Zwillingsdomänenverhältnis von  $\sim 7 : 3$  hervor. In einer vorherigen Verfeinerung mit den Superraumgruppen  $P4_212(00g)q00$  und  $P4_12_12(00g)s00$  wurde noch ein Flack-Parameter von  $x = 0,90(4)$  erhalten. Da dieser Flack-Parameter auf ein Strukturmodell nahe der invertierten Struktur hinwies, wurde die Struktur im anderen Enantiomorph beschrieben.

Ein möglicher Grund für den ungenauen Flack-Parameter ist eine zusätzliche Verzwilligung. Die partiell oder vollständig gespaltenen Reflexe der  $hk0$ -Schicht (siehe Abbildung 2.5.3.1, rechts) deuten auf Zwillingsdomänen hin, die um  $5^\circ$  verdreht sind. Da diese Zwillingsdomäne nicht integriert wurde hat ein Ansatz, den Kristall als Vierling zu verfeinern, keine besseren Gütefaktoren ergeben und wurde verworfen.

Tabelle 2.5.3.2 zeigt die kristallographischen Daten des Komposit-Kristalls und Tabelle 2.5.3.3 alle weiteren kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung. Die genauen Modulations- und ADP-Parameter der fünf unabhängigen Atome sowie zusätzliche  $t$ -Plots befinden sich in Kapitel 7.3 im Anhang.

**Tabelle 2.5.3.2:** Kristallographische Daten der Subsysteme des Komposit-Kristalls  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

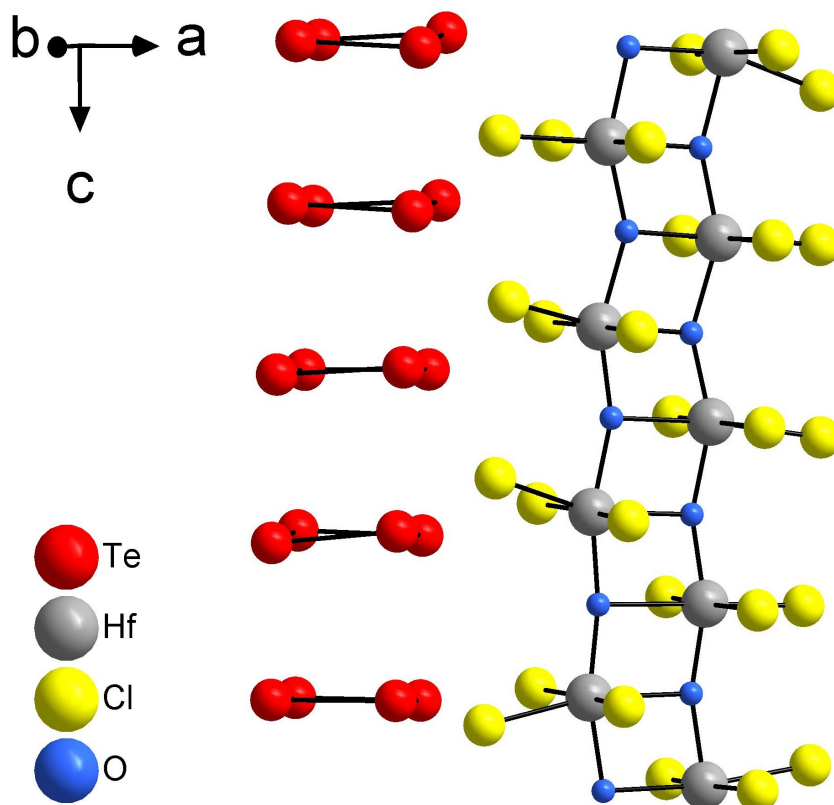
Substanz	$(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	
	Subsystem I	Subsystem II
Komposit-Matrix	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Raumgruppe	$P4_212(00g)-q00$	$P4_32_12(00g)s00$
Gitterkonstanten /Å	$a, b = 13,772$ $c = 3,4878$ $q = (0 \ 0 \ 0,10431)$	$a, b = 13,772$ $c = 3,8940$ $q = (0 \ 0 \ 0,8835)$
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	$V = 661,5$	$V = 738,6$
Zellinhalt, Zahl der Formeleinheiten	$\text{Te}_4^{1,79+}; Z = 2$	$[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^2; Z = 2$
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>3</sup>	4,91 / -4,08	4,49 / -3,59

**Tabelle 2.5.3.3:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ 

Substanz	$(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	siehe Tabelle 2.5.3.2
Gitterkonstanten	siehe Tabelle 2.5.3.2
Zellvolumen	siehe Tabelle 2.5.3.2
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^3$	5,268
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0,040 · 0,040 · 0,315
<hr/>	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha_1$ : $\lambda = 0,709319 \text{ \AA}$
Messbereich	$1,6^\circ < \Theta < 24,21^\circ$
Vollständigkeit des Datensatzes	80 % bis $24,21^\circ$
Limitierende Miller-Indices	$-15 \leq h \leq 15$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-4 \leq l \leq 4$ , $-4 \leq m \leq 4$
Messtemperatur /K	293(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	33093
Zahl der unabhängigen Reflexe	3710 (davon 1977 beobachtet)
Gütefaktor der Mittelung $R_{\text{int}}$	15,89 %
Zahl der verfeinerten Parameter	158
Verhältnis Reflexe/Parameter	24
<hr/>	
Absorptionskoeffizient / $\text{mm}^{-1}$	23,751
Absorptionskorrektur	SADABS
max./min. Transmission	0,745 / 0,325
<hr/>	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate gegen F
$R_1/wR$ für für alle Reflexe	18,20 / 8,84
$R_1/wR$ für alle beob. Hauptreflexe	8,96 / 9,23
$R_1/wR$ für 1 Ord., 2 Ord.; 3 Ord.	7,26 / 6,98 ; 10,93 / 9,53 ; 27,89 / 31,14
GooF (F)	2,88
Flack-Parameter	$x = 0,32(4)$

### 2.5.4 Diskussion der Kristallstruktur

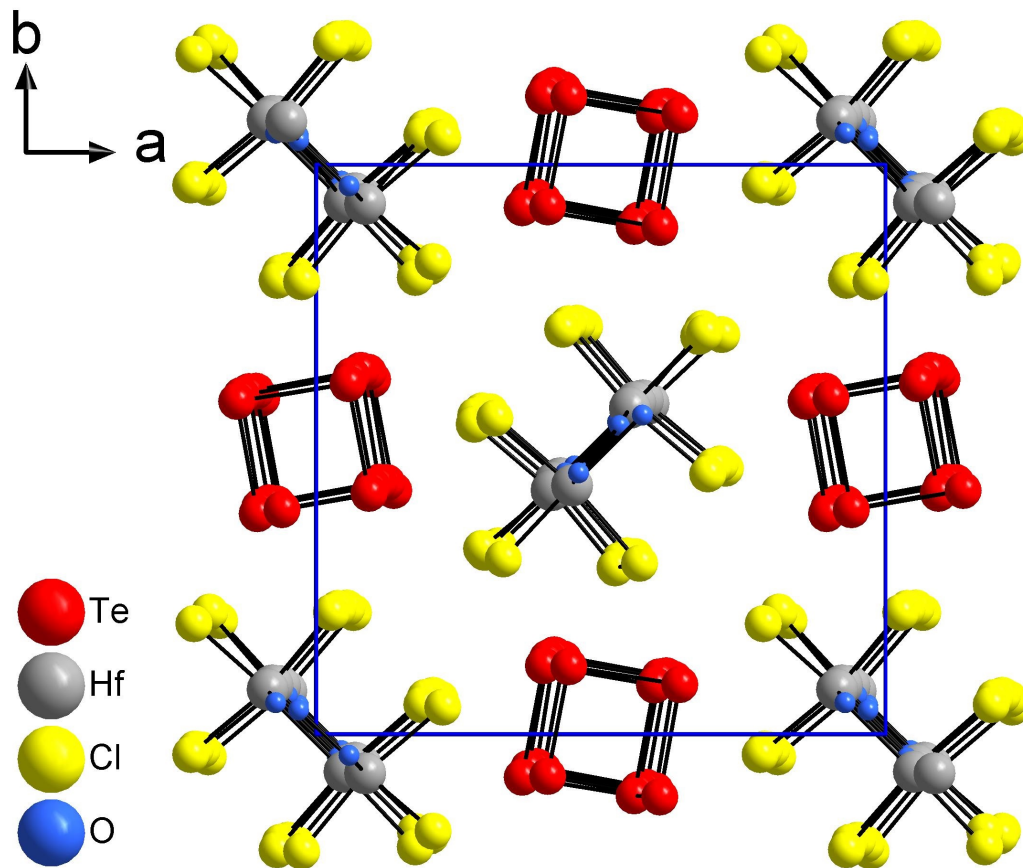
Die Kristallstruktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  besteht aus einem kationischen Stapel von  $\text{Te}_4^{+1,79}$ -Polykationen und einem anionischen  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Strang. Jedes polymere Ion ist entlang der  $c$ -Achse von vier Strängen/Stapeln entgegengesetzter Ladung koordiniert. Jedes Ion bildet eine Subzelle im Modell des Komposit-Kristalls. Der Te-Te-Abstand zwischen Te-Atomen, die entlang der kristallographischen  $c$ -Achse übereinander liegen, beträgt im Mittel 3,4878 Å. Der Hf-Hf-Abstand zwischen untereinander liegenden Hf-Atomen beträgt im Mittel 3,8940 Å. Die Kristallstruktur kann nur durch zwei ineinander liegenden Subzellen beschrieben werden, die sich in der Länge der  $c$ -Achse unterscheiden. Entlang der  $c$ -Achse ändern sich daher von Zelle zu Zelle die Atomabstände zwischen den Atomen beider Subzellen. Auf diese Veränderungen der chemischen Umgebung reagieren die Atome mit einer Auslenkung aus ihrer mittleren Lage, welche als displazive Modulation bezeichnet wird. Abbildung 2.5.4.1 zeigt die beiden Ionen der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .



**Abbildung 2.5.4.1:** Ein Stapel des polymeren  $\text{Te}_4^{+1,79}$ -Polykations und ein Strang des polymeren  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions in der Kristallstruktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Länge des dargestellten Stapels bzw. Strangs entspricht entlang der kristallographischen  $c$ -Achse vier Subzellen für beide Ionen.

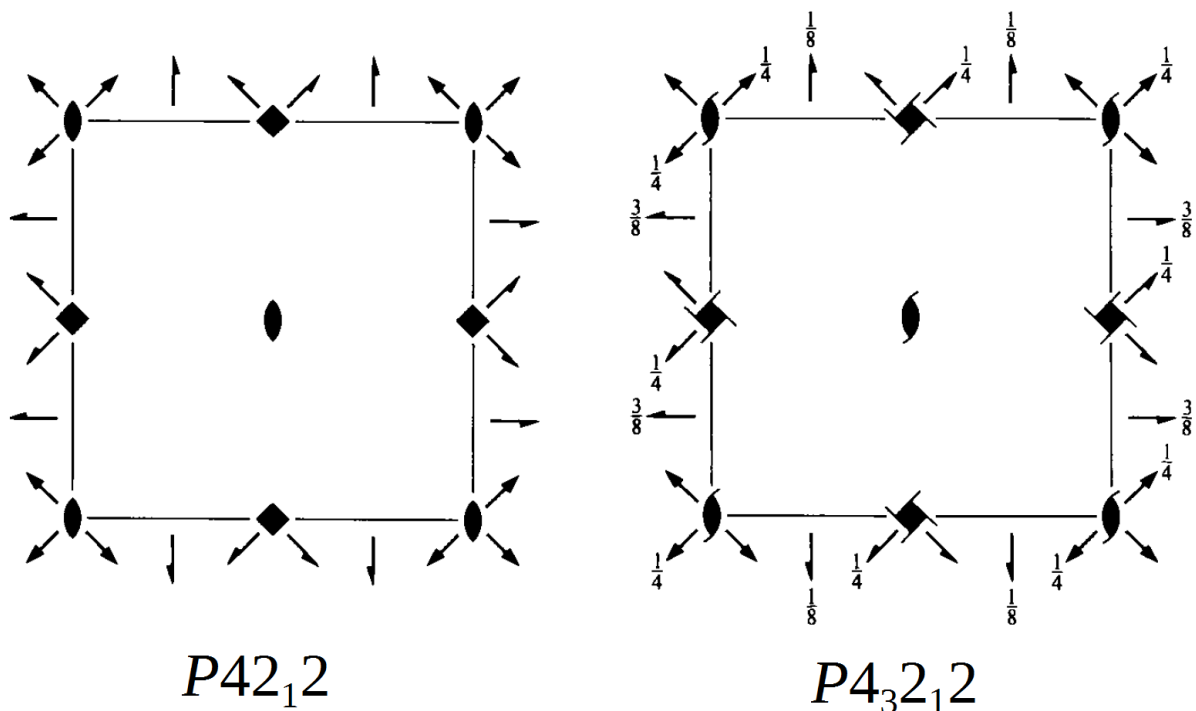
In Abbildung 2.5.4.1 ist gezeigt, wie das oberste  $\text{Te}_4$ -Polykation sich auf der Höhe des einen Hf-Atoms befindet, während das unterste  $\text{Te}_4$ -Polykation bereits auf der Höhe des anderen Hf-Atoms (in der Abbildung links) liegt. Vom Ausgangspunkt  $c = 0$  für beiden Subzellen, befinden sich beide Zellen nach 19 Elementarzellen entlang der  $c$ -Achse wieder ungefähr auf einer

Höhe, aber nie exakt, da der Komposit-Kristall inkomensurabel ist. Abbildung 2.5.4.2 zeigt die gemeinsame Elementarzelle von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Beide Subzellen weisen gleichen  $a$ - und  $b$ -Gitterkonstanten auf. Die Verbindung kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem.



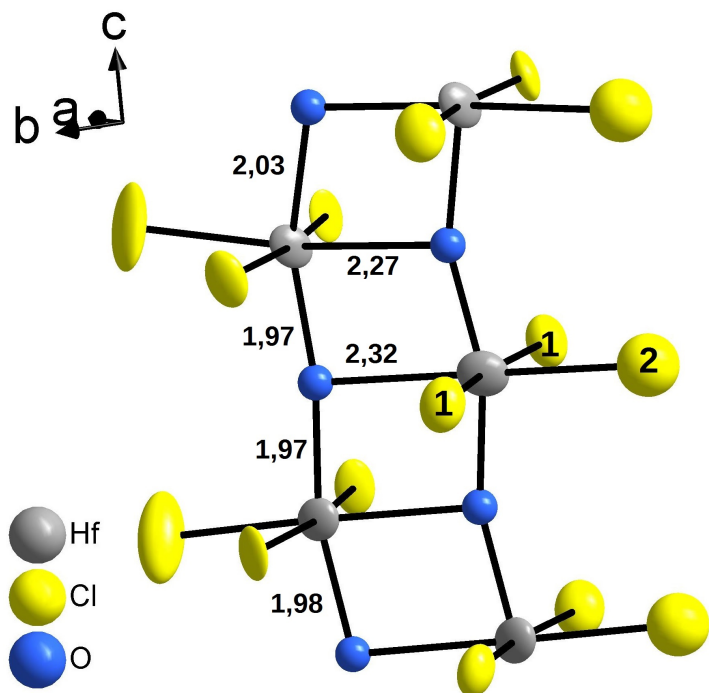
**Abbildung 2.5.4.2:** Die erweiterte Elementarzelle von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  in einer Aufsicht auf fünf Zellen entlang der kristallographischen  $c$ -Achse.

Die  $\text{Te}_4$ -Polykationen befinden sich in der ersten Subzelle mit der Superraumgruppe  $P4_21_2(00g)-q00$ . Die vierzählige Achse befindet sich auf den Kanten der Elementarzelle bei  $\frac{1}{2}a$ , bzw.  $\frac{1}{2}b$  in den Zentren der  $\text{Te}_4$ -Polykationen. Die zweiten Subzelle, in welcher sich die Anionen befinden, hat die Superraumgruppe  $P4_32_12(00g)s00$ . Statt der vierzähligen Achse befinden sich auf den gleichen Positionen nun  $4_3$ -Schraubachsen, weshalb das Anion zwei verschiedene Ausrichtungen aufweist. Im Zentrum der Elementarzelle bei  $\frac{1}{2}a$ ,  $\frac{1}{2}b$  befindet sich in Subzelle I eine zweizählige Drehachse, in Subzelle II eine  $2_1$ -Schraubachse, die entscheidend zur Struktur des polymeren  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions beiträgt. Die Kristallstruktur ist aus fünf unabhängigen Atomen aufgebaut. Die Atome Hf, O und Cl2 besetzen dabei spezielle Lagen auf zweizähligen Drehachsen die in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung, also entlang der Flächendiagonalen der  $ab$ -Ebene, verlaufen. Die Atome Te und Cl1 besetzen allgemeine Lagen. Abbildung 2.5.4.3 zeigt einen Vergleich der Symmetrieelemente der Raumgruppen<sup>56</sup>  $P4_21_2$  und  $P4_32_12$ , auf denen die Superraumgruppen der Subzellen basieren.



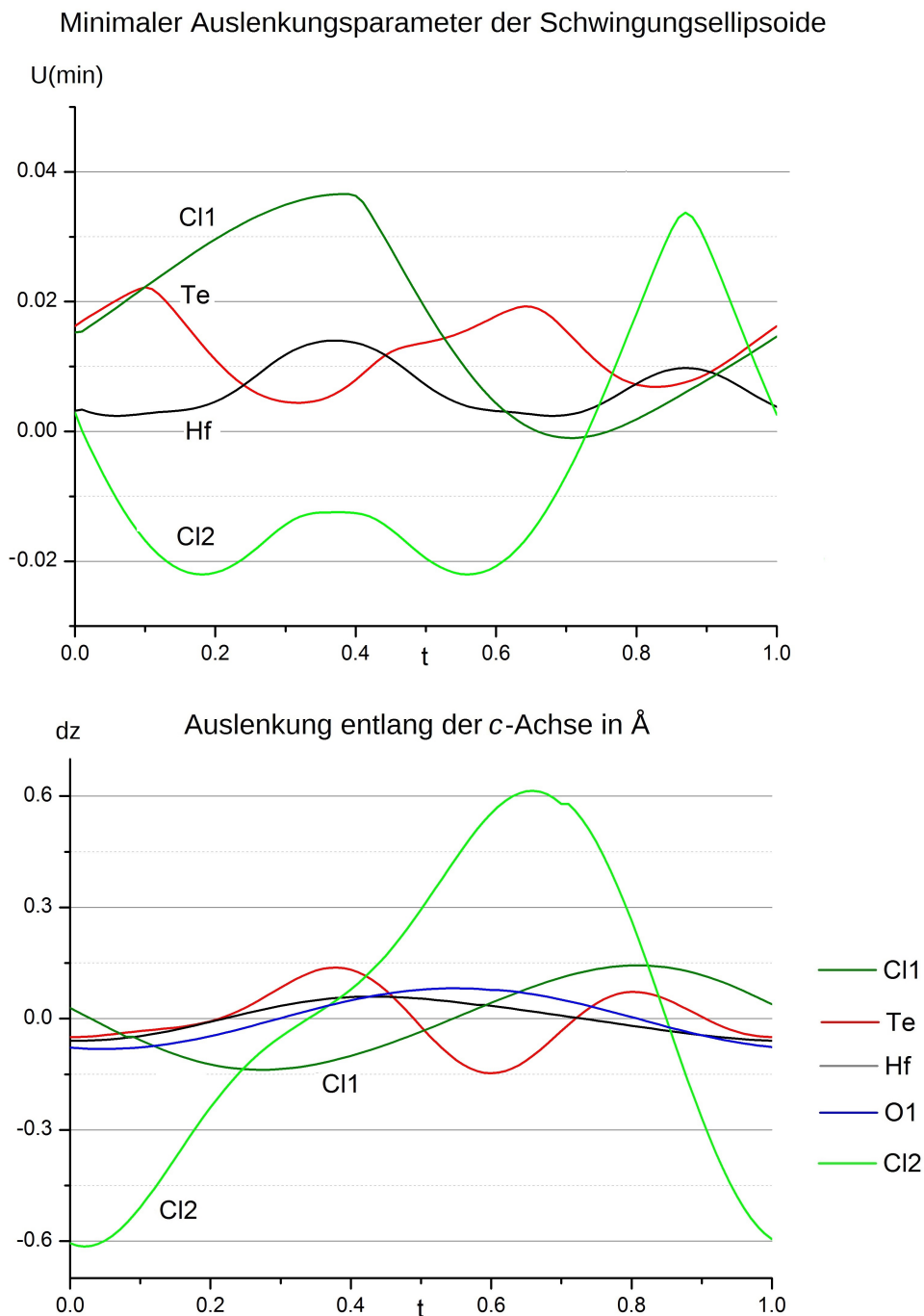
**Abbildung 2.5.4.3:** Das Gerüst der Symmetrieelemente der beiden Raumgruppen  $P42_12$  und  $P4_32_12$  aus den International Tables for Crystallography,<sup>56</sup> in einer Projektion entlang der kristallographischen  $c$ -Achse.

Das Hf-Atom ist im anionischen Strang von  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  verzerrt oktaedrisch von drei Sauerstoffatomen und drei Chloratomen koordiniert. Gemäß der bisherigen Literatur- und Datenbankeinträge in der ICSD- und CSD-Datenbank, ist die  $\text{HfO}_3\text{Cl}_3$ -Koordination bis jetzt einzigartig. Es gibt nur eine bisher bekannte Struktur, in welcher Hafnium oktaedrisch von diesen Liganden umgeben ist. Dies ist in einem Addukt von  $\text{HfCl}_4$  und  $\text{SOCl}_2$  der Fall, in welchem Hafnium oktaedrisch von einem Sauerstoff- und fünf Chlor-atomen koordiniert wird.<sup>57</sup> Abbildung 2.5.4.4 zeigt einen Ausschnitt des anionischen Strangs. Die Schwingungsellipsoide der Hf-Atome und



**Abbildung 2.5.4.4:** Ausschnitt aus dem Strang des  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions in der Kristallstruktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Hf- und Cl-Atome werden als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt, die übrigen Atome als Kugeln mit einem willkürlichen Radius. Die beiden unabhängigen Chloratome wurden durch eine Ziffer gekennzeichnet. Neben den Hf-O-Bindungen sind Bindungslängen in Å angegeben.

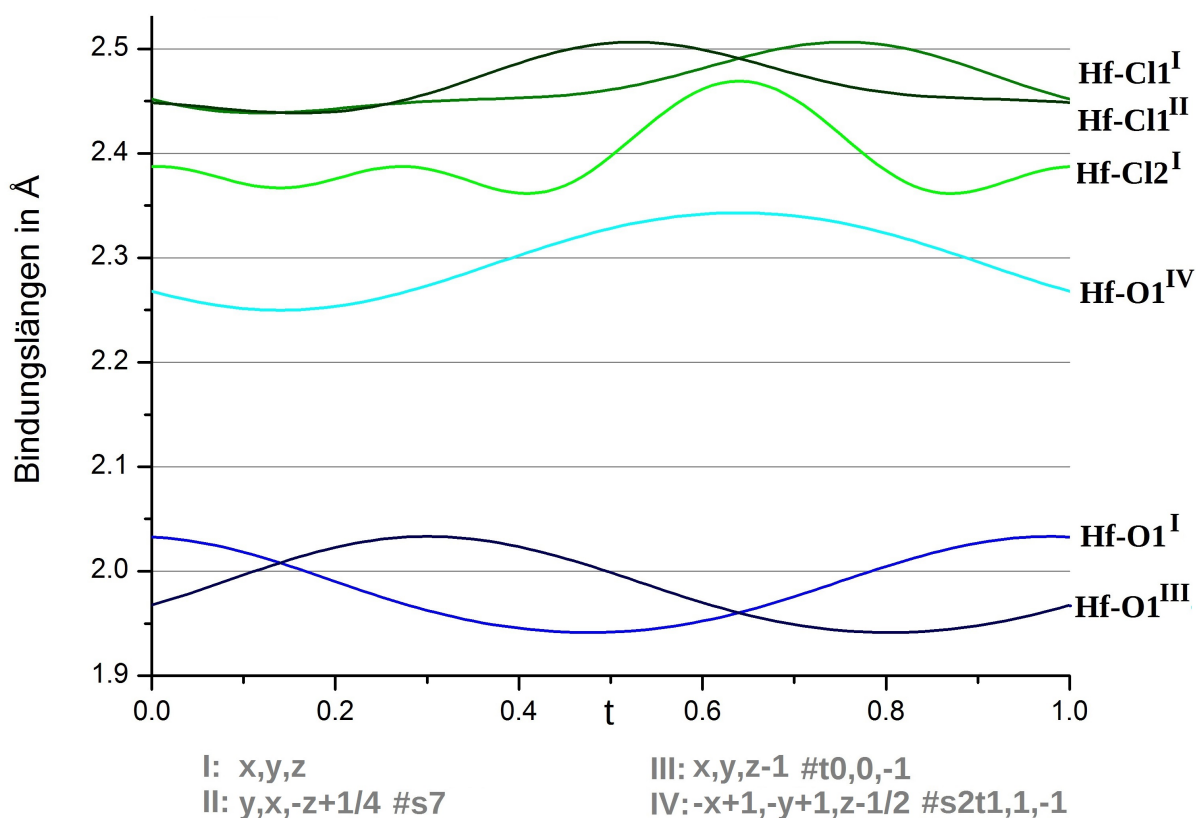
fast aller Cl1-Atome, welche orthogonal zur Hf-O-Ebene stehen, sind positiv definiert und mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt. Die Schwingungsellipsoide der Cl1-Atome sind stärker ausgelenkt als die Ellipsoide der Hf-Atome, da sie direkt mit dem Te<sub>4</sub>-Stapel wechselwirken. Dies gilt auch für die Cl2-Atome, deren minimaler Auslenkungsparameter ( $U_{\min}$ ) zwischen  $t = 0,0$  und  $t = 0,7$  negativ definiert ist, siehe Abbildung 2.5.4.5. (oben). Die Atompositionen der Cl2-Atome sind am stärksten durch die beiden sich gegeneinander verschieben Subzellen betroffen, dies zeigt sich besonders in der Auslenkung entlang der  $c$ -Achse, siehe Abbildung 2.5.4.5 (unten).



**Abbildung 2.5.4.5:** Minimaler Auslenkungsparameter der Schwingungsellipsoide (oben) und die Auslenkung entlang der  $c$ -Achse (unten) für Te, Hf, Cl1, Cl2 und O (unten) über die ganze Phase der Modulationsperiode  $t$  in der Kristallstruktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

Das Cl<sub>2</sub>-Atom befindet sich zwischen zwei Te<sub>4</sub>-Quadraten, siehe Abbildung 2.5.4.2. Um Abstände unterhalb von 3 Å zu vermeiden, richtet sich die Hf-Cl<sub>2</sub>-Bindung so aus, dass sich das Atom oberhalb oder unterhalb der Te<sub>4</sub>-Ebene befindet. Dies ist bereits in Abbildung 2.5.4.1. zu erkennen und erklärt die starke Auslenkung des Cl<sub>2</sub>-Atoms entlang der *c*-Achse von knapp über 1,2 Å. In *x*- und *y*-Richtung sind die Auslenkungen aller Atome wesentlich kleiner im Bereich von maximal ±0,2 Å. Die geringste Auslenkung zeigen die Atome Hf1 und O1, weil sie sich im Inneren der Subzelle II befinden und nur indirekt (über die Chloratome) von den Verschiebungen der beiden Subzellen gegeneinander beeinflusst werden.

Die starke Positionsmodulation des Cl<sub>2</sub>-Atoms zeigt sich nicht in den Hf-Cl<sub>2</sub>-Bindungslängen die, abgesehen von einem Maximum um  $t = 0,2 - 0,45$ , konstant knapp unter 2,4 Å betragen, siehe Abbildung 2.5.4.6.

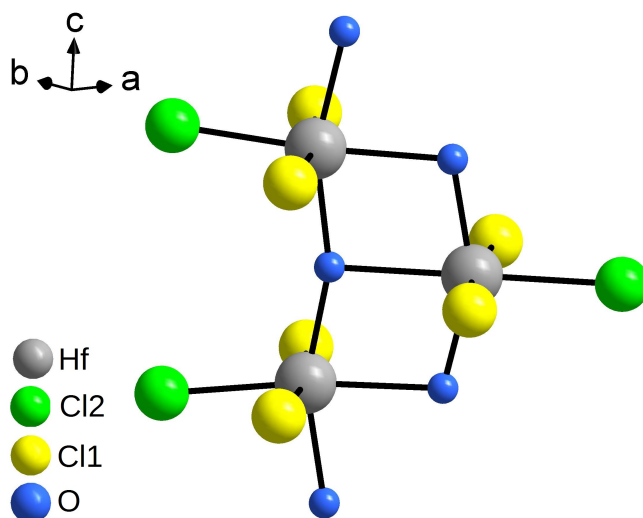


**Abbildung 2.5.4.6:** *t*-Plot der Hf-Cl- und Hf-O-Bindungslängen in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Zur Unterscheidung symmetrieäquivalenter Atome, wird die Symmetrieeoperation in römischen Zahlen angegeben, durch die die jeweiligen Atome erzeugt werden.

Im  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anion steht das Cl<sub>2</sub>-Atom *trans*-ständig zur sehr schwachen Hf-O<sup>IV</sup>-Bindung. Die Hf-Cl<sub>2</sub>-Bindungen sind um 0,05 - 0,1 Å kürzer als die anderen beiden Hf-Cl<sup>I</sup>-Bindungen, die 2,45 - 2,5 Å betragen. Alle Hf-Cl-Bindungslängen bewegen sich im erwarteten Bereich von 2,3 - 2,6 Å, entsprechend den Hf-Cl-Bindungslängen in der Struktur von HfCl<sub>4</sub>.<sup>58</sup>

Bereits in Abbildung 2.5.4.4 wurde durch die angegebenen Hf-O-Bindungslängen angedeutet, dass es zwischen den Bindungen eines Hafniumatoms zu den symmetrieäquivalenten Sauerstoffatomen einen Unterschied gibt. Die Hf-O-Bindungen parallel zur *c*-Achse sind mit  $\sim 2 \text{ \AA}$  deutlich kürzer, als die Hf-O-Bindungen orthogonal zur *c*-Achse, welche im Mittel  $2,3 \text{ \AA}$  betragen. Typische Hf-O-Bindungslängen liegen im Bereich von  $1,92 \text{ \AA}$  (wie in  $\text{HfTiO}_4$ ) bis  $2,21 \text{ \AA}$  (wie in der kubischen Modifikation von  $\text{HfO}_2$ ).<sup>59,60</sup>

Die Sauerstoffatome weisen eine trigonal-planare Koordination durch die Hafniumatome auf. Diese Koordination des Sauerstoffatoms findet sich beispielsweise auch in der Rutil-Struktur durch Titanatome wieder.<sup>61</sup> Das Strukturmotiv einer "Hf-O-Leiter" mit je



**Abbildung 2.5.4.7:** Ausschnitt aus dem Strang des  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions in der Kristallstruktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

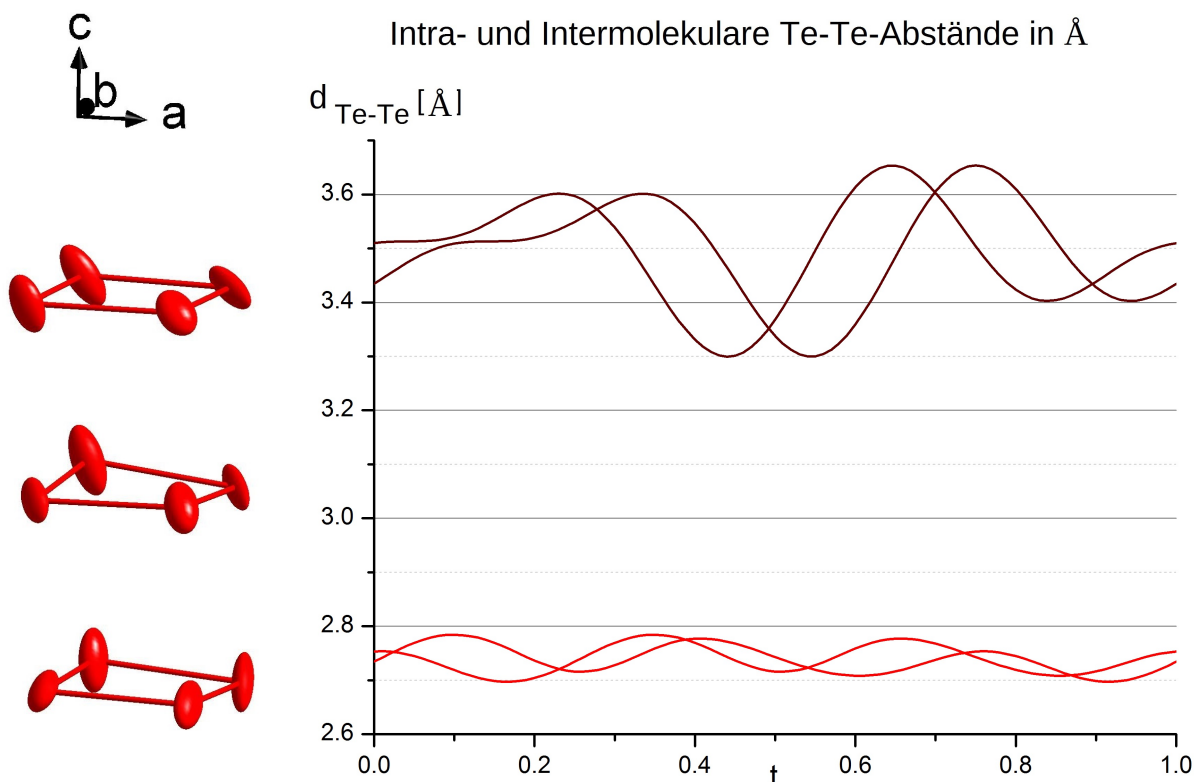
drei terminal gebundenen Chloratomen je Hafniumatom ist jedoch neu und entscheidend für die Bildung des neuen Strukturtypen von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

Die O-Hf-O-Winkel variieren über die gesamte Modulationsperiode nur im schmalen Winkelbereich von  $78,1 - 80,1^\circ$  und die Hf-O-Hf-Winkel im Bereich  $98,7 - 103,0^\circ$ . Auch die Cl2-Hf-Cl1-Winkel variieren nur um knapp über  $2^\circ$  im Bereich  $83,8 - 86,2^\circ$ . Die Cl1-Hf-Cl1-Winkel bilden keine Gerade, sondern variieren im Intervall von  $169,5^\circ$  bis  $172,1^\circ$ .

Die größte Variation zeigen die Cl2-Hf1-O1-Winkel mit  $\pm 10^\circ$  um einen mittleren Winkel von  $100^\circ$ . Der Winkel des Cl2-Atoms zur Hf-O-Achse, die orthogonal zur *c*-Achse steht, variiert zwischen  $170 - 180^\circ$  und ist damit für manche Werte von *t* exakt linear. Die *t*-plots für alle Bindungswinkel des  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions sind im Anhang in Kapitel 7.3 abgebildet.

Die Te-Te-Te-Winkel innerhalb des  $\text{Te}_4^{+1,79}$ -Polykations weichen um max.  $2^\circ$  vom idealen, rechten Winkel des Quadrats ab. Die intramolekularen Bindungslängen variieren im Bereich von  $2,70 - 2,78 \text{ \AA}$  und die intermolekularen Te-Te-Abstände im Bereich von  $3,30 - 3,65 \text{ \AA}$ , siehe Abbildung 2.5.4.9. Abbildung 2.5.4.8 zeigt einen Stapel aus fünf  $\text{Te}_4$ -Einheiten mit den dazugehörigen Schwingungsellipsoiden.





**Abbildung 2.5.4.9:**  $t$ -Plot der intramolekularen Te-Te-Bindungslängen (rot) und der intermolekularen Te-Te-Abstände (dunkelrot) im polymeren  $(\text{Te}_4)_n$ -Polykation in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

**Abbildung 2.5.4.8:** Ausschnitt des polymeren  $(\text{Te}_4)_n$ -Polykations in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt.

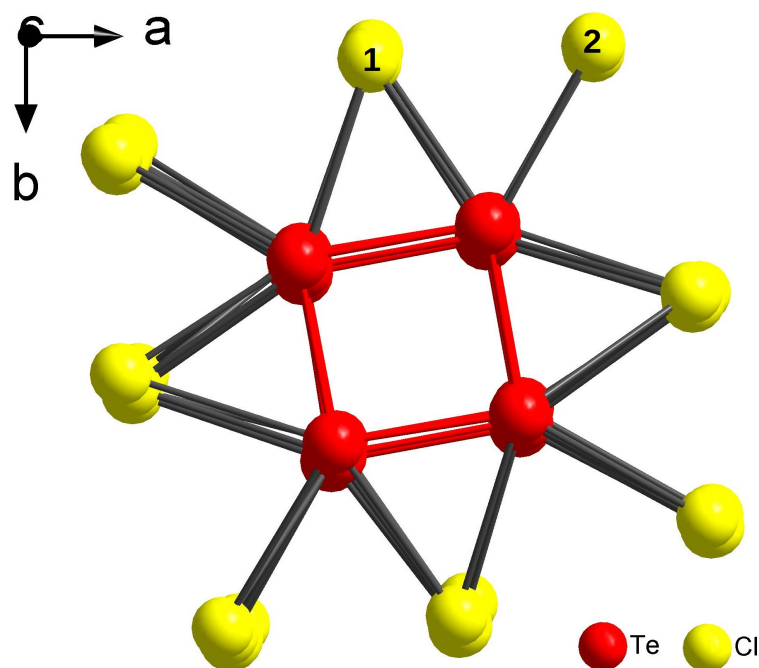
Bis jetzt sind zwei Verbindungen bekannt, die ein polymeres  $(\text{Te}_4)_n$ -Polykation aus äquidistanten  $\text{Te}_4$ -Quadraten beinhalten. Beide Verbindungen,  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$  und  $\text{Te}_4[\text{ReOCl}_4]$ , sind moduliert und kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem. Die Struktur von  $\text{Te}_4[\text{ReOCl}_4]$  konnte bis jetzt nur in drei Dimensionen gelöst werden, weshalb es sich bei  $\text{Te}_4[\text{ReOCl}_4]$  um eine vorläufige Summenformel handelt.<sup>62</sup> Die Verbindung  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$  wurde von S. Lidin, M. Ruck et al. und J. Beck et al. intensiv untersucht.<sup>31</sup> Von der Kristallstruktur von  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$  existieren zwei Strukturmodelle in der gleichen Superraumgruppe  $P4/n(1/2\ 1/2\ \gamma)q0$ , aber mit leicht unterschiedlichen Gütefaktoren und Bindungslängenintervallen. In der Strukturlösung von C. Landvogt<sup>29</sup> beträgt das intramolekulare Bindungslängenintervall 2,71 - 2,79 Å und ist damit fast identisch zum oben angegebenen Intervall von 2,70 - 2,78 Å für das Kation in  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . In der Strukturlösung von E. Ahmed ist das Intervall noch kleiner und beträgt nur 2,748(3) - 2,759(3) Å.<sup>28</sup> Beide Strukturlösungen weisen eine mittlere Te-Te-Bindungslänge von  $\sim 2,75$  Å auf, für das  $(\text{Te}_4^{+1,79})$ -Kation in  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  beträgt diese 2,74 Å. Die mittlere Bindungslänge ist damit 6-7 pm länger als im isolierten  $\text{Te}_4^{2+}$ -Kation, wie

es beispielsweise in den Strukturen von  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  und  $(\text{Te}_4)[\text{ZrCl}_6]$ , siehe Kapitel 2.2 und 2.3, auftritt.

Ein von A. Isaeva berechnetes MO-Schema für das  $(\text{Te}_4^{+1,8})$ -Kation zeigt, dass die zusätzliche Elektronendichte von 0,2 Elektronen in ein antibindendes  $\pi_z^*$ -Orbital doniert wird,<sup>31</sup> womit die Te-Te-Bindungsverlängerung entlang der  $x$ - und  $y$ -Achse um 6-7 pm erklärt werden kann.

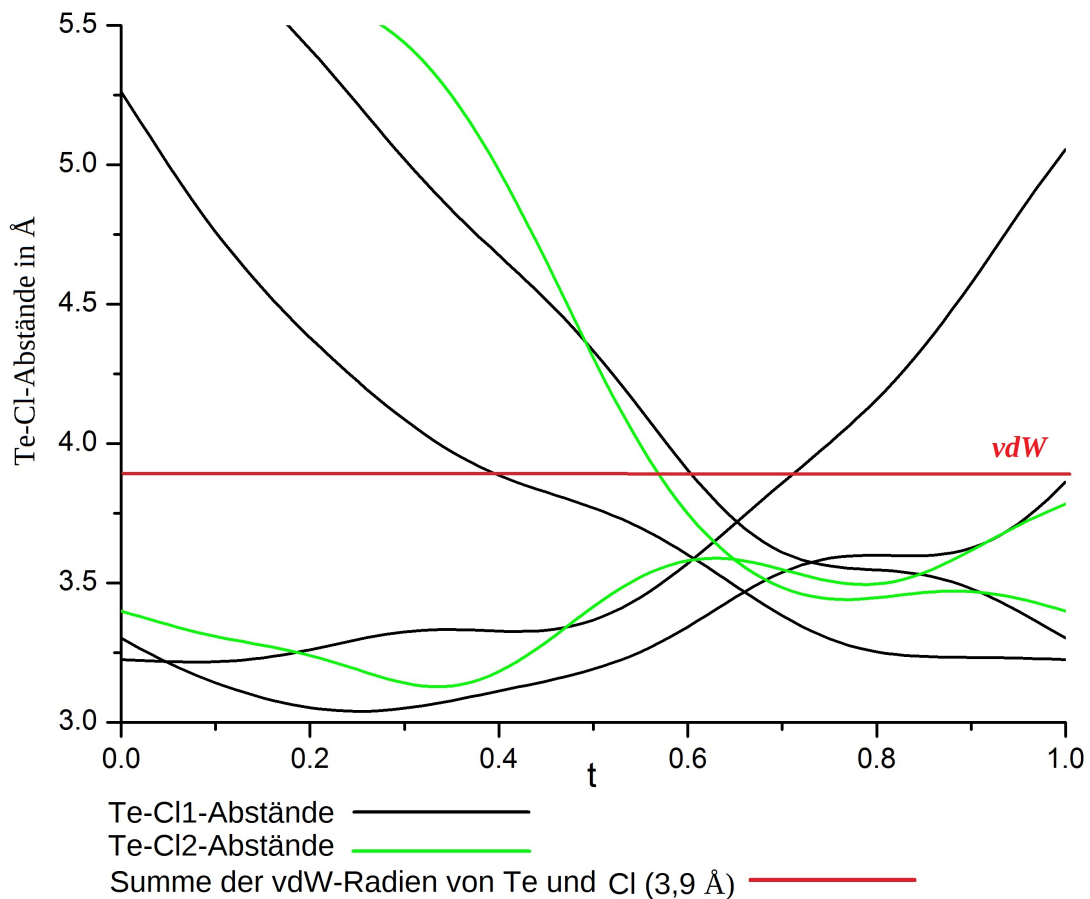
Die intermolekularen Te-Te-Abstände in  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$  betragen in der Strukturlösung von C. Landvogt 3,47 - 3,59 Å und in der Lösung von E. Ahmed 3,51 - 3,57 Å. Beide Intervalle sind deutlich kleiner als das Intervall von 3,30 - 3,65 Å für  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Es ist möglich, dass die realen Te-Te-Abstände in  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  in einem deutlich kleineren Intervall um den mittleren Abstand von 3,49 Å pendeln, als im hier beschriebenen Strukturmodell.

Das  $(\text{Te}_4^{+1,79})_n$ -Kation hat eine erweiterte Koordinationssphäre von mind. drei Chloratomen pro Telluratom in einem Abstand kleiner der Summe der vdW-Radien von Tellur und Chlor von 3,9 Å, siehe Abbildung 2.5.4.10.



**Abbildung 2.5.4.10:** Erweiterte Koordinationssphäre des  $(\text{Te}_4^{+1,79})_n$ -Kations in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Das Cl1-Atom befindet sich verbrückend über der Te-Te-Bindung und das Cl2-Atom an den Ecken des  $\text{Te}_4$ -Quadrats.

Die kürzeren Te-Cl-Abstände weisen die verbrückenden Cl1-Atome auf. Über die gesamte Modulationsperiode liegt der kürzeste Te-Cl1-Abstand nur knapp über 3,0 Å, siehe Abbildung 2.5.4.11. Der kürzeste Te-Cl2-Abstand liegt bei 3,12 Å. Die Anzahl der Chloratome in der erweiterten Koordinationssphäre variiert von drei bis sechs Cl-Atomen pro Telluratom.



**Abbildung 2.5.4.11:**  $t$ -Plot der kürzesten Te-Cl-Abstände in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Aus Gründen der Übersicht wurde nur die Kurven ausgewählt, welche in mind. einem Bereich von  $t$  einen Wert kleiner  $3,5 \text{ \AA}$  aufweisen.

Die exakte Ladung des  $\text{Te}_4$ -Polykations ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden Subzellen:

$$(3,4878 : 3,8940) \cdot 2 = 1,7914 \quad (12)$$

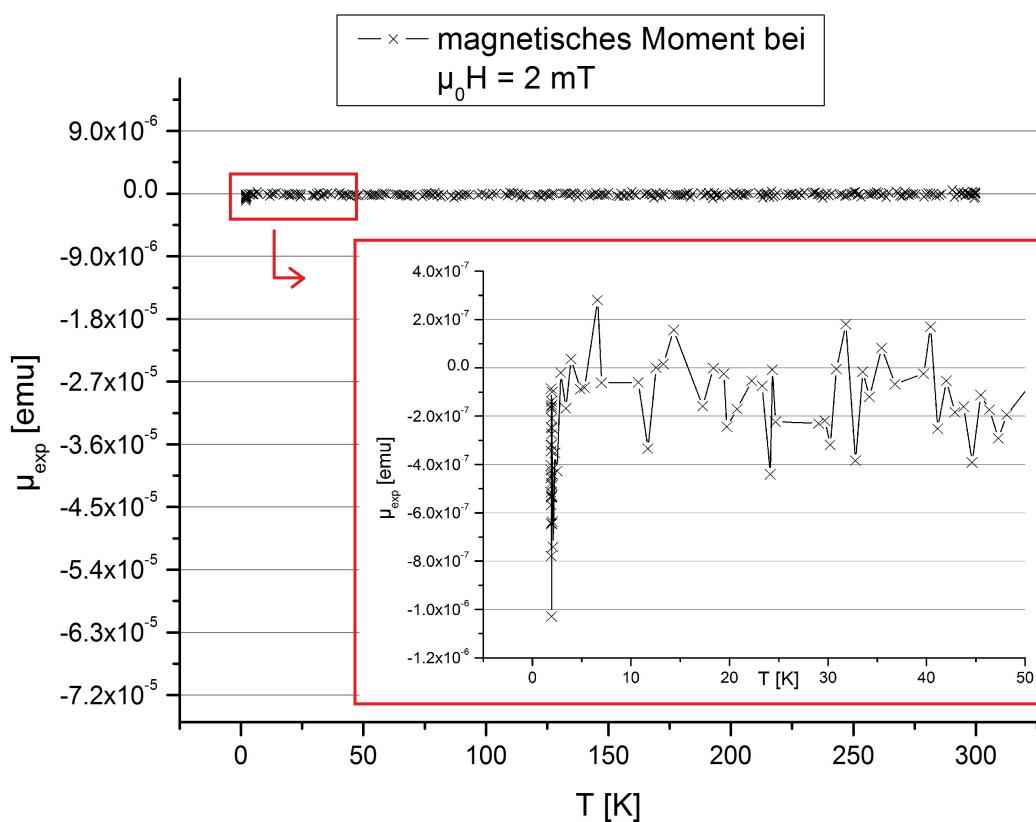
Unter der Annahme das Hafnium in der Oxidationsstufe +IV vorliegt, hat das  $\text{Te}_4$ -Polykation eine Ladung von  $+1,7914 e$ . Es hat damit fast die gleiche Ladung wie das  $\text{Te}_4$ -Polykation in  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$  mit  $+1,78 e$ . Die gemachte Annahme der Oxidationsstufe wurde durch magnetische Messungen, siehe folgendes Kapitel 2.5.5, untersucht. Bandstrukturrechnungen von E. Ahmed und A. Stankowski deuteten ebenfalls auf ein partiell reduziertes  $\text{Te}_4$ -Polykation hin, im Falle von A. Stankowski auf  $+1,75 e$ .<sup>63</sup> Weiterhin ergaben die Bandstrukturrechnungen eine eindimensionale metallische Leitfähigkeit. Die widersprüchlichen Meßergebnisse der Literatur bzgl. der physikalischen Eigenschaften der Substanzklasse werden zusammen mit eigenen Ergebnissen in Kapitel 2.5.6. diskutiert.

### 2.5.5 Magnetische Eigenschaften

9,3482 mg einer Probe von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  wurden zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten eines Vibrationsmagnetometers auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Die Probe wurde bei einem Feld von nur 20 Oe bis auf 1,89 K abgekühlt und auf Supraleitung hin untersucht. Die geringe Feldstärke wurde gewählt und ein Aufbrechen möglicher Cooper-Paare entsprechend der BCS-Theorie zu verhindern.<sup>64</sup>

$\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$  ist laut E. Ahmed unterhalb von 7,15 K ein Typ-I-Supraleiter.<sup>31</sup> Bei seinen Messungen wurde die gleiche Feldstärke von 20 Oe (bzw. 2 mT) verwendet, allerdings bei einer Messung in einem SQUID-Magnetometer.

Abbildung 2.5.5.1 zeigt die Abkühlkurve mit einem Fokus auf den Bereich zwischen 0 und 50 K.

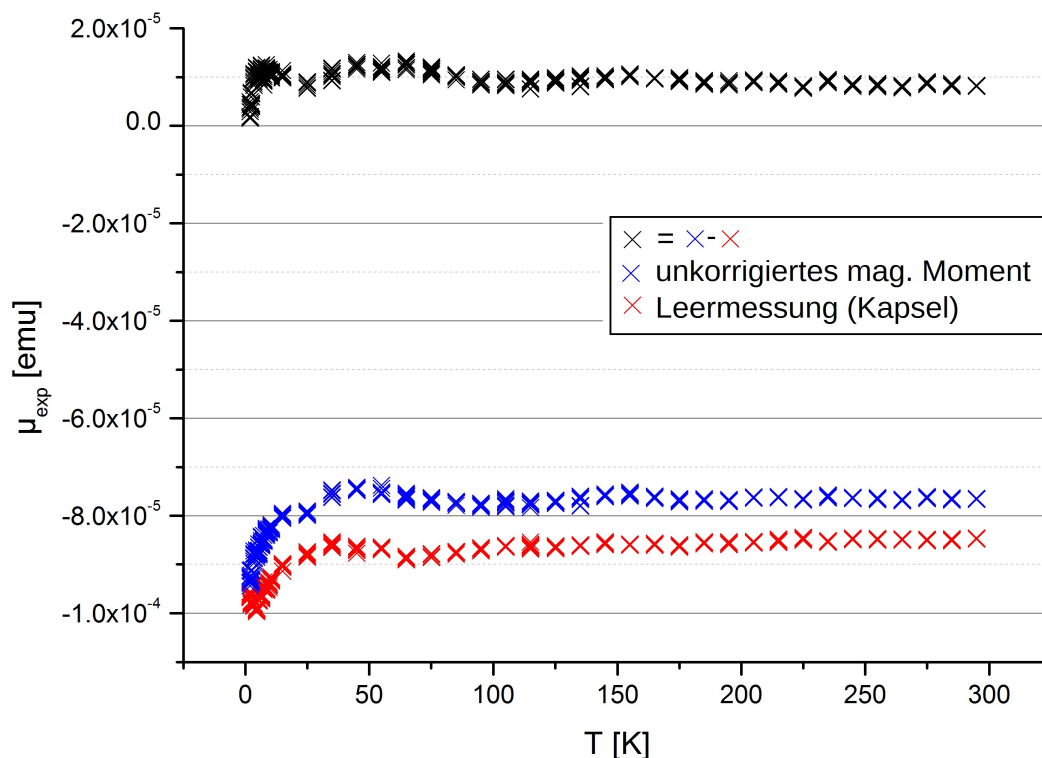


**Abbildung 2.5.5.1:** Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei einem Feld von  $\mu_0 H = 2$  mT im Temperaturbereich von 298 - 1,9 K an einem Vibrationsmagnetometer.

Die diamagnetische Probe zeigt unterhalb von 2 K einen kleinen Ausschlag zu einem größeren, experimentellen, magnetischen Moment. Für eine supraleitende Probe müsste dieser Ausschlag wesentlich stärker sein und in Abbildung 2.5.5.2 zeigt auch die leere Probenkapsel ein ähnliches Verhalten. Ein Nachweis von Supraleitung bei tiefen Temperaturen, falls  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  diese Eigenschaft tatsächlich aufweisen sollte, ist noch nicht gelungen.

In Abbildung 2.5.5.2 ist die Aufheizkurve bei einer Feldstärke von  $H = 10.000$  Oe gezeigt. Der Magnetismus der leeren Probenkapsel ist hier 10 Mal stärker als der Magnetismus der

eigentlichen Probe. Daher weisen die Messwerte einen hohen Fehler auf, was als mögliche Erklärung dafür dienen kann, dass die Kurve leicht oberhalb von Null, statt leicht unterhalb von Null liegt, wie es für eine diamagnetische Probe zu erwarten wäre.



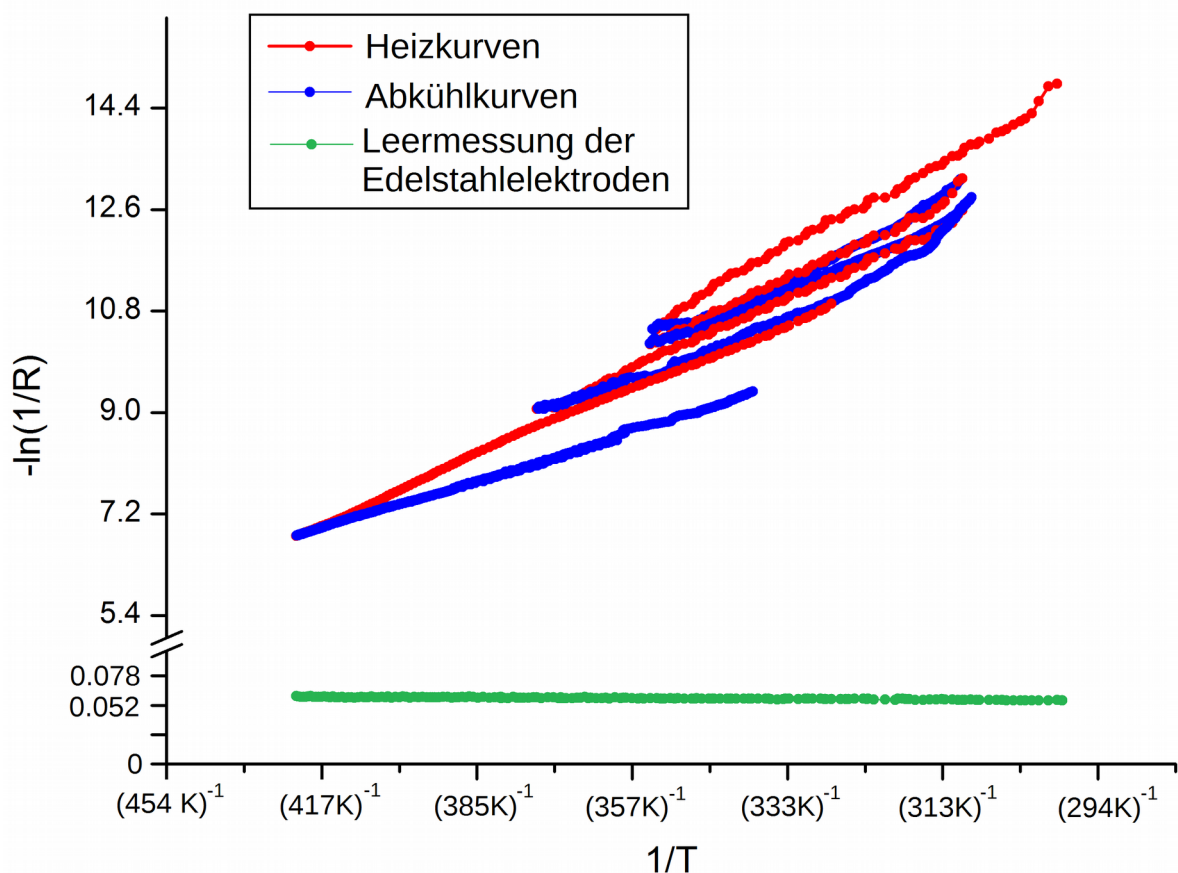
**Abbildung 2.5.5.2:** Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei einem Feld von  $H = 10$  kOe im Temperaturbereich von 1,9 - 298 K an einem Vibrationsmagnetometer. Gezeigt sind folgende magnetische Momente: unkorrigiert, die Leermessung der Kapsel und die Differenz, welche das tatsächliche magnetische Moment der Probe darstellen sollte.

## 2.5.6 Elektrische Leitfähigkeit

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden 20 mg einer Probe nadelförmiger Kristalle von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  zwischen zwei Edelstahlstempeln leicht angedrückt und unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in einer Zweipunktmessung zwischen Raumtemperatur und 150 °C vermessen. Es wurde zwischen Raumtemperatur und 100 °C dreimal mit 320 K/h aufgeheizt und wieder abgekühlt und einmal mit der gleichen Heizrate bis auf 150 °C inklusive Abkühlung.

Zur Kontrolle der Messapparatur wurde direkt im Anschluss eine Leermessung als Vierpunktmessung der beiden Edelstahl Elektroden durchgeführt. Hier wurde eine metallische Leitfähigkeit erhalten, siehe Abbildung 2.5.6.1.

Die Probe von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  zeigt zwischen Raumtemperatur und 150 °C halbleitendes Verhalten. Zur Ermittlung des Abstands zwischen Valenz- und Leitungsband wurde für alle erhaltenen Kurven ein Geraden-Fit durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt. Es wurde eine Bandlücke von 1,1(2) eV erhalten.



**Abbildung 2.5.6.1:** Elektrische Leitfähigkeit von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  zwischen Raumtemperatur und 150 °C sowie eine Leermessung der Edelstahlelektroden im gleichen Temperaturbereich.

Die bisherigen Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit für  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$  sind widersprüchlich. E. Ahmed hat in seiner Doktorarbeit<sup>28</sup> für eine Bulk-Probe der Substanz im Temperaturbereich von 7,2 - 280 K metallische Leitfähigkeit erhalten und ab dieser Temperatur einen Wendepunkt zu halbleitendem Verhalten beobachtet. Veröffentlicht ist allerdings eine Leitfähigkeitsmessung, die von 7,2 - 360 K metallische Leitfähigkeit zeigt.<sup>31</sup> S. Eck hat in einer Vierpunktmessung an einem einzelnen goldenen Nadelkristall von  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$  halbleitendes Verhalten im Temperaturbereich von 263 - 322 K beobachtet.<sup>30</sup>

Im Kontext dieser widersprüchlichen Ergebnisse für die zu  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  verwandte Substanz  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$ , sollten die physikalischen Eigenschaften beider Verbindungen erneut mit variierenden Probenpräparationen, Messbereichen und evtl. Messgeräten mit dem Ziel untersucht werden, die jetzt noch vorliegenden Widersprüche und Unklarheiten aufzuklären.

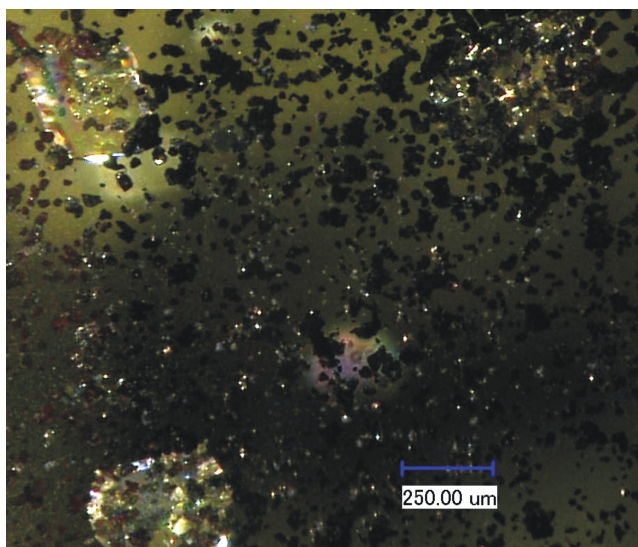


## 2.6 $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$

### 2.6.1 Darstellung

Die Verbindung  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$  ist als Nebenprodukt beim Syntheseversuch eines Tripelsalzes entstanden. Ein Ansatz aus 136 mg (1,07 mmol) Tellur, 41 mg (0,15 mmol)  $\text{TeCl}_4$ , 36 mg (0,15 mmol)  $\text{ZrCl}_4$ , 33 mg (0,15 mmol)  $\text{MoOCl}_3$  und 55 mg (0,15 mmol)  $\text{TaCl}_5$  wurde in einer evakuierten Duranglasampulle für 1 h auf 240 °C und dann für 7 Tage in einem Temperaturgradienten von 160 - 140 °C erwärmt.  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$  konnte in Form schwarzer, isometrischer Kristalle erhalten werden.

Für eine gezielte Synthese wurden 151,4 mg (1,19 mmol) Tellur, 23,5 mg (0,09 mmol)  $\text{TeCl}_4$  und 125,1 mg (0,35 mmol)  $\text{TaCl}_5$  in einem Temperaturgradienten von 160 - 140 °C zur Reaktion gebracht. Aufgrund eines zuvor gescheiterten, ersten Versuchs wurde eine sehr lange Reaktionsdauer von 36 Tagen gewählt. Bei den entstandenen farblosen und schwarzen Kristallen handelt es sich überwiegend um  $\text{TeCl}_3\text{TaCl}_6$  und  $\text{Te}_4[\text{TaCl}_6]_2$ .



$(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$  konnte als Nebenprodukt in der chemischen Analyse nachgewiesen werden.

**Abbildung 2.6.1.1:** Foto von  $\text{TeCl}_3\text{TaCl}_6$  (farblos),  $\text{Te}_4[\text{TaCl}_6]_2$  und  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$  (schwarz).

Nebenprodukt in der chemischen Analyse nachgewiesen werden.

### 2.6.2 Chemische Analyse

Mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV konnte die erwartete Zusammensetzung der Probe experimentell bestätigt werden.

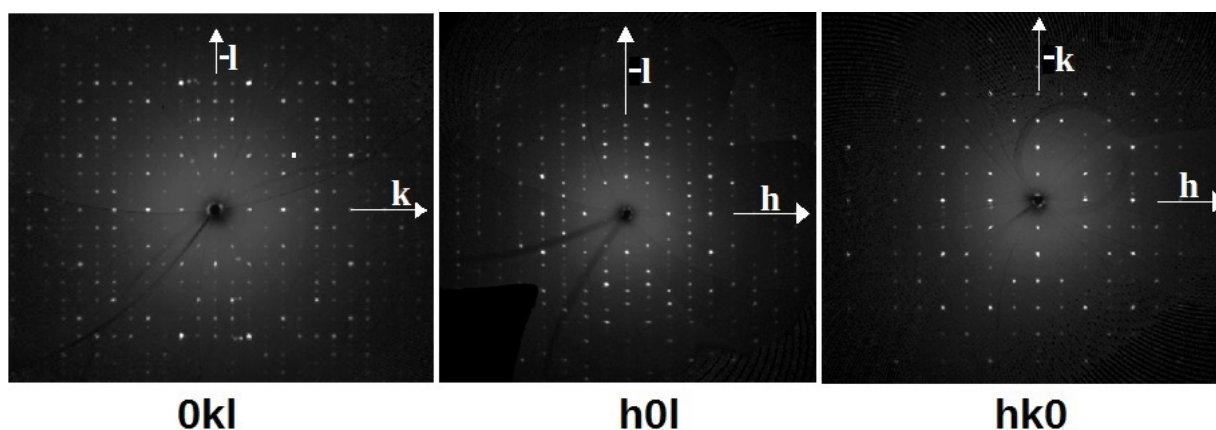
**Tabelle 2.6.2.1:** Elementanalyse von  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$  und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent. Für Tellur wurde die L-Linie, für Tantal die M- und für Chlor die K-Linie gemessen.

$(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$	Te-L	Ta-M	Cl-K
gemessen	33,7(4)	10,8(10)	55,5(13)
berechnet	34,27	9,39	56,34

### 2.6.3 Einkristallstrukturbestimmung

Der Strukturtyp  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{MX}_6]_4$  ist für  $M = \text{W}, \text{Nb}$  mit  $X = \text{Cl}$  sowie für  $M = \text{Ta}$  und  $X = \text{Br}$  durch die Arbeiten von A. Fischer und G. Bock bekannt.<sup>65</sup> Alle vermessenen Kristalle, auch der in dieser Arbeit für  $M = \text{Ta}$  und  $X = \text{Cl}$  Beschriebene, sind systematisch verzwilligt. Die gewählte, monokline Elementarzelle hat eine lange  $c$ -Achse von 31,41 Å und einen  $\beta$ -Winkel nah an 90°. Alle Strukturlösungsversuche mit einer Elementarzelle mit halbiertes  $c$ -Achse oder im orthorhombischen Kristallsystem waren bis jetzt erfolglos.

Aus den Beugungsbildern, siehe Abbildung 2.6.3.1., gehen folgende Reflexbedingungen hervor:  $0kl: l = 2n$ ;  $h0l: h + l = 2n$ ;  $hk0: k = 2n$  und  $h00: h = 2n$ . Daraus ergibt sich die Raumgruppe  $Pcnb$  (Nr. 60), die Standardaufstellung dieser Raumgruppe ist  $Pbcn$ . Diese Raumgruppe wurde bereits von G. Bock in von ihm durchgeführten BÜRGER-Präzisionsaufnahmen gefunden.



**Abbildung 2.6.3.1:** Rekonstruierte Präzessionsaufnahme der  $0kl, h0l$  und  $hk0$ -Schicht der Kristallstruktur von  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{MX}_6]_4$ .

G. Bock vermutete bereits, dass die höhere Laue-Symmetrie  $mmm$  durch die pseudomeroedrische Verzwilligung erzeugt wird und die tatsächliche Kristallstruktur monoklin sei. Durch Berechnungen der in WINGX implementierte Programme COSET und TWINROTMAT konnte eine Zwillingsmatrix erhalten werden:  $[-1 \ 0 \ -0,007; 0 \ -1 \ 0; 0 \ 0 \ 1]$ . Es wird ein BASF-Wert von 0,11 erhalten, das Zwillingsdomänenverhältnis beträgt ungefähr 9 : 1. Neben der Verzwilligung ist eine Kationenlage fehlgeordnet. Die Lage ist entweder mit einem  $\text{Te}_6^{2+}$ -Polykation oder einem  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykation besetzt. Aus der Verfeinerung ergibt die freie Variable einen Anteil von 71,12 % für das  $\text{Te}_6^{2+}$ -Polykation.

Trotz einer gefundenen Zwillingsmatrix und der erkannten Fehlordnung wird ein interner R-Wert von 19 % erhalten und Gütefaktoren im Bereich von nur 8 - 21 %. Die Gütefaktoren der Strukturlösung liegen im Bereich der am bisher besten lösbaren Kristallstruktur dieses Typs, dem  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{WCl}_6]_4$  von A. Fischer.



**Tabelle 2.6.3.1:** Ortskoordinaten, äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  und Besetzungsfaktoren (S.O.F. site occupancy factor) der Kationen in der Struktur von  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$ . Alle Atome besetzten die allgemeine Wyckoff-Lage 4e.

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$	S.O.F.
Te(1)	0,7677(2)	0,7173(2)	0,1772(1)	35(1)	1
Te(2)	0,1338(3)	0,6781(2)	0,2436(1)	42(1)	1
Te(3)	0,8508(3)	0,8216(2)	0,2403(1)	40(1)	1
Te(4)	0,1295(3)	0,7190(2)	0,1113(1)	38(1)	1
Te(5)	0,8936(3)	0,7940(2)	0,1086(1)	42(1)	1
Te(6)	0,0399(3)	0,9018(2)	0,1980(1)	40(1)	1
Te(7)	0,9617(3)	0,6013(2)	0,1917(1)	42(1)	1
Te(8)	0,2375(2)	0,7871(2)	0,1870(1)	33(1)	1
Te(9)	0,3180(6)	0,6493(4)	0,9463(2)	46(2)	0,712(3)
Te(10)	0,4283(5)	0,8282(3)	0,0346(2)	47(1)	0,712(3)
Te(11)	0,5198(4)	0,7381(2)	0,9109(1)	39(1)	0,712(3)
Te(12)	0,5597(5)	0,6895(3)	0,0360(1)	49(1)	0,712(3)
Te(13)	0,7223(4)	0,7374(3)	0,9723(1)	57(1)	0,712(3)
Te(14)	0,2987(15)	0,8124(8)	0,9544(6)	42(2)	0,712(3)
Te(15)	0,6446(8)	0,8481(5)	0,0262(2)	26(2)	0,288(3)
Te(16)	0,6841(8)	0,8419(5)	0,9388(3)	31(3)	0,288(3)
Te(17)	0,4159(8)	0,6386(5)	0,0285(3)	31(3)	0,288(3)
Te(18)	0,6689(9)	0,6875(5)	0,9267(3)	34(3)	0,288(3)
Te(19)	0,670(1)	0,6889(5)	0,0430(3)	38(3)	0,288(3)
Te(20)	0,3560(1)	0,8517(8)	0,0235(3)	38(3)	0,288(3)
Te(21)	0,388(1)	0,6618(9)	0,9416(4)	33(3)	0,288(3)
Te(22)	0,316(5)	0,803(3)	0,9480(2)	91(17)	0,288(3)

**Tabelle 2.6.3.2:** Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Anionen in der Struktur von  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$ .

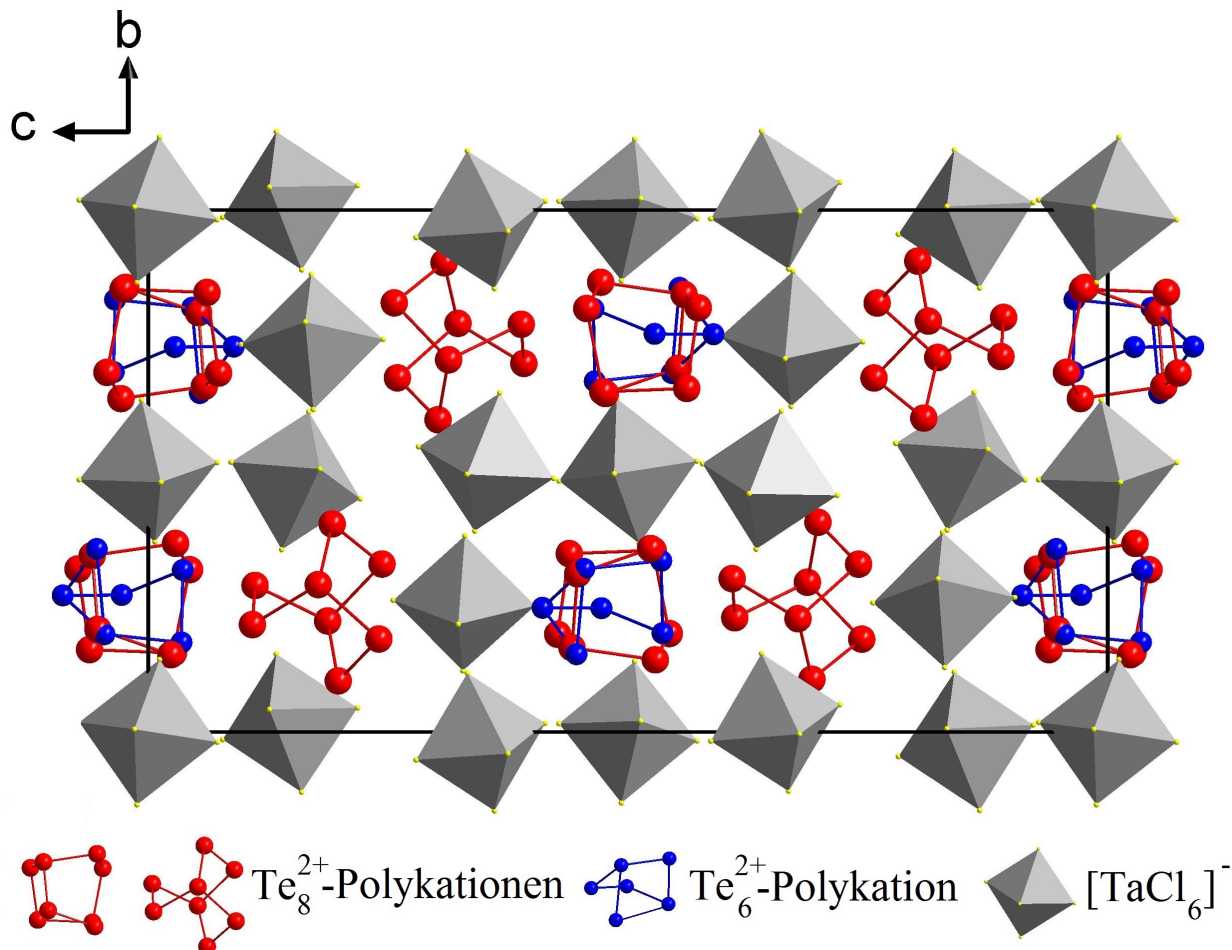
Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$	Wyckoff-Lage
Ta(1)	0,9960(2)	0,2533(1)	0,1701(1)	32(1)	4e
Ta(2)	0,5063(2)	0,9855(1)	0,1490(1)	29(1)	4e
Ta(3)	0	0,5	0	35(1)	2c
Ta(4)	0,4887(2)	0,5166(1)	0,1550(1)	36(1)	4e
Ta(5)	0	0	0	79(1)	2a
Cl(1)	0,4470(9)	0,1148(5)	0,1598(3)	32(2)	4e
Cl(2)	0,5553(10)	0,8505(6)	0,1335(3)	41(3)	4e
Cl(3)	0,4487(11)	0,9534(6)	0,2182(3)	43(3)	4e
Cl(4)	0,4357(10)	0,6505(6)	0,1392(3)	46(3)	4e
Cl(5)	0,2777(9)	0,9565(5)	0,1262(3)	33(2)	4e
Cl(6)	0,9807(9)	0,2476(6)	0,2447(2)	37(2)	4e
Cl(7)	0,7060(9)	0,5413(6)	0,1253(3)	39(3)	4e
Cl(8)	0,7289(9)	0,0065(6)	0,1678(3)	45(3)	4e
Cl(9)	0,5579(10)	0,0141(6)	0,0776(3)	45(3)	4e
Cl(10)	0,4176(13)	0,4829(8)	0,0863(4)	81(4)	4e
Cl(11)	0,0390(10)	0,4835(6)	0,0719(3)	44(3)	4e
Cl(12)	0,5729(11)	0,5530(6)	0,2209(3)	47(3)	4e
Cl(13)	0,0460(9)	0,6354(6)	0,0069(3)	35(3)	4e
Cl(14)	0,9521(11)	0,0190(8)	0,0719(3)	76(4)	4e
Cl(15)	0,7693(9)	0,5215(6)	0,0131(3)	42(3)	4e
Cl(16)	0,0119(11)	0,2578(8)	0,0968(3)	67(3)	4e
Cl(17)	0,7668(9)	0,2148(6)	0,1636(3)	39(3)	4e
Cl(18)	0,9270(10)	0,3824(6)	0,1721(4)	51(3)	4e
Cl(19)	0,5503(10)	0,3870(6)	0,1674(3)	42(3)	4e
Cl(20)	0,2704(10)	0,4961(7)	0,1787(5)	74(4)	4e
Cl(21)	0,0114(13)	0,8611(10)	0,0118(4)	97(5)	4e
Cl(22)	0,2366(11)	0,0055(12)	0,0145(4)	126(8)	4e
Cl(23)	0,0660(10)	0,1239(6)	0,1700(3)	47(3)	4e
Cl(24)	0,2251(10)	0,2934(6)	0,1770(4)	56(3)	4e

**Tabelle 2.6.3.3:** Kristallographische Daten von  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$  und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanz	$(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten /Å /°	$a = 9,7933(5)$
	$b = 17,0898(10)$
	$c = 31,4120(17)$
	$\beta = 90,629(3)$
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	5257,0(5)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	4,339
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,060 · 0,060 · 0,030
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha_1$ : $\lambda = 0,709319$ Å
Messbereich	$3,07^\circ < \Theta < 25,38^\circ$
Vollständigkeit des Datensatzes	96,1 % bis $25,24^\circ$
Limitierende Miller-Indices	$-11 \leq h \leq 11, -20 \leq k \leq 19, -37 \leq l \leq 37$
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	42844
Zahl der unabhängigen Reflexe	8909
Gütefaktor der Mittelung $R_{\text{int}}$	19,27 %
Zahl der verfeinerten Parameter	456
Verhältnis Reflexe/Parameter	20
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	17,457
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,62 / 0,42
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für $[n] = F_o > 4\sigma(F_o)$	8,38 %, 13,32%, $[n = 4259]$
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für alle Reflexe	20,43 %, 16,01 %
GooF ( $F^2$ )	1,003
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	1,711 / -1,795

### 2.6.4 Diskussion der Kristallstruktur

Das Doppelsalz  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$  ist aus zwei verschiedenen Kationen, dem  $\text{Te}_8^{2+}$ - und dem  $\text{Te}_6^{2+}$ -Polykation sowie  $[\text{TaCl}_6]^-$ -Anionen zusammengesetzt. Eine Hälfte der Kationenlagen ist nur von  $(\text{Te}_8)^{2+}$  besetzt, auf der anderen Hälfte liegen  $(\text{Te}_6)^{2+}$  und  $(\text{Te}_8)^{2+}$  fehlgeordnet im Verhältnis 71 % : 29 % vor.



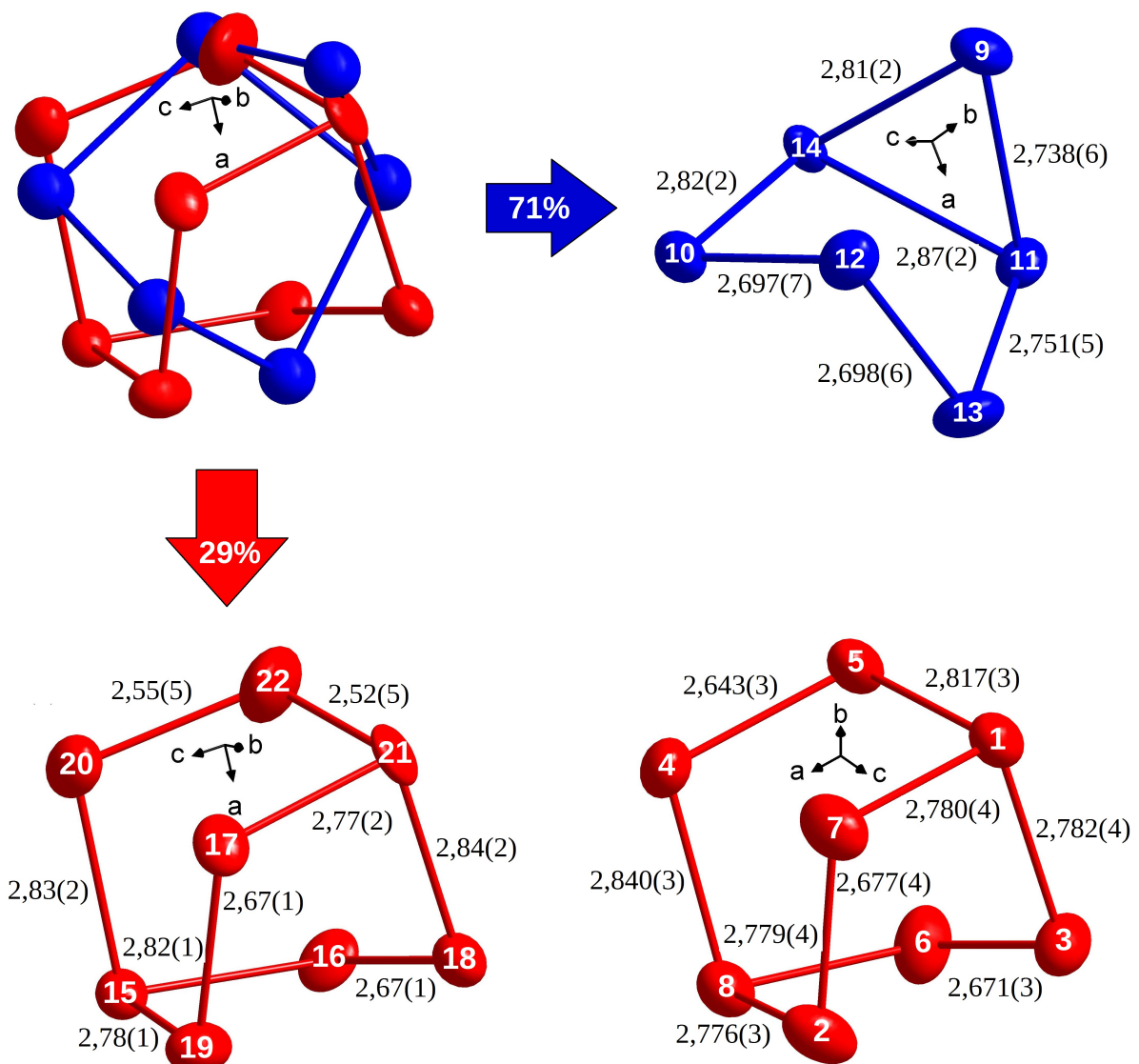
**Abbildung 2.6.4.1:** Erweiterte Elementarzelle von  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$  in einer Projektion entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

Das fehlgeordnete  $\text{Te}_8^{2+}$ -Kation unterscheidet sich nur minimal vom nicht fehlgeordneten  $(\text{Te}_8)^{2+}$ . Beide Kationen weisen eine Bicyclo[2.2.2]oktan-Struktur auf. Zwei Te-Te-Bindungen in der fehlgeordneten Variante sind mit 2,52(5) und 2,55(5) Å deutlich zu kurz und weisen hohe Standardabweichungen auf. Es handelt sich um die Bindungen zwischen den Te-Atomen Te20 - Te22, welche den engsten Kontakt zu Telluratomen des  $\text{Te}_6^{2+}$ -Polykations aufweisen. Zum Vergleich, die Te-Te-Bindungen im  $\text{Te}_4^{2+}$ -Kation mit Doppelbindungsanteil liegen bei 2,67 Å.

Die Auflösungsgrenze für zwei (fehlgeordnete) Atome innerhalb einer Elementarzelle berechnet sich aus dem höchsten  $\Theta$ -Winkel des Messbereichs (hier 25,38°) und der

verwendeten Röntgenstrahlung (Mo-K $\alpha_1$ :  $\lambda = 0,709319 \text{ \AA}$ ). Durch Einsetzen in die Bragg-Gleichung ergibt sich eine Auflösungsgrenze von  $0,827 \text{ \AA}$ .

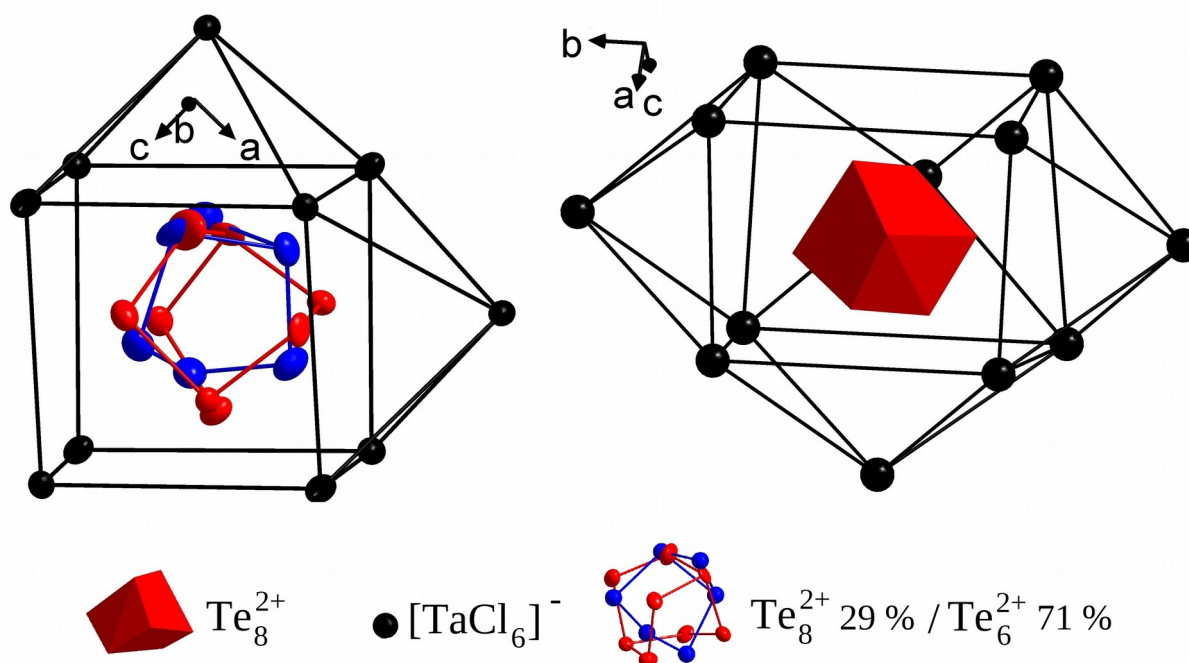
Fehlgeordnete Atome mit einem Abstand unterhalb dieser Grenze können nicht sicher voneinander unterschieden werden. Die Telluratome Te14 und Te22 haben einen errechneten Abstand von  $0,319 \text{ \AA}$  und damit einen Abstand unterhalb der Auflösungsgrenze. Die Atome Te9 und Te21 liegen mit  $0,727 \text{ \AA}$  leicht unterhalb, die Atome Te10 und Te20 mit  $0,8902 \text{ \AA}$  leicht oberhalb der Auflösungsgrenze. Da das  $\text{Te}_8^{2+}$ -Kation nur mit einem Besetzungsgrad von 29% vorliegt, wirken sich die engen Atomabstände stärker als für das  $\text{Te}_6^{2+}$ -Kation auf die Genauigkeit der Atompositionen sowie Größe und Form der Schwingselellipsoide aus. Die Te-Te-Bindungen liegen für dieses Kation im erwarteten Bereich von  $2,70 - 2,87 \text{ \AA}$ , im Mittel bei  $2,77 \text{ \AA}$ . Die Te-Te-Bindungslänge in elementarem Tellur beträgt  $2,832 \text{ \AA}$  und hat keinen Doppelbindungsanteil.<sup>52</sup>



**Abbildung 2.6.4.2: Oben und Unten Links:** Auflösung der Lage- und Besetzungsfehlordnung des  $\text{Te}_8^{2+}$ -Kations (rot) und des  $\text{Te}_6^{2+}$ -Kations (blau). **Unten rechts:** Darstellung des nicht fehlgeordneten  $\text{Te}_8^{2+}$ -Kations. Die Bindungslängen sind in  $\text{ \AA}$  angegeben. Alle Atome sind durchnummeriert und als Schwingungselellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt.

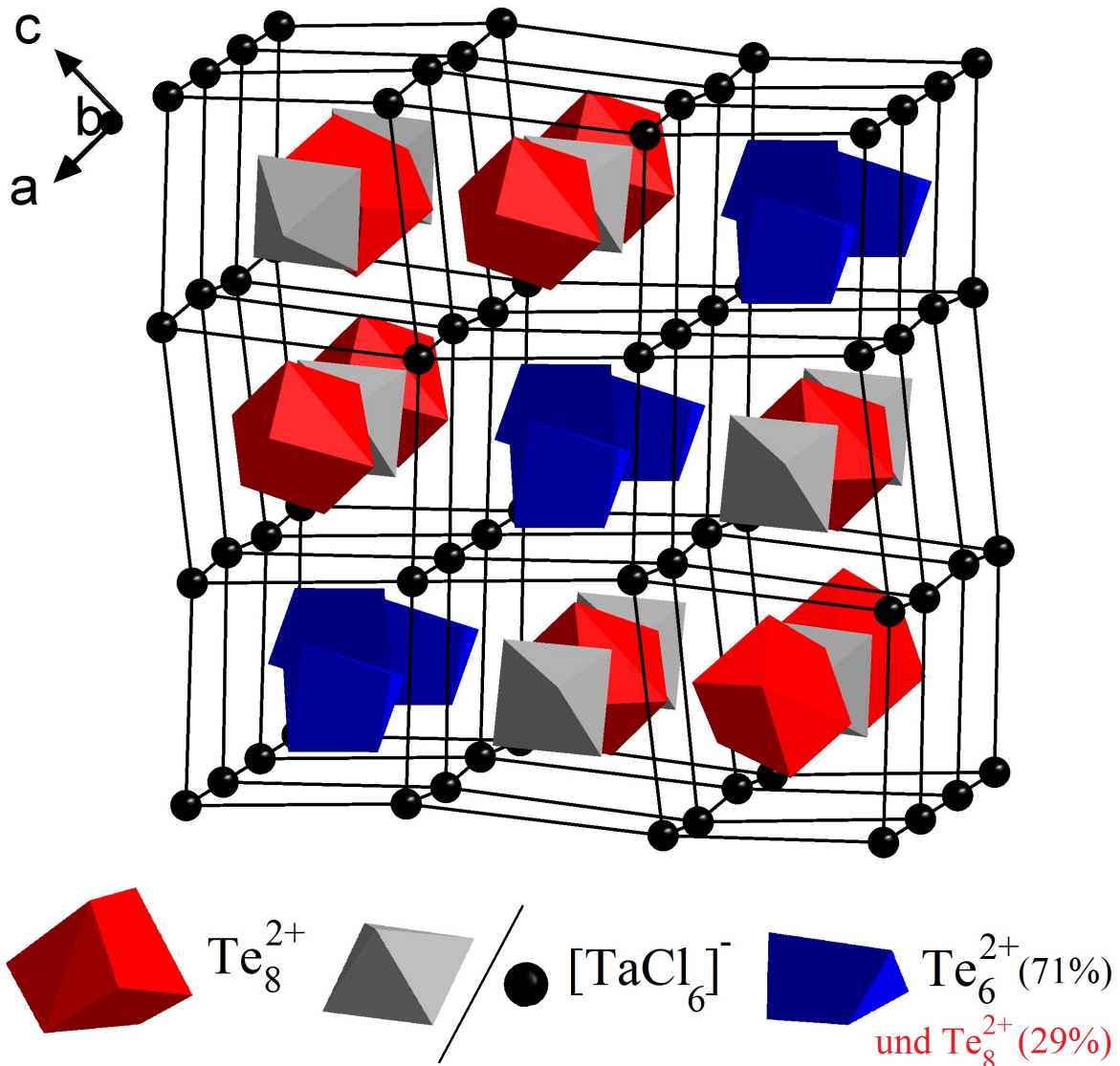
Das  $\text{Te}_6^{2+}$ -Polykation hat die Form eines verzerrten trigonalen Prismas. Im Vergleich zum  $\text{Te}_6^{2+}$ -Polykation in  $\text{Te}_6[\text{WOCl}_4]_2$  ist es bzgl. der Kantenlängen deutlich asymmetrischer.<sup>66</sup> Der Te10-Te13-Abstand ist mit  $3,83 \text{ \AA}$  fast  $1 \text{ \AA}$  länger als die im Prisma gegenüberliegende Te11-Te14-Bindung. Beide Polykationen zeigen die typische Bindungslängenalternanz. Die Te-Te-Bindungen bei der ein oder beide Bindungspartner formal dreibindig sind, sind um  $0,1 - 0,2 \text{ \AA}$  länger als Te-Te-Bindungen zwischen formal zweifach gebundenen Telluratomen. Die Bindungslängenalternanz ist für viele Polykationen von J. Passmore und I. Krossing durch klassische Hartree-Fock-Methoden sowie DFT-Rechnungen untersucht worden.<sup>27</sup> Die freien Elektronenpaare der zweibindigen Telluratome donieren entweder Ladungsdichte in bindende  $5p_\pi$ -Molekülorbitale oder in antibindende  $5\sigma^*$ -Molekülorbitale, im Bestreben, die positive Ladung über das ganze Polykation zu delokalisieren. Die Bindungslängenalternanz ist eine Folge dieser beiden Wechselwirkungen.

Die beiden Kationenlagen haben eine unterschiedliche Umgebung von  $[\text{TaCl}_6]^-$ -Anionen. Beide sind verzerrt würfelförmig koordiniert. Der Würfel des fehlgeordneten  $\text{Te}_{6/8}^{2+}$ -Polykations ist zweifach überkappt, während der Würfel des nicht fehlgeordneten  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykations vierfach überkappt ist.



**Abbildung 2.6.4.3:** Koordination des  $\text{Te}_{6/8}^{2+}$ -Polykations (links) und des nicht fehlgeordneten  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykations (rechts) durch  $[\text{TaCl}_6]^-$ -Anionen, welche nur durch Tantalatome dargestellt sind. Die schwarzen Striche heben den Koordinationspolyeder hervor und entsprechen Abständen von  $\sim 7 \text{ \AA}$ . Das  $\text{Te}_{6/8}^{2+}$ -Polykation ist in Form von Schwingungsellipsoiden dargestellt, welche eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % aufweisen. Das nicht fehlgeordneten  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykation ist als roter Polyeder dargestellt.

Um die unterschiedlichen Überkappungen der koordinierenden Würfel zu untersuchen, wurde ein  $3 \times 3 \times 3$ -Würfel aus Tantalatomen untersucht, siehe Abbildung 2.6.4.4.

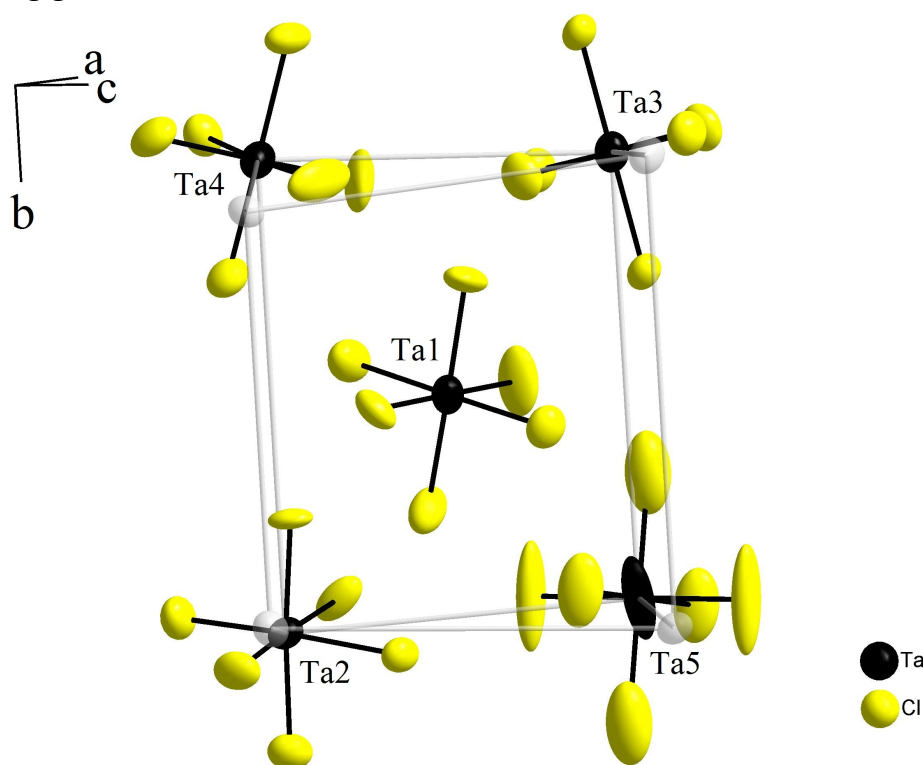


**Abbildung 2.6.4.4:** Polyederdarstellung der Kristallstruktur von  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$ . Folgende Darstellung der Ionen:  $(\text{Te}_8)^{2+}$  (roter Würfelförmiger Polyeder);  $[\text{TaCl}_6]^-$  (grauer Oktaeder oder schwarze Kugel mit willkürlichem Radius);  $(\text{Te}_6)^{2+} / (\text{Te}_8)^{2+}$  (71% : 29%) (als blaues Prisma). Die schwarzen Striche heben den Koordinationspolyeder hervor und entsprechen Abständen von  $\sim 7 \text{ \AA}$ . Die Lage der Elementarzelle ist durch das Koordinatenkreuz angedeutet.

Die fehlgeordneten Polykationen, welche durch blaue Prismen dargestellt sind, haben an den Würfelflächen jede der drei Ionensorten gegenüberliegend als Nachbar. Die Koordinationssphäre besteht aus acht  $[\text{TaCl}_6]^-$ -Anionen und die erweiterte Koordinationssphäre aus je zwei weiteren Ionen jeder Sorte ( $\text{Te}_8^{2+}, \text{Te}_6^{2+}, [\text{TaCl}_6]^-$ ). Die erweiterte Koordinationssphäre der nicht fehlgeordneten  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykationen besteht aus vier  $[\text{TaCl}_6]^-$ -Anionen und zwei fehlgeordneten Polykationenlagen. Wird die Besetzung der verzerrten Würfel entlang der  $c$ -Achse betrachtet, sind je 2  $ab$ -Ebenen alternierend mit  $[\text{TaCl}_6]^-$ -Anionen und nicht fehlgeordneten  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykationen besetzt und jede 3.  $ab$ -Ebene mit fehlgeordneten Polykationen, siehe Abbildung 2.6.4.1.



Die Elementarzelle von  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$  enthält fünf kristallographisch unabhängige  $[\text{TaCl}_6]^-$ -Anionen, von denen eines (Ta1) würfelförmig von acht weiteren  $[\text{TaCl}_6]^-$ -Anionen koordiniert ist. Das  $[\text{TaCl}_6]^-$ -Anion ist im Vergleich zum aufgespannten Würfel so klein, dass der kleinste intermolekulare Cl-Cl-Abstand 3,492 Å beträgt und damit nur etwas unterhalb der Summe zweier van-der-Waals-Radien von Chloratomen mit 3,6 Å. Für die langgezogenen Schwingungsellipsoide des Ta5-Atoms und dessen koordinierende Chloratome konnte bisher keine Erklärung gefunden werden.



**Abbildung 2.6.4.5:** Darstellung der fünf kristallographisch unabhängigen  $[\text{TaCl}_6]^-$ -Anionen in der Struktur von  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$ . Transparent angedeutet ist der verzerrte Würfel der durch die Tantalatome aufgespannt wird. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.

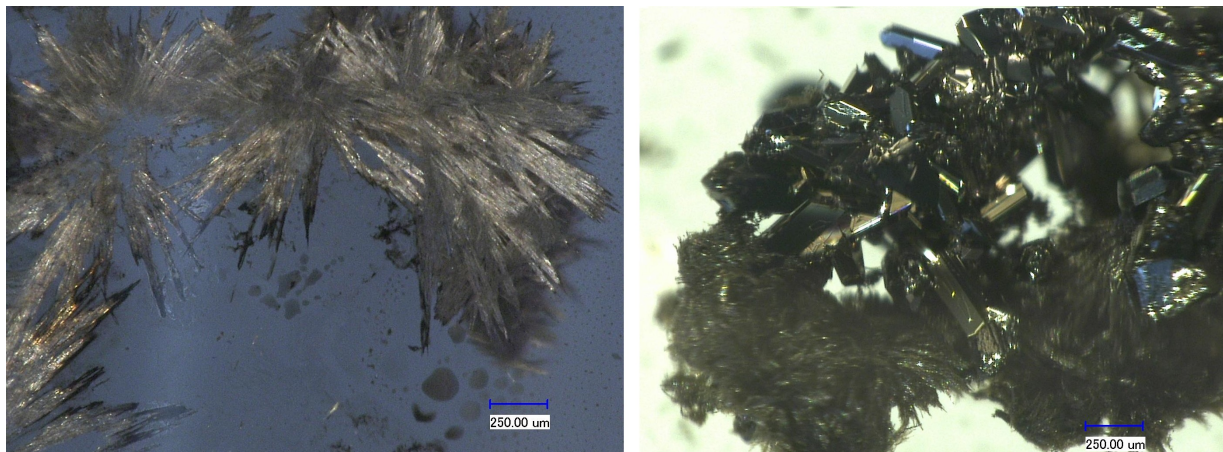
Die Ta-Cl-Abstände liegen hier im Bereich typischer Ta-Cl-Einfachbindungen von 2,278(9) Å bis 2,406(10) Å. Zum Vergleich, in der Struktur von  $\text{TaCl}_5$  variieren die Bindungslängen von 2,25 - 2,55 Å,<sup>67</sup> auch aufgrund des Unterschieds zwischen terminalen und verbrückenden Ta-Cl-Bindungen, welcher hier nicht vorliegt. Die Winkel der  $\text{TaCl}_6$ -Oktaeder in  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$  liegen ausnahmslos nah an 90 und 180°.



## 2.7 $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$

### 2.7.1 Darstellung

Die Verbindung  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$  wurde reproduzierbar als Nebenprodukt bei der Darstellung eines neuen Iodo-Tellur-Polykations erhalten, welches in Kapitel 5.5 diskutiert wird.



**Abbildung 2.7.1.1:** silberne Nadeln von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  (links) und schwarze Quader ( $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$ ) mit silbernen Nadeln verwachsen (rechts).

Es wurden 150,6 mg (1,18 mmol) Tellur, 49,9 mg (0,39 mmol) Iod und 99,7 mg (0,39 mmol)  $\text{MoOCl}_4$  eingewogen, unter Vakuum abgeschmolzen und für 11 Tage in einem Temperaturgradienten von 170 - 150°C getempert. Im wärmeren Quellenbereich waren silberne Nadeln ( $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ ) sowie schwarze Quader ( $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$ ) auskristallisiert.

### 2.7.2 Chemische Analyse

Mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV konnte die erwartete Zusammensetzung der Probe experimentell bestätigt werden. Auf die Unterscheidung der nah beieinander liegenden L-Emissionslinien von Iod und Tellur wird in Kapitel 5.2 näher eingegangen.

**Tabelle 2.7.2.1:** Elementanalyse von  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$  und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent. Die vermessenen Emissionslinien sind hinter dem Elementsymbol angefügt. Der Sauerstoffwert kann nicht zuverlässig bestimmt werden und wurde nicht mit berechnet.

$\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$	Te-L	I-L	Mo-L	Cl-K
gemessen	53,3(5)	8,7(3)	8,0(2)	30,0(5)
berechnet	53,9	7,7	7,7	30,8

### 2.7.3 Einkristallstrukturbestimmung

Ein Einkristall von  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$  wurde an einem Röntgendiffraktometer bei 123 K vermessen. Der Datensatz umfasst 13539 Reflexe, von denen 2505 Reflexe unabhängig sind. Die Konsistenz der symmetrieäquivalenten Reflexe ergibt einen Gütefaktor der Mittelung von 5,34 %.

Aufgrund der Symmetrie der Beugungsbilder ergab sich eine orthorhombische Raumgruppe mit der Laue-Klasse  $mm2$ . Für die Reflexgruppe  $hkl$  gilt folgende systematische Bedingung für das Auftreten von Reflexen:  $k + l = 2n$ . Folgende zonale und serielle Reflexbedingungen treten auf:  $hk0$ :  $k = 2n$ ;  $h0l$ :  $l = 2n$ ;  $0kl$ :  $k = 2n$ ,  $l = 2n$  und  $00l$ :  $l = 2n$ . Hieraus ergibt sich das Extinktionssymbol  $A(bc)$ - und die azentrische Raumgruppe  $Aem2$ . In seltenen Fällen können in zentrierten Verbindungen zwei Gleitspiegelebenen genau ineinander liegen, so dass die Raumgruppe  $Abm2$  oder  $Acm2$  lauten könnte. In diesem Fall, der bei 230 Raumgruppen fünfmal vorkommt, wird als Symmetrielement die  $e$ -Gleitspiegelebene verwendet.

Die Atompositionen konnten durch das Programm *ShelXT*<sup>68</sup> bestimmt werden. Nach einer iterativen Strukturverfeinerung und einer Multiscan-Absorptionskorrektur wird für alle Reflexe ein R-Wert von 3,88 % und einen gewichteter R-Wert von 8,03 % erhalten.

Der Flack Parameter von  $x = 0,19(2)$  gibt das Zwillingsdomänenverhältnis des Inversionszwillings wieder. Die Volumina der beiden Domänen verhalten sich in etwa wie 4:1.

**Tabelle 2.7.3.1:** Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Atome in der Struktur von  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$ .

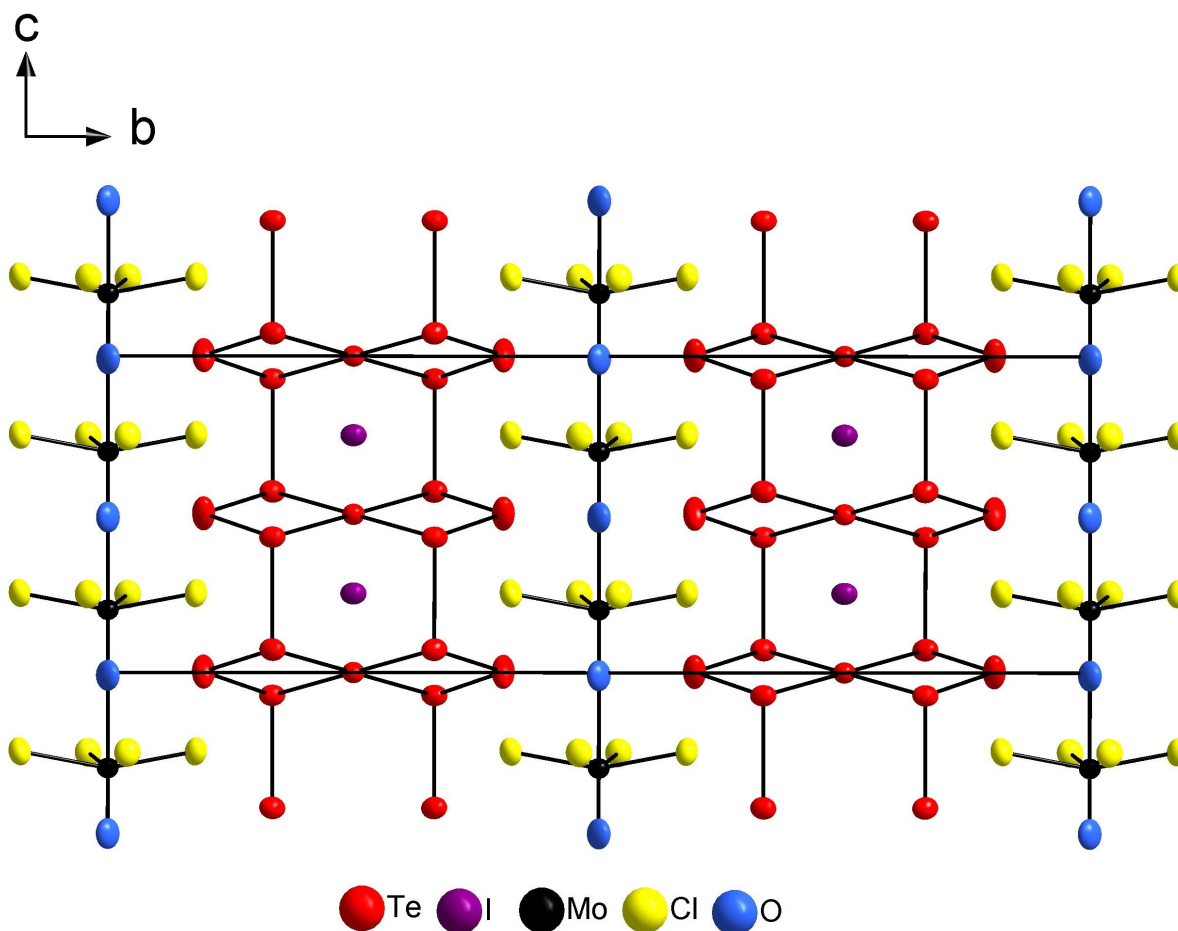
Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$	Wyckoff-Lage
Te1	0,5004(4)	0,25	0,5001(2)	13(1)	4c
Te2	0,7449(1)	0,3326(1)	0,4278(1)	14(1)	8d
Te3	0,2565(1)	0,3325(1)	0,5723(1)	14(1)	8d
Te4	0,5031(2)	0,4026(1)	0,5027(1)	22(1)	8d
I	0,0457(1)	0,25	0,2500(2)	15(1)	4c
Mo	0	0,5	0,6976(2)	12(1)	4a
Cl1	0,0642(3)	0,5897(1)	0,7505(6)	17(1)	8d
Cl2	0,2725(2)	0,4799(1)	0,7471(6)	18(1)	8d
O	0	0,5	0,4907(16)	19(2)	4a

**Tabelle 2.7.3.2:** Kristallographische Daten von Te<sub>7</sub>[MoCl<sub>4</sub>]I und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanz	Te <sub>7</sub> [MoOCl <sub>4</sub> ]I
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Aem</i> 2 (Nr. 39)
Flack Parameter	x = 0,19(2)
Gitterkonstanten /Å /°	a = 8,3444(3)
	b = 25,0939(7)
	c = 8,0847(3)
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	1692,88(10)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	4,998
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,068 · 0,039 · 0,018
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-Kα <sub>1</sub> : λ = 0,709319 Å
Messbereich	2,93° < Θ < 30,00°
Vollständigkeit des Datensatzes	99,8 % bis 25,24°
Limitierende Miller-Indices	-11 ≤ h,l ≤ 11, -35 ≤ k ≤ 34
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	13539
Zahl der unabhängigen Reflexe	2505
Gütefaktor der Mittelung R <sub>int</sub>	5,34 %
Zahl der verfeinerten Parameter	69
Verhältnis Reflexe/Parameter	36
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	15,026
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,77 / 0,43
R( F ) und wR(F <sup>2</sup> ) für [n] = F <sub>o</sub> >4σ(F <sub>o</sub> )	3,27 %, 7,74 %, [n = 2266]
R( F ) und wR(F <sup>2</sup> ) für alle Reflexe	3,88 %, 8,03 %
GooF (F <sup>2</sup> )	1,054
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	2,215 / -1,913

### 2.7.4 Diskussion der Kristallstruktur

Die Struktur von  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$  besteht aus drei Baueinheiten, einem  $(\text{Te}_7^{2+})_n$ -Strang in Form eines gefalteten Bandes, einem polaren  $(\text{MoOCl}_4^-)_n$ -Strang und isolierten Iodid-Ionen.



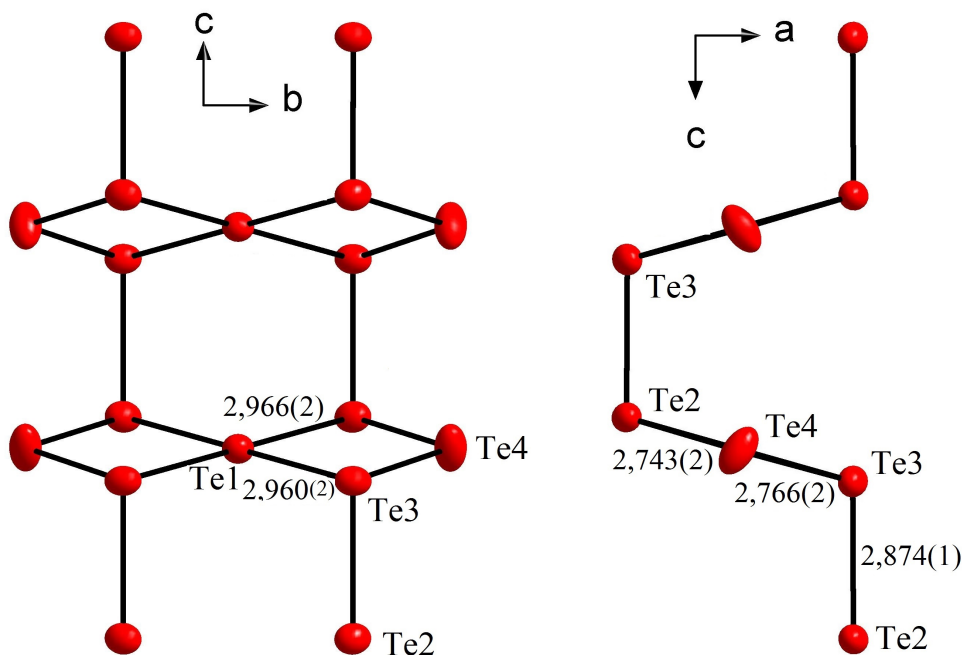
**Abbildung 2.7.4.1:** Darstellung der erweiterten Elementarzelle von  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$ . Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% dargestellt.

Aufgrund zweier verschiedener, isolierter Anionen könnte die Verbindung als Doppelsalz angesehen werden, allerdings sind einzelne Halgenid-Ionen aufgrund der auf ein Atom konzentrierten Ladung und der Oxidierbarkeit keine geeigneten Gegenanionen für polykationische Strukturen. Ein einfaches Salz wie " $(\text{Te}_7^{2+})(\text{I})_2$ " ist gegenüber der Umwandlung in Telluriodide mit kovalenten Te-I-Bindungen instabil. Aus diesem Grund ist es problematisch  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$  als Doppelsalz anzusehen.

Für eine Einordnung des isolierten Iodatoms als Bindungspartner im Sinne eines Iodo-Tellur-Polykations sind die Tellur-Iod-Abstände zu groß. Diese liegen bei beiden Verbindungen im Bereich 3,55 - 3,77 Å und sind etwas kleiner als die Summe der *vdw*-Radien von Tellur und Iod. Die Telluratome bilden als Koordinationspolyeder des Iods ein würfelnähnliches Achteck bei dem zwei Seitenflächen ein Trapez bilden.

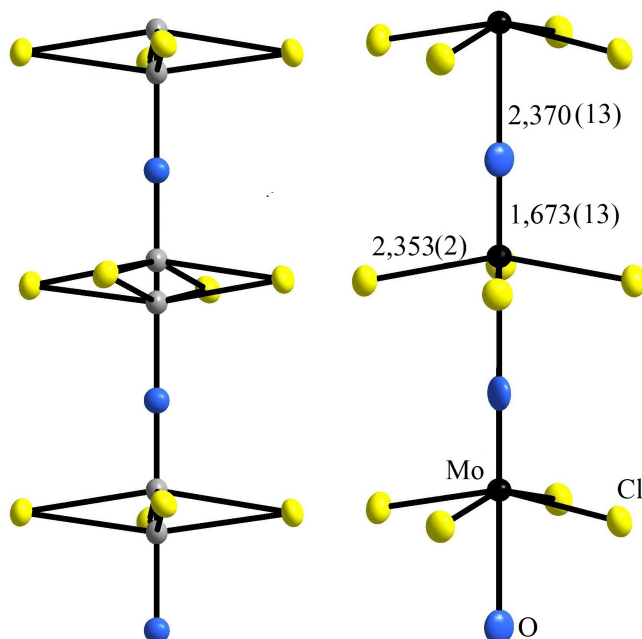
Das polymere  $\text{Te}_7^{2+}$ -Polykation besteht aus zwei eckenverknüpften Vierringen, welche leicht verkippt entlang einer Achse gestapelt werden. Der Diederwinkel zwischen zwei  $\text{Te}_7^{2+}$ -Ebenen

beträgt  $24^\circ$ . Vier Telluratome, Te2 und Te3, bilden Bindungen zwischen je zwei  $\text{Te}_7^{2+}$ -Ebenen aus und sind dreibindig. Die Bindungen des vierbindigen, hypervalenten Te1-Atoms sind aufgrund besetzter, antibindender Zustände um  $0,2 \text{ \AA}$  länger als durchschnittliche Te-Te-Einfachbindungen.<sup>52</sup>



**Abbildung 2.7.4.2:** Darstellung des  $\text{Te}_7^{2+}$ -Polykations aus zwei Perspektiven. Die Bindungslängen sind in Å angegeben. Die Atome sind die Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% dargestellt.

Bisher sind sechs Verbindungen des Strukturtypen  $\text{Te}_7[\text{MOX}_4]\text{X}$  mit  $\text{M} = \text{W}, \text{Nb}$  und  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  sowie  $\text{M} = \text{W}$  und  $\text{X} = \text{I}$  bekannt.<sup>69</sup> Diese wurde intensiv von J. Beck, G. Bock und T. Marschall untersucht.<sup>70</sup> Entscheidend für die Wahl der Raumgruppe des jeweiligen Strukturtyps ist die Anionenkette, die ausgeordnet oder fehlgeordnet auftreten kann. Das Sauerstoffatom ist asymmetrisch zwischen den Molybänatomen angeordnet, wobei der kurze Abstand einer  $\text{M}=\text{O}$ -Doppelbindung entspricht. Diese nimmt nach dem VSEPR-Modell<sup>71</sup> mehr Raum ein und drückt die Chlorliganden aus der planaren Ebene, wodurch die Anionenkette zu einer polaren Achse wird. In vier der sechs bekannten Verbindungen des Strukturtyps sind diese polaren Achsen alternierend angeordnet, wodurch die Polarität aufgehoben wird und die Verbindungen durch die zentrosymmetrische Raumgruppe *Pcca* beschrieben werden können. In den anderen Zweien befinden sich die Schwermetallatome auf einer Splitlage die beide zu je 50% besetzt sind. Hier ist eine Beschreibung der Struktur durch die höhersymmetrische Raumgruppe *Cmme* möglich. Im Fall der hier beschriebenen Verbindung  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$  weisen alle polaren Achsen die gleiche Vorzugsrichtung auf, so dass eine azentrische Raumgruppe, *Aem2*, zur Beschreibung der vorhandenen Symmetrieelemente notwendig ist. Zwei Obergruppe-Untergruppe Beziehungen zwischen den drei verschiedenen Raumgruppentypen werden in Abbildung 2.7.4.4. gezeigt.



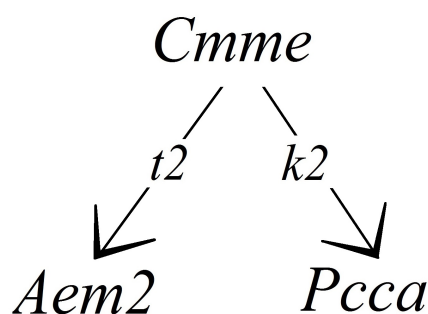
**Abbildung 2.7.4.3:** Anionenstränge in Te<sub>7</sub>[MoOCl<sub>4</sub>]I (rechts, geordnet) und Te<sub>7</sub>[WOCl<sub>4</sub>]I (links, fehlgeordnet). Die Bindungslängen sind in Å angegeben. Die Atome sind die Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.

Die Abkürzung "*t*2" steht für eine translationsgleiche Symmetriebeziehung, der Index "2" für die Symmetriereduktion, die bedeutet, dass sich die Anzahl der Symmetrieelemente halbiert.<sup>72</sup> Im Symmetrieabbau von *Cmme* zu *Aem2* wird aus der fehlgeordneten Achse eine polare Achse wodurch u.a. alle Inversionszentren wegfallen. Das Translationsgitter bleibt dabei vollständig erhalten.

Im Symmetrieabbau von *Cmme* zur Raumgruppe *Pcca* steht die Bezeichnung "*k*2" für eine klassengleiche Symmetriebeziehung. Hier werden Spiegelebenen zu Gleitspiegelebenen abgebaut und der Zentrierungsvektor geht verloren.

Die Struktur von Te<sub>7</sub>[WOCl<sub>4</sub>]I wurde von T. Marschall in der Raumgruppe *Bmcm* gelöst, eine Nicht-Standardaufstellung von *Cmme* (Nr. 67). Die beiden Schweratome des fehlgeordneten Anionenstrangs sind dabei zu je 50% besetzt. Bei der in Kapitel 3.5 beschriebenen Synthese konnte die gleiche Verbindung

mit einer 4:1-Besetzung der Wolframlagen erhalten werden, wodurch die Anionenachse polar wird und der Struktur auch dort die azentrische Raumgruppe *Aem2* zugeordnet wurde. Weil alle anderen Parameter zur bereits bekannten Verbindung identisch sind, wurde auf eine erneute Strukturbeschreibung verzichtet.



**Abbildung 2.7.4.4:** Symmetriebeziehung der drei verschiedenen Raumgruppentypen des Te<sub>7</sub>[MOX<sub>4</sub>]X-Strukturtyps in Form eines Bärnighausen-Stammbaums.<sup>72</sup>

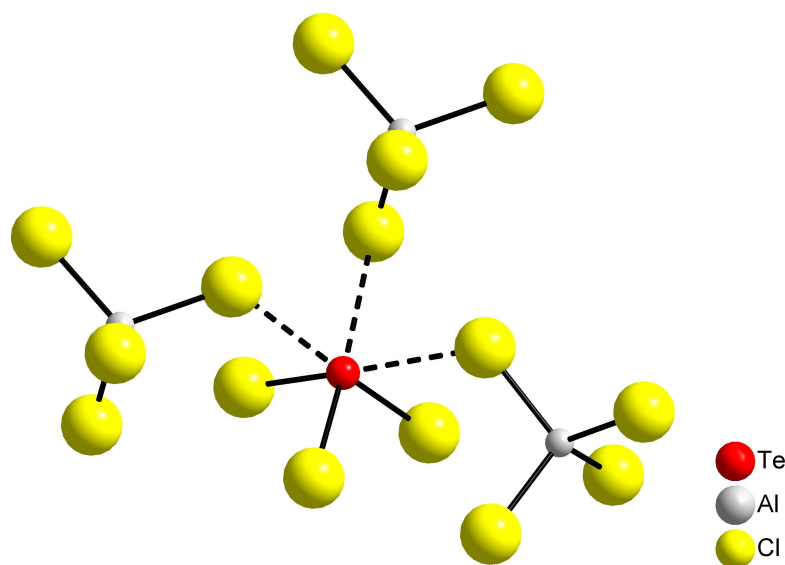
### 3 $\text{TeX}_3^+$ -Kationen

#### 3.1 Einleitung

$\text{TeX}_3^+$ -Kationen gehören zur Klasse der Trihalogenidochalkogenium-Kationen  $\text{EX}_3^+$  (E = S, Se, Te; X = F, Cl, Br, I). Diese entstehen durch Lewis-Säure-Base-Reaktionen von Chalkogentetrahalogeniden ( $\text{EX}_4$ ) mit starken Lewis-Säuren wie Metallhalogeniden oder Metalloxohalogeniden.

Anfang der 1950er Jahre hat H. Houtgraaf das Produkt der Reaktion von  $\text{TeCl}_4$  und  $\text{AlCl}_3$  als  $\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$  Addukt formuliert, bis B. Krebs 1971, nach der ersten erfolgreichen Einkristallstrukturanalyse an einem Vertreter dieser Verbindungsklasse, die Summenformel ionisch als  $\text{TeCl}_3^+ \text{AlCl}_4^-$  formuliert hat.<sup>73,74</sup>

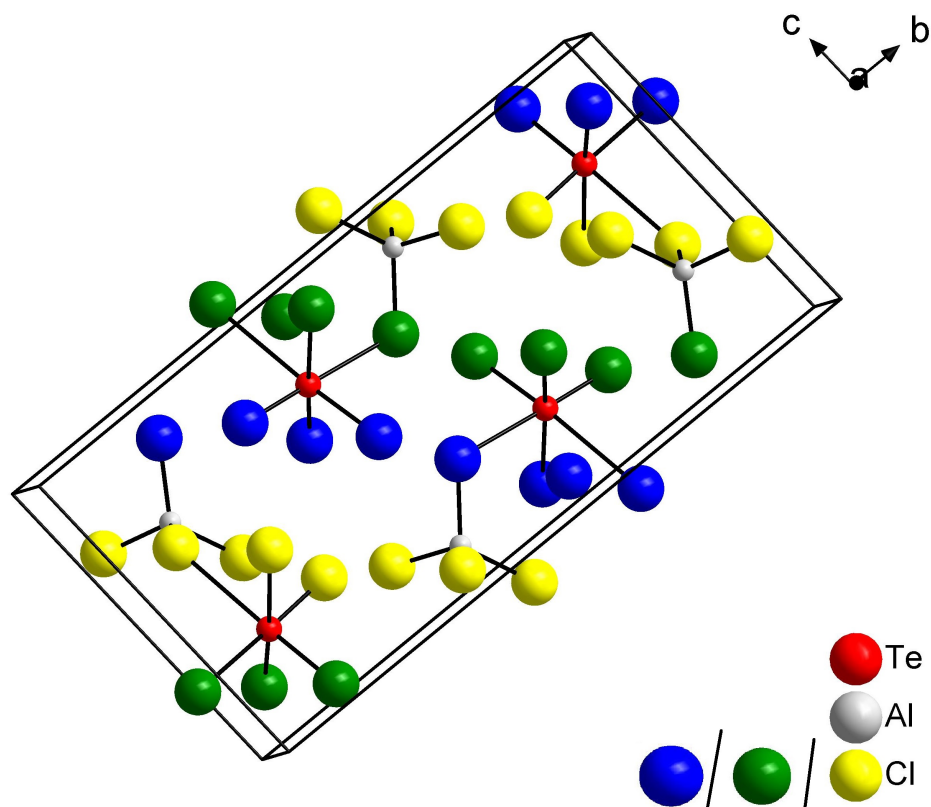
Die charakterisierenden Strukturmerkmale der Verbindungsklasse können am Beispiel von  $(\text{TeCl}_3)[\text{AlCl}_4]$  aufgezeigt werden. Das Telluratome hat drei kurze Bindungen zur Chloratomen und bildet das  $\text{TeCl}_3^+$ -Kation. Zusätzlich gibt es drei längere, sekundäre Bindungen zu benachbarten  $\text{AlCl}_4^-$ -Tetraedern. Diese sekundären Wechselwirkungen haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Anordnung der Ionen innerhalb der Kristallstruktur.<sup>75</sup>



**Abbildung 3.1.1:** Ausschnitt aus der monoklinen Kristallstruktur von  $(\text{TeCl}_3)[\text{AlCl}_4]$ . Das  $\text{TeCl}_3^+$ -Kation hat drei sekundäre Wechselwirkungen zu benachbarten  $\text{AlCl}_4^-$ -Tetraedern.

Aufgrund der hohen Anzahl an Möglichkeiten sekundärer Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen wird eine Vielzahl an Strukturtypen realisiert, weshalb für einen Teil der  $\text{EX}_3^+$ -Verbindungen Polymorphie beobachtet werden kann.<sup>76</sup>  $(\text{TeCl}_3)[\text{AlCl}_4]$  hat eine monokline und eine trikline Modifikation. Die Anordnung der Chloratome innerhalb der triklinen Modifikation lässt sich von einer kubisch dichtesten Packung ableiten, bei der die Telluratome  $1/7$  der Oktaederlücken und die Aluminiumatome  $1/14$  der Tetraederlücken besetzen.





**Abbildung 3.1.2:** Erweiterte Elementarzelle der triklinen Modifikation von  $(\text{TeCl}_3)[\text{AlCl}_4]$ . Die Lagen der Chloratome innerhalb der kubischen Stapelfolge ABC sind durch drei verschiedene Farben gekennzeichnet.

Die Mehrzahl der  $\text{EX}_3^+$ -Verbindungen lässt sich aus dichtesten Kugelpackungen ableiten, allerdings gibt es Ausnahmen. In der monoklinen Modifikation von  $(\text{TeCl}_3)[\text{AlCl}_4]$  sind die Chloratome soweit aus einer theoretischen, idealen Stapelfolge ausgelenkt, dass hier eine Ableitung nicht mehr möglich ist.

Das 3+3-Koordinationspolyeder des Chalkogenatoms entspricht einem verzerrten Oktaeder. Die Stereochemie der  $\text{EX}_3^+$ -Kationen wird vom freien Elektronenpaar am Chalkogen bestimmt. Durch einen Vergleich der mittleren Bindungslänge der drei kurzen Bindungen gegen die mittlere Bindungslänge der drei längeren Bindungen für Schwefel, Selen- oder Tellurhaltige  $\text{EX}_3^+$ -Kationen, konnte Andreas Fischer<sup>34</sup> in seiner Doktorarbeit den Einfluß des freien Elektronenpaares ermitteln. Während sich der Quotient ( $d_{\text{lang}}/d_{\text{kurz}}$ ) für  $\text{SX}_3^+$ -Kationen bei 1,6 befindet, liegt er für  $\text{TeX}_3^+$ -Kationen nur noch bei 1,3. Der Einfluß des freien Elektronenpaares nimmt mit wachsender Ordnungszahl ab, dies entspricht einem allgemeinen Trend bei Verbindungen von Hauptgruppenelementen.<sup>77</sup>

Durch den Einsatz von Lewis-Säuren mit unterschiedlichen Halogenatomen ist es möglich, Substitutionsmischkristalle zu erzeugen. Von  $(\text{TeCl}_3)[\text{MoOCl}_4]$  sind die Mischkristalle  $(\text{TeBr}_3)[\text{MoOBrCl}_3]$  und  $(\text{TeBr}_{2,85}\text{Cl}_{0,15})[\text{MoOBr}_{0,15}\text{Cl}_{3,85}]$  bekannt.<sup>78</sup> Hier sind die Chlor- und



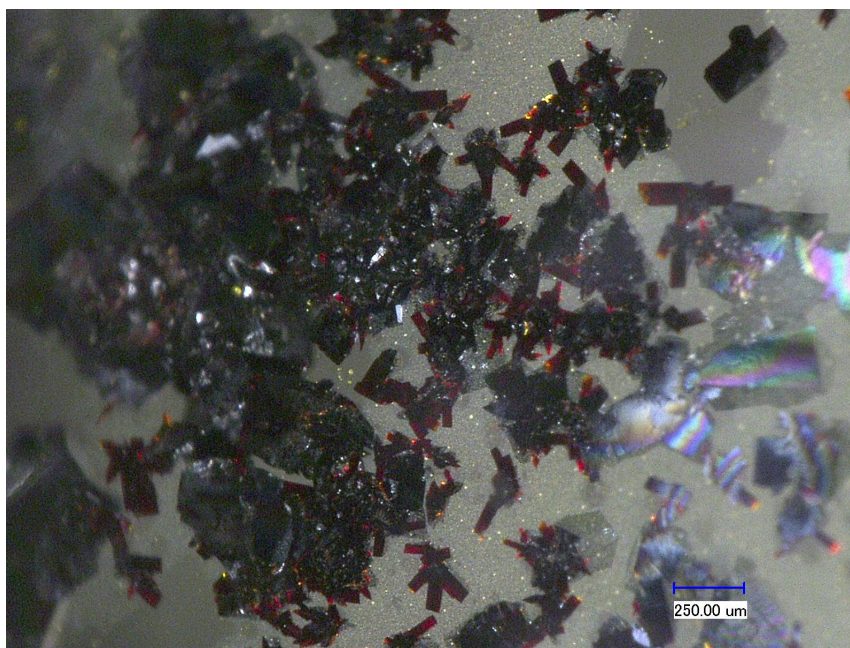
Bromatome sowohl im Kation als auch im Anion statistisch im angegebenen Besetzungsverhältnis auf den gleichen Atomlagen verteilt.  $(\text{TeCl}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]_{1-x}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]_x$  ist ein Beispiel für eine Verbindung mit Besetzungsfehlordnung des Übergangsmetalls und einer Besetzungs- und Lagefehlordnung eines Chlor/Sauerstoffatoms.<sup>37</sup> Die Existenz einer Mischbesetzung des Chalkogens, beispielsweise von Selen und Tellur, ist wahrscheinlich, aber für Verbindungen, die  $\text{EX}_3^+$ -Kationen enthalten, noch nicht bekannt.

## 3.2 $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$

### 3.2.1 Darstellung

Ein Ansatz aus 105,6 mg (0,80 mmol) Tellur, 36,9 mg (0,20 mmol) Hafnium und 157,5 mg (0,60 mmol) Iod wurde für 18 h bei einer mittleren Temperatur von 220 °C innerhalb einer evakuierten Duranglasampulle erhitzt.

Bei der Überprüfung des Reaktionsfortschritts konnten schwarze und rote quaderförmige, flache Kristalle im Senkenbereich der Ampulle beobachtet werden. Die Reaktion wurde daraufhin beendet.



**Abbildung 3.2.1.1:** Kristalle von  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$  (rot),  $\beta\text{-HfI}_4$  (rot) und  $\alpha\text{-TeI}$  (schwarz).

Bei der zu  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$  isotypen Struktur von  $(\text{TeBr}_3)[\text{Zr}_2\text{Br}_9]$  konnte J. Beck 1991 beobachten,<sup>79</sup> dass die Verbindung bei der Herausnahme aus dem Ofen, aufgrund der raschen Abkühlung, innerhalb weniger Minuten aus der heißen Gasphase auskristallisiert ist. Dies führte zu schlechten Kristallqualitäten.

Aufgrund der nicht optimalen Kristallqualität des vermessenen Kristalls von  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$ , siehe Kapitel 3.2.3, ist es wahrscheinlich, dass dieser Fall hier auch eingetreten ist, auch wenn dies zum Synthesezeitpunkt nicht untersucht wurde.

### 3.2.2 Chemische Analyse

Mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV konnte die erwartete Zusammensetzung der Probe experimentell bestätigt werden.

**Tabelle 3.2.2.1** Elementanalyse von  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$  und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent.

$(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$	Te-L	Hf-M	I-L
gemessen	7,5(1)	14,3(3)	78,2(3)
berechnet	6,7	13,3	80

### 3.2.3 Einkristallstrukturbestimmung

Ein Kristall von  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$  wurde an einem Röntgendiffraktometer bei 123 K vermessen. Es wurden 51107 Reflexe detektiert, von denen 7069 Reflexe unabhängig sind. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 11,16 %. Die schlechte Konsistenz der symmetrieäquivalenten Reflexe ist wahrscheinlich auf die in Kapitel 3.2.1 erwähnte, zu schnelle Kristallisation zurückzuführen.

Aufgrund der Symmetrie der Beugungsbilder ergab sich eine monokline Raumgruppe mit der Laue-Klasse  $2/m$ . Systematisch ausgelöscht sind die Reflexgruppen  $0k0: l = 2n+1$  und  $h0l = 2n+1$ , woraus das Extinktionssymbol  $P12_1/c1$  und damit die Raumgruppe  $P2_1/c$  erhalten werden konnte.

Die Kristallstruktur wurde durch die Charge-Flipping Methode mit dem Programm *Superflip*<sup>80</sup> gelöst. Die Korrektur des Datensatzes auf Absorptionsfehler, verursacht durch den stark absorbierenden Kristall, wurde mittels semi-empirischer Multiscan-Absorptionskorrektur durchgeführt und nach einer iterativen Strukturverfeinerung wurden Gütefaktoren von  $R(|F|) = 4,46\%$  für  $F_o > 4\sigma(F_o)$  und  $wR(F^2) = 12,26\%$  für alle Reflexe erhalten.

**Tabelle 3.2.3.1:** Kristallographische Daten von (TeI<sub>3</sub>)[Hf<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] und Angaben zur Strukturbestimmung.

<b>Substanz</b>	<b>(TeI<sub>3</sub>)[Hf<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]</b>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten /Å /°	<i>a</i> = 7,2297(2)
	<i>b</i> = 16,6485(5)
	<i>c</i> = 20,3022(6)
	<i>β</i> = 97,303(2)
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	2423,82(12)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte /g·cm <sup>3</sup>	5,501
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,018 · 0,062 · 0,174
<hr/>	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-Kα <sub>1</sub> : λ = 0,709319 Å
Messbereich	3,90° < Θ < 30,04°
Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 % bis 25,24°
Limitierende Miller-Indices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	51107
Zahl der unabhängigen Reflexe	7069
Gütefaktor der Mittelung R <sub>int</sub>	11,16 %
Zahl der verfeinerten Parameter	136
Verhältnis Reflexe/Parameter	52
<hr/>	
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	25,005
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,30 / 0,04
<hr/>	
R( F ) und wR(F <sup>2</sup> ) für [n] F <sub>o</sub> >4σ(F <sub>o</sub> )	4,46 %, 10,87 %, [n = 4512]
R( F ) und wR(F <sup>2</sup> ) für alle Reflexe	8,16 %, 12,26 %
GooF (F <sup>2</sup> )	0,949
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>3</sup>	2,712 / -2,301

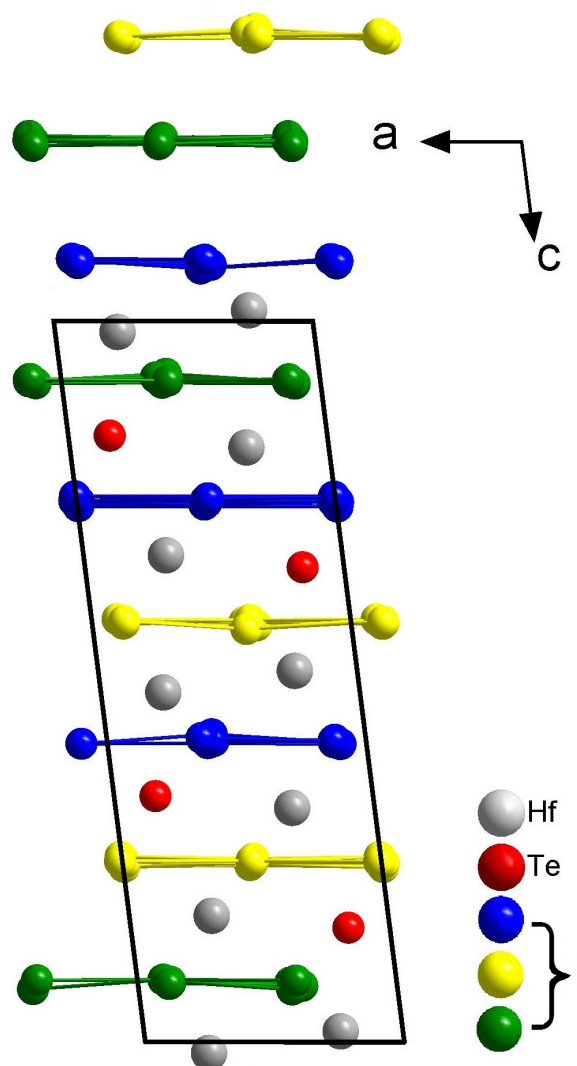
**Tabelle 3.2.3.2:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Atome in der Struktur von  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$ . Alle Atome besetzen die allgemeine Wyckoff-Lage 4e.

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
Hf1	0,3181(1)	0,1906(1)	0,1751(1)	34(1)
Hf2	0,7592(1)	0,8176(1)	0,0151(1)	34(1)
Te	0,8402(1)	0,5400(1)	0,1589(1)	33(1)
I1	0,4104(1)	0,8171(1)	0,9174(1)	33(1)
I2	0,8795(1)	0,9287(1)	0,9196(1)	34(1)
I3	0,5926(1)	0,6869(1)	0,0731(1)	35(1)
I4	0,0043(1)	0,1872(1)	0,2431(1)	35(1)
I5	0,4916(1)	0,0614(1)	0,2456(1)	35(1)
I6	0,8748(1)	0,6972(1)	0,9183(1)	34(1)
I7	0,6119(1)	0,9328(1)	0,0854(1)	37(1)
I8	0,6334(1)	0,4311(1)	0,0781(1)	37(1)
I9	0,1249(1)	0,5568(1)	0,0838(1)	39(1)
I10	0,0090(1)	0,4340(1)	0,2494(1)	40(1)
I11	0,5008(1)	0,3074(1)	0,2484(1)	37(1)
I12	0,1004(1)	0,8098(1)	0,0864(1)	38(1)

### 3.2.4 Diskussion der Kristallstruktur

Die Verbindung  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und ist aus trigonal-pyramidalen  $\text{TeI}_3^+$ -Kationen und  $\text{Hf}_2\text{I}_9^-$ -Anionen in Form zweier flächenverknüpfter Oktaeder zusammengesetzt. Die Struktur kann aus einer dichtesten Kugelpackung von Iodatomen abgeleitet werden, die entlang einer zur  $ab$ -Ebene orthogonalen  $z$ -Achse (also nicht der kristallographischen  $c$ -Achse) laut Jagodzinski-Symbolik<sup>81</sup> die Stapelfolge  $hhc$  aufweisen. Dies entspricht dem Sm-Typ.<sup>82</sup> Das vollständige Packungssymbol lautet:

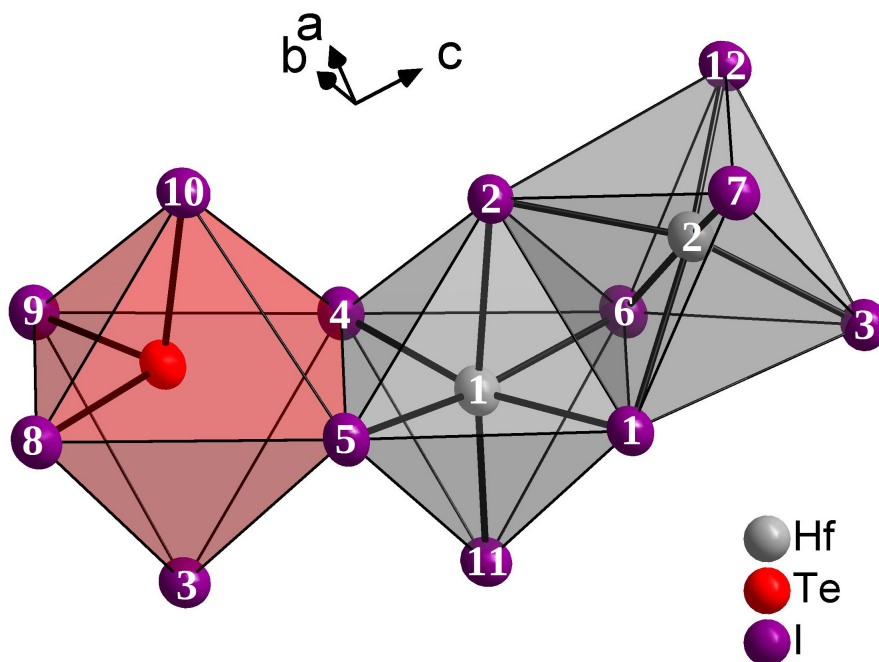
$A_{\gamma/8}(1\text{Hf},1\text{Te})$   $B_{\alpha/8}(1\text{Hf},1\text{Te})$   $C_{\alpha/8}(1\text{Hf},1\text{Te})$   $B_{\alpha/8}(1\text{Hf},1\text{Te})$   $C_{\beta/8}(1\text{Hf},1\text{Te})$   $A_{\beta/8}(2\text{Hf})$   
 $C_{\beta/8}(1\text{Hf},1\text{Te})$   $A_{\gamma/8}(1\text{Hf},1\text{Te})$   $B_{\gamma/8}(2\text{Hf})$



**Abbildung 3.2.4.1:** Erweiterte Elementarzelle von  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$ . Die Iodatome sind je nach Schicht in drei verschiedenen Farben dargestellt (A = grün, B = gelb und C = blau), so dass sich von unten nach oben die Schichtfolge ABCBCACAB ergibt.

Die Elementarzelle von  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$  enthält ein kristallographisch unabhängiges Telluratom sowie zwei unabhängige Hafniumatome. Die drei Iodatome des  $\text{TeI}_6$ -Oktaeders, die den

längeren Abstand zum Telluratom aufweisen, bilden eine Kanten- und eine Eckenverknüpfung zu den  $\text{Hf}_2\text{I}_9$ -Doppeloktaedern. In Abbildung 3.2.4.2 ist die Auslenkung des Telluratoms aus dem Zentrum des Oktaeders zu einer Oktaederfläche zu erkennen. Hierdurch sind die I-Te-I-Winkel innerhalb des  $\text{TeI}_3^+$ -Kations alle größer  $90^\circ$ . Die Länge der drei Te-I-Bindungen liegt im Intervall von 2,722 - 2,754 Å, im Mittel bei 2,734 Å. Die mittlere Bindungslänge der Te-I-Bindungen ist nur etwa 3 pm länger als in  $(\text{TeI}_3)[\text{AlI}_4]$  und 7 pm länger als in  $(\text{TeI}_3)[\text{AsF}_6]$  und  $(\text{TeI}_3)[\text{SbF}_6]$ .<sup>83,84,85</sup>



**Abbildung 3.2.4.2:** Verknüpfungsmuster des  $\text{TeI}_{3+3}$ -Oktaeders und des flächenverknüpften  $\text{Hf}_2\text{I}_9$ -Doppeloktaeders. Über das Iodatom I3 ist das  $\text{TeI}_{3+3}$ -Oktaeder eckenverknüpft mit dem  $\text{Hf}_2\text{I}_9$ -Doppeloktaeder. Die Atome sind durchnummeriert (außer Tellur) und als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.

Der mittlere Te-I-Abstand der drei langen Te-I-Abstände liegt bei 3,31 Å, was deutlich kleiner ist, als die Summe der *vdW*-Radien von Iod und Tellur mit 4,2 Å. Der Wert von 3,31 Å ist um 22 pm kleiner als der mittlere Te-I-Abstand der drei langen Bindungen in  $(\text{TeI}_3)[\text{AlI}_4]$ . Ein möglicher Grund könnte im dimeren Anion liegen, in welchem sich die die  $\text{Hf}^{4+}$ -Atome gegenseitig abstoßen. Hierdurch rücken die Iodatome (I3 - I5) wiederum näher an das Telluratom, während die  $\text{AlI}_4$ -Tetraeder der Vergleichssubstanz unverzerrt sind.

Im nicht zentrosymmetrischen  $\text{Hf}_2\text{I}_9^-$ -Anion liegt die mittlere Hf-I-Bindungslänge zu nicht verbrückenden Iodatomen bei 2,748 Å und zu verbrückenden Iodatomen bei 2,945 Å. Die Bindungslängen in  $\alpha\text{-HfI}_4$  variieren zwischen 2,68 und 3 Å mit einer mittleren Bindungslänge von 2,843 Å.<sup>86</sup> Der Abstand der sich leicht abstoßenden Hafniumatome beträgt 3,834 Å. Zum Vergleich, das  $\text{Zr}_2\text{I}_9^{3-}$ -Anion in der Verbindung  $\text{Cs}_3[\text{Zr}_2\text{I}_9]$  hat ebenfalls die Geometrie eines

flächenverknüpften Doppeloktaeders, nur in diesem Fall mit einer anziehenden Wechselwirkung und einer Zr-Zr-Bindungslänge von 3,129 Å.<sup>87</sup>

**Tabelle 3.2.4.1:** Ausgewählte interatomare Abstände /Å sowie ausgewählte Winkel /° innerhalb der Kristallstruktur von (TeI<sub>3</sub>)[Hf<sub>2</sub>I<sub>9</sub>].

Atome	Abstände	Atome	Winkel
Te-I8	2,7541(9)	I8-Te-I9	97,23(3)
Te-I9	2,7268(11)	I8-Te-I10	97,94(3)
Te-I10	2,7219(9)	I9-Te-I10	97,94(3)
Te-I3	3,381(1)	I3-Te-I4	83,65(1)
Te-I4	3,267(1)	I3-Te-I5	81,22(1)
Te-I5	3,290(1)	I4-Te-I5	77,26(1)
Hf1-I1	2,8864(9)	Hf1-I1-Hf2	81,18(2)
Hf1-I2	2,9979(8)	Hf1-I2-Hf2	81,18(2)
Hf1-I4	2,8016(9)	Hf1-I6-Hf2	81,19(2)
Hf1-I5	2,7914(8)		
Hf1-I6	2,8905(8)	I5-Hf1-I11	96,67(2)
Hf1-I11	2,6905(8)	I4-Hf1-I11	96,50(3)
		I4-Hf1-I5	94,08(2)
Hf2-I1	3,0038(8)	I5-Hf1-I6	169,14(3)
Hf2-I2	2,8929(8)	I4-Hf1-I6	89,00(3)
Hf2-I3	2,8168(8)	I2-Hf1-I5	87,98(2)
Hf2-I6	2,9994(8)		
Hf2-I7	2,6910(8)	I7-Hf2-I12	98,38(3)
Hf2-I12	2,7004(9)	I3-Hf2-I7	96,30(3)
		I3-Hf2-I12	98,55(3)
Hf-Hf	3,8335(1)		

Alle drei Hf-I-Hf Winkel betragen etwa 81,2°, die I-Hf-I Winkel zwischen den terminalen Iodatomen sind stumpf, während die I-Hf-I Winkel der verbrückenden Iodatome untereinander spitz sind.

Alle Bindungslängen, Abstände und Gitterkonstanten von (TeI<sub>3</sub>)[Hf<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] sind im Vergleich zur isotypen Struktur von (TeBr<sub>3</sub>)[Zr<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] aufgrund des im Vergleich größeren Iodatoms etwas länger. Es konnten keine weiteren Unterschiede festgestellt werden. Der monokline Winkel liegt für beide Strukturen bei 97°.

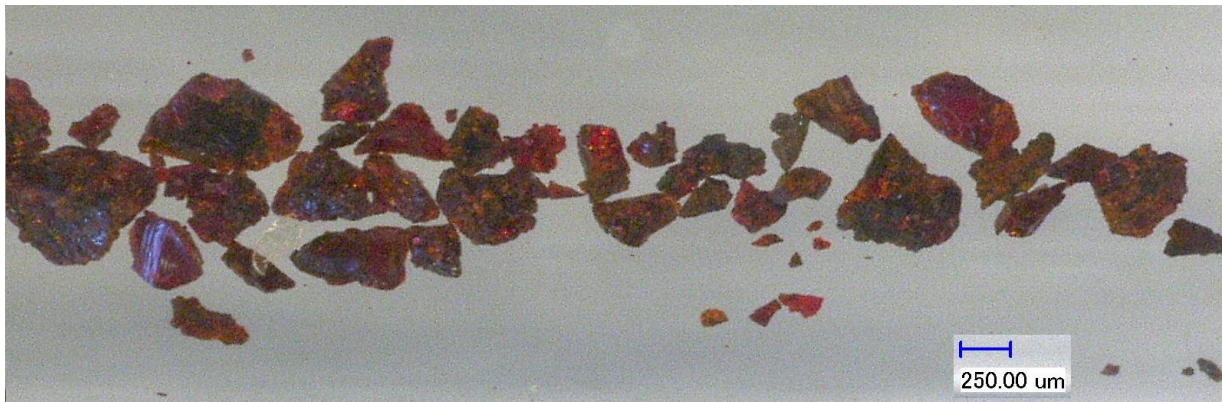


### 3.3 $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$

#### 3.3.1 Darstellung

Ein Ansatz aus 23,6 mg (0,18 mmol) Tellur, 49,8 mg (0,18 mmol) Tellurtetrachlorid, 86 mg (0,36 mmol) Zirkoniumtetrachlorid und 140,6 mg (0,54 mmol) Iod wurde in einem Temperaturgradienten von 170 - 150 °C in einer evakuierten Duranglasampulle erwärmt.

Die Zielverbindung  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$  konnte in Form roter Kristalle ohne charakteristische Form als phasenreines Produkt nach 13 Tagen erhalten werden.



**Abbildung 3.3.1.1:** Kristalle von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ .

#### 3.3.2 Chemische Analyse

Mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV wurde die Zusammensetzung der Probe experimentell bestimmt. Die Tellur- und Iodwerte sind leicht erhöht, während der Chlorwert deutlich zu niedrig ist. Es kann kein konkreter Grund für die Abweichung angegeben werden.

**Tabelle 3.3.2.1:** Elementanalyse von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$  und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent.

$(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$	Te-L	I-L	Zr-L	Cl-K
gemessen	14,1(5)	34,7(7)	11,2(7)	40,0(6)
berechnet	10	30	10	50



### 3.3.3 Einkristallstrukturbestimmung

Ein Einkristall von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$  wurde an einem Röntgendiffraktometer bei 123 K vermessen. Der Datensatz umfasst 17143 Reflexe, von denen 3092 unabhängig sind. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 5,41 %.

Die Beugungsbilder zeigen keine Auslöschungen, weshalb  $P1$  oder  $P\bar{1}$  als mögliche Raumgruppen in Frage kommen. Eine Analyse der  $|E^2-1|$ -Werte ergab einen Wert von 0,961, was auf eine zentrosymmetrische Struktur hinweist (Zentrosymmetrisch = 0,968; Azentrisch = 0,736). Eine Strukturlösung in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  konnte mit Hilfe direkter Methoden (*ShelXS-2013*) durchgeführt werden.

Die iterative Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab nach einer Multiscan-Absorptionskorrektur einen R-Wert von 3,41 % und einen gewichteten R-Wert von 8,73 % für alle Reflexe.

**Tabelle 3.3.3.1:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Atome in der Struktur von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ . Alle Atome besetzten die allgemeine Wyckoff-Lage  $2i$ .

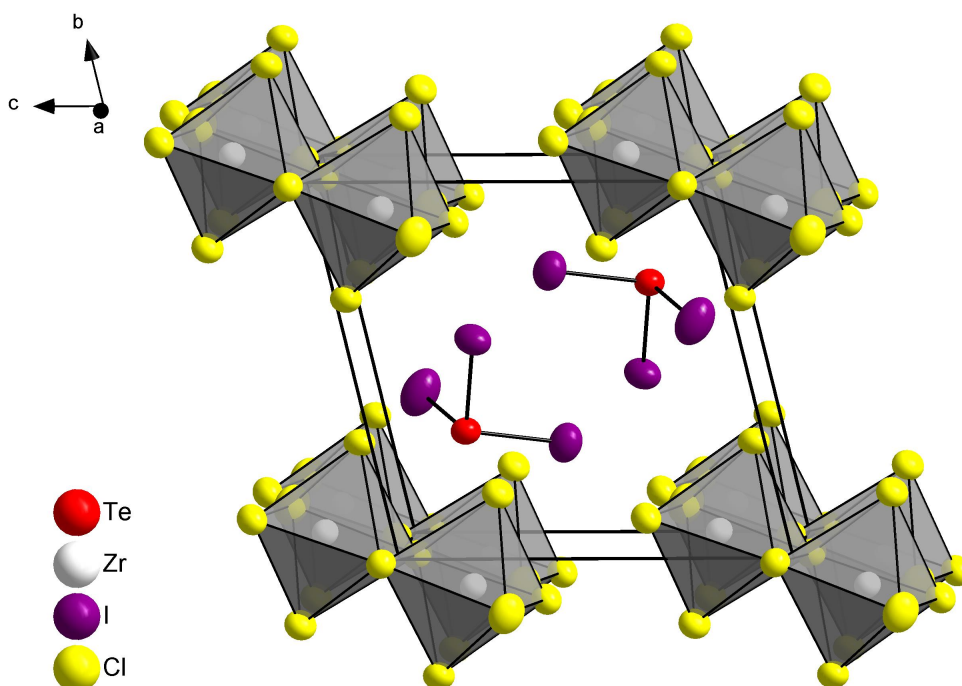
Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
Te	0,7097(1)	0,3189(1)	0,7673(1)	23(1)
Zr	0,1068(1)	0,9354(1)	0,8229(1)	20(1)
I1	0,6183(1)	0,2805(1)	0,5267(1)	34(1)
I2	0,3691(1)	0,3977(1)	0,8775(1)	45(1)
I3	0,8447(1)	0,5706(1)	0,6849(1)	31(1)
Cl1	0,7821(2)	0,9967(2)	0,9634(2)	22(1)
Cl2	0,0672(3)	0,1117(2)	0,3445(2)	26(1)
Cl3	0,0879(3)	0,6969(2)	0,9673(2)	26(1)
Cl4	0,1070(3)	0,1809(2)	0,7025(2)	27(1)
Cl5	0,4228(3)	0,8852(2)	0,7376(2)	34(1)

**Tabelle 3.3.3.2:** Kristallographische Daten von (TeI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanz	(TeI <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [Zr <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ]
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten /Å /°	$a = 7,1588(4)$
	$b = 9,9405(6)$
	$c = 9,9253(5)$
	$\alpha = 73,864(4)$
	$\beta = 82,740(4)$
	$\gamma = 83,563(3)$
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	677,09(7)
Zahl der Formeleinheiten	1
Berechnete Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	3,810
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,110 · 0,080 · 0,040
<hr/>	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-Kα <sub>1</sub> : λ = 0,709319 Å
Messbereich	3,34° < Θ < 27,50°
Vollständigkeit des Datensatzes	99,8 % bis 25,24°
Limitierende Miller-Indices	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	17143
Zahl der unabhängigen Reflexe	3092
Gütefaktor der Mittelung R <sub>int</sub>	5,41 %
Zahl der verfeinerten Parameter	91
Verhältnis Reflexe/Parameter	34
<hr/>	
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	10,696
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,67 / 0,39
<hr/>	
R( F ) und wR(F <sup>2</sup> ) für [n] F <sub>o</sub> >4σ(F <sub>o</sub> )	3,41 %, 8,17%, [n = 2481]
R( F ) und wR(F <sup>2</sup> ) für alle Reflexe	4,87 %, 8,73 %
GooF (F <sup>2</sup> )	1,059
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	0,930 / -2,224

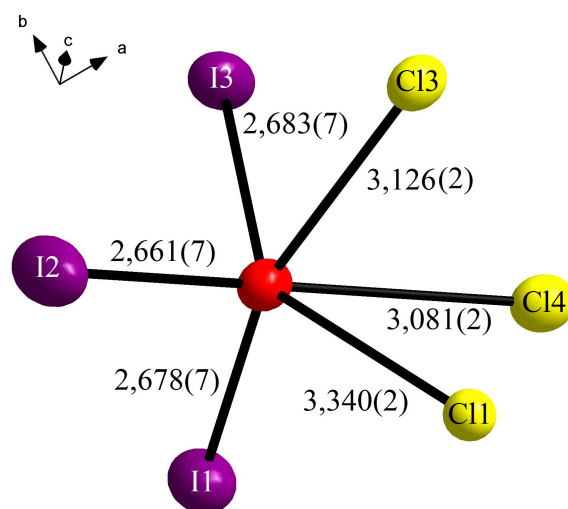
### 3.3.4 Diskussion der Kristallstruktur

Die Verbindung  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Ecken der Elementarzelle werden durch das  $[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anion besetzt.



**Abbildung 3.3.4.1:** Darstellung der erweiterten Elementarzelle von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ . Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% dargestellt.

Im Inneren der Elementarzelle befinden sich zwei  $\text{TeI}_3^+$ -Kationen deren Telluratome einen Abstand von  $6,5 \text{ \AA}$  aufweisen und nicht miteinander wechselwirken. Die mittlere Bindungslänge der Te-I-Bindungen liegt bei  $2,675 \text{ \AA}$ , genau wie in den Verbindungen  $(\text{TeI}_3)[\text{AsF}_6]$  und  $(\text{TeI}_3)[\text{SbF}_6]$ .<sup>84,88</sup> Sie ist ca.  $6 \text{ pm}$  unterhalb der Te-I-Bindungslänge in  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]$ . Die Verzerrung des 3+3-Koordinationsoktaeders des Telluratoms ist in der Verbindung besonders stark ausgeprägt. Die Winkel Cl3-Te-Cl1 und Cl4-Te-Cl1 liegen bei  $66^\circ$  und  $67^\circ$  und weichen stark vom idealen  $90^\circ$  Winkel ab. Die I-Te-I-Winkel liegen im Bereich  $98 - 101^\circ$  und sind leicht größer als die I-Te-I-Winkel in  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]$  von  $97^\circ$ .



**Abbildung 3.3.4.2:** Das 3+3 Koordinationspolyeder des Tellurs. Die Bindungslängen sind in  $\text{\AA}$  angegeben.

Der unterste Eintrag in Tabelle 3.3.4.1 zeigt die mittlere Abstände der kurzen Te-I-Bindungen und der längeren Te-Cl-Kontakte sowie den Quotienten aus mittlerem langen und mittlerem kurzen Abstand. Dieser Quotient liegt für  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$  bei 1,19, der kleinste bisherige Wert für ein  $\text{TeX}_3^+$ -Kation. Der niedrige Quotient wird dadurch begünstigt, dass im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen der Tabelle 3.3.4.1 zwei unterschiedliche Sorten von Halogenatomen vorliegen. Die übrigen Werte der Tabelle, außer der von  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$ , sind der Dissertation von A. Fischer<sup>34</sup> entnommen.  $(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$  hat mit 1,21 nur einen geringfügig höheren Quotienten als  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ . Bei einem Vergleich aller Einträge der Tabelle 3.3.4.1 wird gezeigt, dass der Quotient und damit der Einfluß des stereochemisch aktiven Elektronenpaares mit steigender Ordnungszahl abnimmt.

**Tabelle 3.3.4.1:** Vergleich der mittlere Bindungslängen /Å der kurzen und langen E-X-Bindungen von  $\text{EX}_3^+$ -Ionen. Alle Einträge, außer den untersten Beiden, sind der Dissertation von A. Fischer entnommen.<sup>34</sup>

Verbindung	$d_{\text{lang}}$	$d_{\text{kurz}}$	$d_{\text{lang}}/d_{\text{kurz}}$
$(\text{SCl}_3)[\text{FeCl}_4]$	314,6	196,9	1,6
$(\text{SCl}_3)[\text{AlCl}_4]$	318,3	197,4	1,61
$(\text{SeCl}_3)[\text{FeCl}_4]$	299,4	212,6	1,41
$(\text{SeCl}_3)[\text{AlCl}_4]$	304	211	1,44
$(\text{SeBr}_3)[\text{FeBr}_4]$	323,7	228,8	1,41
$(\text{SeBr}_3)[\text{AlBr}_4]$	329	230	1,43
$(\text{TeCl}_3)[\text{FeCl}_4]$	302,7	228,7	1,32
$(\text{TeCl}_3)[\text{AlCl}_4]$	306,1	227,6	1,34
$(\text{TeBr}_3)[\text{FeBr}_4]$	316,7	244,1	1,3
$(\text{TeBr}_3)[\text{Zr}_2\text{Br}_9]$	313,9	247	1,27
$(\text{TeI}_3)[\text{AlI}_4]$	353	270	1,31
$(\text{TeI}_3)[\text{Hf}_2\text{I}_9]$	331,2	273,4	1,21
$(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$	318,3	267,5	1,19

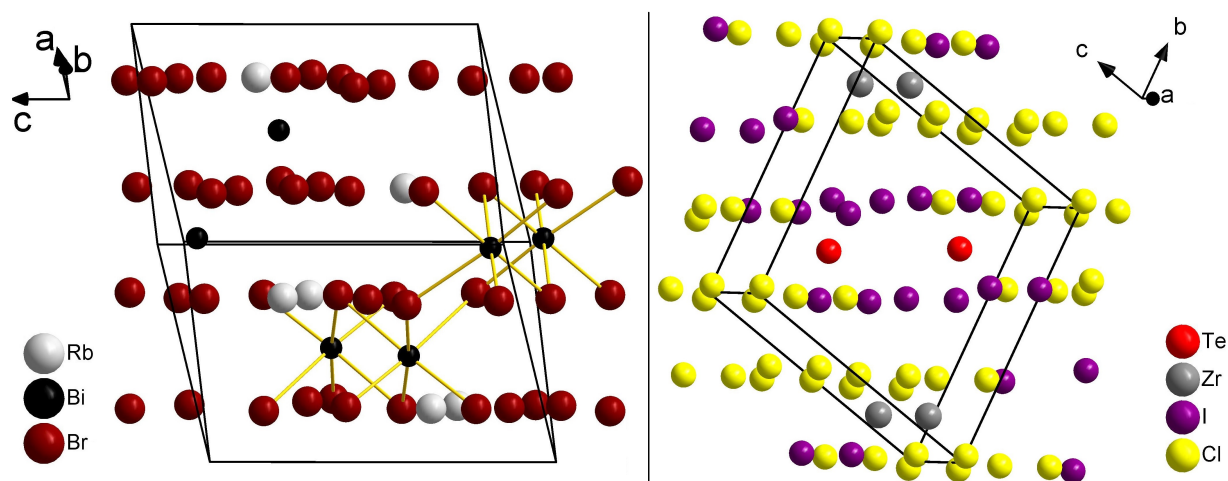
Im Gegensatz zur Mehrheit der Verbindungen die  $\text{EX}_3^+$ -Ionen enthalten, bilden die Halogenatome in der Struktur von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$  keine dichteste Kugelpackung. Die Halogenatome können zwar in Schichten eingeteilt werden, aber innerhalb einer Schicht sind die Chlor- und Iodatome nicht dichtmöglichst gepackt.

Bisher ist keine isotype Verbindung zu  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$  bekannt. Bei einer Suche innerhalb der ICSD-Datenbank<sup>89</sup> konnten zwei Verbindungen des Typs  $\text{A}[\text{Bi}_2\text{Br}_7]$  ( $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) von M. Ruck et al.<sup>90</sup> mit ähnlichen Zellparametern gefunden werden.

**Tabelle 3.3.4.2:** Vergleich ausgewählter kristallographischer Daten von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$  und  $\text{Rb}[\text{Bi}_2\text{Br}_7]$ .

Substanz	$(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$	$\text{Rb}[\text{Bi}_2\text{Br}_7]$
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten / Å / °	$a = 7,1588(4)$ $b = 9,9405(6)$ $c = 9,9253(5)$ $\alpha = 73,658(4)$ $\beta = 75,945(3)$ $\gamma = 85,213(3)$	$a = 7,5568(3)$ $b = 9,5256(3)$ $c = 10,4400(4)$ $\alpha = 76,400(2)$ $\beta = 84,590(2)$ $\gamma = 76,652(2)$
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	677,09(7)	710,06(5)

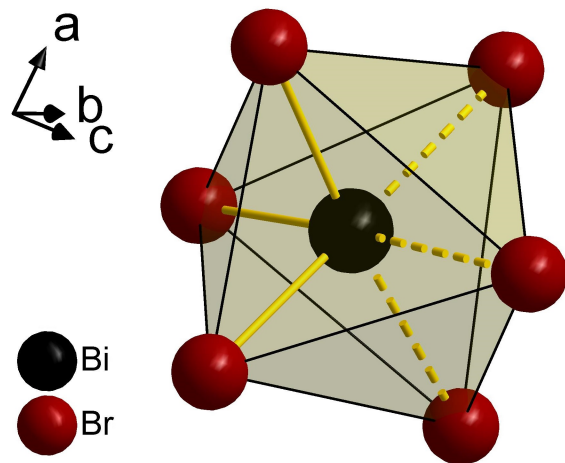
Der Strukturtyp von  $\text{A}[\text{Bi}_2\text{Br}_7]$  ( $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) lässt sich aus einer hexagonal dichtesten Kugelpackung ableiten, bei der  $\frac{1}{4}$  der Oktaederlücken mit Bismutatomen befüllt werden und die Packung aus Brom- und Rubidiumatomen gebildet wird. Abbildung 3.3.4.3 zeigt einen Vergleich beider Kristallstrukturen.

**Abbildung 3.3.4.3:** Vergleich der hexagonal dichtesten Packung von  $\text{Rb}[\text{Bi}_2\text{Br}_7]$  und der dichten Packung von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ .

Die Elementarzellen von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$  und  $\text{Rb}[\text{Bi}_2\text{Br}_7]$  haben zwar ähnliche Zellvolumina, aber eine unterschiedlichen Anordnung der Elementarzellen in Bezug auf die Stapelung der packungsbildenden Atome.

Die Kristallstruktur von  $\text{Rb}[\text{Bi}_2\text{Br}_7]$  bildet sich aus zwei Paaren kantenverknüpften Oktaeder, welche eckenverknüpft sind und ein zweidimensionales Netz aufbauen, welche durch Alkalimetallatome seperiert sind. Innerhalb der Oktaederlücken sind die Bismutatome zu einer Dreiecksfläche verschoben, so dass sich neutrale  $\text{BiBr}_3$ -Einheiten bilden. Durch das stereochemisch aktive Elektronenpaar zeigt diese Verbindungsklasse hier eine Gemeinsamkeit zu den  $\text{EX}_3^+$ -Verbindungen der Chalkogene, siehe Abbildung 3.3.4.4.  $\text{EX}_3^+$ -Einheiten und  $\text{PX}_3^-$

Einheiten sind isovalenzelektronisch ( $P = \text{Pentel}$ ). Der Quotient aus mittleren kurzen ( $2,70 \text{ \AA}$ ) und langen ( $3,08 \text{ \AA}$ ) Bi-Br-Abständen beträgt  $1,14$ . Dieser Quotient ist geringfügig kleiner, als der von  $1,19$  für  $(\text{TeI}_3)_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ .



**Abbildung 3.3.4.4:** Koordinationspolyeder des Bismutatoms in der Kristallstruktur von  $\text{Rb}[\text{Bi}_2\text{Br}_7]$ .

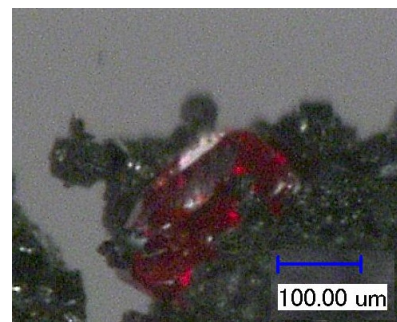
### 3.4 $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$

#### 3.4.1 Darstellung

Die Substanz  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  wird reproduzierbar als Nebenprodukt bei der Synthese von  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$  erhalten, welche in Kapitel 5.3 diskutiert wird.

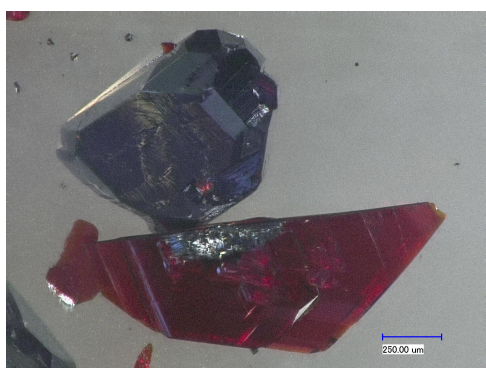
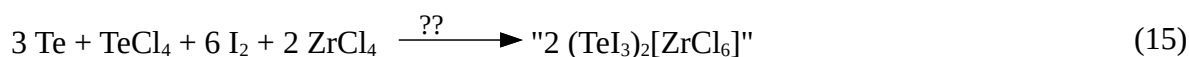


Es wurden 159,1 mg (1,25 mmol) Tellur, 30,5 mg (0,11 mmol) Tellurtetrachlorid, 57,3 mg (0,45 mmol) Iod und 52,8 mg (0,23 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in einem Temperaturgradienten von 170 - 150 °C in einer evakuierten Duranglasampulle erhitzt. Nach 14 Tagen konnte ein Gemisch kleiner, teilweise würfelförmiger, schwarzer Kristalle ( $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$ ) und größerer, quaderförmiger, roter Kristalle ( $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$ ) erhalten werden.



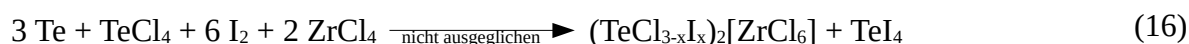
**Abbildung 3.4.1.1:** Ein roter Kristall von  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$ .

Aus der Existenz des Mischkristalls  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  ergab sich die Fragestellung, ob es möglich sei " $(\text{TeI}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$ " zu synthetisieren, siehe Gleichung 15. In dieser Verbindung wären die beiden unterschiedlichen Halogenatome fehlordnungsfrei auf das Kation und das Anion aufgeteilt.



**Abbildung 3.4.1.2:** Ein schwarzer Kristall von  $\text{TeI}_4$  und ein roter Kristall von  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$ .

Für diese modifizierte, zweite Synthese wurde 43,48 mg (0,34 mmol) Tellur, 30,6 mg (0,11 mmol) Tellurtetrachlorid, 172,98 mg (1,36 mmol) Iod und 52,9 mg (0,23 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in einem Temperaturgradienten von 170 - 150 °C erhitzt. Nach 5 Tagen wurden schwarze, isometrische Kristalle ( $\text{TeI}_4$ ) und rote, dünntafelige Kristalle erhalten. Hierbei handelt es sich, wie bei der ersten Synthese, um Mischkristalle der Summenformel  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  mit einem höheren Iodanteil, als in der ersten Synthese, siehe Gl. 16.



### 3.4.2 Chemische Analyse

Aufgrund zweier verschiedener Synthesen und der guten Mischbarkeit von  $(\text{TeCl}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$  und " $(\text{TeI}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$ " konnten Mischkristalle der Summenformel  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  mit zwei unterschiedlichen Zusammensetzungen erhalten werden. Messungen an einem Einkristalldiffraktometer ergaben Zusammensetzungen von  $x = 1,22$  und  $x = 2,46$ .

Mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse wurde die Zusammensetzung beider Proben experimentell bestimmt und die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen, welche im nächsten Abschnitt folgt, konnten grob bestätigt werden. In beiden Messungen zeigt die EDX-Analyse in Bezug auf das Mischungsverhältnis leicht erhöhte Iodanteile und leicht verminderte Chloranteile. Aufgrund mangelnder Präzision des Rasterelektronenmikroskops werden die angegebenen  $x$ -Werte der Einkristallstrukturanalyse jedoch beibehalten.

Es wurde nicht untersucht ob eine lückenlose Mischkristallreihe gebildet wird. Die geringe Streuung der Zusammensetzung bei der Messung deutet an, dass hier überwiegend Kristalle mit Zusammensetzung im Bereich  $x = 1,2-1,3$  und  $x = 2,5$  gebildet worden sind.

**Tabelle 3.4.2.1:** Elementanalysen von  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  und die berechneten Zusammensetzungen in Atomprozent.

$(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$	Te-L	I-L	Zr-L	Cl-K
gemessen	15,3(2)	17,4(9)	7,7(7)	59,6(6)
berechnet für $x = 1,22$	13,3	16,27	6,67	63,73
gemessen	16,9(3)	35,0(1)	6,0(2)	42,1(2)
berechnet für $x = 2,46$	13,3	32,8	6,67	47,2

### 3.4.3 Einkristallstrukturbestimmung

Für beide Zusammensetzungen von  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  wurde jeweils ein Einkristall in einem Einkristalldiffraktometer bei 123 K vermessen.

Die Datensätze unterscheiden sich durch die signifikant unterschiedlichen Iodanteile in den Kristallen von  $x = 1,22$  und  $x = 2,46$ . Die Beugungsbilder  $h0l$  und  $0kl$  zeigen in beiden Datensätzen eine Pseudohexagonalität, obwohl sich aus den Reflexbedingungen das orthorhombische Kristallsystem und die Laue-Gruppe  $mmm$  ergibt. Die Reflexgruppe  $hkl$  zeigt als integrale Reflexbedingung:  $h+k, k+l$  und  $k+l = 2n$ , die zu einem flächenzentrierten Bravaistypen führt. Mit den Reflexbedingungen  $h0l$ :  $h+l=4n$  und  $0kl$ :  $k+l=4n$  ergibt sich das Extinktionssymbol  $Fdd-$  und die azentrischen Raumgruppe  $Fdd2$  für beide Zusammensetzungen der Mischkristallreihe.

Die Ermittlung der Ortskoordinaten der Atome erfolgte durch die Charge-Flipping Methode mit Hilfe des Programms *Superflip*. Die Verfeinerung gegen  $F^2$  erfolgt nach dem Verfahren der



kleinsten Fehlerquadrate. In beiden Fällen waren die Flackparameter annähernd Null, so dass die Strukturverfeinerungen den absoluten Strukturen entsprechen. Alle drei Halogenlagen des Kations sind besetzungs- und lagefehlgeordnet. Für  $x = 1,22$  konnten alle drei Positionen als Splitlage oder als gemeinsame Lage verfeinert werden, für  $x = 2,46$  nur als gemeinsame Lage (siehe Abbildung 3.4.4.3 und 3.4.4.4 in der Diskussion der Kristallstruktur).

**Tabelle 3.4.3.1:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Atome in der Struktur von  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  für  $x = 1,22$  (oben) und  $x = 2,46$  (unten) bei einer Verfeinerung von Cl1/I1, Cl2/I2 und Cl3/I3 als gemeinsame Lage. Alle Atome außer Zirkonium besetzten die allgemeine Wyckoff-Lage 16b. Die Zirkoniumatome besetzen die spezielle Lage 8a. Der S.O.F. (site occupancy factor) ist für die fehlgeordneten Halogenlagen angegeben.

<b><math>(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]</math> mit <math>x = 1,22</math></b>					
<b>Atom</b>	<b><math>x/a</math></b>	<b><math>y/b</math></b>	<b><math>z/c</math></b>	<b><math>U_{\text{eq}}</math></b>	<b>S.O.F</b>
Te	0,2541(1)	0,5245(1)	0,3320(1)	27(1)	
Zr	0,75	0,75	0,2490(1)	24(1)	
Cl4	0,8671(2)	0,8225(2)	0,3254(1)	34(1)	
Cl5	0,8717(2)	0,8251(2)	0,1761(1)	32(1)	
Cl6	0,8641(3)	0,5983(2)	0,2471(1)	34(1)	
Cl1	0,3761(2)	0,5962(2)	0,4090(1)	48(1)	0,7556
I1	0,3761(2)	0,5962(2)	0,4090(1)	48(1)	0,2444
Cl2	0,3926(1)	0,8382(1)	0,3284(1)	38(1)	0,5805
I2	0,3926(1)	0,8382(1)	0,3284(1)	38(1)	0,4195
Cl3	0,3745(1)	0,5887(1)	0,2438(1)	43(1)	0,4374
I3	0,3745(1)	0,5887(1)	0,2438(1)	43(1)	0,5626

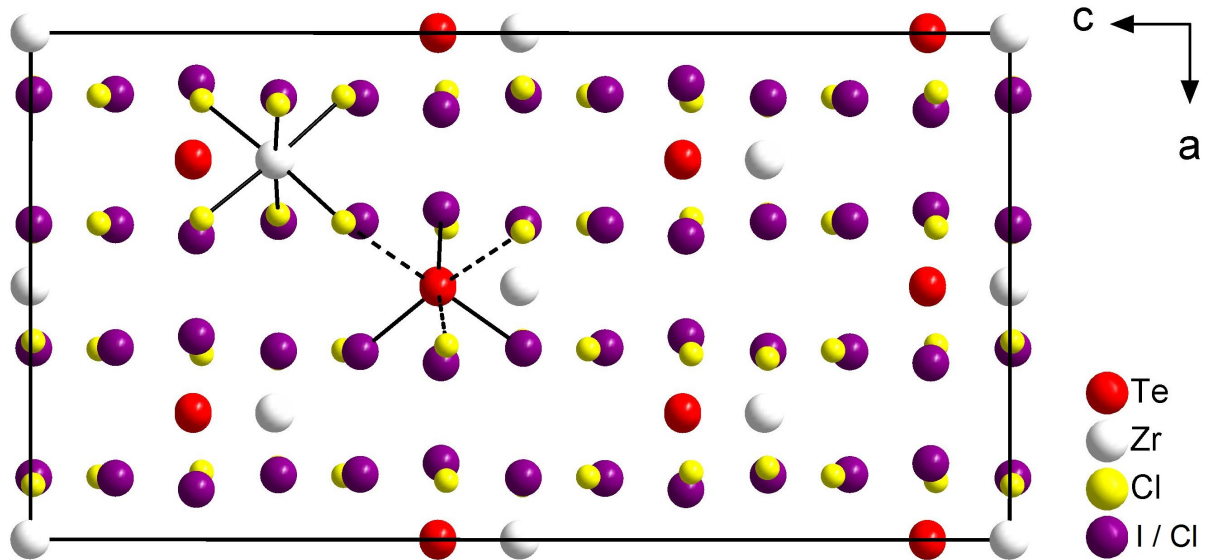
<b><math>(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]</math> mit <math>x = 2,46</math></b>					
<b>Atom</b>	<b><math>x/a</math></b>	<b><math>y/b</math></b>	<b><math>z/c</math></b>	<b><math>U_{\text{eq}}</math></b>	<b>S.O.F</b>
Te	0,2531(1)	0,5221(1)	0,3341(1)	19(1)	
Zr	0,75	0,75	0,2506(1)	14(1)	
Cl4	0,8666(2)	0,8172(2)	0,3253(1)	24(1)	
Cl5	0,8738(2)	0,8207(2)	0,1805(1)	24(1)	
Cl6	0,8580(2)	0,6000(2)	0,2474(1)	22(1)	
Cl1	0,3789(1)	0,5970(1)	0,4133(1)	28(1)	0,3342
I1	0,3789(1)	0,5970(1)	0,4133(1)	28(1)	0,6658
Cl2	0,4009(1)	0,8423(1)	0,3307(1)	25(1)	0,1038
I2	0,4009(1)	0,8423(1)	0,3307(1)	25(1)	0,8962
Cl3	0,3723(1)	0,5871(1)	0,2468(1)	27(1)	0,1038
I3	0,3723(1)	0,5871(1)	0,2468(1)	27(1)	0,8962

**Tabelle 3.4.3.2:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  für die Zusammensetzungen  $x = 1,22$  und  $x = 2,46$ .

$(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$	$x = 1,22$	$x = 2,46$
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Fdd2</i> (Nr. 43)	
Gitterkonstanten /Å /°	$a = 12,1547(6)$ $b = 13,5112(5)$ $c = 23,1730(11)$	$a = 12,3417(2)$ $b = 13,8334(2)$ $c = 23,8932(5)$
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	3805,6(3)	4079,23(12)
Zahl der Formeleinheiten	8	
Berechnete Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	3,475	4,146
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,14 · 0,12 · 0,046	0,22 · 0,20 · 0,12
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha_1$ : $\lambda = 0,709319$ Å	
Messbereich	$3,47^\circ < \Theta < 27,50^\circ$	$3,38^\circ < \Theta < 30,02^\circ$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,8 % bis $25,24^\circ$	99,9 % bis $25,24^\circ$
Limitierende Miller-Indices	$-15 \leq h \leq 15$ , $-17 \leq k \leq 17$ , $-30 \leq l \leq 28$	$-17 \leq h \leq 16$ , $-19 \leq k \leq 19$ , $-32 \leq l \leq 33$
Messtemperatur /K	123(2)	
Zahl der gemessenen Reflexe	14421	20972
Zahl der unabhängigen Reflexe	2176	2976
Gütefaktor der Mittelung $R_{\text{int}}$	6,02 %	8,62 %
Zahl der verfeinerten Parameter	72	71
Verhältnis Reflexe/Parameter	30	42
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	9,135	12,467
Absorptionskorrektur	Multiscan	
max./min. Transmission	0,67 / 0,47	0,51 / 0,26
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für $[n] F_o > 4\sigma(F_o)$	3,41 %, 7,98 %, [n=1888]	4,38 %, 10,86 %, [n=2899]
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für alle Reflexe	4,37 %, 8,42 %	4,46 %, 10,93 %
GooF ( $F^2$ )	1,063	1,053
Flack Parameter	$x = 0,015(31)$	$x = 0,016(49)$
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	1,220 / -1,504	0,768 / -1,877

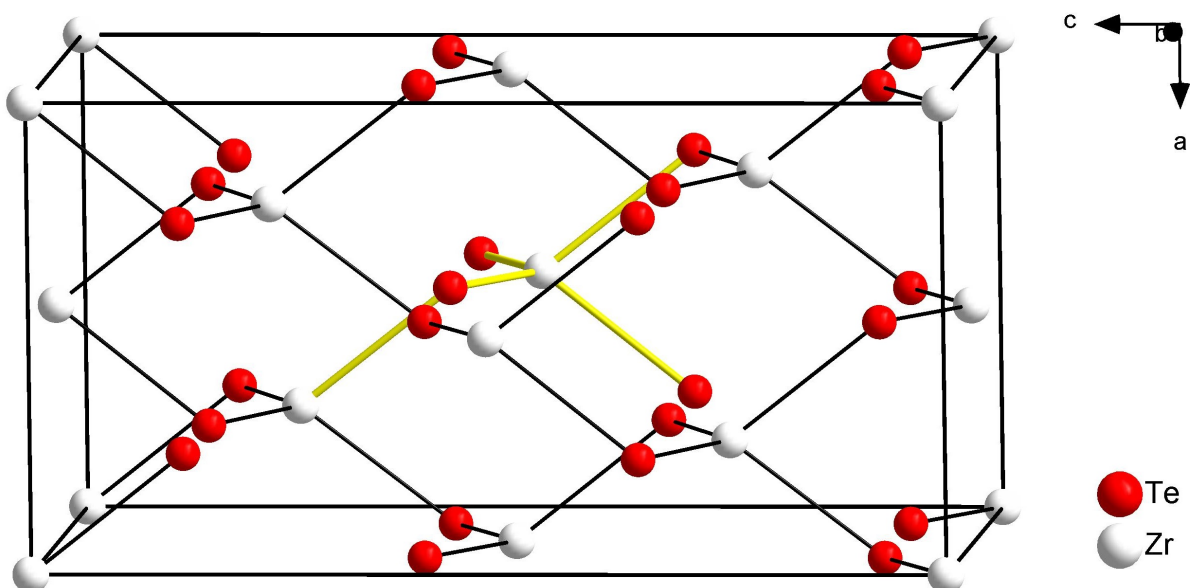
### 3.4.4 Diskussion der Kristallstruktur

Die Verbindung  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  kristallisiert im azentrischen  $(\text{SeCl}_3)_2[\text{ReCl}_6]$ -Strukturtyp.<sup>91</sup> Die Anordnung der Halogenid-Ionen lässt sich von einer hexagonal dichtesten Kugelpackung, in welcher ein Viertel der Oktaederlücken besetzt werden, ableiten, siehe Abbildung 3.4.4.1.



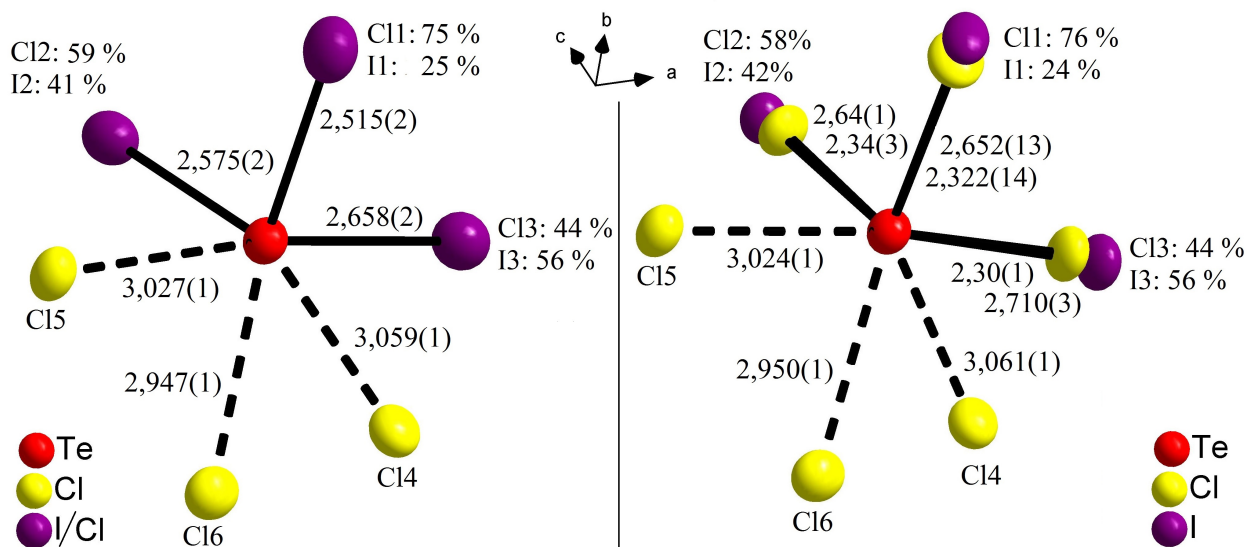
**Abbildung 3.4.4.1:** Elementarzelle von  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$ . Tellur- und Zirkoniumatome besetzen Oktaederlücken zwischen den Halogenidschichten mit hexagonaler Stapelfolge (ABAB) entlang der  $a$ -Achse.

Die Verteilung der Zirkoniumatome auf die Oktaederlücken entspricht der Anordnung im kubischen Diamanten. Werden nur die Zirkonium- und Telluratome betrachtet, wird Tellur von je zwei Zirkoniumatomen in einem Winkel von  $108^\circ$  koordiniert.



**Abbildung 3.4.4.2:** Betrachtung der Tellur- und Zirkoniumatome innerhalb der Elementarzelle von  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$ . Die schwarzen oder gelben Linien entsprechen Abständen von 4,2 - 5 Å. Jeweils ein Koordinationspolyeder jeder Atomsorte ist durch gelbe Bindungen hervorgehoben.

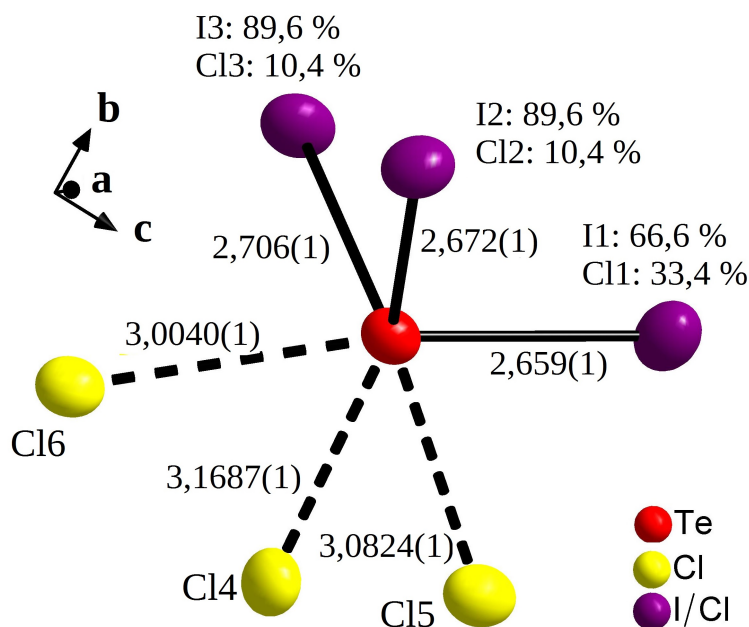
$(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe  $Fdd2$ . Die  $d$ -Gleitspiegelebene wird, passend zur Anordnung der Zirkoniumatome auf die Oktaederlücken, auch als "Diamantgleitspiegelebene" bezeichnet.<sup>92</sup> Die Azentrität der Struktur liegt nicht, wie von K. J. Schlitt für die isotype Verbindung  $(\text{SeCl}_3)_2[\text{ReCl}_6]$  vermutet, an der Anordnung der Zirkoniumatome. Die Teilstruktur der Zr-Atome hat, genau wie die Teilstruktur der Te-Atome, die zentrosymmetrische Raumgruppe  $Fddd$ . Die Teilstrukturen der Cl-Atome und der I-Atome sind dagegen azentrisch, so dass sich für alle Atome die azentrische Raumgruppe  $Fdd2$  ergibt. Die fehlgeordneten Lagen des Kations können für  $x = 1,22$  wie im Kapitel der Einkristallstrukturbestimmung erwähnt, als Splitlage oder gemeinsame Lage verfeinert werden, siehe Abbildung 3.4.4.3.



**Abbildung 3.4.4.3:** Die erweiterte Koordinationssphäre des  $\text{TeI}_3^+$ -Kations in der Verbindung  $(\text{TeCl}_{1,78}\text{I}_{1,22})_2[\text{ZrCl}_6]$ . Die fehlgeordneten Halogenlagen wurden einmal als gemeinsame Lage (links) und als Splitlage (rechts) verfeinert. Die Besetzungsverhältnisse werden in Prozent angegeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Obwohl durch den geringen Abstand der Splitlagen untereinander die Auflösungsgrenze von  $\sim 0,8$  Å deutlich unterschritten wird, weichen die Ergebnisse für die drei unabhängig verfeinerten Besetzungsverhältnisse für den Datensatz mit  $x = 1,22$  nur um 1 % voneinander ab. Die Bindungslänge des Telluratoms zur fehlgeordneten Halogenposition verlängert sich mit zunehmendem Iodanteil von 2,515(2) Å bei 25 % Iodanteil zu 2,658(2) Å bei einem Iodanteil von 56 %, bei einer Verfeinerung der Halogenposition als gemeinsame Lage. Die Te-Cl-Bindungslängen liegen bei einer Verfeinerung als Splitlage im typischen Bereich von 2,30(1) bis 2,34(3) Å. Die Te-I-Bindungslängen liegen bei 2,64(1) bis 2,710(3) Å. Der Wert von 2,64(1) Å wäre die bisher kürzeste bekannte Te-I-Bindung. Aufgrund der schlechten Auflösung bei einer Verfeinerung als Splitlage kann der Fehler jedoch größer als 0,01 Å sein. Ausführliche Diskussionen von Te-I-Bindungslängen sind in Kapitel 3.5.4 und 5.5.4 sowie 5.6.4.

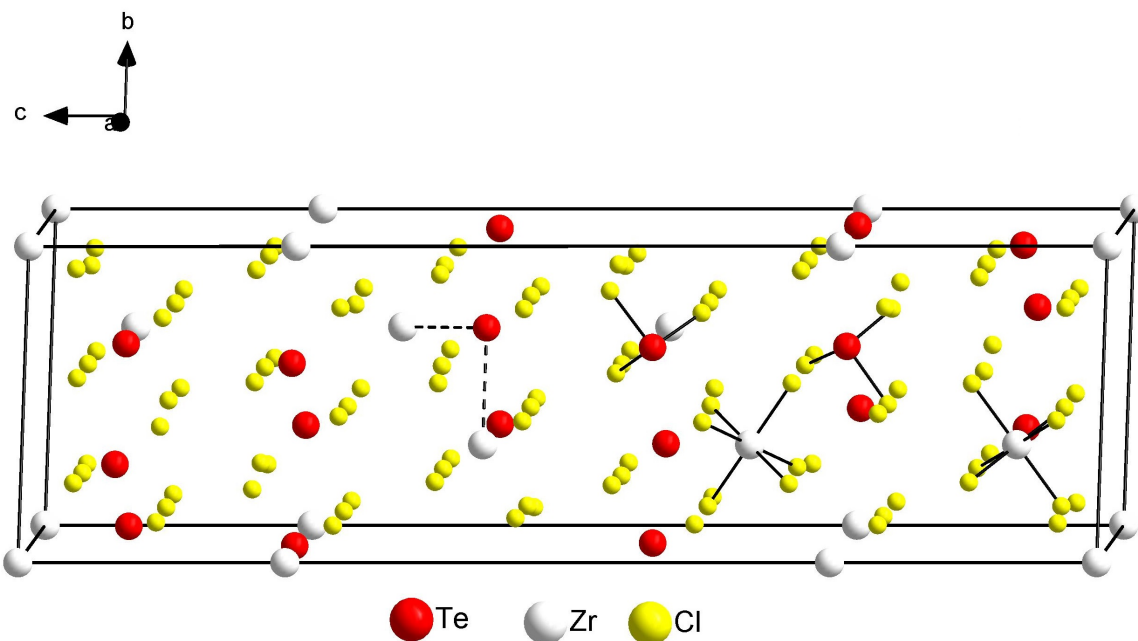
Für die Struktur mit  $x = 2,46$  ist der Iodanteil bei 2 von 3 fehlgeordneten Halogenlagen bei fast 90 %. Hier ist eine Verfeinerung als Splitlage nicht möglich, weil das Chloratom nur etwas weniger als ein Drittel der Elektronendichte des Iods aufweist und zusätzlich nur zu  $\sim 10\%$  vorliegt. Abbildung 3.4.4.4 zeigt das Kation mit drei besetzungsfehlgeordneten Halogenlagen.



**Abbildung 3.4.4.4:** Die erweiterte Koordinationssphäre des  $\text{TeI}_3^+$ -Kations in der Verbindung  $(\text{TeCl}_{0,54}\text{I}_{2,46})_2[\text{ZrCl}_6]$ . Die fehlgeordneten Halogenlagen wurden als gemeinsame Lage verfeinert. Die Besetzungsverhältnisse sind in Prozent, die Bindungslängen in Å angegeben. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt.

Die I-Te-I-Winkel innerhalb der  $\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x^+$ -Kationen liegen, wie in Kapitel 3.2 und 3.3 für die nicht fehlgeordneten  $\text{TeI}_3^+$ -Kationen ausgeführt, oberhalb von  $90^\circ$  im Bereich von  $95,8^\circ$  bis  $99,4^\circ$ . Die Cl-Te-Cl-Winkel sind kleiner als  $90^\circ$ , mit Ausnahme des Cl5-Te-Cl6-Winkels von  $92,6^\circ$ .

$(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  ist ein Mischkristall der Verbindungen  $(\text{TeCl}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$  und  $(\text{TeI}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$ . Die Struktur von  $(\text{TeCl}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$  wurde erstmals 1994 von Z. A. Fokina et al.<sup>93</sup> bestimmt, allerdings mit einer sehr langen c-Achse von  $70,909 \text{ \AA}$  in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$ . Im Rahmen dieser Doktorarbeit ist ein Einkristall dieser Verbindung vermessen worden, der aufgrund der vorhandenen Bekanntheit der Verbindung nicht weiter diskutiert wird. Die Zelle wurde jedoch anders aufgestellt, mit einer halbierten c-Achse mit den Gitterparametern  $a, b = 11,2416 \text{ \AA}$  und  $c = 35,200 \text{ \AA}$  in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  in einer obversen Aufstellung, siehe Abbildung 3.4.4.5. Die Kristallstruktur von  $(\text{TeCl}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$  ist isotyp zu der von  $(\text{TeCl}_3)_2[\text{ReCl}_6]$ .<sup>94</sup>



**Abbildung 3.4.4.5:** Elementarzelle von  $(\text{TeCl}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$ . Es sind je zwei Kationen und Anionen dargestellt sowie zwei Zirkonium-Tellur Abstände durch gestrichelte Linien.

Die Kristallstrukturen von  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  und  $(\text{TeCl}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$  unterscheiden sich im Kristallsystem und in der Zentrierung. Es gibt folgende Gemeinsamkeiten: Alle Ecken der Elementarzelle werden durch  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Anionen besetzt, in beiden Fällen wird  $\frac{1}{4}$  der Oktaederlücken in einer hexagonal dichtesten Packung besetzt und bei einer isolierten Betrachtung der Metallatome ist Tellur in beiden Verbindungen in einem Winkel von  $108^\circ$  von je zwei Zirkoniumatomen koordiniert.

Ein Vergleich mit der Verbindung  $(\text{TeI}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$  ist nicht möglich, da diese noch nicht synthetisiert werden konnte. Es ist jedoch möglich, die kristallographischen Daten dieser Verbindung grob abzuschätzen. Der Strukturtyp eines Mischkristalls entspricht in einer homotypen Mischkristallreihe den Strukturtypen der nicht gemischten Verbindungen, in einer heterotypen Mischkristallreihe dem Strukturtypen von einem der beiden einfachen Salze. Da  $(\text{TeCl}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$  rhomboedrisch kristallisiert, wird  $(\text{TeI}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$  orthorhombisch in der Raumgruppe  $Fdd2$  kristallisieren. Das Konzept der Vegardschen Geraden<sup>95</sup> gilt streng genommen nur für homotype Substitutionsmischkristalle von Metallen. Im Sinne dieses Konzepts werden die unterschiedlichen kristallographischen Parameter beider vermessener Einkristalle von  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  genutzt, um die Kristalldaten von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$  unter Annahme eines linearen Verlaufs abzuschätzen. Das Ergebnis der Abschätzung ist in Tabelle 3.4.4.1. angegeben.



**Tabelle 3.4.4.1:** Ausgewählte kristallographische Daten von  $(\text{TeCl}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$  und  $(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$  für  $x = 1,22$  und  $x = 2,46$  sowie die Abschätzung der Daten der hypothetischen Verbindung  $(\text{TeI}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$ .

	$(\text{TeCl}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$	$(\text{TeCl}_{3-x}\text{I}_x)_2[\text{ZrCl}_6]$		" $(\text{TeI}_3)_2[\text{ZrCl}_6]$ "
x (Iod Anteil: 0-3)	0	1,22	2,46	3
Raumgruppe	$R\bar{3}H$	$Fdd2$	$Fdd2$	$Fdd2$
Gitterkonstanten /Å	$a = 11,2416(7)$ $c = 35,200(3)$	$a = 12,1547(6)$ $b = 13,5112(5)$ $c = 23,1730(11)$	$a = 12,3417(2)$ $b = 13,8334(2)$ $c = 23,8932(5)$	$a \sim 12,4$ $b \sim 13,9$ $c \sim 24,1$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	3852,38(58)	3805,6(3)	4079,23(12)	$V \sim 4160$
Dichte	2,994	3,475	4,146	$\sim 4,35$

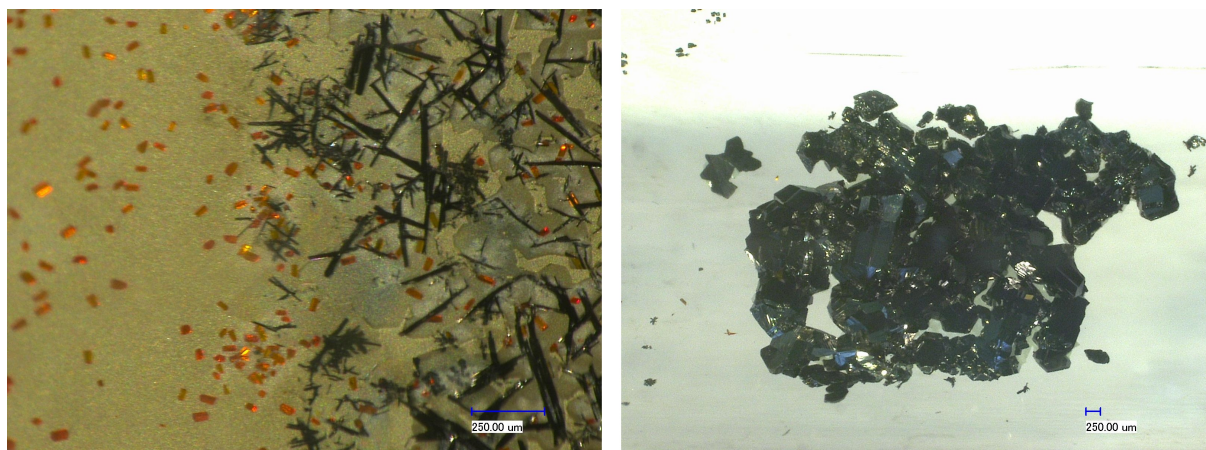
### 3.5 $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$

#### 3.5.1 Darstellung

$(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$  wird reproduzierbar als Nebenprodukt bei der Synthese der Verbindung  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  erhalten, welche in Kapitel 5.6 diskutiert wird.



Zur Synthese wurden 134,9 mg (1,06 mmol) Tellur, 44,7 mg (0,35 mmol) Iod und 120,4 mg (0,35 mmol) Wolframoxidtetrachlorid in einer evakuierten Glasampulle für 40 h in einem Temperaturgradienten von 190 - 170 °C erhitzt.



**Abbildung 3.5.1.1:** nadelförmige Kristalle von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  neben sublimierten  $\text{WOCl}_4$  (links) und schwarzen, plättchenförmigen Kristallen von  $\text{Te}_7[\text{WOCl}_4]\text{I}$  und  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$  (rechts).

Ähnlich wie im Molybdänansatz (Kapitel 2.7) sind hierbei im wärmeren Quellenbereich silberne Nadeln ( $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$ ) und schwarze plättchenförmigere Kristalle ( $\text{Te}_7[\text{WOCl}_4]\text{I}$ ) entstanden sowie schwarze, isometrische Kristalle ( $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$ ) im kälteren Ampullenbereich.

Zusätzlich sind orange, stäbchenförmige  $\text{WOCl}_4$ -Kristalle in der Senke sublimiert, weshalb die Reaktionsdauer kurz gewählt wurde.

### 3.5.2 Chemische Analyse

Die Zusammensetzung mehrerer Einkristalle von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$  wurde mittels energie-dispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV bestimmt. Von besonderer Bedeutung ist das Iod-zu-Tellur-Verhältnis von 2,74 zu 1, da sich Tellur und Iod aufgrund ähnlicher Atomformfaktoren in der Einkristallstrukturanalyse nur schwer unterscheiden lassen, siehe auch Kapitel 5.2. Aufgrund der Ungenauigkeit des Rasterelektronenmikroskops ist auch ein 3 : 1-Verhältnis (Iod : Tellur) möglich.

**Tabelle 3.5.2.1:** Elementanalyse von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$  und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent. Der Sauerstoffwert kann nicht zuverlässig bestimmt werden und wurde nicht mit berechnet.

EDX	Te-L	I-L	W-M	Cl-K
$(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$ gemessen	9,0(1)	24,7(5)	15,4(3)	50,9(3)
berechnet	8,7	26,1	13,0	52,2

### 3.5.3 Einkristallstrukturbestimmung

Die Kristallstruktur von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$  konnte nicht widerspruchsfrei bestimmt werden. Aus den Beugungsbildern konnten folgende Reflexbedingungen erhalten werden:  $hkl$ :  $h+k = 2n$ ,  $h0l$ :  $h = 2n$  und  $0k0$ :  $k = 2n$ . Daraus ergibt sich als Extinktionssymbol  $C1-1$  und als mögliche Raumgruppen  $C2$ ,  $Cm$  und  $C2/m$ .

Für die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/m$  wurden zwei verschiedene Elementarzellen aufgestellt. Beide Elementarzellen haben die Gitterparametern  $a = 14,84 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,63 \text{ \AA}$ , und  $\beta = 101^\circ$ , einmal mit einer sehr kurzen  $b$ -Achse von  $3,94 \text{ \AA}$  und einmal mit einer ungefähr verdreifachten  $b$ -Achse von  $11,86 \text{ \AA}$ .

In beiden Zellen sind die Ergebnisse der Strukturlösung sehr ähnlich, aber in der kleineren Elementarzelle werden weniger Atompositionen für das gleichwertige Ergebnis benötigt, weshalb die kleinere Zelle verwendet wurde.

Die Atompositionen von Tellur sind nur zu ungefähr einem Drittel besetzt, exakt zu 35,1(5) %. Die Besetzungsparameter wurden nur für die Iodposition, nicht für Tellur, festgesetzt. Das Iod-zu-Tellur Verhältnis ergibt sich dann zu 2,85 : 1, welches näher am Ergebnis der EDX-Analyse von 2,74 : 1 liegt. Werden zusätzlich die Besetzungsparameter der Iodposition freigegeben, ist Iod zu 96 % besetzt und Tellur zu 34 %, woraus sich ein Verhältnis von 2,80 Iod zu 1 Tellur ergibt.



Da die Kristallstruktur nur bei einem 3:1-Verhältnis in einer nicht-modulierten Elementarzelle beschrieben werden kann, wird vorerst dieses ganzzahlige Verhältnis verwendet. In den Beugungsbildern konnte bisher kein Hinweis auf eine vorliegende Aperiodizität gefunden werden, auch aufgrund schlechter bis mäßiger "Kristallqualitäten" mit internen Gütefaktoren von knapp über 10 % für zwei vermessene Kristalle.

In der Regel sind TeI<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kationen und anionische (WOCl<sub>4</sub>)<sup>-</sup>-Einheiten innerhalb einer Kette einfach positiv oder negativ geladen. Dies widerspricht dem Kationen zu Anionen Verhältnis von 1,33 : 2, bzw. 2 : 3. Dazu sind die Tellur-Iod-Abstände um ~ 0,1 Å zu kurz, was im folgenden Kapitel diskutiert wird.

**Tabelle 3.5.3.1:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Atome in der Struktur von (TeI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[WOCl<sub>4</sub>]<sub>3</sub>. Der S.O.F. (site occupancy factor) ist für die fehlgeordneten Tellur- und Wolframlagen angegeben.

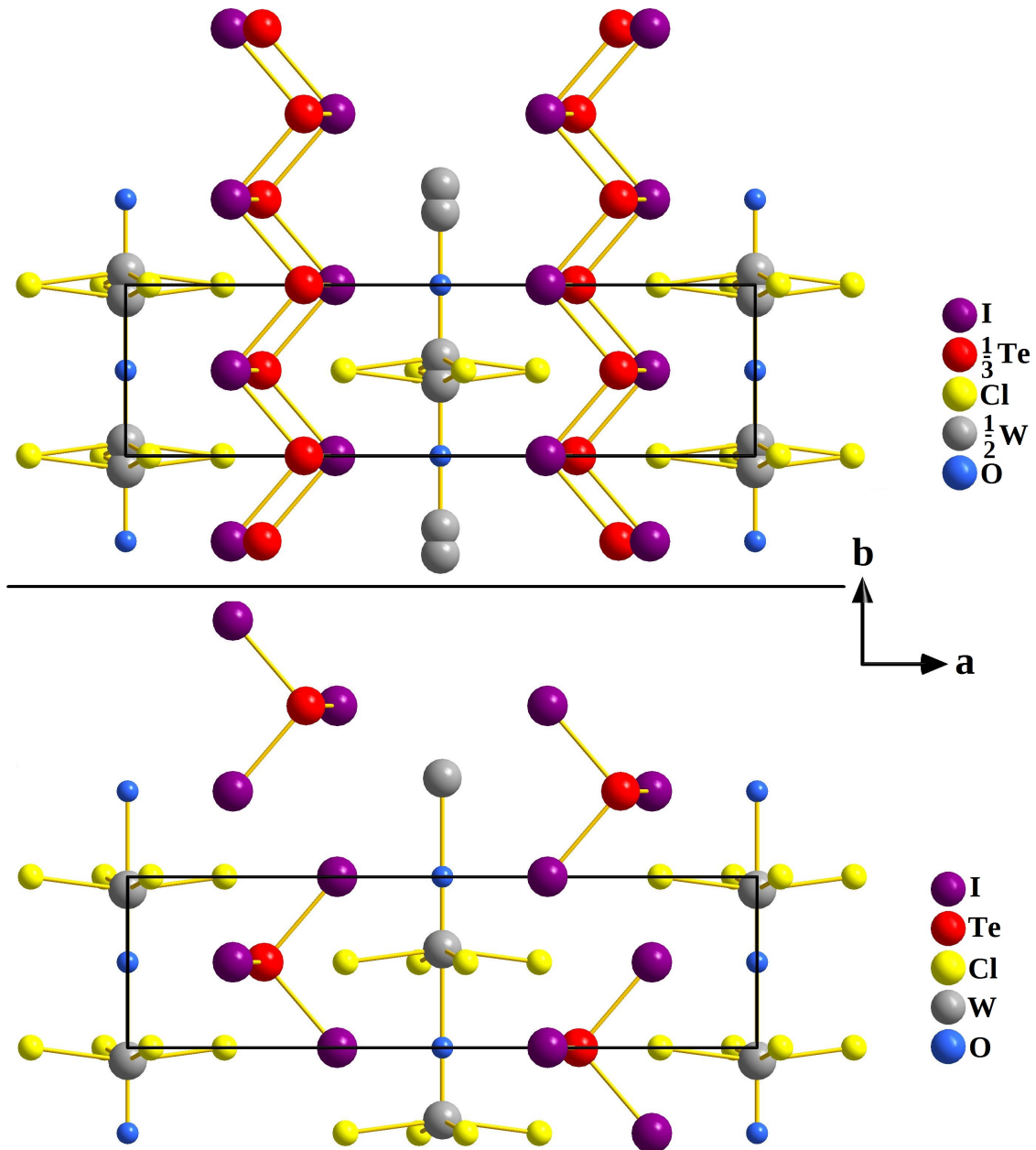
Atome	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$	S.O.F.	Wyckoff-Lage
I1	0,6672(1)	0	0,1239(1)	31(1)		4i
Te	0,7169(2)	0	0,8349(3)	19(1)	0,351(5)	4i
Cl1	0,9630(2)	0	0,2264(4)	21(1)		4i
Cl2	0,1539(2)	0	0,4928(5)	23(1)		4i
W1	0	0,0763(2)	0,5	13(1)	0,5	4h
O1	0	0,5	0,5	17(3)		2d

**Tabelle 3.5.3.2:** Kristallographische Daten von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$  und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanz	$(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/m$ (Nr. 12)
Gitterkonstanten /Å /°	$a = 14,8411(10)$
	$b = 3,9485(3)$
	$c = 8,6353(7)$
	$\beta = 101,446(5)$
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	495,39(6)
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	4,591
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,050 · 0,030 · 0,020
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha_1$ : $\lambda = 0,709319 \text{ \AA}$
Messbereich	$3,31^\circ < \Theta < 27,48^\circ$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 % bis $25,24^\circ$
Limitierende Miller-Indices	$-19 \leq h \leq 19, -5 \leq k \leq 5, -11 \leq l \leq 11$
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	4240
Zahl der unabhängigen Reflexe	649
Zahl der verfeinerten Parameter	35
Verhältnis Reflexe/Parameter	19
Gütefaktor der Mittelung $R_{\text{int}}$	12,61 %
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	20,919
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,68 / 0,42
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für $[n] F_o > 4\sigma(F_o)$	4,21 %, 9,36 % [ $n = 537$ ]
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für alle Reflexe	5,50 %, 9,87 %
GooF ( $F^2$ )	1,119
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	1,197 / -1,596

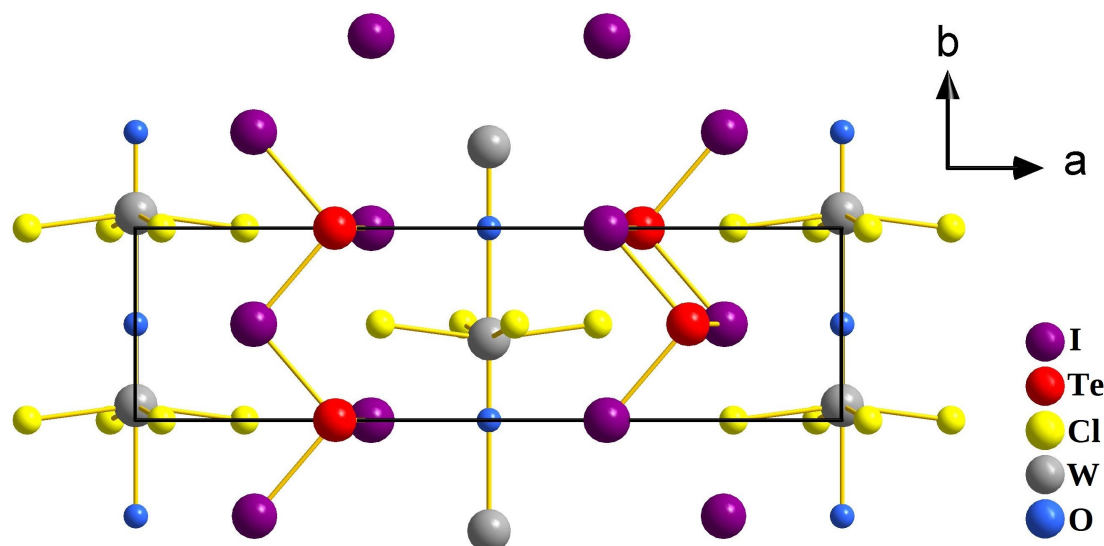
### 3.5.4 Diskussion der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$  besteht aus anionischen  $(\text{WOCl}_4)_n$ -Strängen und kationischen, fehlgeordneten Tellur-Iod-Strängen (siehe Abbildung 3.5.4.1 oben). Die Tellurlagen sind nur zu einem Drittel besetzt. Werden zwei von drei Telluratomen im Strang entfernt, entstehen isolierten  $\text{TeI}_3^+$ -Kationen (siehe Abbildung 3.5.4.1 unten).



**Abbildung 3.5.4.1:** Zwei erweiterte Elementarzellen von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$ . In der unteren Abbildung ist eine mögliche Struktur mit vollbesetzten Atompositionen gezeigt. Im Vergleich zur oberen Abbildung wurden zwei von drei Telluratomen innerhalb eines Tellur-Iod-Stranges und jedes zweite Wolframatom entfernt.

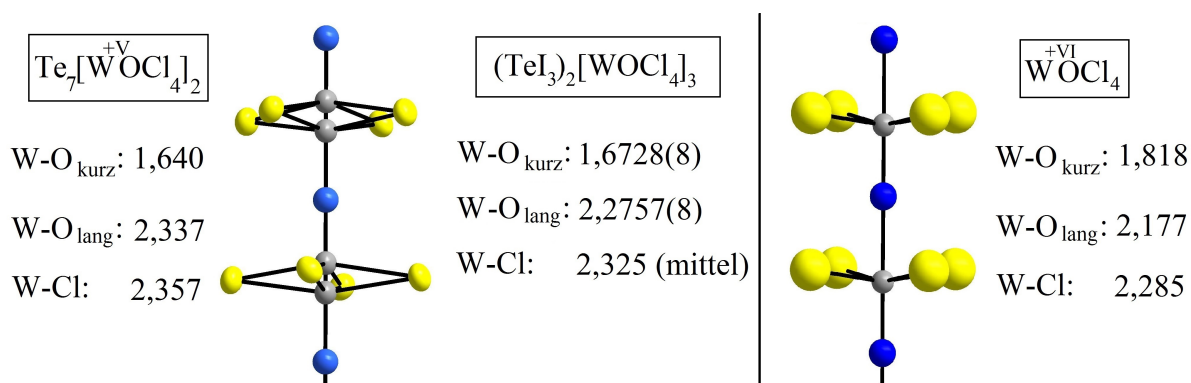
Bei allen anderen möglichen Teilbesetzungen der Tellurlagen, bei denen keine isolierten  $\text{TeI}_3^+$ -Kationen entstehen, liegen isolierte Iodid-Ionen sowie Kationen mit verbrückenden Iodatomen vor, siehe Abbildung 3.5.4.2.



**Abbildung 3.5.4.2:** Erweiterte Elementarzelle von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$  mit einer anderen Besetzung der Tellurlagen als im unteren Bild von Abbildung 3.5.4.1.

In Abbildung 3.5.4.2 würden hier  $\text{Te}_2\text{I}_5^{3+}$ - und  $\text{Te}_2\text{I}_4^{4+}$ -Kationen sowie isolierte Iodid-Ionen entstehen. An der Gesamtladungsbilanz würde dies nichts ändern und diese ist wie in Kapitel 3.5.3 erwähnt, nicht ausgeglichen. Bei einer Annahme der Wolframatomene in der Oxidationsstufe +V, der Telluratome in der Oxidationsstufe +IV, der Sauerstoffatome in der Oxidationsstufe -II und der Halogenatome in der Oxidationsstufe -I, fehlt eine positive Ladung von einem Elektron pro Formeleinheit.

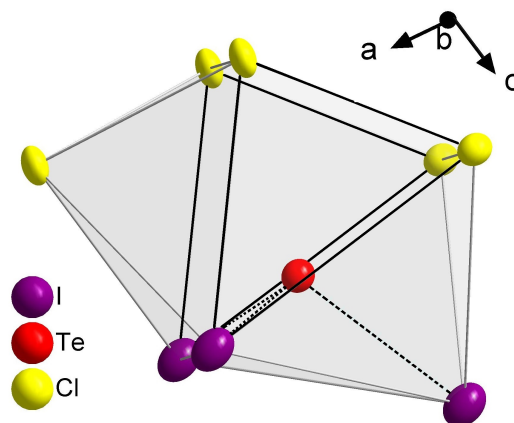
Eine mögliche Erklärung wäre eine Mischvalenz der Wolframatomene im anionischen  $(\text{WOCl}_4^-)_n$ -Strang. Bisher durchgeführte magnetische Messungen anionischer  $(\text{WOCl}_4^-)_n$ -Ketten<sup>96,66,97</sup> zeigten allerdings, dass Wolfram innerhalb diesen Ketten ausschließlich in der Oxidationsstufe +V vorliegt. Abbildung 3.5.4.3. zeigt einen Vergleich der Bindungslängen und Abstände der  $(\text{WOCl}_4^-)_n$ -Ketten zwischen den Strukturen von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$ ,  $\text{Te}_7[\text{WOCl}_4]_2$  und  $\text{WOCl}_4$ .<sup>98</sup>



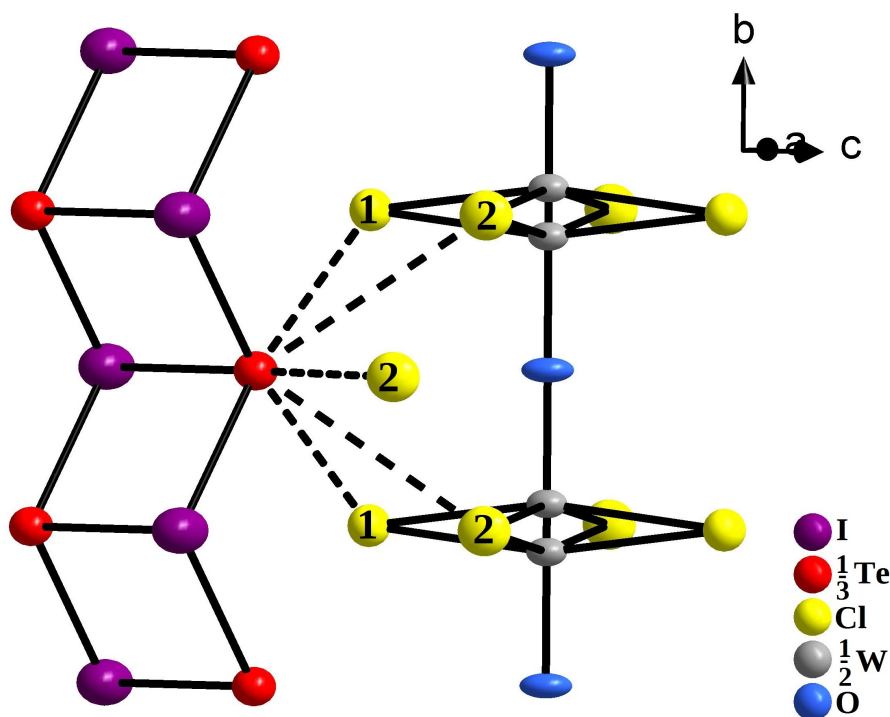
**Abbildung 3.5.4.3:** Vergleich der Bindungslängen und Abstände der  $(\text{WOCl}_4^-)_n$ -Ketten zwischen den Strukturen von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$ ,  $\text{Te}_7[\text{WOCl}_4]_2$  und  $\text{WOCl}_4$ . Die Atome der linken Kette sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt, die der rechten Kette als Kugeln mit willkürlichem Radius.

Die Verbindung, die bei einer Drittelbesetzung der Tellurlage  $\text{TeI}_3^+$ -Kationen enthält, zeigt keine charakteristischen Eigenschaften der Verbindungsklasse. Es ist nicht möglich, die Anordnung der Halogenatome aus einer dichtesten Kugelpackung abzuleiten, und die Telluratome weisen nicht die typisch verzerrte, oktaedrische 3+3-Koordination auf.

Die erweiterte Koordinationssphäre des  $\text{TeI}_3^+$ -Kations besteht aus fünf Chloratomen in drei unterschiedlichen Abständen (siehe Tabelle 3.5.4.1). Das Koordinationspolyeder ist ein zweifach-überkapptes trigonales Prisma. Das Telluratom befindet sich in diesem Polyeder auf einer Grenzfläche zwischen Prisma und überkappender Pyramide. Abbildung 3.5.4.5 zeigt die Abstände zwischen einem anionischen  $(\text{WOCl}_4^-)_n$ -Strang und einem kationischen, fehlgeordneten Tellur-Iod-Strang. Es gibt für alle Atomsorten außer Chlor nur eine unabhängige Atomposition. Die Atompositionen von Tellur und Iod sind abgesehen von Besetzungsgrad nicht unterscheidbar. Es gibt zwei Tellur-Iod-Abstände von 2,597(2) Å und 2,736(3) Å. Der kürzeste bisher bekannte Tellur-Iod-Bindung liegt bei 2,65 Å, bzw. 2,64 Å, siehe Kapitel 5.5. Aufgrund der Fehlordnung innerhalb



**Abbildung 3.5.4.4:** Erweitertes Koordinationspolyeder des Telluratoms in der Struktur von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$ . Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.



**Abbildung 3.5.4.5:** Die Te-Cl-Wechselwirkungen zwischen dem kationischen Tellur-Iod-Strang und dem  $(\text{WOCl}_4)_n$ -Strang in der Struktur von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$ . Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.

des Kations und der unvollständigen Strukturlösung von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$  ist der Tellur-Iod-Abstand von 2,597(2) Å wahrscheinlich nicht im realen Kristall vorhanden, sondern ein Ergebnis des fehlerhaften Strukturmodells. Ein mögliches, weiterführendes Ziel wäre eine phasenreine Synthese, um analytische Messungen zu dieser Verbindung durchführen zu können.

**Tabelle 3.5.4.1:** Bindungslängen und Abstände /Å sowie ausgewählte Winkel /° in der Kristallstruktur von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$ . Für den O-W-O-Winkel gibt es keine Standardabweichung, weil alle Atome im Strukturmodell auf speziellen Lagen liegen.

Atome	Abstände	Atome	Winkel
Te-I	2,736(3)	Te-I-Te'	99,60(8)
Te-I'	2,597(2)	I-Te-I'	99,60(8)
		I-Te-I'	80,40(8)
Te-Cl1	3,278(2)	Te-I-Te'	80,40(8)
Te-Cl2	3,519(4)		
Te-Cl2'	3,718(4)	O-W-O	180,0
		O-W-Cl1	97,42(2)
W-Cl1	2,334(4)	O-W'-Cl1	82,52(2)
W-Cl2	2,316(3)		
W-O	1,673(1)		
W-O'	2,276(1)		
W-W	0,603(1)		

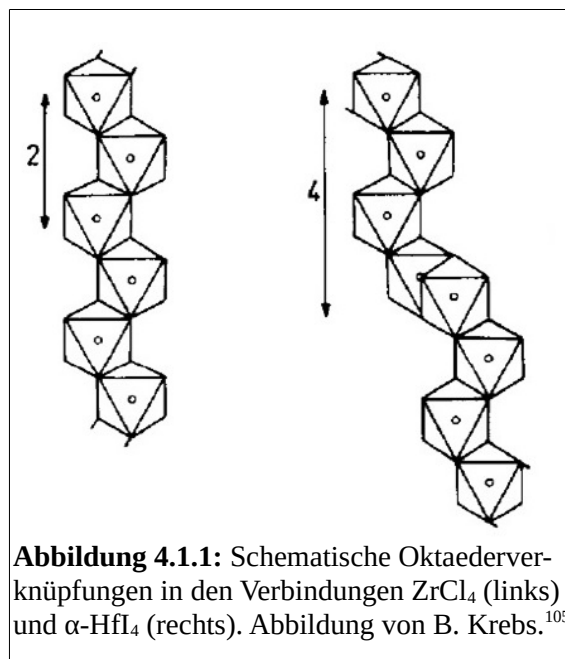
## 4 MX<sub>4</sub>-Strukturen

### 4.1 Einleitung

Unter den zahlreichen Strukturvarianten bei Tetrahalogeniden von Metallen treten drei Typen deutlich hervor: 1. Strukturen aus monomeren, isolierten MX<sub>4</sub>-Tetraedern wie SnBr<sub>4</sub> in einer hexagonal- oder SnI<sub>4</sub> in einer kubisch dichtesten Kugelpackung mit  $\frac{1}{8}$  besetzter Tetraederlücken.<sup>99,100</sup> 2. Schichtstrukturen eckenverknüpfter Oktaeder wie im NbF<sub>4</sub>-Strukturtyp<sup>101</sup> und 3. Ketten (oder Ringe) aus Oktaedern, bei denen jeder Oktaeder zu je zwei weiteren Kantenverknüpfungen aufweist. Die beiden terminalen Atome der Ketten können hierbei *trans*-ständig zueinander sein wie im NbCl<sub>4</sub>-Strukturtyp<sup>102</sup>, oder *cis*-ständig. Innerhalb der *trans*-Ketten treten häufig Metall-Metall-Wechselwirkungen auf, jedoch beispielsweise nicht in der Kristallstruktur von OsCl<sub>4</sub>.<sup>103</sup> Die Vielfalt *cis*-ständiger Ketten ist prinzipiell unendlich groß. Ulrich Müller hat 1981 für diese Verbindungsklasse zahlreiche Kettenkonfigurationen<sup>104</sup> berechnet und über kristallographische Gruppe-Untergruppe Beziehungen hergeleitet, darunter auch den Strukturtypen, der in dieser Arbeit in Kapitel 4.2. vorgestellt wird.

Abbildung 4.1.1 zeigt zwei Oktaederketten, bei der sich zwischen dem hier 4. und 5. gezeigten Oktaeder von oben die Kantenverknüpfung unterscheidet. Die Zahl neben dem Pfeil gibt die Kettenperiode in Anzahl von Oktaedern an, nach welcher sich die Anordnung wiederholt. Die links abgebildete Oktaederkette kommt in den Kristallstrukturen von ZrCl<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub>, TcCl<sub>4</sub>, PtCl<sub>4</sub>, U<sub>4</sub>, α-PtI<sub>4</sub> und γ-PtI<sub>4</sub> vor, während die rechts abgebildete Oktaederkette im HfI<sub>4</sub>-Strukturtyp vorkommt, der von B. Krebs und D. Sinram 1980 aufgeklärt wurde.<sup>105</sup>

In der Kristallstruktur von HfI<sub>4</sub> verlaufen die Ketten parallel zur kristallographischen *c*-Achse. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c* und die Stapelfolge der Iodatome entspricht einer kubisch dichtesten Packung. Im Jahr 1986, wahrscheinlich ohne Kenntnis der Arbeiten von B. Krebs, veröffentlichten russische Forscher um M. A. Simonov et al.<sup>106</sup> die gleichen parallelen Oktaederketten von HfI<sub>4</sub> in der Raumgruppe  $\bar{1}$ . Da die Aufstellung von B. Krebs ein kleineres Zellvolumen und ein höher symmetrisches Kristallsystem aufweist, wird dessen Strukturvorschlag hier bevorzugt.



Die erste Veröffentlichung zu HfI<sub>4</sub> kam bereits 1960 von Rosenwasser et al., die ihre gemessene Pulverdaten mit bekannten Pulverdaten von SnI<sub>4</sub> verglichen und HfI<sub>4</sub> den gleichen Strukturtypen zugeordnet haben. In ihrer sehr kurzen Abhandlung wird jedoch kein Pulverdiffraktogramm gezeigt und die Hf-I-Bindungen wären mit 2,587 Å sehr kurz. Insgesamt sind die Beweise für eine kubische HfI<sub>4</sub>-Struktur im SnI<sub>4</sub>-Strukturtypen nicht ausreichend. Die Ergebnisse von Rosenwasser et al. wurden in der Veröffentlichung von B. Krebs und D. Sinram nicht erwähnt. Deren monokline Kristallstruktur ist die bisher einzig sicher bekannte Modifikation von HfI<sub>4</sub> und wird im folgenden als  $\alpha$ -HfI<sub>4</sub> bezeichnet.

## 4.2 $\beta$ -HfI<sub>4</sub>

### 4.2.1 Darstellung

HfI<sub>4</sub> wurde als Nebenprodukt einer Synthese erhalten, welche im Kapitel 3.2.1 beschrieben wird.

### 4.2.2 Chemische Analyse

Mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV konnte die erwartete Zusammensetzung der Probe experimentell bestätigt werden.

**Tabelle 4.2.2.1:** Elementanalyse von HfI<sub>4</sub> und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent.

HfI <sub>4</sub>	Hf-M	I-L
gemessen	22(1)	78(1)
berechnet	20	80

### 4.2.3 Einkristallstrukturbestimmung

Ein Einkristall der Summenformel  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> wurde an einem Röntgendiffraktometer bei 123 K vermessen. Auf den erhaltenen Beugungsbildern sind folgende zonale Reflexbedingungen erfüllt:  $0kl: l = 2n$  und  $h0l: h = 2n$ . Daraus ergibt sich das Extinktionssymbol  $Pca$ - und die möglichen Laue-Klassen  $mm2$  oder  $mmm$ . Im Laufe der Strukturlösung mit direkten Methoden (*ShelXS-2013*) hat sich die azentrische Raumgruppe  $Pca2_1$  als richtig erwiesen.

Nach der iterativen Verfeinerung (*ShelXL-2013*) und einer semi-empirischen Multiscan-Absorptionskorrektur konnte für alle Reflexe ein R-Wert von 3,24 % und ein gewichteter R-Wert von 8,38 % erhalten werden. Beim vermessenen Einkristall handelt es sich um einen Inversionszwilling, das Zwillingsdomänenverhältnis bzw. der Flack-Parameter liegt bei  $x = 0,57(2)$ .



**Tabelle 4.2.3.1:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\beta$ -HfI<sub>4</sub>.

Substanz	$\beta$ -HfI <sub>4</sub>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 29)
Gitterkonstanten /Å /°	$a = 8,3202(1)$
	$b = 7,0243(2)$
	$c = 13,5476(3)$
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	791,77(3)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	5,756
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,120 · 0,080 · 0,040
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha_1$ : $\lambda = 0,709319$ Å
Messbereich	3,80° < $\Theta$ < 30,02°
Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 % bis 25,24°
Limitierende Miller-Indices	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 19
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	16175
Zahl der unabhängigen Reflexe	2315
Gütefaktor der Mittelung R <sub>int</sub>	5,68 %
Zahl der verfeinerten Parameter	47
Verhältnis Reflexe/Parameter	49
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	28,655
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,31 / 0,04
R( F ) und wR(F <sup>2</sup> ) für [n] F <sub>o</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )	3,16 %, 8,43 %, [n = 2263]
R( F ) und wR(F <sup>2</sup> ) für alle Reflexe	3,24 %, 8,50 %
GooF (F <sup>2</sup> )	1,081
Flack Parameter	x = 0,57(2)
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	2,533 / -2,598

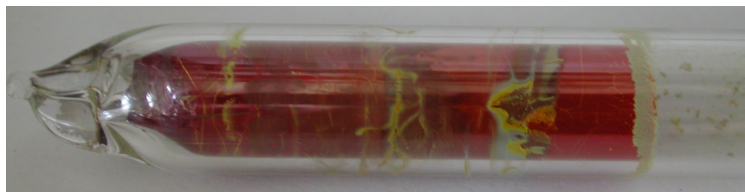
**Tabelle 4.2.3.2:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Atome in der Struktur von  $\beta\text{-HfI}_4$ . Alle Atome besetzen die einzig vorhandene Wyckoff-Lage 4a.

Atome	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
Hf	0,5782(1)	0,1567(1)	0,3781(1)	29(1)
I1	0,2536(1)	0,1131(1)	0,9974(1)	29(1)
I2	0,5871(1)	0,1152(1)	0,7606(1)	28(1)
I3	0,2739(1)	0,6312(1)	0,0062(1)	32(1)
I4	0,5749(1)	0,6339(1)	0,7500(1)	32(1)

#### 4.2.4 Dynamische Differenzkalometrie

Während die bisher einzig sicher bekannte Modifikation von  $\text{HfI}_4$  von B. Krebs bei Raumtemperatur vermessen wurde, ist die hier vorgestellte Modifikation bei 123 K gemessen worden. Um die Möglichkeit eines Phasenübergangs zwischen beiden Modifikationen zu prüfen, wurde eine Analyse mit dem Verfahren der dynamischen Differenzkalometrie durchgeführt.

Um eine Probe von  $\alpha\text{-HfI}_4$  zu erhalten, wurden 0,52 g (2,91 mmol) Hafnium und 1,48 g (11,7 mmol) Iod für 4 Tage in einem Temperaturgradienten von 250° - 220 °C nach der Arbeitsvorschrift von B. Krebs erhitzt. Das erhaltene orangefarbene Pulver wurde mehrmals in einem Temperaturgradienten von 220° - 190°C sublimiert und anschließend für 1 Woche bei 250°C getempert.



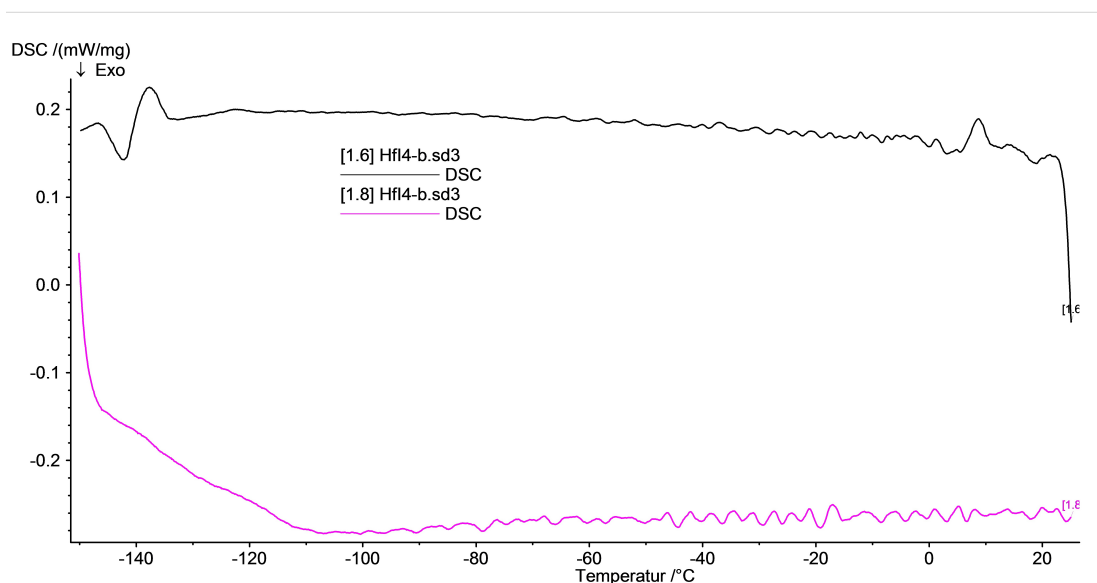
**Abbildung 4.2.4.1:** Senkenbereich einer Glasampulle mit sublimiertem  $\text{HfI}_4$ .

$\alpha\text{-HfI}_4$ -Pulver erscheint je nach Schichtdicke in unterschiedlichen Rottönen bis hin zu Dunkelrot, siehe Abbildung 4.2.4.1. Die Strichfarbe der Substanz ist gelb. Alle sieben Versuche ein qualitativ hochwertiges Pulverdiffraktogramm von  $\alpha\text{-HfI}_4$  aufzunehmen, sind an hohen amorphen Anteilen und einem geringen Signal-Rausch-Verhältnis gescheitert. Es ist daher nicht sicher, sondern nur wahrscheinlich, dass  $\alpha\text{-HfI}_4$  (und nicht  $\beta\text{-HfI}_4$  oder ein Gemisch beider Modifikationen) zu Beginn der DSC-Messungen vorlag.

Insgesamt wurden mit zwei DSC Messungen im Temperaturbereich zwischen -150 °C und Raumtemperatur vermessen. Die Proben von 18,6 mg und 9,2 mg wurden mit 10 K/min abgekühlt und wieder aufgeheizt. Beide Messungen zeigten keine Enthalpieänderungen im Vergleich zur leeren Referenzprobe.

Das Fehlen von Phasenübergängen in den DSC-Messungen zeigt, dass die neue HfI<sub>4</sub>-Modifikation nicht nur durch die N<sub>2</sub>-Kühlung am Einkristalldiffraktometer entstanden ist, sondern bei Raumtemperatur sehr wahrscheinlich zwei unterschiedliche, stabile Modifikationen vorliegen.

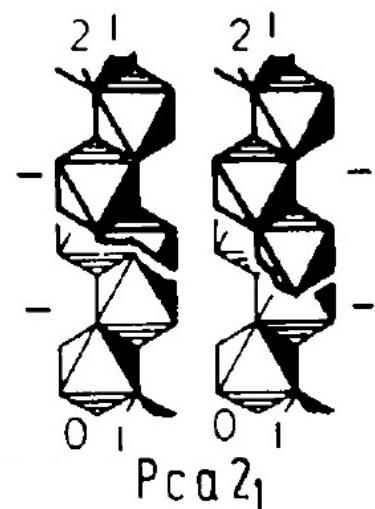
Es wurden zwei Proben vermessen, weil es im ersten Fall aufgrund zu rascher Abkühlung zu Temperaturschwankungen gekommen ist, die mögliche Phasenumwandlungen im sehr kalten Bereich verdeckt hätten. Daher wird in Abbildung 4.2.4.2 nur die letzte Messung mit einer Probeneinwaage von 9,2 mg gezeigt.



**Abbildung 4.2.4.2:** Auftragung der Wärmestromdifferenz von HfI<sub>4</sub> gegen die Temperatur. Die obere Kurve (1.6) ist die Abkühlkurve (10K/min), die untere Kurve (1.4, rosa) die Aufheizkurve (10K/min).

#### 4.2.5 Diskussion der Kristallstruktur

In der Kristallstruktur von  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> bilden die Iodatome eine doppelt hexagonal dichteste Kugelpackung mit der Stapelfolge ABAC. In jeder zweiten Schicht wird die Hälfte der Oktaederlücken besetzt, so dass das vollständige Packungssymbol  $A_{\sqrt{2}/4}B_{\square}A_{\beta/4}C_{\square}$  lautet.  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe  $Pca2_1$ . Obwohl es sich hier um einen neuen Strukturtypen handelt, ist dieser theoretisch schon von U. Müller als eine mögliche Variante einer MX<sub>4</sub>-Verbindung beschrieben worden,<sup>104</sup> siehe Abbildung 4.2.5.1 .



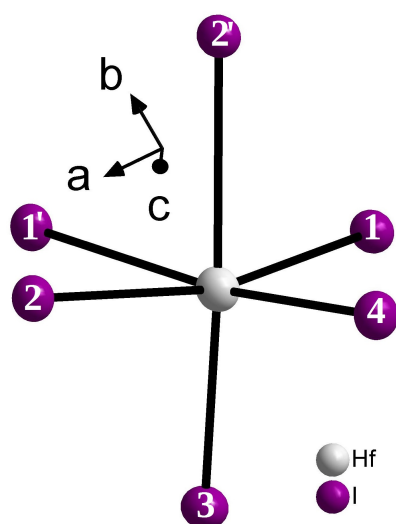
**Abbildung 4.2.5.1:** Vorhergesagte, erweiterte Elementarzelle von U. Müller. Die Abbildung wurde [104] entnommen.

In der Skizze sind vier parallele Oktaederketten gezeigt, von denen die beiden oberen Oktaederketten nur angedeutet sind. Die dritte Dimension wird durch die Zahlen von 0 bis 2 angezeigt, wobei der Wert 1 für den Abstand der Halogenschichten steht. Die Elementarzelle ist in zwei Dimensionen durch Striche angedeutet.

Die Oktaederketten entsprechen den "Zickzackketten", die in der Einleitung in Abbildung 4.1.1 links dargestellt sind und u.a. in der Struktur von ZrCl<sub>4</sub> ausgebildet werden. Die einzelnen Ketten sind dreidimensional mit Translationssymmetrie in nur einer Dimension. Die Symmetrie der Kette kann in der zentrosymmetrischen Balkengruppe  $p2/a$  (Nr.7) beschrieben werden. Hier tritt das seltene Phänomen auf, dass zentrosymmetrische Moleküle (hier Ketten) in einer azentrischen Struktur kristallisieren. In einer Untersuchung von wiederum U. Müller trat dies nur in 0,8 % aller untersuchten Fälle auf.<sup>107</sup>

Die HfI<sub>6</sub>-Oktaeder sind verzerrt mit Winkeln zwischen 82 und 98° und stark unterschiedlichen Hf-I-Bindungslängen. Die Bindungslänge zu terminalen Iodatomen liegt bei 2,68 Å, zu verbrückenden Iodatomen bei 2,85 bis 3,00 Å. Die Bindungslängen und -winkel sind identisch zu denen in α-HfI<sub>4</sub>. Der Abstand der Hf<sup>4+</sup>-Atome, die sich innerhalb der kantenverknüpften Oktaeder leicht abstoßen, beträgt 4,38 Å.

**Tabelle 4.2.5.1:** Bindungslängen und Abstände /Å sowie ausgewählte Winkel /° in der Kristallstruktur von β-HfI<sub>4</sub> (rechts). **Abbildung 4.2.5.2:** HfI<sub>6</sub>-Oktaeder in β-HfI<sub>4</sub> (links). Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.



Atome	Abstände
Hf-I1	2,8586(10)
Hf-I1'	3,0071(10)
Hf-I2'	3,0002(10)
Hf-I2	2,8609(10)
Hf-I3	2,6867(11)
Hf-I4	2,6845(12)

Atome	Winkel
I1-Hf-I2	82,78(2)
I1-Hf-I1	85,54(3)
I2-Hf-I2	86,08(3)
I2-Hf-I4	89,50(4)
I1-Hf-I3	92,05(3)
I2-Hf-I3	96,82(3)
I3-Hf-I4	98,44(3)

Die Gitterachsen der vorhergesagten Elementarzelle ergeben sich aus dem Betrag der Vektorsummen der Basisvektoren der Kugelpackung und der Summe der vdW-Radien beider Atomsorten der MX<sub>4</sub>-Struktur.

**Tabelle 4.2.5.2:** Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Gitterparameter von  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> für zwei unterschiedliche *vdW*-Radien.

Gitterachse	Berechnung	Vorhersage mit einem <i>vdW</i> -Radius von 2,03 Å für Iod	Vorhersage mit einem <i>vdW</i> -Radius von 2,10 Å für Iod	$\beta$ -HfI <sub>4</sub>
<i>a</i>	$\sqrt{3} \cdot 2r_{vdW}$	7,03 Å	7,27 Å	7,02 Å
<i>b</i>	$2 \cdot 2r_{vdW}$	8,12 Å	8,40 Å	8,32 Å
<i>c</i>	$4/3 \cdot \sqrt{6} \cdot 2r_{vdW}$	13,39 Å	13,72 Å	13,54 Å

Die in Tabelle 4.2.5.2. verwendeten *vdW*-Radien ergeben theoretische Intervalle, welche die Längen der realen *b*- und *c*-Achse einschließen. Die *a*-Achse ist kürzer als im Modell erwartet und stimmt für den kleineren verwendeten Radius fast exakt überein. Die Länge der berechneten Gitterachsen hängt stark vom verwendeten van-der-Waals Radius für das Iodatomb ab, zu dem sich in der Literatur unterschiedliche Werte finden, siehe Tabelle 4.2.5.3. Abgesehen vom berechneten Radius von M. Mantina et al.<sup>108</sup> ist die Tabelle einer Publikation von S. S. Batsanov<sup>109</sup> entnommen. Für die Vorhersage wurde die *vdW*-Radien von R. S. Rowland und S. S. Batsanov bzw. A. Gavezotti verwendet.

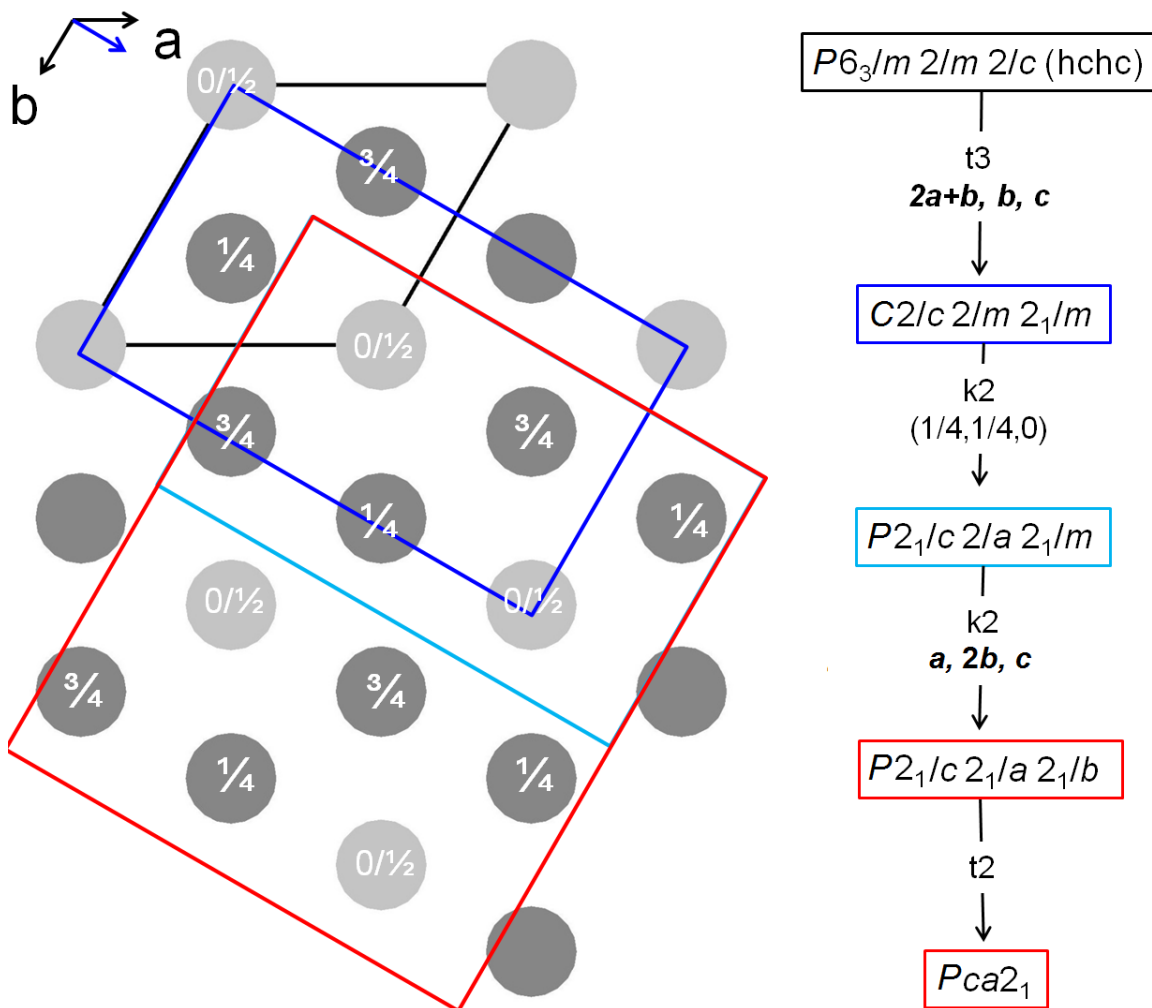
**Tabelle 4.2.5.3:** Verschiedene *vdW*-Radien des Iodatoms.

Autor, Jahr	<i>r<sub>vdW</sub></i> von Iod in Å
Pauling, 1939	2,15
Bondi, 1964	1,98
Zefirov, 1974	2,14
Gavezotti, 1983 - 1999	2,10
Batsanov, 1995	2,10
Rowland, 1996	2,03
Mantina, 2009	1,99

Die Vorhersage neuer Strukturtypen erfolgte in diesem Fall über die Obergruppe-Untergruppe-Symmetriebeziehungen mit Aristotypen verschiedener dichtester Kugelpackungen (hexagonal, doppelt hexagonal und kubisch) und Überlegungen zu allen möglichen, erlaubten Besetzungen der Oktaederlücken für verschiedene Kettentypen in MX<sub>4</sub>-Strukturen. Dieses Vorgehen wurde von U. Müller auch für MX<sub>6</sub>, (MX<sub>5</sub>)<sub>2</sub> sowie fehlgeordnete MX<sub>3</sub> Strukturen angewendet.<sup>110,111,112</sup>

Der genaue Symmetriestammbaum wurde für den Strukturtypen von  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> nicht angegeben, sondern nur das Ergebnis, weshalb eine ausführliche Herleitung im Folgenden ausgearbeitet wurde.

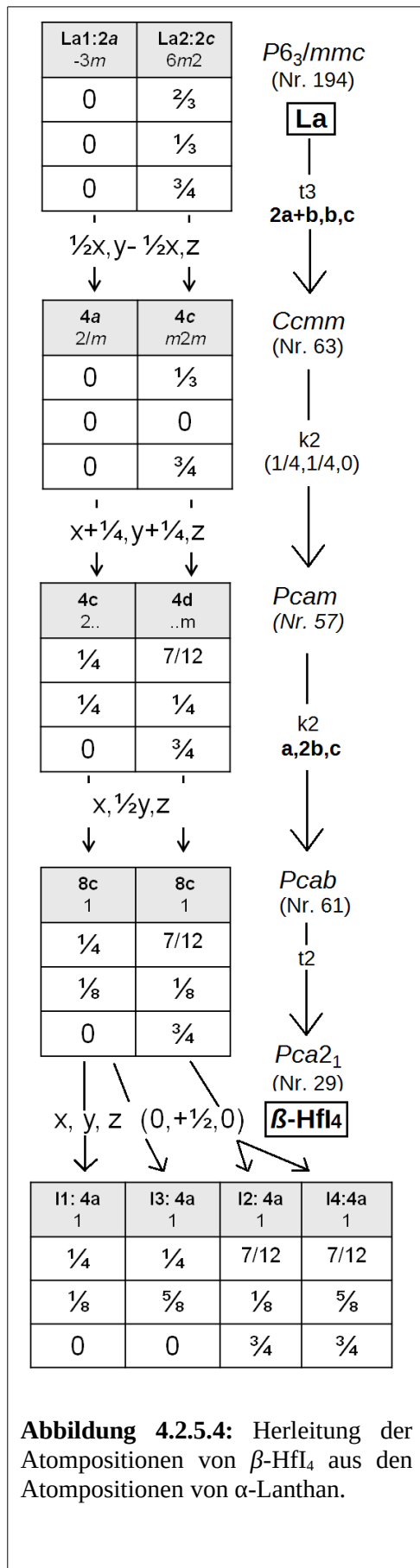
Lanthanatomen bilden in ihrer Kristallstruktur eine dichteste Kugelpackung in der doppelt hexagonalen Schichtfolge ABAC, weshalb diese Struktur als Aristotyp (Oberste Gruppe des Symmetriestammbaums) verwendet werden kann. Die  $\alpha$ -Lanthanstruktur<sup>113</sup> hat die Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (Nr. 194) mit 2 unabhängigen Atompositionen (0,0,0 bzw. 0,0,1/2 in Abbildung 4.2.5.3 hellgrau und 1/3, 2/3, 1/4 bzw. 2/3, 1/3, 3/4, dunkelgrau). Die Elementarzelle ist als schwarze Raute eingezeichnet. Die Abbildung 4.2.5.3 blickt entlang der kristallographischen  $c$ -Achse, deren Länge aufgrund der 4 Kugelschichten schon der Zielstruktur von  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> entspricht.



**Abbildung 4.2.5.3:** Symmetriestammbaum und Herleitung der Kristallstruktur von  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> ausgehend vom Aristotypen Lanthan. Die Farben der Translationsgitter entsprechen den Umrandungen der Raumgruppentypen. Die Bruchzahlen innerhalb der Atome entsprechen der positiven Höhe entlang der  $c$ -Achse.

Im ersten Symmetrieabbau zur Raumgruppe  $Ccmm$  in der Aufstellung  $b\bar{a}c$ , erfolgt ein translationsgleicher Übergang mit dem Index 3 vom hexagonalen ins orthorhombische Kristallsystem. In translationsgleichen Übergängen muss das Translationsgitter gleich groß bleiben oder bei Vergrößerungen wie hier eine Zentrierung erhalten (siehe Abbildung 4.2.5.3).

Im ersten Übergang geht die hexagonale Symmetrie verloren und die Zahl der Symmetrieelemente verringert sich



**Abbildung 4.2.5.4:** Herleitung der Atompositionen von  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> aus den Atompositionen von  $\alpha$ -Lanthan.

auf ein Drittel (von 24 auf 8). In einem klassengleichen Symmetrieabbau, der darauf folgt, muss entweder das Translationsgitter vergrößert werden oder ein Zentrierungsvektor verloren gehen. Letzteres passiert im zweiten Schritt des Stammbaums beim Übergang in die Raumgruppe  $Pcam$  (Nr. 57). Die Zahl der Symmetrieelemente bleibt gleich, aber es verringert sich deren Häufigkeit, so dass die Hälfte aller Inversionszentren abgebaut wird. Um den Ursprung der neuen Zelle auf ein Inversionszentrum zu legen findet eine Ursprungsverschiebung um  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  statt. Im zweiten klassengleichen Übergang zur Raumgruppe  $Pcab$  (Nr. 61) erfolgt eine Verdopplung der  $b$ -Achse, wodurch erneut die Symmetriedichte innerhalb des Translationsgitters verringert wird. Zusätzlich werden Spiegelebenen zu Gleitspiegelebenen und zweizählige Drehachsen zu Schraubachsen abgebaut.

Im letzten Schritt des Stammbaums erfolgt ein translationsgleicher Übergang in die azentrische Raumgruppe  $Pca2_1$  (Nr. 29). Hierbei wechselt die Aufstellung  $bac$  in die Standardaufstellung  $abc$ . Die beiden Wyckofflagen  $8c$  spalten sich zu insgesamt vier allgemeinen und auch den einzigen Atomlagen in der Raumgruppe  $Pca2_1$  auf. Die beiden neuen, unabhängigen Atompositionen sind um eine halbe  $b$ -Achse bzgl. der alten Lagen verschoben. Die Zahl der Symmetrieelemente hat sich auf vier reduziert und beinhaltet auch den Verlust aller Inversionszentren. Die Herleitung der Atompositionen der vier unabhängigen Iodatome in  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> aus den beiden Atompositionen des  $\alpha$ -Lanthans ist in Abbildung 4.2.5.4 gezeigt.

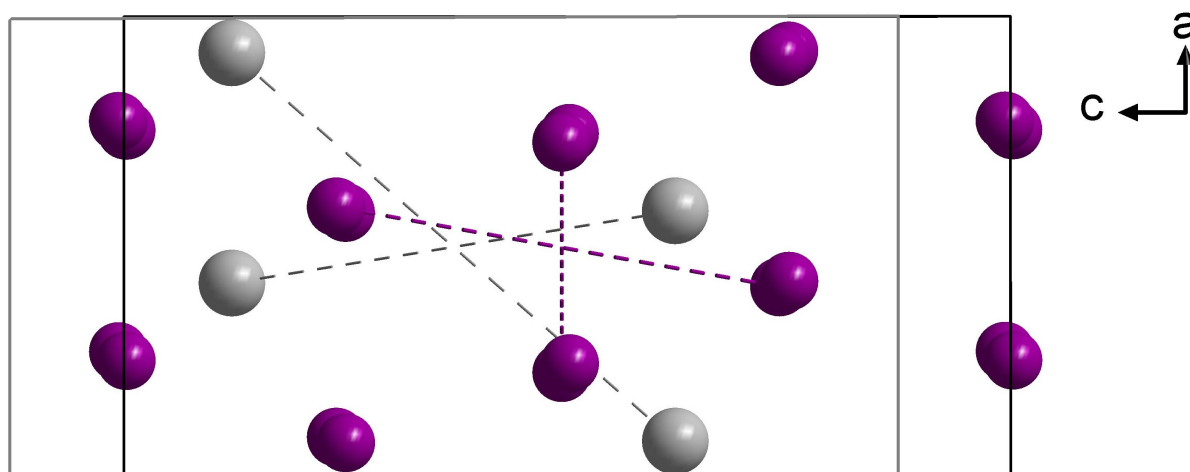
Einen Vergleich der experimentellen Atomkoordination von  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> mit den aus der Herleitung errechneten Positionen zeigt Tabelle 4.2.5.4.

**Tabelle 4.2.5.4:** Vergleich der experimentellen Atomkoordination von  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> (links) im Vergleich zum Ergebnis des Modells (rechts). Ein Minuszeichen bedeutet, dass der reale Wert um den aufgeführten Betrag zu klein ist, ein Pluszeichen, der Wert ist um diesen Betrag zu hoch.

I1	I3	I2	I4		I1	I3	I2	I4
0,25360	0,27389	0,58710	0,57489	x	+0,00360	+0,02389	+0,00376	-0,00844
0,11310	0,63116	0,11523	0,63385	y	-0,01190	+0,00616	-0,00977	+0,00885
-0,00260	0,00622	0,76059	0,75002	z	-0,00260	+0,00622	+0,01059	+0,00002

Die Abweichung ist in  $\frac{3}{4}$  der Fälle unter 1 %, in zwei Fällen bei etwas über 1 % und in einem Fall bei 2,3 %. Sie lässt sich dadurch erklären, dass die Befüllung der Oktaederlücken in dem Modell noch nicht berücksichtigt wurde. Da nur jede zweite Schicht Oktaederlücken entlang der *c*-Achse halb mit Hf<sup>4+</sup>-Atomen befüllt wird, bilden sich Doppelschichten zweier Iodlagen mit besetzten Oktaederlücken, während sich Iodsichten, zwischen denen sich unbesetzte Oktaederlücken befinden, abstoßen.

Die Besetzung der Oktaederlücken mit Hafniumatomen erklärt auch die Azentrität der Kristallstruktur. Abbildung 4.2.5.5 zeigt, dass sowohl die Teilstruktur der Iodatome, als auch die der Hafniumatome, zentrosymmetrisch ist. Allerdings liegen die Inversionszentren beider Teilstrukturen nicht aufeinander, sondern sind um  $\frac{1}{8}$  der Länge der *c*-Achse voneinander versetzt. Der Ursprung der Elementarzelle in *Pca*2<sub>1</sub> kann aufgrund mangelnder Fixierung durch Symmetrieelemente zwar beliebig entlang der *c*-Achse verschoben werden, trotzdem findet sich kein gemeinsames Inversionszentrum für beide Teilstrukturen.



**Abbildung 4.2.5.5:** Elementarzelle von  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> (schwarze Umrandung) und Verschiebung der Elementarzelle um  $\frac{1}{8}$  entlang der *c*-Achse (graue Umrandung). Die Schnittpunkte der gestrichelten Linien deuten die Inversionszentren der jeweiligen Teilstruktur an.



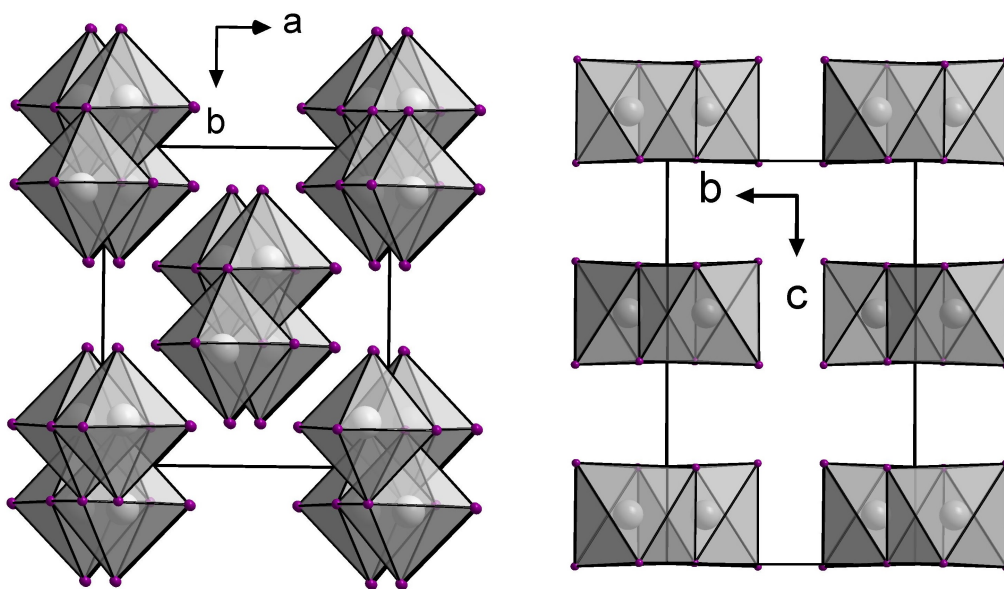
Die Strukturen von  $\alpha$ -HfI<sub>4</sub> und  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> kristallisieren in verschiedenen Kristallsystemen und haben unterschiedliche Elementarzellvolumina im ungefähren Verhältnis 2:1 (siehe Tabelle 4.2.5.5). Die Stapelfolgen der Iodatome sind ebenfalls verschieden. Aufgrund dieser

Unterschiede gibt es keine direkte Obergruppe-Untergruppe Beziehung zwischen beiden Modifikationen. Dies schließt mögliche displazive Phasenübergänge 2. Ordnung aus. Die unterschiedlichen Kettentypen wurden in Abbildung 4.1.1 gezeigt. Zwischen jedem 4. und 5. Oktaeder der Kette müssten Bindungen aufgebrochen und neu geknüpft werden, was einen rekonstruktiven Phasenübergang 1. Ordnung notwendig macht, sofern es überhaupt einen

**Tabelle 4.2.5.5:** Vergleich ausgewählter kristallographischer Daten von  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> und  $\alpha$ -HfI<sub>4</sub>

Verbindung	$\beta$ -HfI <sub>4</sub>	$\alpha$ -HfI <sub>4</sub>
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Ableitung aus Kugelpackung	doppelt hexagonal	kubisch
Gitterkonstanten und Winkel /Å /°	<i>a</i> = 7,02 <i>b</i> = 8,32 <i>c</i> = 13,54	<i>a</i> = 11,79 <i>b</i> = 11,80 <i>c</i> = 12,91 $\beta$ = 116,3
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	791,8	1609,3
Dichte /g·cm <sup>3</sup>	5,76	5,66

Phasenübergang gibt. Abbildung 4.2.5.6 zeigt die unterschiedlichen Stabpackungen in  $\alpha$ -HfI<sub>4</sub> und  $\beta$ -HfI<sub>4</sub>. In dieser von S. Andersson und M. O'Keeffe<sup>114</sup> vorgestellten Betrachtung weist  $\alpha$ -HfI<sub>4</sub> eine Bienenwaben-Anordnung (honeycomb) auf und  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> eine weniger dichte tetragonale Stabpackung.



**Abbildung 4.2.5.6:** Stabpackungen von  $\alpha$ -HfI<sub>4</sub> (links) und  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> (rechts). Abgebildet sind die erweiterten Elementarzellen mit willkürlichen Atomradien.

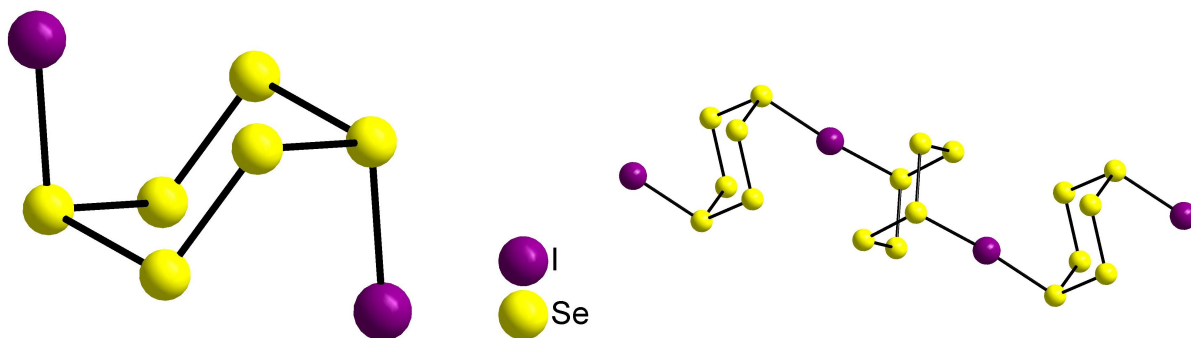
Der Strukturtyp von  $\beta$ -HfI<sub>4</sub> konnte in der Bachelorarbeit von R. Isenberg<sup>115</sup> auch für HfBr<sub>4</sub> gefunden werden.



## 5 Iodo-Tellur-Polykationen

### 5.1 Einleitung

Die Chemie der Iodo-Tellur-Polykationen ging aus der Suche nach stabilen Iod-Selen bzw. Iod-Schwefel-Bindungen hervor. 1980 synthetisierten J. Passmore et al. die Verbindung  $(S_2I_4)[AsF_6]_2$  in flüssigem  $SO_2$ .  $(S_2I_4)^{2+}$  war das erste bekannte Iodo-Schwefel-Kation und hat die Form eines in der Mitte gefalteten, rechteckigen Blatts. In den folgenden Jahren folgten die Kationen  $(S_7I)^+$  und  $(S_7I)_2I^{3+}$  sowie die Iodo-Selen-Kationen  $SeI_3^+$ ,  $Se_2I_4^{2+}$ ,  $(Se_6I^+)_n$  und  $Se_6I_2^{2+}$ .<sup>116,117</sup>



**Abbildung 5.1.1:** Das 1,4-Diiodo-cyclohexaseleniumdication  $Se_6I_2^{2+}$  (links) und ein Ausschnitt des *catena*-Poly[cyclohexaselenium-4:1- $\mu$ -iodo]-Kations  $(Se_6I^+)_n$  (rechts).

Das polymere  $(Se_6I^+)_n$ -Polykation konnte alternativ auch durch eine Gasphasentransportreaktion hergestellt werden. Dies gelang 1993 T. Marschall bei der Synthese der Verbindung  $Se_6I[WCl_6]$  aus Selen, Iod und Wolframhexachlorid.<sup>118</sup>

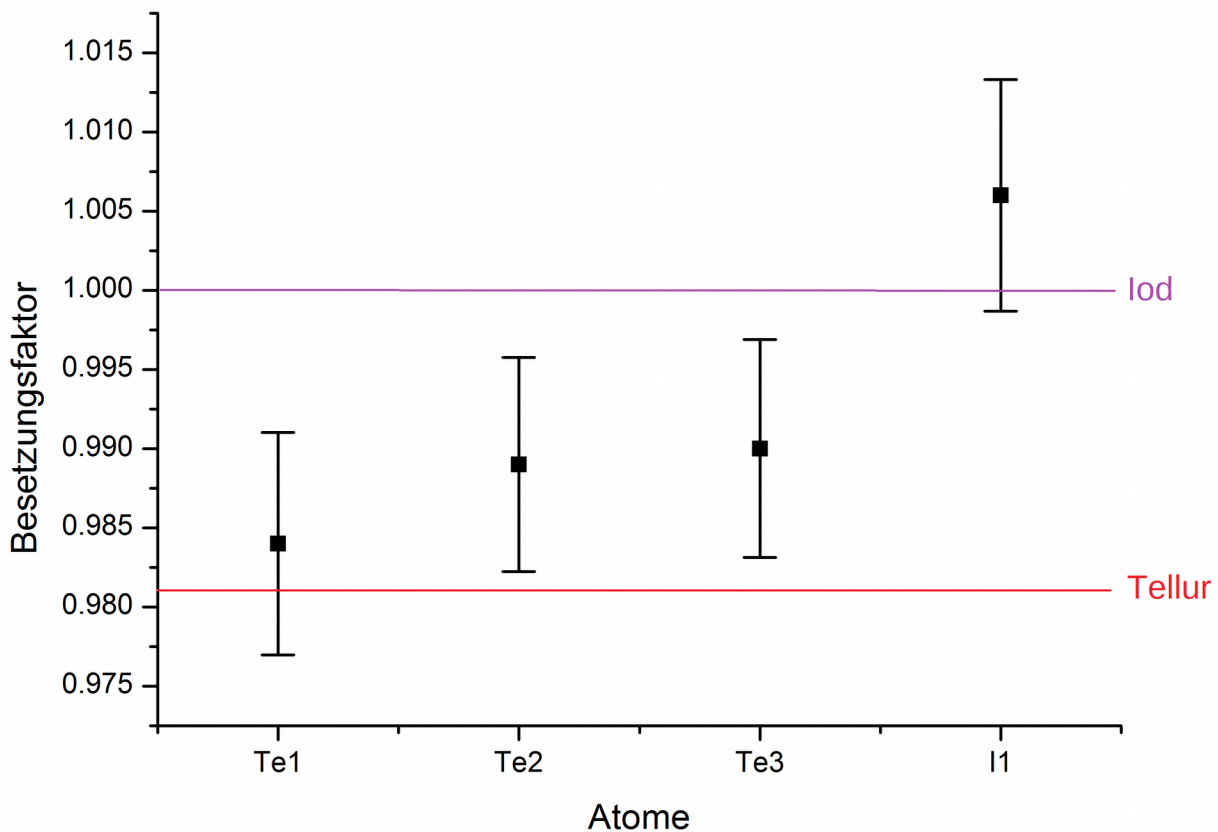
Mit dem schwereren Homologen von Selen, Tellur, sind bisher nur zwei Iodo-Tellur-Kationen bekannt, das  $TeI_3^+$ -Kation sowie das  $Te_6I_2^{2+}$ -Polykation, welches isostrukturell zum Selen-Analogon in Abbildung 5.1.1 ist. Diese wurden erstmals von A. Fischer in  $TeI_3[AlI_4]$  sowie durch J. Beck in  $Te_6I_2[WCl_6]_2$  erhalten.<sup>34,66</sup> Das  $Te_6I_2^{2+}$ -Polykation konnte auch in einem Strukturtypen mit ähnlicher Summenformel durch erneut T. Marschall gefunden werden, in  $Te_6I_2[MCl_6]Cl$  ( $M = W, Ta$ ). Im Gegensatz zum Strukturtypen  $Te_6I_2[MCl_6]_2$ , liegen hier diskrete Halogenid-Ionen vor.<sup>70</sup>

Die Benennung der Substanzklasse als "Iodo-Tellur"-Polykationen leitet sich von der Bezeichnung 1,4-Diiodo-cyclohexatelluriumdication für das  $Te_6I_2^{2+}$ -Polykation ab und wurde durch J. Passmore eingeführt. Der Sechsering der Telluratome bildet eine Sesselkonformation aus, bei der zwei Iodatome axial gebunden werden. Die axiale Position bietet zwar etwas weniger Raum als die Äquatoriale, aber die Polykationen erhalten einen würfelförmigen Aufbau und lassen sich innerhalb von Kristallstrukturen dichter packen, als bei äquatorial gebundenen Iodatomen.

## 5.2 Unterscheidung von Iod und Tellur in Einkristallstrukturanalysen

Die Intensität der Streuung von Röntgenstrahlung eines Atoms wird in Abhängigkeit vom Streuwinkel als Atomformfaktor-Funktion bezeichnet.<sup>92</sup> Die Intensität nimmt mit steigender Ordnungszahl zu und Atome, wie Tellur und Iod, die im Periodensystem nebeneinander stehen, haben bei gleichen  $\Theta$ -Winkeln nur eine geringfügig unterschiedliche Streuintensität.

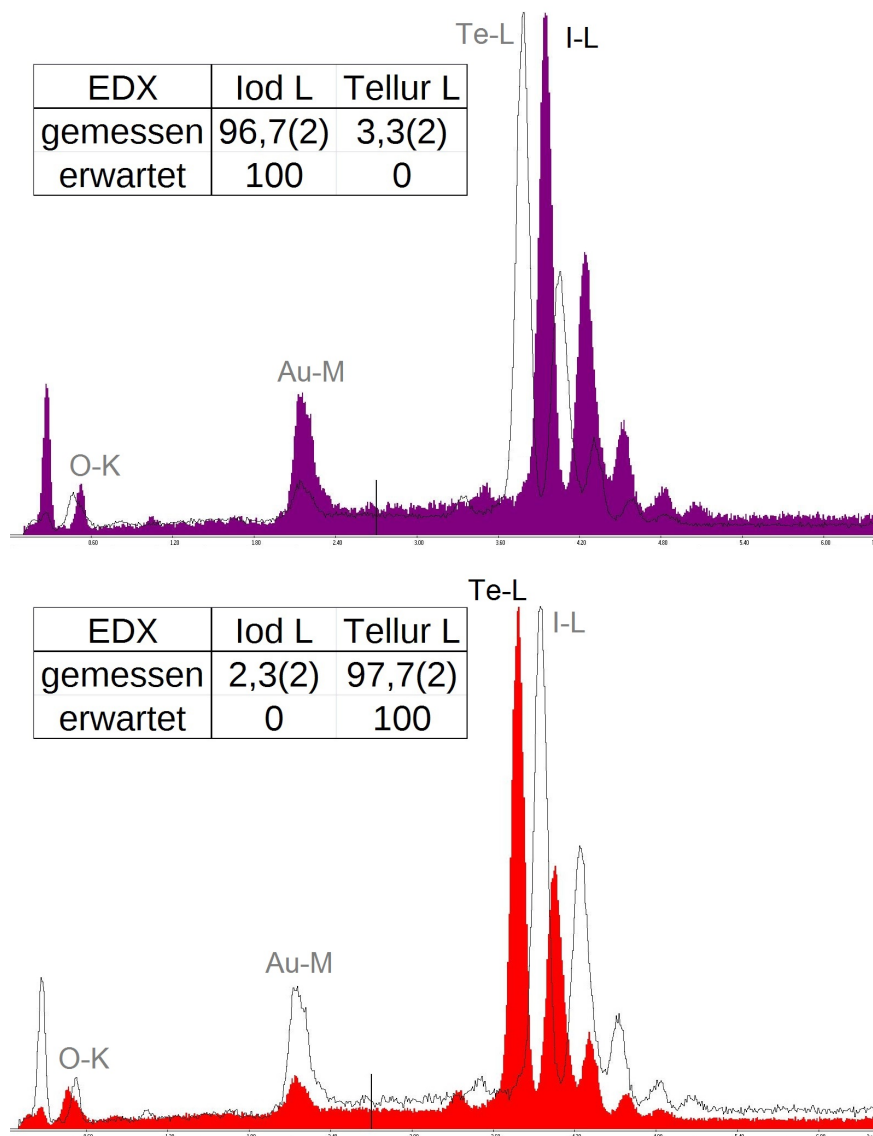
Werden bei der Strukturverfeinerung die Besetzungsfaktoren freigegeben, lässt sich für qualitativ hochwertige Datensätze der Unterschied der Streuintensität beobachten. Alle Iod- und Telluratome werden als Iodatome behandelt. Ist die jeweilige Atomlage tatsächlich mit Iod besetzt, wird ein Besetzungsfaktor von 1 erwartet. Bei einer Besetzung mit Tellur, wird ein Faktor von 0,981 erwartet. Dieser Wert ergibt sich aus dem Quotienten der Ordnungszahlen beider Elemente. In Abbildung 5.2.1. wird das Ergebnis dieses Verfahrens beispielhaft für die Verbindung  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$ , welche in Kapitel 5.4 beschrieben wird, gezeigt.



**Abbildung 5.2.1:** Werte der freigegebenen Besetzungsfaktoren für unabhängige Iod- und Telluratome bei einer Strukturverfeinerung beider Atomsorten als Iodatome in der Verbindung  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$ . Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen der Besetzungsfaktoren an.

Die Abbildung 5.2.1 zeigt einen signifikanten Unterschied der Besetzungsfaktoren der beiden Atomsorten, allerdings ist dieser nicht so groß wie theoretisch erwartet. Aufgrund des geringen Unterschieds der Streuintensitäten von Iod und Tellur funktioniert diese Methode nicht, sobald der Datensatz aufgrund von Fehlordnungen, Verzwillingungen oder schlechten Einkristallqualitäten verfälschte Intensitäten enthält, obwohl gerade in solchen Fällen die

zusätzliche Information nützlich wäre. In einem solchen Fall kann die Zuordnung über die Bindigkeit der Atome erfolgen. Iodatome sind in den hier vorgestellten Substanzklassen häufig isoliert oder einbindig, während Telluratome in den meisten Fällen zwei- oder dreibindig sind. Das Iod- zu Tellurverhältnis kann durch EDX-Analysen bestimmt werden. Die spektrale Auflösung des Rasterelektronenmikroskops (Zeiss DSM 940) reicht aus, um die charakteristischen Röntgenstrahlung beider Elemente zu unterscheiden. Hierfür wurden saubere, sublimierte Proben beider Elemente getrennt voneinander vermessen und unter der Annahme ausgewertet, es läge eine Iod-Tellur Mischung vor. Es wurde nun überprüft, ob die Auswertungssoftware (EDAX Genesis) erkennt, dass nur jeweils ein Element vorliegt. Das Ergebnis wird in Abbildung 5.2.2 gezeigt.



**Abbildung 5.2.2:** EDX-Spektren reiner Iod- oder Tellurproben mit einer Auswertung unter der Annahme, beide Elemente lägen vor. Der Fehler bei der Unterscheidung beider Elemente liegt im Bereich 2,5 - 3,5 %. Links innerhalb der Spektren sind Peaks von Kohlenstoff (Probenträger), Sauerstoffspuren, die immer vorhanden sind und Gold (Besputterung) zu erkennen. Alle weiteren Peaks gehören zu Iod (oben) oder Tellur (unten). Im Spektrum ist der Umriss des Spektrums des jeweils anderen Elements eingezeichnet.

## 5.3 $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$

### 5.3.1 Darstellung

Die Darstellung von  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$  wird zu Beginn von Kapitel 3.4.1 beschrieben.

### 5.3.2 Chemische Analyse

Mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV die Probe experimentell vermessen. Die erwartete Zusammensetzung konnte grob bestätigt werden.

**Tabelle 5.3.2.1:** Elementanalyse von  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$  und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent.

$\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$	Te-L	I-L	Zr-L	Cl-K
gemessen	43,4(16)	15,4(10)	5,5(5)	35,7(20)
berechnet	40	13,3	6,6	40

### 5.3.3 Einkristallstrukturbestimmung

Ein Einkristall der Summenformel  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$  wurde an einem Röntgendiffraktometer bei 123 K vermessen. Aus den systematischen Auslöschungen der Beugungsbilder ergibt sich die Laue-Klasse  $2/m$ . Mittels direkter Methoden (*ShelXS-2013*) konnte ein Strukturmodell in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  erhalten werden. Aufgrund der sehr guten Kristallqualität wurde eine Extinktionskorrektur<sup>92</sup> durchgeführt. Der Primärstrahl wird an den stark reflektierenden Netzebenen mit zunehmender Eindringtiefe geschwächt, so dass ein Korrekturfaktor  $\epsilon$  für diesen sekundären Extinktionseffekt eingeführt wird, welcher sich zu  $0,00056(5) \text{ \AA}^{-3}$  ergibt.

Nach der Extinktionskorrektur sowie eine Multiscan-Absorptionskorrektur ergeben sich Gütefaktoren von  $R(|F|) = 1,58 \%$  für  $F_o > 4\sigma(F_o)$  und  $wR(F^2) = 3,42 \%$  für alle Reflexe.

**Tabelle 5.3.3.1:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>].

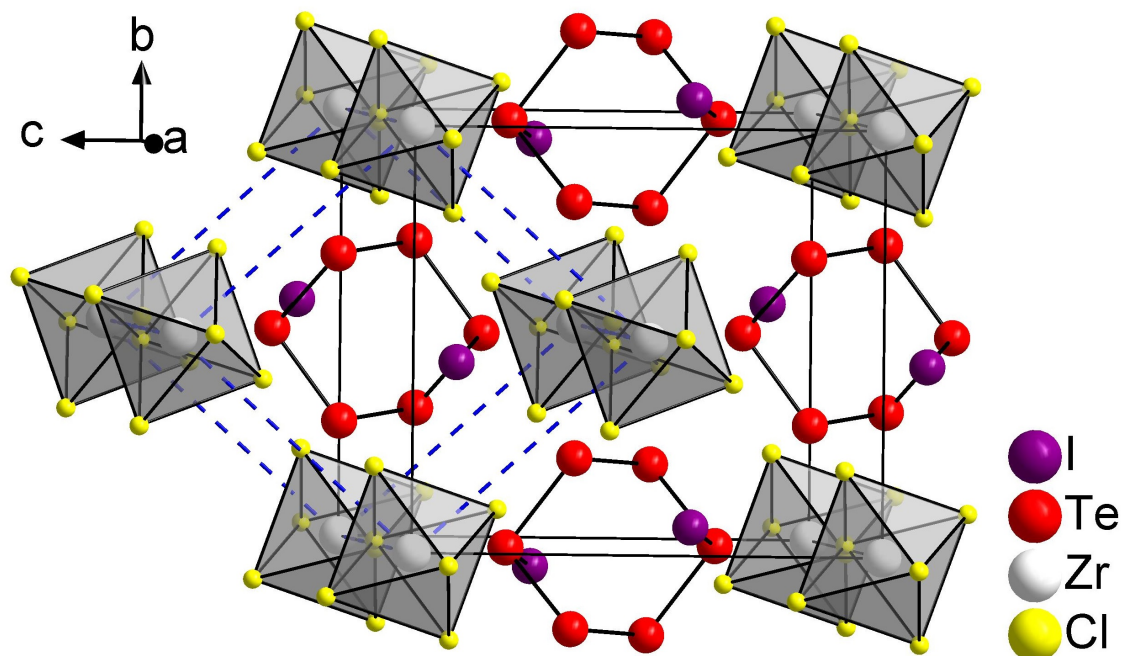
Substanz	Te <sub>6</sub> I <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten /Å	<i>a</i> = 8,0440(2)
	<i>b</i> = 10,5962(3)
	<i>c</i> = 11,6659(4)
Winkel /°	<i>β</i> = 104,919(2)
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	960,83(5)
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	4,574
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,070 · 0,070 · 0,070
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-Kα <sub>1</sub> : λ = 0,709319 Å
Messbereich	3,25° < Θ < 27,46°
Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 % bis 25,24°
Limitierende Miller-Indices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	14878
Zahl der unabhängigen Reflexe	2197
Gütefaktor der Mittelung R <sub>int</sub>	4,56 %
Zahl der verfeinerten Parameter	71
Verhältnis Reflexe/Parameter	45
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	13,521
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,40 / 0,16
R( F ) und wR(F <sup>2</sup> ) für [n] F <sub>o</sub> >4σ(F <sub>o</sub> )	1,58 %, 3,37 %, [n = 2057]
R( F ) und wR(F <sup>2</sup> ) für alle Reflexe	1,79 %, 3,42 %
GooF (F <sup>2</sup> )	1,145
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	0,587 / -0,549

**Tabelle 5.3.3.2:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Atome in der Struktur von  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$ . Alle Atome außer Zr besetzen die allgemeine Wyckoff-Lage 4e. Die Zirkoniumatome besetzen die spezielle Wyckoff-Lage 2a.

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
I	0,1902(1)	0,5595(1)	0,1218(1)	26(1)
Te1	0,6800(1)	0,6866(1)	0,1110(1)	23(1)
Te2	0,4318(1)	0,7089(1)	0,9113(1)	21(1)
Te3	0,5186(1)	0,5037(1)	0,2252(1)	21(1)
Zr	0	0,5	0,5	17(1)
Cl1	0,7126(1)	0,4815(1)	0,5339(1)	23(1)
Cl2	0,1039(1)	0,6006(1)	0,6969(1)	25(1)
Cl3	0,9189(1)	0,7055(1)	0,4064(1)	25(1)

### 5.3.4 Diskussion der Kristallstruktur

$\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Es handelt sich um eine AB-Struktur aus verzerrt würfelförmigen  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Polykationen und oktaedrischen  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Anionen. Jedes Ion wird von acht Ionen entgegengesetzter Ladung koordiniert, so dass eine CsCl-Anordnung adaptiert wird, siehe Abbildung 5.3.4.1.



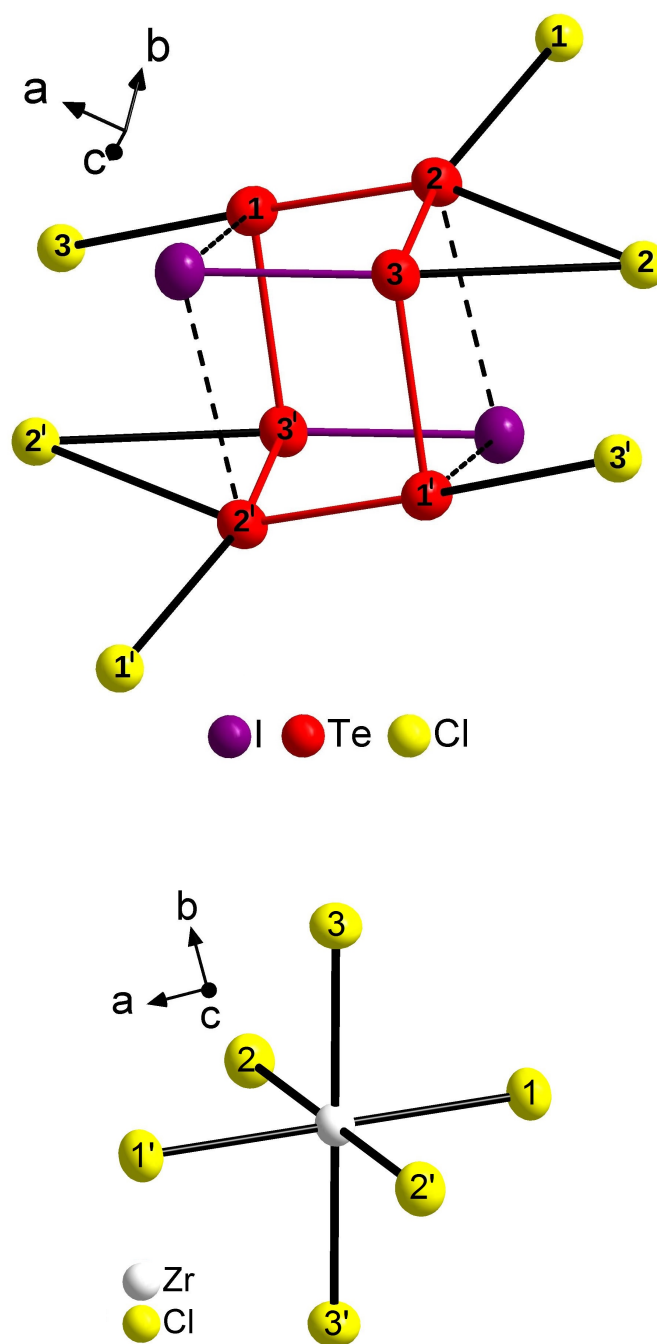
**Abbildung 5.3.4.1:** Erweiterte Elementarzelle von  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$  (schwarz) und die Koordination der  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kationen durch  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Anionen (blau), welche als graue, transparente Polyeder dargestellt sind. Die CsCl-Pseudoelementarzelle ist durch gestrichelte Linien angedeutet.



Das zentrosymmetrische 1,4-Diodocyclohexatelluriumdikation hat eine Sesselkonformation mit axial gebundenen Iodatomen. Die Iodatome können auch als Ecken eines verzerrten Würfels angesehen werden. Zusätzlich gibt es zahlreiche Te-Cl-Wechselwirkungen unterhalb der Summe der *vdW*-Radien von 3,9 Å. Die kürzesten Te-Cl-Abstände bis 3,5 Å sind in Abbildung 5.3.4.2 eingezeichnet.

**Tabelle 5.3.4.1 (links):** Ausgewählte Abstände /Å und Winkel /° des Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Kations und des [ZrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anions in Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>]. **Abbildung 5.3.4.2 (rechts):** Das Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Kation und alle Te-Cl-Abstände bis 3,5 Å (oben) und das oktaedrische [ZrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anion (unten) in Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>]. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80% dargestellt.

Atome	Abstände
Te1-Te2	2,6605(3)
Te1-Te3	2,8475(3)
Te2-Te3	2,8449(3)
Te3-I	2,6721(3)
Te1-I	4,0895(1)
Te2-I	3,8437(1)
Te1-Cl3	3,4922(1)
Te2-Cl1	3,2376(1)
Te2-Cl2	3,3360(1)
Te3-Cl2	3,1381(1)
Zr-Cl1	2,4517(9)
Zr-Cl2	2,4746(8)
Zr-Cl3	2,4482(8)
Atome	Winkel
Te1-Te2-Te3	103,76(1)
Te2-Te3-Te1'	97,52(1)
Te3-Te1'-Te2'	98,06(1)
Te2-Te3-I	100,81(1)
Te1'-Te3-I	98,93(1)
Cl1-Zr-Cl1'	180,0
Cl1'-Zr-Cl2'	90,62(3)
Cl2-Zr-Cl2'	180,0
Cl2-Zr-Cl3	91,06(3)
Cl3-Zr-Cl3'	180,0



Die in Tabelle 5.3.4.1 angegebenen Te-Te-Te-Winkel liegen im Bereich von 97,5 - 103,8°. Die beiden Te-Te-I-Winkel innerhalb des Sessels liegen mit 98,93 und 100,81° ebenfalls in diesem Intervall. Die Te-Te- und die Te-I-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich zwischen 2,66 - 2,85 Å. Das Polykation zeigt die typische Bindungslängenalternanz und unterscheidet sich nur minimal vom bereits bekannten  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation in  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{WCl}_6]_2$ . Das  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Anion bildet einen fast idealen Oktaeder mit typischen Zr-Cl-Bindungslängen im Bereich von 2,45 Å.

## 5.4 $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$

### 5.4.1 Darstellung

Ein Gemenge aus 116,5 mg (0,91 mmol) Tellur, 22,4 mg (0,083 mmol)  $\text{TeCl}_4$ , 42,1 mg (0,17 mmol) Iod und 119,8 mg (0,33 mmol)  $\text{TaCl}_5$  wurde in einer evakuierten Duranglasampulle in einem Temperaturgradienten von 170° - 150 °C erhitzt. Innerhalb von 11 Tagen sind schwarze, isometrische Kristalle im wärmeren Quellenbereich der Ampulle entstanden.



### 5.4.2 Chemische Analyse

Zur chemischen Analyse der erhaltenen Verbindungen wurden einige ausgewählte Kristall-Agglomerate gespalten und die Zusammensetzung der Bruchkanten mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV vermessen. Die Zusammensetzung der Zielverbindung  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$  konnte mit guter Genauigkeit bestätigt werden, siehe Tabelle 5.4.2.1.

**Tabelle 5.4.2.1:** Elementanalyse von  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$  und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent.

$\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$	Te-L	I-L	Ta-M	Cl-K
gemessen	25,9(5)	9,2(3)	11,0(3)	53,9(7)
berechnet	27,3	9,1	9,1	54,5

### 5.4.3 Einkristallstrukturbestimmung

Ein Einkristall von Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub>[TaCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub> wurde an einem Röntgendiffraktometer bei 123 K vermessen. Der Datensatz umfasst 27012 Reflexe, von denen 3856 Reflexe unabhängig sind. Die Konsistenz der symmetrieäquivalenten Reflexe ergab einen Gütefaktor der Mittelung von 6,10 %.

Wie im vorherigen Kapitel ergibt sich aus den systematischen Auslöschungen der Beugungsbilder die Laue-Klasse  $2/m$ . Die Strukturlösung erfolgte in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Atompositionen konnten mit dem Programm *ShelXT* bestimmt werden. Nach einer iterativen Strukturverfeinerung und einer Multiscan-Absorptionskorrektur wird für alle Reflexe ein R-Wert von 2,88 % und einen gewichteter R-Wert von 5,84 % erhalten.

**Tabelle 5.4.3.1:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Atome in der Struktur von Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub>[TaCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub>. Alle Atome besetzten die allgemeine Wyckoff-Lage 4e.

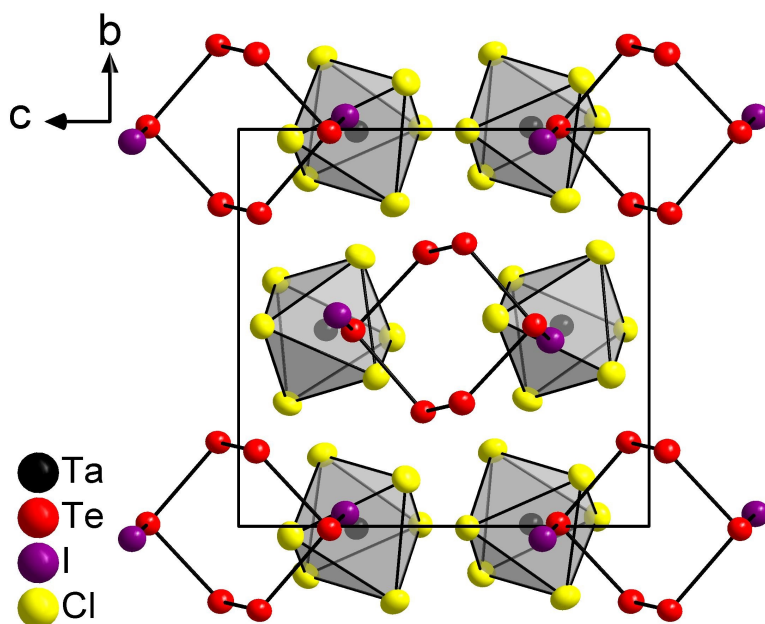
Atome	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
Ta	0,1364(1)	0,4948(1)	0,7874(1)	20(1)
Te1	0,4911(1)	0,4932(1)	0,7210(1)	22(1)
Te2	0,4397(1)	0,2884(1)	0,5501(1)	23(1)
Te3	0,6157(1)	0,3107(1)	0,4563(1)	24(1)
I	0,7280(1)	0,5314(1)	0,7595(1)	26(1)
Cl1	0,3435(1)	0,5040(1)	0,9427(1)	24(1)
Cl2	0,2280(1)	0,3770(1)	0,6640(1)	27(1)
Cl3	0,9501(1)	0,4761(1)	0,6263(1)	28(1)
Cl4	0,1921(1)	0,6795(1)	0,7036(1)	29(1)
Cl5	0,1117(1)	0,3098(1)	0,8811(1)	28(1)
Cl6	0,0615(1)	0,6186(1)	0,9080(1)	30(1)

**Tabelle 5.4.3.2:** Kristallographische Daten von  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$  und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanz	$\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten /Å /°	$a = 11,6615(2)$
	$b = 10,5653(1)$
	$c = 11,5553(2)$
	$\beta = 111,700(1)$
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	1322,80(4)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	4,536
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,120 · 0,080 · 0,028
<hr/>	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha_1$ : $\lambda = 0,709319$ Å
Messbereich	$3,59^\circ < \Theta < 30,03^\circ$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,8% bis $25,24^\circ$
Limitierende Miller-Indices	$-16 \leq h \leq 16, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	27012
Zahl der unabhängigen Reflexe	3856
Gütefaktor der Mittelung $R_{\text{int}}$	6,10 %
Zahl der verfeinerten Parameter	100
Verhältnis Reflexe/Parameter	39
<hr/>	
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	18,288
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,63 / 0,22
<hr/>	
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für $[n] F_o > 4\sigma(F_o)$	2,38 %, 5,67 %, $[n = 3405]$
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für alle Reflexe	2,88 %, 5,84 %
GooF ( $F^2$ )	1,080
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	1,574 / -1,597

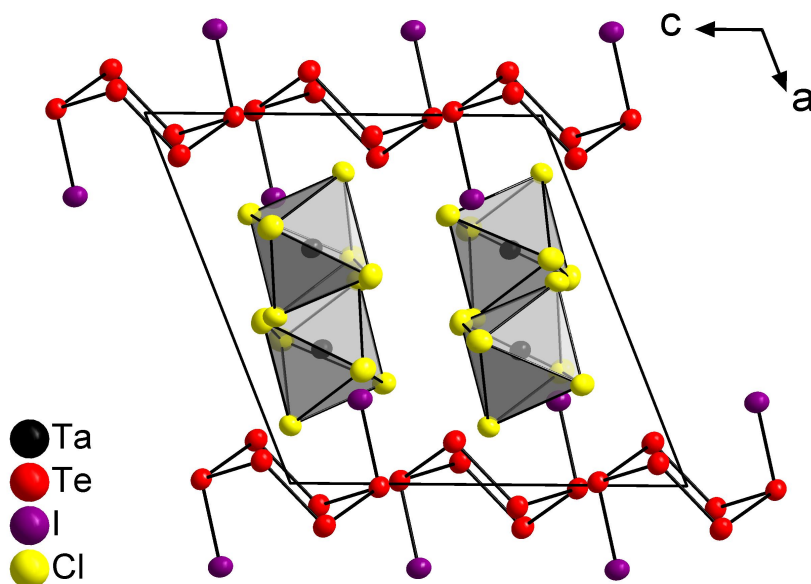
#### 5.4.4 Diskussion der Kristallstruktur

$\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und ist isotyp zur Verbindung  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{WCl}_6]_2$ .<sup>66</sup>



**Abbildung 5.4.4.1:** Erweiterte Elementarzelle von  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$  in einer Projektion entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80% dargestellt.

Die Polykationen besetzen die Ecken und  $bc$ -Flächenmitten der Elementarzelle. Jeweils zwei  $[\text{TaCl}_6]^-$ -Anionen sind entlang der  $a$ -Achse zwischen den Polykationenschichten angeordnet.



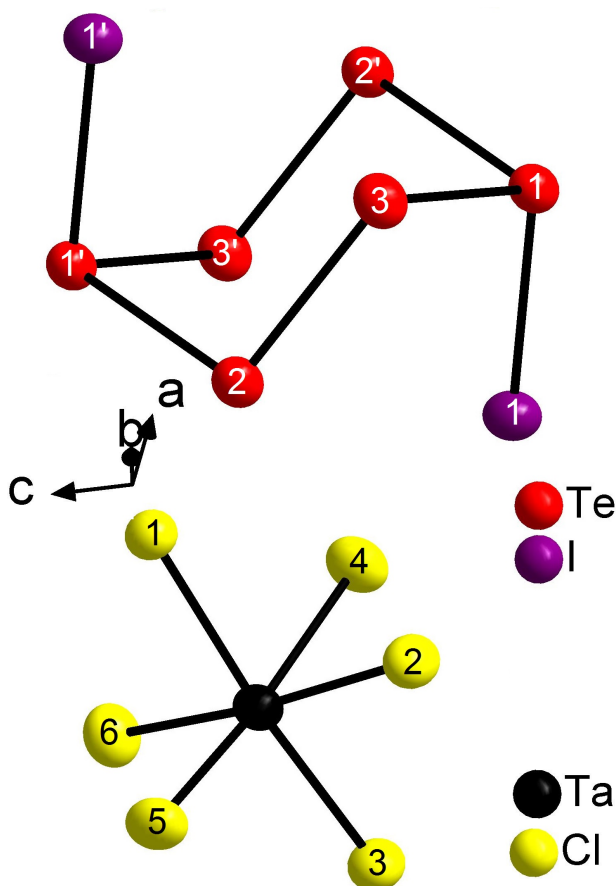
**Abbildung 5.4.4.2:** Erweiterte Elementarzelle von  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$  im Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80% dargestellt.

Die Schwerpunkte der Polykationen sind würfelförmig von zehn Tantalatomen in Form eines zweifach überkappten Würfels koordiniert. Das Koordinationspolyeder eines Tantalatoms ist ebenfalls ein zweifach überkappter Würfel, der aus fünf weiteren Tantalatomen und fünf Polykation-Schwerpunkten besteht. Diese Koordination findet sich auch in der  $AB_2$ -Struktur  $MoSi_2$ .<sup>119,66</sup> Die Bindungslängen und -Winkel des Kations sind sehr ähnlich zu denen in den Verbindungen  $Te_6I_2[ZrCl_6]$  und  $Te_6I_2[WCl_6]_2$ , siehe Tabelle 5.4.4.1. Das  $[TaCl_6]^-$ -Anion besteht aus einem leicht verzerrten Oktaeder mit Ta-Cl-Bindungslängen zwischen 2,28 Å und 2,42 Å. Dieses Intervall ist fast identisch zu dem Ta-Cl-Bindungslängen in  $(Te_8)_{1,3}(Te_6)_{0,7}[TaCl_6]_4$  (siehe Kapitel 2.6), welche zwischen 2,28 Å und 2,41 Å variieren.

**Tabelle 5.4.4.1 (links):** Ausgewählte Abstände /Å und Winkel /° des  $Te_6I_2^{2+}$ -Kations und des  $[TaCl_6]^-$ -Anions in  $Te_6I_2[TaCl_6]_2$ . **Abbildung 5.4.4.3 (rechts):** Das  $Te_6I_2^{2+}$ -Kation (oben) und das oktaedrische  $[TaCl_6]^-$ -Anion (unten) in  $Te_6I_2[TaCl_6]_2$ . Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.

Atome	Abstände
Te1-Te2'	2,8402(4)
Te2-Te3	2,6617(4)
Te1-Te3	2,8555(4)
Te1-I1	2,6616(4)
Ta-Cl1	2,4203(12)
Ta-Cl2	2,4186(10)
Ta-Cl3	2,2873(12)
Ta-Cl4	2,3729(11)
Ta-Cl5	2,3035(11)
Ta-Cl6	2,3053(11)

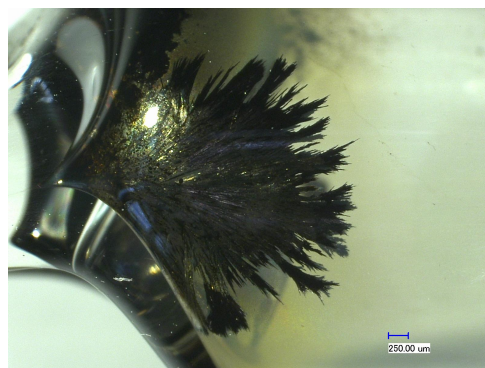
Atome	Winkel
Te2'-Te1-Te3	97,459(13)
Te1-Te3-Te2	99,138(12)
Te3-Te2-Te1'	102,671(13)
Te2'-Te1'-I1	99,849(12)
Te3-Te1-I1	99,215(12)
Cl1-Ta-Cl2	85,44(4)
Cl1-Ta-Cl3	173,65(4)
Cl5-Ta-Cl4	171,93(4)
Cl6-Ta-Cl2	175,46(4)



## 5.5 $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$

### 5.5.1 Darstellung

Die Darstellung von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  wird in Kapitel 2.7 beschrieben. Die Verbindung kristallisiert in Form silberner Nadeln. In einigen Ansätzen ist  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  getrennt vom Nebenprodukt aus Kapitel 2.7,  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$ , auskristallisiert, so dass phasenreine Proben für weitere analytische Messungen erhalten werden konnten, siehe Abbildung 5.5.1.1.



**Abbildung 5.5.1.1:** Phasenreine Nadeln von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ , die aufgrund der Beleuchtung schwarz wirken.

### 5.5.2 Chemische Analyse

Mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV die Probe experimentell vermessen. Die erwartete Zusammensetzung konnte mit einem Fehler von weniger als 5 Atomprozent für jedes Element bestätigt werden.

**Tabelle 5.5.2.1:** Elementanalyse von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent. Der Sauerstoffwert kann nicht zuverlässig bestimmt werden und wird nicht mit berechnet.

$\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$	Te-L	I-L	Mo-L	Cl-K
gemessen	36(1)	14(1)	10,1(4)	40(2)
berechnet	33,3	11,1	11,1	44,4

### 5.5.3 Einkristallstrukturbestimmung

Von der Verbindung  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  wurden drei Einkristalle an einem Einkristalldiffraktometer bei 123 K vermessen. Das System Te / I /  $\text{MoOCl}_4$  wurde bereits von T. Marschall untersucht, der im Rahmen seiner Diplomarbeit die Verzwilligungen und Fehlordnungen seiner erhaltenen Kristalle nicht auflösen konnte und keine Strukturlösung erhalten hat.<sup>118</sup>

Die erste aufgestellte Elementarzelle, der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messung, hatte die Gitterparameter:  $a = 8,2071 \text{ \AA}$ ,  $b = 35,900 \text{ \AA}$  und  $c = 15,8845 \text{ \AA}$  im orthorhombischen Kristallsystem mit einer sehr langen  $b$ -Achse. Die systematischen Auslöschungen der Beugungsbilder deuteten hier auf die Laue Gruppe  $mm2$  und die Raumgruppe  $Cm2e$ .

Mit Hilfe der Programme Coset und TwinRotMat konnte jedoch eine Zwillingsmatrix erhalten werden:  $(1 \ 0 \ 1; 0 \ -1 \ 0; 0 \ 0 \ -1)$  und die Zelle korrekt im monoklinen Kristallsystem mit einer

halbierten  $b$ -Achse aufgestellt werden:  $a = 18,4144(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 15,8828(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,2014(3) \text{ \AA}$ , mit einem monoklinen Winkel von  $102,88^\circ$ .

Das Zwillingsdomänenverhältnis liegt für alle drei vermessenen Einkristalle im Bereich  $50 : 50$ . Beim letzten gemessenen Kristall, dessen Daten in Abbildung 5.5.3.2 gezeigt sind, bei  $49,4(1) : 50,6(1)$ .

Während der Strukturlösung mittels Charge-Flipping-Methoden (*ShelXT*) ergibt sich die Laue-Klasse  $2/m$  und die Raumgruppe  $P2_1/c$ . Nach einer Multiscan-Absorptionskorrektur wird für alle Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  ein R-Wert von 4,41 % und einen gewichteter R-Wert von 7,94 % erhalten.

Das neue, polymere Iodo-Tellur-Polykation war in den Strukturlösungen der ersten beiden vermessenen Einkristalle fehlgeordnet und konnte erst im letzten vermessenen Kristall fehlordnungsfrei erhalten werden. Die fehlordnungsfreie Strukturlösung wird im folgenden Kapitel diskutiert.

**Tabelle 5.5.3.1:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  der Atome in der Struktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ . Alle Atome besetzten die allgemeine Wyckoff-Lage  $4e$ .

Atome	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Te1	0,3563(1)	0,5479(1)	0,5559(1)	29(1)
Te2	0,1454(1)	0,5465(1)	0,9518(1)	29(1)
Te3	0,3157(1)	0,4251(1)	0,7746(2)	34(1)
Te4	0,1707(1)	0,4350(1)	0,6961(2)	33(1)
Te5	0,1880(1)	0,4248(1)	0,2121(2)	40(1)
Te6	0,3330(1)	0,4384(1)	0,2732(2)	43(1)
I1	0,2283(1)	0,6298(1)	0,4794(1)	32(1)
I2	0,2720(1)	0,6304(1)	0,9963(1)	34(1)
Mo1	0,5149(2)	0,7488(1)	0,9382(3)	25(1)
Mo2	0,0170(2)	0,2514(1)	0,3358(3)	27(1)
Cl1	0,3878(4)	0,7542(3)	0,8244(13)	34(2)
Cl2	0,6441(4)	0,7394(3)	0,9483(11)	29(2)
Cl3	0,5083(3)	0,6026(3)	0,9035(6)	31(1)
Cl4	0,5168(3)	0,8961(3)	0,8754(7)	29(1)
Cl5	0,8883(4)	0,2451(3)	0,3272(11)	28(2)
Cl6	0,0197(3)	0,1042(3)	0,3972(7)	32(1)
Cl7	0,1445(4)	0,2607(3)	0,4450(12)	30(2)
Cl8	0,0089(3)	0,3978(3)	0,3762(8)	33(1)
O1	0,5154(10)	0,7427(6)	0,6400(20)	27(4)
O2	0,0185(11)	0,2540(7)	0,6300(20)	25(4)

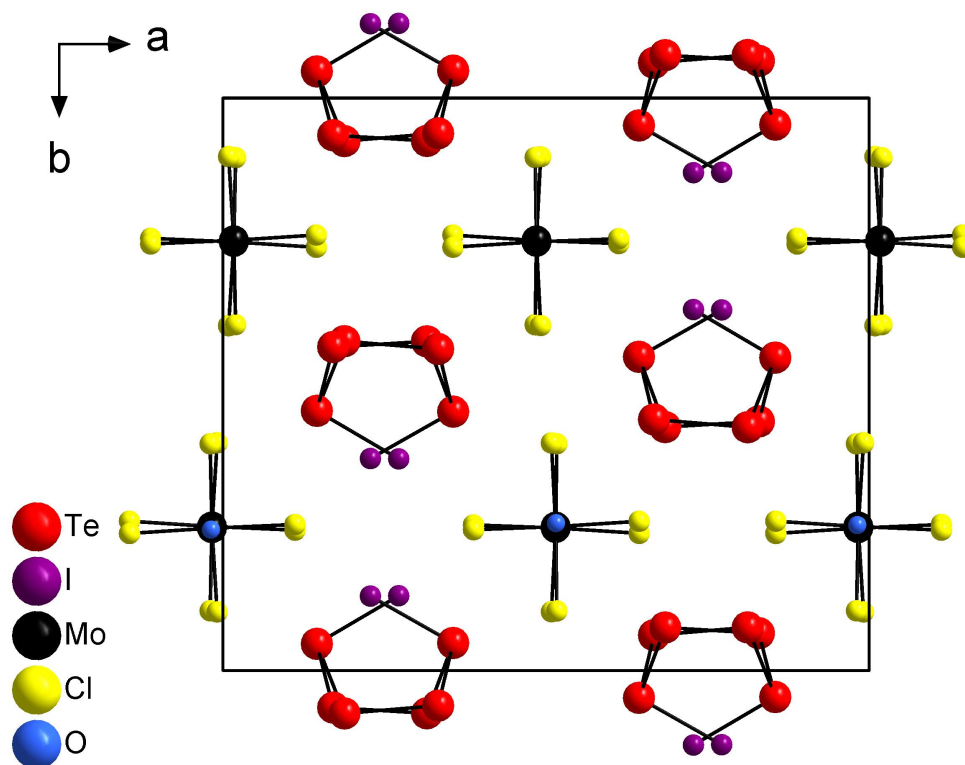


**Tabelle 5.5.3.2:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von Te<sub>3</sub>I[MoOCl<sub>4</sub>].

Substanz	Te <sub>3</sub> I[MoOCl <sub>4</sub> ]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten /Å /°	<i>a</i> = 18,4144(12)
	<i>b</i> = 15,8828(10)
	<i>c</i> = 8,2014(3)
	<i>β</i> = 102,878(4)
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	2338,3(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	4,337
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,130 · 0,006 · 0,005
<hr/>	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-Kα <sub>1</sub> : λ = 0,709319 Å
Messbereich	3,01° < Θ < 27,50°
Vollständigkeit des Datensatzes	99,8% bis 25,24°
Limitierende Miller-Indices	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	35451
Zahl der unabhängigen Reflexe	5359
Gütefaktor der Mittelung R <sub>int</sub>	10,15 %
Zahl der verfeinerten Parameter	182
Verhältnis Reflexe/Parameter	29
<hr/>	
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	11,959
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,94/ 0,30
<hr/>	
R( F ) und wR(F <sup>2</sup> ) für [n] F <sub>o</sub> >4σ(F <sub>o</sub> )	4,41 %, 7,94 %, [n = 3526]
R( F ) und wR(F <sup>2</sup> ) für alle Reflexe	8,78 %, 9,16 %
GooF (F <sup>2</sup> )	0,958
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	3,094 / -1,878

## 5.5.4 Diskussion der Kristallstruktur

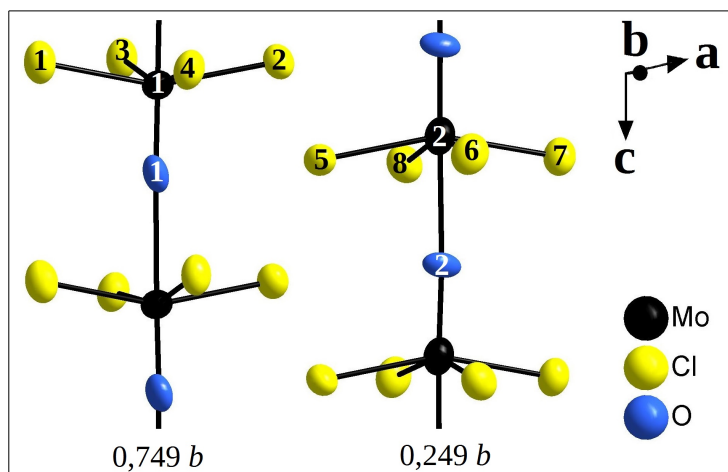
Die Kristallstruktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  besteht aus einem Anionenstrang aus  $\text{MoOCl}_4^-$ -Einheiten und polymeren  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Einheiten, eine Tellurkette, bei der an jedes dritte Telluratom ein Iodatombunden ist. Abbildung 5.5.4.1. zeigt die Anordnung der Stränge, die parallel zur  $c$ -Achse verlaufen.



**Abbildung 5.5.4.1:** Erweiterte Elementarzelle von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  in einer Projektion entlang der kristallographischen  $c$ -Achse.

Die polaren  $(\text{MoOCl}_4)_n$ -Stränge sind entlang der  $b$ -Achse alternierend angeordnet, so dass sich die Polarität aufhebt und die zentrosymmetrische Raumgruppe,  $P2_1/c$  zur Beschreibung der Struktur gewählt werden kann, siehe Abbildung 5.5.4.2.

Der Aufbau und die Bindungslängen beider  $\text{MoOCl}_4^-$ -Stränge sind ähnlich zu dem  $\text{MoOCl}_4^-$ -Strang in der Struktur von  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$  (siehe Kapitel 2.7) und vergleichbar zu den  $\text{WOCl}_4^-$ -Strängen von  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$ , die in Kapitel 3.5 diskutiert werden.



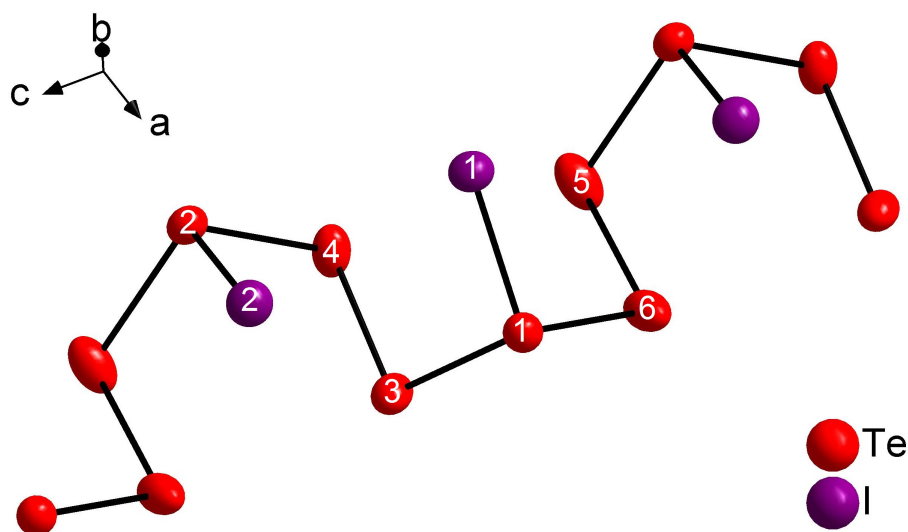
**Abbildung 5.5.4.2:** Die beiden unabhängigen, polaren  $\text{MoOCl}_4^-$ -Stränge von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ . Alle Atome sind durchnummeriert und als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.

Tabelle 5.5.4.1 zeigt die Bindungslängen und Winkel der anionischen  $\text{MoOCl}_4^-$ -Stränge in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ . Die Abweichung der Mo-O-Mo-Winkel von der Linearität zeigt, dass die Sauerstoffatome leicht aus der Mo-Mo-Achse ausgelenkt sind. Alle weiteren Winkel und Abstände sind im erwarteten Bereich.

**Tabelle 5.5.4.1:** Ausgewählte Abstände /Å und Winkel /° des polymeren  $\text{MoOCl}_4^-$ -Anions in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ .

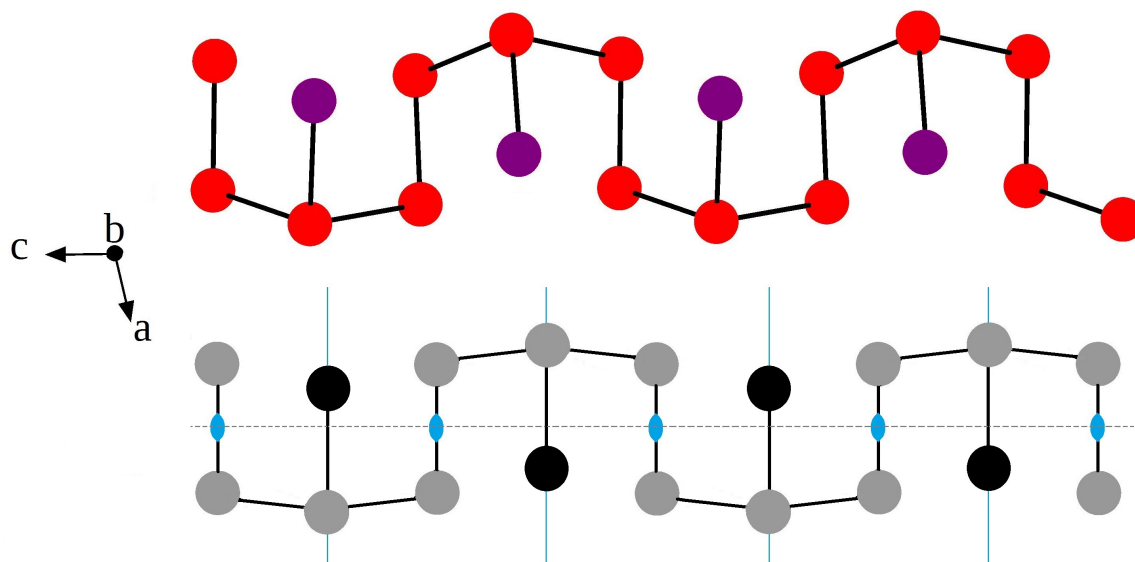
Atome	Abstände	Atome	Winkel
Mo1-O1	1,662(16)	Mo1-O1-Mo1'	173,1(6)
Mo1-O1'	2,446(16)	Mo2-O2-Mo2'	175,8(7)
Mo2-O2	1,701(16)	Cl1-Mo1-O1	80,1(5)
Mo2-O2'	2,403(16)	Cl2-Mo1-O1	78,8(5)
Mo1-Cl1	2,320(8)	Cl3-Mo1-O1	81,4(3)
Mo1-Cl2	2,367(7)	Cl4-Mo1-O1	79,7(3)
Mo1-Cl3	2,339(6)	Cl5-Mo2-O2	79,5(5)
Mo1-Cl4	2,397(5)	Cl6-Mo2-O2	79,1(3)
Mo2-Cl5	2,356(8)	Cl7-Mo2-O2	80,1(5)
Mo2-Cl6	2,391(6)	Cl8-Mo2-O2	80,2(3)
Mo2-Cl7	2,325(8)		
Mo2-Cl8	2,357(6)		

Das bislang unbekannte, polymere  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykation ist in Abbildung 5.5.4.3 gezeigt. Die Kette besteht aus sechs unabhängigen Telluratomen und zwei unabhängigen Iodatomen. Diese acht Atome bilden das Strukturmotiv und bilden eine Translationsperiode der Kette.

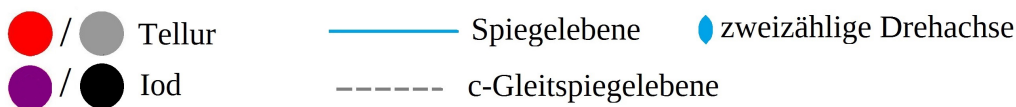


**Abbildung 5.5.4.3:** Ausschnitt aus dem polymeren  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykation in der Kristallstruktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ . Die Atome sind durchnummeriert und als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt.

Das  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykation hat einen räumlichen Aufbau, verfügt aber nur in einer Dimension über Translationsymmetrie. In diesem Fall kann die Symmetrie der Kette durch eine Balkengruppe ausgedrückt werden. Abbildung 5.5.4.4 zeigt die Tellur-Iod-Kette einmal wie aus der Strukturlösung erhalten (rot|violett) und einmal idealisiert (grau|schwarz).



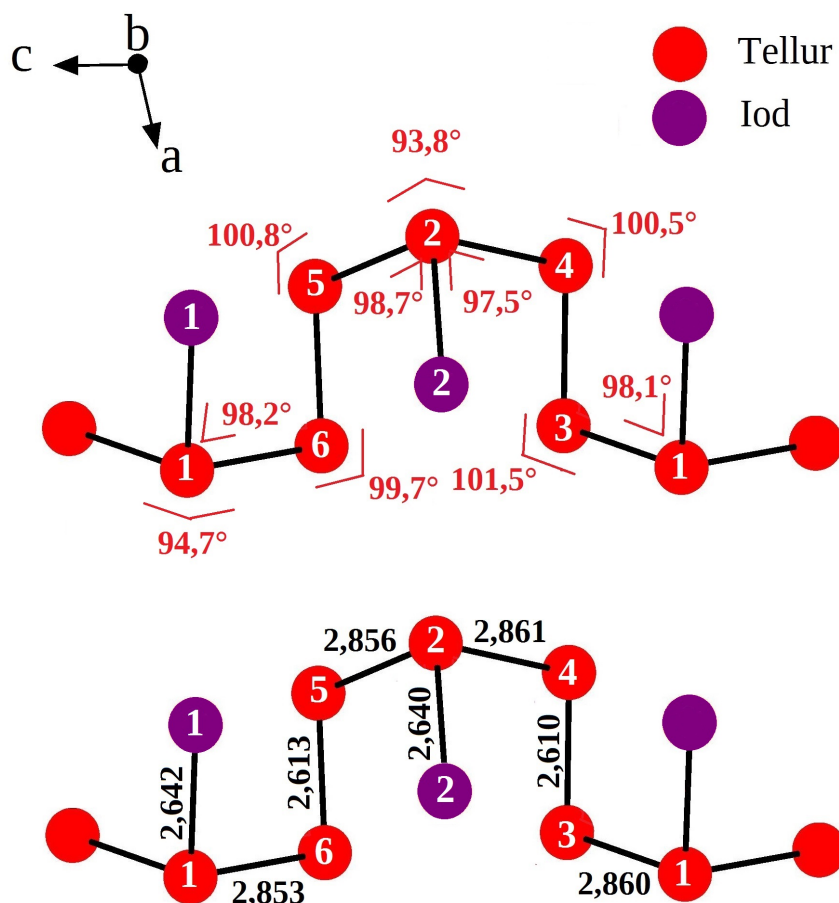
reale Struktur / idealisiertes Modell



**Abbildung 5.5.4.4:** Das  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykation innerhalb der Struktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  (oben) und idealisiert in der Balkengruppe  $pc2m$  (unten).

Das nicht idealisierte  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykation hat keine Symmetrieelemente außer der Identität und dementsprechend die Balkengruppe  $p1^*$ . Das  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykation hat idealisiert die Balkengruppe  $pc2m$  (Nr. 19). Alle Bindungslängen sind in Abbildung 5.5.4.5 sowie in Tabelle 5.5.4.2 angegeben. Die Winkel des Polykations liegen innerhalb eines Bereichs von  $93,8^\circ$  bis  $101,5^\circ$ . Der größte Winkelunterschied zwischen Winkeln, die im idealisierten Kation identisch wären, beträgt  $1,8^\circ$ . Die Abweichung der Bindungslängen von idealisierten, symmetrieäquivalenten Bindungen beträgt weniger als 1 pm.

\*Das  $p$  im Balkengruppensymbol wird zur Vereinfachung durch ein lateinisches "p" ausgedrückt und nicht, wie in der Nomenklatur gefordert, durch ein  $\rho$  in nordamerikanischer Schreibweise. Dieses "p" dient nur zur Anzeige einer Balkengruppe, die im Gegensatz zu Raum- oder Schichtgruppen, keine Zentrierungen aufweisen



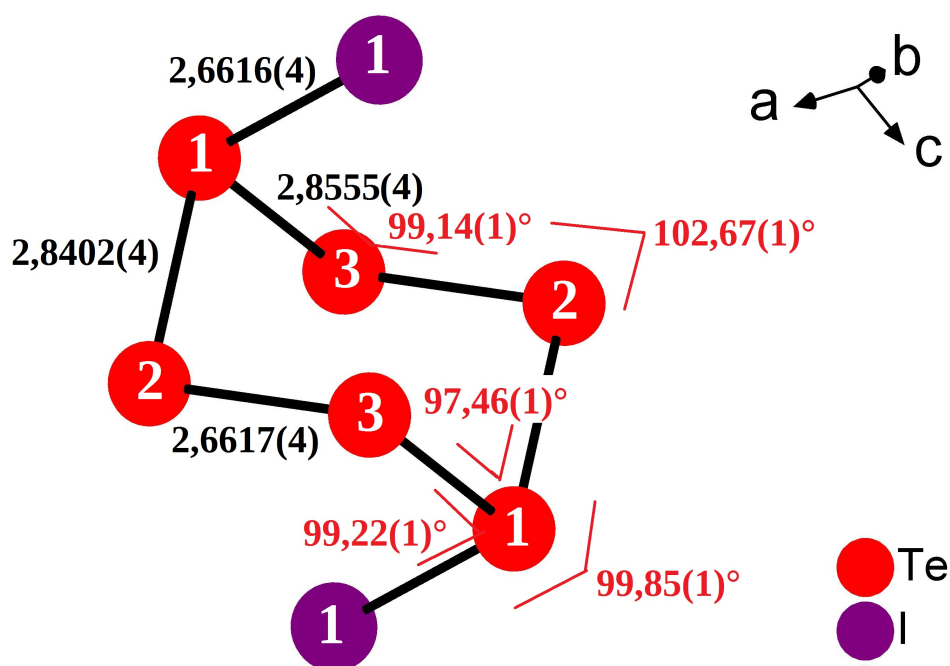
**Abbildung 5.5.4.5:** Bindungswinkel (oben) /° und -längen /Å (unten) des  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykations in der Struktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ .

Die Te-Te-Bindungen in  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$  zeigen die typische Bindungslängenalternanz, die in Kapitel 2.1 und 2.6 behandelt wurde. Auffällig ist die starke Ausprägung. Der Unterschied zwischen kürzester und längster Te-Te-Bindung beträgt 25 pm. Die Bindungslängendifferenzen im sesselförmigen  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Polykation liegen bei 18-19 pm in den Verbindungen  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{ZrCl}_6]$ ,  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$ ,  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{WCl}_6]_2$  und bei 20 pm im fehlordnungsreichen  $\text{Te}_8^{2+}$ -Polykation in  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$  (siehe Kapitel 2.6).

Der erwartete Wert für die Länge einer Te-I-Bindung liegt bei 2,67 Å, wie sie in den Strukturen von  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{WCl}_6]$ ,  $\text{TeI}_3[\text{AsF}_6]$  oder  $\text{TeI}_3[\text{SbF}_6]$  gefunden wird.<sup>84,88</sup> Die in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  ermittelten Werte von 2,6424(15) Å und 2,6398(16) Å sind um ca. 3 pm kürzer als alle bisher bekannten Te-I-Bindungen anorganischer Verbindungen innerhalb der ICSD-Datenbank. Die bisher kürzeste erfasste Te-I-Bindung innerhalb der CSD-Datenbank weist die Struktur von  $(\text{TeI}_3)\text{Al}[\text{O}(\text{CF}_3)_3]_4$  mit einer Te-I-Bindung von 2,651 Å auf.<sup>120</sup> Auch diese Bindung ist um 1 pm länger als die Te-I-Bindungen in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ , bei denen es sich damit um die bisher kürzesten bekannten Te-I-Bindungen handelt.

Die im Vergleich zum sesselförmigen  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Polykation stärker ausgeprägte Bindungslängenalternanz des  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykations ist verantwortlich für die minimal kürzeren Te-I-Bindungen, da von den freien Elektronenpaaren der zweibindigen Telluratome etwas mehr Ladungsdichte in die bindenden  $5p_\pi$ -Molekülorbitale der Te-I-Bindung doniert wird. Ein möglicher Grund dafür wäre eine bessere Überlappung der besetzten-Orbitale sowohl mit bindenden  $5p_\pi$ -Molekülorbitalen, als auch mit antibindenden  $5\sigma^*$ -Molekülorbitalen. Die kürzesten Abstände der zweibindigen Telluratome zum Mittelpunkt der Te-I-Achse sind mit 3,31 Å im  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykation allerdings fast gleich groß wie im  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Polykation mit 3,33 Å.

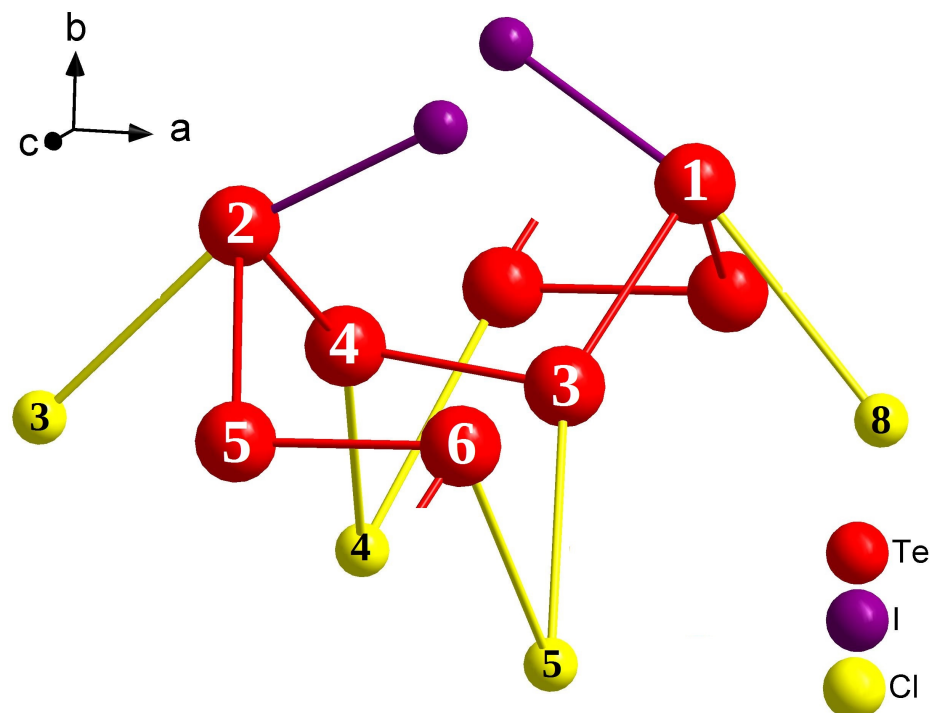
Abbildung 5.5.4.6 zeigt die Molekülgeometrie des  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Polykations in  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$  als Vergleich zur Molekülgeometrie des neuen  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykations in Abbildung 5.5.4.5.



**Abbildung 5.5.4.6:** Bindungslängen /Å und Winkel /° des  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Polykations in der Verbindung  $\text{Te}_6\text{I}_2[\text{TaCl}_6]_2$ .

Der kleinste Winkel innerhalb aller sesselkonfigurierten  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Polykationen beträgt 97,5°. Es handelt sich hier um den Te-Te-Te-Winkel der  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Einheit. Dieser Winkel beträgt im  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykation nur 93,8 bzw. 94,7°. Die übrigen Winkel beider Polykationen liegen nah beieinander im Intervall von 97,5° - 102,7°.

Die kationischen und anionischen Stränge in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  sind dicht gepackt und jeder Strang ist von vier Strängen entgegengesetzter Ladung koordiniert, siehe Abbildung 5.5.4.1. Zwischen den Strängen sind zahlreiche sekundäre Wechselwirkungen vorhanden. Die sechs unabhängigen Telluratome haben 22 Chloratome innerhalb eines Abstands der der Summe der *vdW*-Radien von Tellur und Chlor von 3,9 Å entspricht. Abbildung 5.5.4.7 zeigt nur die vier engsten Tellur-Chlor-Kontakte.

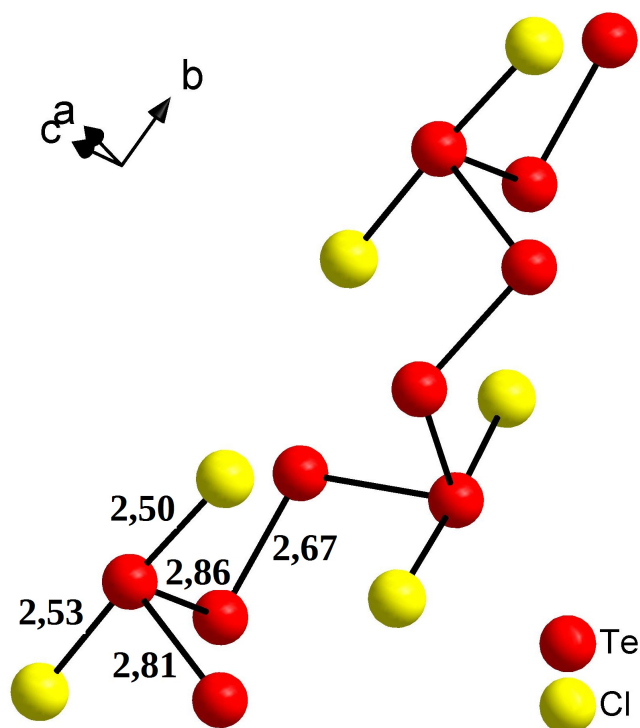


**Abbildung 5.5.4.7:** Die vier engsten Tellur-Chlor-Wechselwirkungen des polymeren  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykations in der Verbindung  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ .

Im Vergleich zum sesselförmigen  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Polykation weist das  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykation eine Wannenform auf, bei der die  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Einheiten um je eine halbe Kettenlänge entlang der *c*-Achse versetzt sind. Die Telluratome bilden mit den Chloratomen Cl4 und Cl5 wiederum eine sesselförmige Anordnung. Die Chloratome Cl3 und Cl8 sind, bezogen auf den Te-Cl-Sessel, axial koordiniert. Die Te-Cl-Abstände und Winkel sind in Tabelle 5.5.4.2. angegeben.

Das  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykation weist Ähnlichkeiten zu den eindimensionalen  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$ -Strängen im Subhalogenid  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$  auf,<sup>121</sup> siehe Abbildung 5.5.4.8. Hier besteht der Strang aus zwei gegeneinander verdrehten, neutralen  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$ -Einheiten. Eine Translationsperiode der Kette besteht wie im  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykation aus sechs Telluratomen. Es zeigt sich auch eine Bindungslängenalternanz, mit einem maximalen Bindungslängenunterschied von 19 pm, um die zwei formalen, positiven Ladungen des zentralen Telluratoms auf alle drei Telluratome der  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$ -Einheit gleichmäßig zu verteilen. Die trigonal-bipyramidale Koordination des

vierbindigen Telluratoms ist vergleichbar mit der Koordination der Telluratome Te1 und Te2 des  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykations in Abbildung 5.5.4.7.



**Abbildung 5.5.4.8:** Ausschnitt aus der Struktur des Subhalogenids  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$ . Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

**Tabelle 5.5.4.2:** Ausgewählte Abstände /Å und Winkel /° des  $(\text{Te}_3\text{I}^+)_n$ -Polykations in der Verbindung  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ .

Atome	Abstände	Atome	Winkel
Te1-I1	2,6424(15)	I1-Te1-Te3	98,10(6)
Te2-I2	2,6398(16)	I1-Te1-Te6	98,21(6)
Te1-Te3	2,860(2)	I2-Te2-Te4	97,52(6)
Te1-Te6	2,853(2)	I2-Te2-Te5	98,69(6)
Te2-Te4	2,861(2)	Te1-Te3-Te4	101,54(9)
Te2-Te5	2,856(2)	Te1-Te6-Te5	99,68(9)
Te3-Te4	2,6095(15)	Te2-Te4-Te3	100,46(9)
Te5-Te6	2,613(2)	Te2-Te5-Te6	100,75(9)
Te1-Cl8	3,3180(2)	Te3-Te1-Te6	94,65(7)
Te2-Cl3	3,2894(2)	Te5-Te2-Te4	93,81(7)
Te3-Cl5	3,4340(1)	Te5-Te6-Cl5	94,08(2)
Te4-Cl4	3,4197(1)	Te3-Te4-Cl4	95,66(2)
Te6-Cl5	3,4347(2)	Cl3-Te2-I2	163,59(3)



### 5.5.5 Magnetische Messung

Für die Verbindung Te<sub>3</sub>I[MoOCl<sub>4</sub>] wird davon ausgegangen, dass der MoOCl<sub>4</sub>-Strang einfach negativ geladen ist, mit Molybdän in der Oxidationsstufe +V und einem 4d<sup>1</sup> Valenzelektron. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde eine Probe von 12,7556 g nadelförmiger Kristalle der Summenformel Te<sub>3</sub>I[MoOCl<sub>4</sub>] in einem Vibrationsmagnetometer vermessen.

Das magnetische Moment, das nach Berechnungen erwartet wird, wird als effektives magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  bezeichnet. Für 4d-Metalle, zu denen Molybdän gehört, trifft weder das LS-Kopplungsschema für leichte Atome, noch das jj-Kopplungsschema für sehr schwere Atome zu, sondern die intermediäre Kopplung. Hier ist interelektronische Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung von vergleichbarem Einfluß. Für eine Berechnung von  $\mu_{\text{eff}}$  müssten mit großem rechnerischen Aufwand beide Störungen gleichzeitig betrachtet werden.<sup>122</sup> Daher werden zur Abschätzung von  $\mu_{\text{eff}}$  zwei Näherungen betrachtet.

Nach dem LS-Kopplungsschema lautet der Grundterm für d<sup>1</sup>-Systeme <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>, der nur geringfügig vom Grundzustand der intermediäre Kopplung abweicht. Das effektive magnetische Moment kann durch Einfügen des Termsymbols in folgende Formeln berechnet werden:

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (19)$$

$$\text{mit } g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (20)$$

$g_J$  = g-Faktor ( $g_s + g_l$ );  $\mu_B$  = Bohrsches Magneton; J = Gesamtdrehimpuls; S = Gesamtspin;  
L = Gesamtbahndrehimpuls

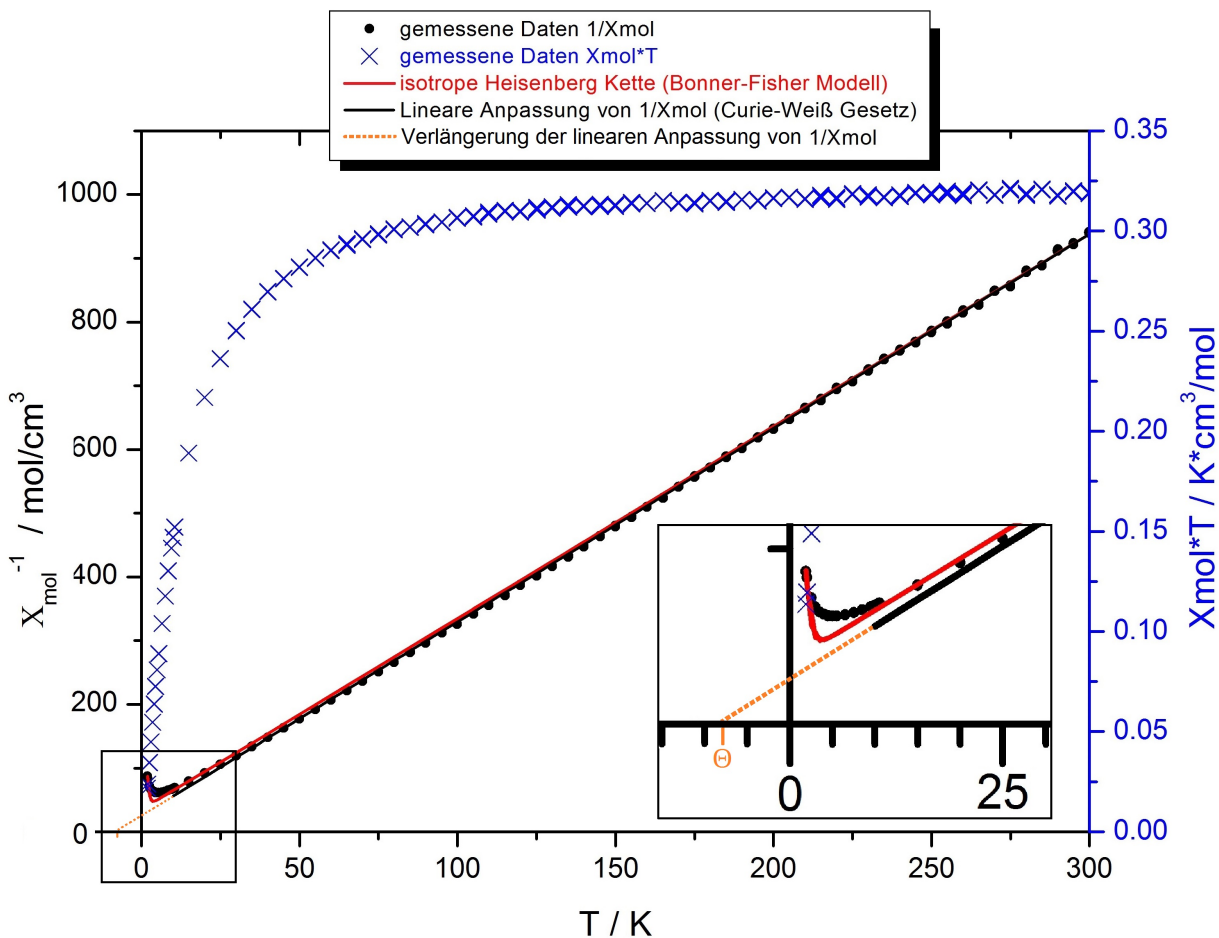
Für ein einzelnes d-Elektron beträgt der Gesamtspin S = 1/2, der Gesamtbahndrehimpuls L = 2 und der daraus resultierende Gesamtdrehimpuls J = |L - S| = 3/2. Durch Einsetzen in Gleichung 19 und 20 ergibt sich ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1,55 \mu_B$ .

Bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung kann  $\mu_{\text{eff}}$  nur durch L und S ausgedrückt werden, siehe Gleichung 21. Für L = 0 werden die "spin-only"-Werte erhalten:  $\mu_{\text{eff,spin-only}} = 1,73 \mu_B$ .

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \quad (21)$$

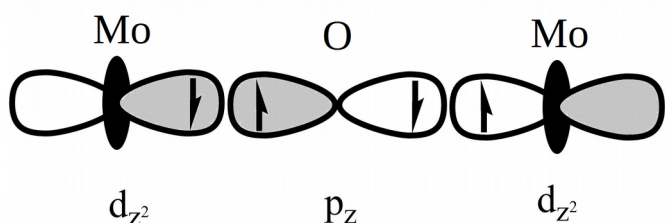
Für das experimentelle magnetische Moment von Te<sub>3</sub>I[MoOCl<sub>4</sub>] wird ein Wert zwischen 1,55  $\mu_B$  und 1,73  $\mu_B$  erwartet. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 5.5.5.1 dargestellt. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich ein experimentelles magnetisches Moment von  $\mu_{\text{exp}} = 1,62 \mu_B$ . Der Schnittpunkt mit der x-Achse ergibt die Weiß-Konstante von  $\Theta = -8,4$

K. Das negative Vorzeichen zeigt eine antiferromagnetische Kopplung an. Die Néel-Temperatur liegt bei  $T_N = 5$  K.



**Abbildung 5.5.5.1:** Auftragung des Kehrwerts der molaren Suzeptibilität (linke y-Achse; runde, schwarze Messpunkte) und dem Produkt aus molarer Suzeptibilität und Temperatur (rechte y-Achse; x-förmige, blaue Messpunkte) gegen die Temperatur. Die rote Kurve entspricht der Näherung über das Bonner-Fisher Modell. Der Geraden-Fit der Messpunkte oberhalb von 10 K ist in schwarz und dessen Verlängerung zur Ermittlung der Weiß-Konstante ( $\Theta$ ) in orange dargestellt.

Unterhalb von 5 K tritt eine indirekte, antiferromagnetische Spin-Spin-Wechselwirkung auf. Die Kopplung erfolgt über das vermittelnde, diamagnetische Sauerstoffatom, siehe **Abbildung 5.5.5.2**. Durch eine Spinpolarisation induziert der Spin des einfach besetzten 4d-Metallorbitals in



**Abbildung 5.5.5.2:** Schematische Darstellung des Superaustausch entlang der Mo-O-Mo-Achse in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ .

einem benachbarten, voll besetzten 2p-Atomorbital eine antiparallele Ausrichtung. Aufgrund des Pauli-Verbots muss das zweite Elektron des p-Orbitals wiederum antiparallel ausgerichtet

sein, welches über erneute Spinpolarisation mit einem zweiten 4d-Orbital wechselwirkt.<sup>123</sup> Dieser Superaustausch wird unterhalb der Néel-Temperatur von 5 K sichtbar.

Um die Kopplungskonstante der antiferromagnetischen Wechselwirkung zu ermitteln wurde das Modell der isotropen Heisenbergkette angewendet. Diese besteht aus einer Kette mit äquidistanten Spin-1/2-Zentren. Schon 1931 gelang Hans Bethe die exakte Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren des eindimensionalen Heisenbergmodells.<sup>124</sup> Aus der internen Energie  $U$  des Spinsystems konnten J. C. Bonner und M. E. Fisher 1964 thermodynamische Eigenschaften wie Suszeptibilität und spezifische Wärme errechnen.<sup>125</sup> W. E. Estes<sup>126</sup> und J. W. Hall<sup>127</sup> konnten durch numerische Näherungsverfahren aus den Bonner-Fisher-Kurven Funktionen für die Suszeptibilität erhalten, das Ergebnis von J. W. Hall ist in Gleichung 22 gezeigt, mit einer Änderung. Um das Modell besser an die experimentelle Kurve anzupassen, wurde im Nenner statt der Temperatur die Differenz aus Temperatur und Weiss-Konstante verwendet.

$$X = \frac{(N_A g^2 \mu_B^2)}{k_B (T - \Theta)} \frac{0,25 + 0,14995 X + 0,30094 X^2}{1 + 0,1,9862 X + 0,68854 X^2 + 6,0626 X^3} \quad (22)$$

$N_A$  = Avogadro-Konstante;  $g$  = g-Faktor;  $\mu_B$  = Bohrsches Magneton;  $k_B$  = Boltzmann-Konstante;  $T$  = Temperatur;  $\Theta$  = Weiss-Konstante;  $X = |J| / K_B T$ ;  $J$  = Kopplungskonstante.

Das Bonner-Fisher-Modell erreichte die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve für einen g-Faktor von  $g = 1,88$  und eine Kopplungskonstante von  $J = -0,22 \text{ cm}^{-1}$ , siehe Abbildung 5.5.5.1.

Der g-Faktor für ein freies Elektron beträgt 2,0027. Werte leicht unterhalb von 2 sind für  $d^1$ - $d^5$ -Metallionen in Festkörpern typisch. Die Änderung des g-Faktors ist oft proportional zur Spin-Bahn-Kopplungskonstante und antiproportional zum Abstand der Energieniveaus in der Feinstruktur des Metallions.<sup>128</sup> Ausgehend vom <sup>2</sup>D-Term befindet sich das Metallion in einer quadratisch-pyramidalen Umgebung aus vier Chloratomen und einem eng gebundenen Sauerstoffatom, welche zu einer Ligandenfeldaufspaltung führen wird. Dazu kommt eine Multiplettaufspaltung in 2 Terme, sowie im Magnetfeld eine Zeeman-Aufspaltung in  $2J+1$  Terme. Der g-Wert von 1,88 zeigt an, dass ein enger Abstand der Energieniveaus vorliegt.

Das negative Zeichen der Kopplungskonstante vom  $-0,22 \text{ cm}^{-1}$  zeigt eine antiferromagnetische Kopplung an. Der Wert für  $J$  ist sehr klein. Als Orientierung, bei Raumtemperatur ist  $k_B T / hc = 200 \text{ cm}^{-1}$ . Ein möglicher Grund für die schwache Kopplungskonstante können die stark asymmetrischen Mo-O-Abstände entlang der Achse  $c$ -Achse in Te<sub>3</sub>I[MoOCl<sub>4</sub>] sein (siehe Abbildung 5.5.4.2), die zu einer kleinen Überlappung der Elektronenwolken und damit zu einem kleinen Austauschintegral führen.

## 5.6 $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$

### 5.6.1 Darstellung

Die Darstellung der nadelförmigen Kristalle mit der Summenformel  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  wurde in Kapitel 3.5 beschrieben. Der vierte und letzte vermessene Einkristall von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  ist jedoch als Nebenprodukt bei einer Synthese von  $\text{Te}_7[\text{WOCl}_4]\text{I}$  gemäß Gleichung 23 entstanden.



Es wurden 164,0 mg (1,29 mmol) Tellur, 23,3 mg (0,18 mmol) Iod und 62,7 mg (0,18 mmol) Wolframoxiddetrachlorid in einer evakuierten Glasampulle für 5 Tage in einem Temperaturgradienten von 300 - 270 °C erhitzt. Die hohe Temperatur wurde gewählt, um die Kristallisation von  $\text{WOCl}_4$  zu vermeiden, welches bei 227,6 °C siedet. Um einen Transport von Tellur zu vermeiden, wurde die Ampulle so in den Ofen gelegt, dass sich die Edukte im kälteren Bereich bei 270 °C befanden. Bereits nach 5 Tagen haben sich im kälteren Ampullenbereich silberne bis schwarze Nadeln gebildet sowie schwarze, verwachsene, quaderförmige Kristalle. Die Ampulle wurde daraufhin für 26 Tage im Temperaturgradienten von 170° - 150 °C getempert, diesmal mit den bereits gebildeten Kristallen im wärmeren Bereich des Röhrenofens bei 170 °C. Innerhalb dieser 26 Tage haben sich die Kristalle visuell nicht verändert und es hat sich, trotz der niedrigen Temperaturen, kein  $\text{WOCl}_4$  gebildet.



**Abbildung 5.6.1.1:** Kristallnadeln von  $\text{Te}_3\text{IWOCl}_4$ .

### 5.6.2 Chemische Analyse

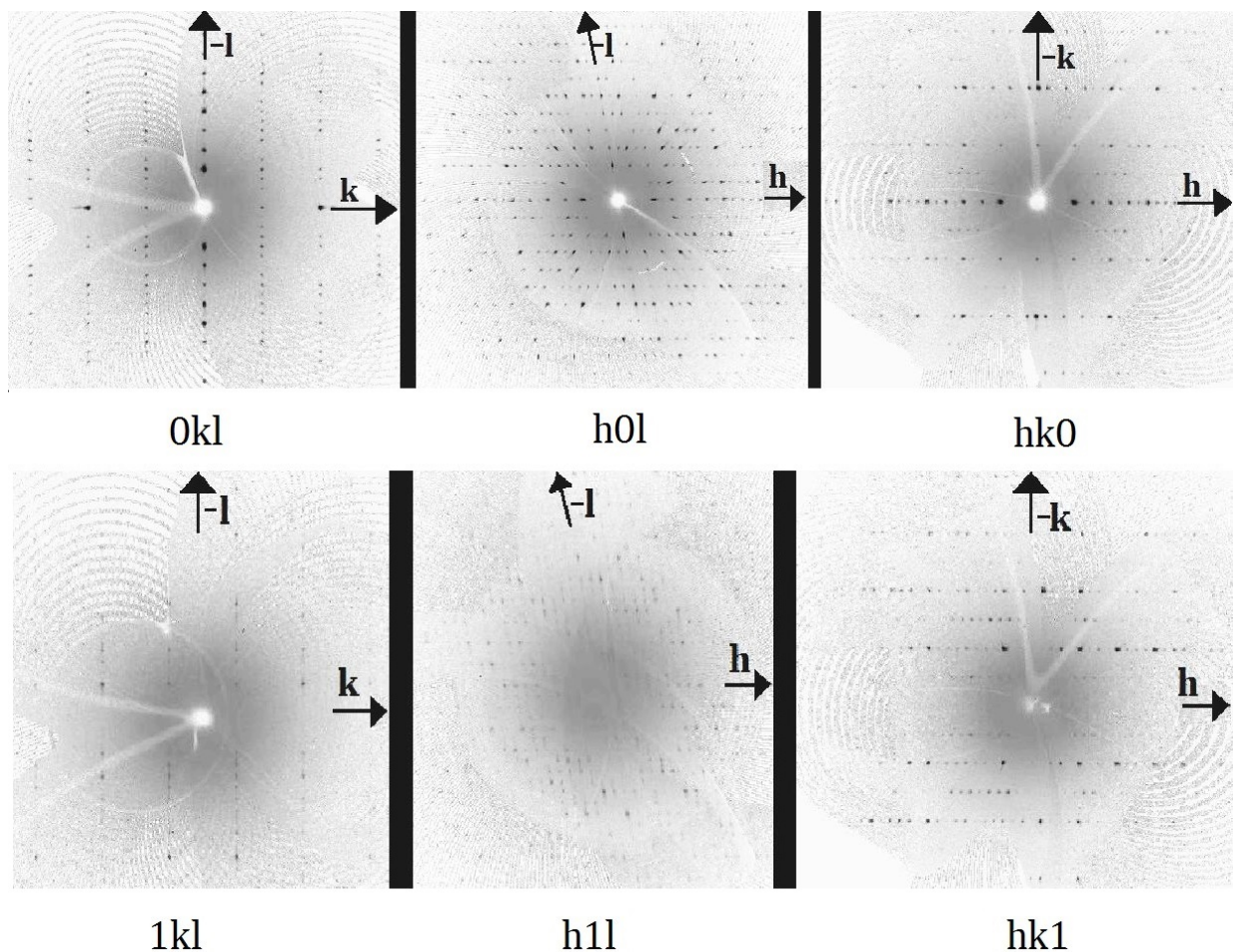
Zur chemischen Analyse der entstandenen Verbindungen wurden einige Kristallnadeln von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV vermessen. Die Zusammensetzung der Zielverbindung konnte grob bestätigt werden, siehe Tabelle 5.6.2.1.

**Tabelle 5.6.2.1:** Elementanalyse von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent.

$\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$	Te-L	I-L	W-M	Cl-K
gemessen	36(1)	10(1)	15(1)	39(1)
berechnet	33,3	11,1	11,1	44,4

### 5.6.3 Einkristallstrukturbestimmung

Die Mehrheit der erhaltenen Kristalle hat Röntgenstrahlung nur schwach gestreut, so dass vier Kristallnadeln vermessen werden mussten, bis ein qualitativ guter Datensatz erhalten werden konnte. Zuerst wurde eine monokline Elementarzelle mit folgenden Gitterparametern aufgestellt:  $a = 24,721(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,9332(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 24,061(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 98,776(6)^\circ$ , allerdings wurden nicht alle Reflexe von dieser Elementarzelle erfasst, so dass eine Überstrukturzelle gewählt wurde, mit verdoppelten  $a$ - und  $b$ -Achsenlängen und folgenden Parametern:  $a = 49,356(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,8518(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 24,0059(12) \text{ \AA}$  und  $\beta = 98,969(2)^\circ$ . Abbildung 5.6.3.1 zeigt die Beugungsbilder der nullten und ersten Schicht.



**Abbildung 5.6.3.1:** Rekonstruierte Präzessionsaufnahme der nullten und ersten Schicht in der Kristallstruktur von Te<sub>3</sub>I[WOCl<sub>4</sub>].

Die Überstruktureffekte sind in Abbildung 5.6.3.1 in der ersten Schicht gezeigt und treten in jeder weiteren ungeraden Schicht ( $3kl$ ,  $5kl$ , ...) auf. Die Reflexe der Beugungsbilder  $1kl$  und  $h1l$  sind schwach und entlang der  $l$ -Achse sind die Intensitäten der Reflexe nicht punktförmig, sondern auf einer Linie verwischt. Ein möglicher Grund dafür sind Fehlorderungen, die in dieser Struktur zwar auftreten, aber entlang der  $b$ -Achse.

Aus den Beugungsbildern ergeben sich folgende systematische Auslöschungen:  $hkl: h + k = 2n + 1$  und  $h0l: l = 2n + 1$ . Hieraus ergibt sich das Extinktionssymbol  $C1c1$  und die Raumgruppen  $Cc$  und  $C2/c$ , wovon die Zentrosymmetrische zur Strukturbestimmung gewählt wurde.

Die Atompositionen konnten durch das Programm *ShelXT* bestimmt werden. Nach einer iterativen Strukturverfeinerung und einer Multiscan-Absorptionskorrektur ergaben sich für alle Reflexe mit Intensitäten größer als die zweifache Standardabweichung ein R-Wert von 6,13 % und ein gewichteter R-Wert von 7,66 %. Für alle Reflexe beträgt der R-Wert aufgrund der vielen, nur schwachen Überstrukturreflexe 22,69 % und der gewichtete R-Wert 10,57 %.

Die kationischen Iod-Tellur-Ketten innerhalb der Struktur sind lage- und besetzungsfehlgeordnet. Je zwei Ketten liegen ineinander und sind entlang der  $b$ -Achse um eine halbe Kettenlänge versetzt. Das Besetzungsverhältnis liegt bei 9:1. Die Schwingungsellipsoide der Atome der nur zu 1/10 vorliegenden Ketten wurden über die "EADP"-Funktion von den Atomen der zu 9/10 vorliegenden Ketten übernommen.

**Tabelle 5.6.3.1:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq} / 10^{-3} \text{ \AA}^2$  und Besetzungsfaktoren (S.O.F. site occupancy factor) der Atome in der Struktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$ . Alle Atome besetzten die allgemeine Wyckoff-Lage 8f.

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$	S.O.F.
Te1A	0,4485(1)	0,1142(2)	0,0411(1)	20(1)	0,901(2)
Te2A	0,4681(1)	0,8908(3)	0,1320(1)	29(1)	0,901(2)
Te3A	0,4286(1)	0,9064(3)	0,1925(1)	34(1)	0,901(2)
Te4A	0,3990(1)	0,6066(2)	0,1526(1)	23(1)	0,901(2)
Te5A	0,4437(1)	0,3854(3)	0,1898(1)	26(1)	0,901(2)
Te6A	0,4707(1)	0,4032(5)	0,1041(1)	34(1)	0,901(2)
I1A	0,3965(1)	0,1397(3)	0,0584(1)	28(1)	0,901(2)
I2A	0,4068(1)	0,6375(2)	0,0464(1)	38(1)	0,901(2)
Te1B	0,3999(4)	0,1100(20)	0,1535(6)	20(1)	0,099(2)
Te2B	0,4716(5)	0,9090(30)	0,0984(9)	29(1)	0,099(2)
Te3B	0,4461(5)	0,8830(30)	0,1848(8)	34(1)	0,099(2)
Te4B	0,4492(4)	0,6150(20)	0,0408(7)	23(1)	0,099(2)
Te5B	0,4296(5)	0,4070(30)	0,1896(10)	26(1)	0,099(2)
Te6B	0,4675(8)	0,3930(50)	0,1243(15)	34(1)	0,099(2)
I1B	0,4064(6)	0,1390(40)	0,0465(9)	28(1)	0,099(2)
I2B	0,3973(6)	0,6444(40)	0,0591(9)	38(1)	0,099(2)
W1	0,3106(1)	0,2783(1)	0,1428(1)	16(1)	1
W2	0,5547(1)	0,1737(1)	0,1331(1)	15(1)	1
W3	0,5549(1)	0,6729(1)	0,1329(1)	16(1)	1
W4	0,3102(1)	0,7763(1)	0,1428(1)	16(1)	1

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U <sub>eq</sub>	S.O.F.
Cl1	0,5204(1)	0,6427(7)	0,0547(3)	25(2)	1
Cl2	0,2721(1)	0,8101(7)	0,0713(3)	21(2)	1
Cl3	0,5911(1)	0,6172(7)	0,2077(2)	21(2)	1
Cl4	0,5183(1)	0,1170(8)	0,0593(2)	25(2)	1
Cl5	0,2811(2)	0,8180(7)	0,2095(3)	25(2)	1
Cl6	0,5261(1)	0,1303(8)	0,2007(2)	21(2)	1
Cl7	0,3390(1)	0,8214(7)	0,0751(3)	24(2)	1
Cl8	0,5842(1)	0,1390(7)	0,0664(3)	22(2)	1
Cl9	0,3362(1)	0,3236(7)	0,0680(3)	19(2)	1
Cl10	0,2855(1)	0,3164(7)	0,2172(2)	19(2)	1
Cl11	0,5871(1)	0,6276(7)	0,0707(3)	26(2)	1
Cl12	0,3517(1)	0,3129(7)	0,2054(2)	21(2)	1
Cl13	0,5927(1)	0,1439(7)	0,2043(3)	24(2)	1
Cl14	0,5222(1)	0,6398(7)	0,1932(3)	23(2)	1
Cl15	0,3485(1)	0,8189(7)	0,2122(3)	24(2)	1
Cl16	0,2710(1)	0,3233(7)	0,0765(3)	25(2)	1
O1	0,3099(3)	0,0632(17)	0,1406(6)	19(4)	1
O2	0,5537(3)	0,3878(18)	0,1313(6)	20(4)	1
O3	0,5558(3)	0,8908(18)	0,1347(5)	15(4)	1
O4	0,3108(3)	0,5598(16)	0,1438(5)	10(4)	1
Te7A	0,3252(1)	0,0883(2)	0,3105(1)	19(1)	0,899(1)
Te8A	0,2815(1)	0,0929(3)	0,3744(1)	24(1)	0,899(1)
Te9A	0,3047(1)	0,9385(2)	0,4672(1)	20(1)	0,899(1)
Te10A	0,2901(1)	0,5900(2)	0,4430(1)	21(1)	0,899(1)
Te11A	0,3424(1)	0,4234(2)	0,4500(1)	22(1)	0,899(1)
Te12A	0,3507(1)	0,4023(3)	0,3446(1)	21(1)	0,899(1)
I3A	0,2803(1)	0,6112(2)	0,3320(1)	24(1)	0,899(1)
I4A	0,3592(1)	0,8766(2)	0,3743(1)	22(1)	0,899(1)
Te7B	0,2908(3)	0,0860(20)	0,4433(6)	19(1)	0,101(1)
Te8B	0,3423(4)	0,9240(20)	0,4469(7)	24(1)	0,101(1)
Te9B	0,3491(4)	0,9040(20)	0,3416(7)	20(1)	0,101(1)
Te10B	0,3246(3)	0,5920(20)	0,3083(6)	21(1)	0,101(1)
Te11B	0,2813(4)	0,5910(20)	0,3719(8)	22(1)	0,101(1)
Te12B	0,3058(4)	0,4390(20)	0,4661(7)	21(1)	0,101(1)
I3B	0,3601(4)	0,3760(20)	0,3705(8)	24(1)	0,101(1)
I4B	0,2783(4)	0,1080(20)	0,3336(8)	22(1)	0,101(1)



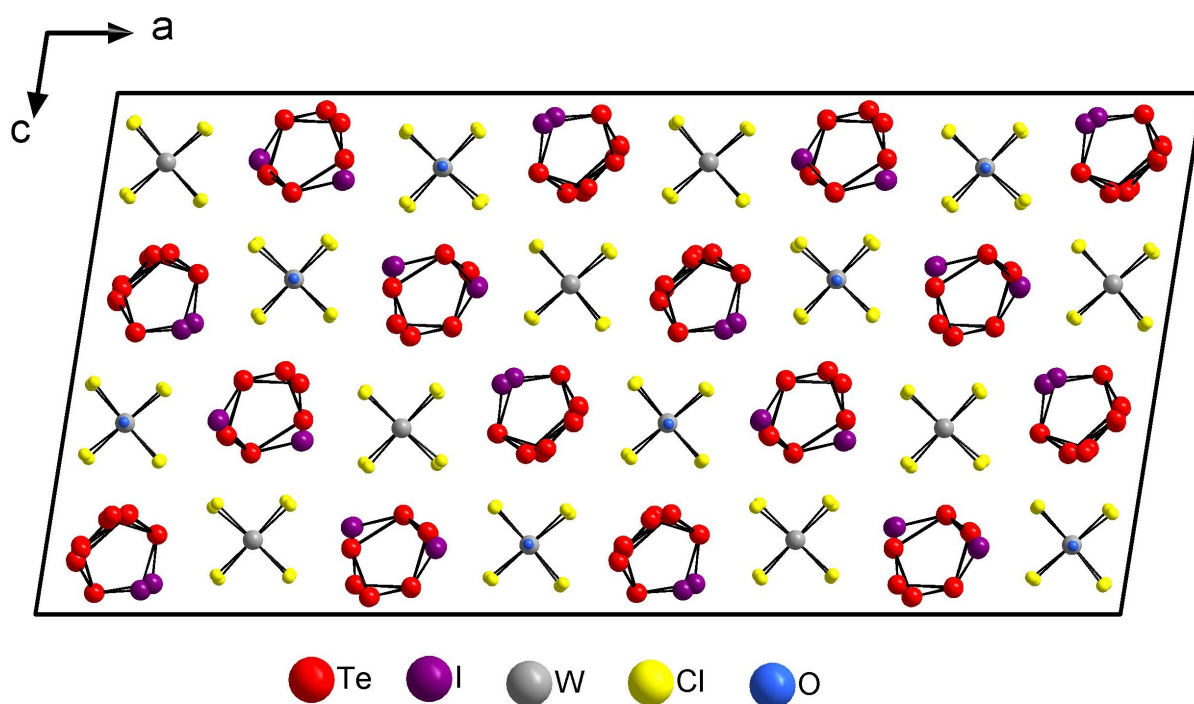
**Tabelle 5.6.3.2:** Kristallographische Daten von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanz	$\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten /Å /°	$a = 49,356(3)$
	$b = 7,8518(2)$
	$c = 24,0059(12)$
	$\beta = 98,969(2)$
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	9189,3(8)
Zahl der Formeleinheiten	32
Berechnete Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	4,923
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0,190 · 0,016 · 0,012
<hr/>	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha_1$ : $\lambda = 0,709319$ Å
Messbereich	$2,95^\circ < \Theta < 27,43^\circ$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,8% bis $25,24^\circ$
Limitierende Miller-Indices	$-63 \leq h \leq 63, -10 \leq k \leq 10, -31 \leq l \leq 31$
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	58145
Zahl der unabhängigen Reflexe	10392
Gütefaktor der Mittelung $R_{\text{int}}$	25,59 %
Anzahl verwendeter "Restraints"	6
Zahl der verfeinerten Parameter	393
Verhältnis Reflexe/Parameter	26
<hr/>	
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	21,087
Absorptionskorrektur	Multiscan
max./min. Transmission	0,79/ 0,11
<hr/>	
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für $[n] F_o > 4\sigma(F_o)$	6,09 %, 7,53 %, $[n = 3823]$
$R( F )$ und $wR(F^2)$ für alle Reflexe	22,65 %, 10,42 %
GooF ( $F^2$ )	0,875
max./min. Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	2,538 / -3,038



### 5.6.4 Diskussion der Kristallstruktur

$\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$ . Die Kristallstruktur wurde in einer Überstrukturzelle mit 32 Formeleinheiten gelöst. Ähnlich wie die Kristallstruktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ , besteht die Struktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  aus Anionensträngen aus  $\text{WOCl}_4^-$ -Einheiten und kationischen Iod-Tellur-Ketten. Der entscheidende Unterschied ist, dass in der hier beschriebenen Struktur zwei verschiedene Konfigurationsisomere des  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykations nebeneinander vorliegen. Bereits in der Aufsicht auf die Ketten entlang der kristallographischen  $b$ -Achse in Abbildung 5.6.4.1 sind die unterschiedlichen Kettentypen zu erkennen. Die  $\text{WOCl}_4^-$ -Stränge bilden erneut polare Achsen, die alternierend angeordnet sind. In Abbildung 5.6.4.1. sind die unterschiedlichen Ausrichtungen der Anionenstränge daran zu erkennen, ob ein Sauerstoffatom (blau) oder ein Wolframatom (grau) die Spitze des Stranges ausbildet.

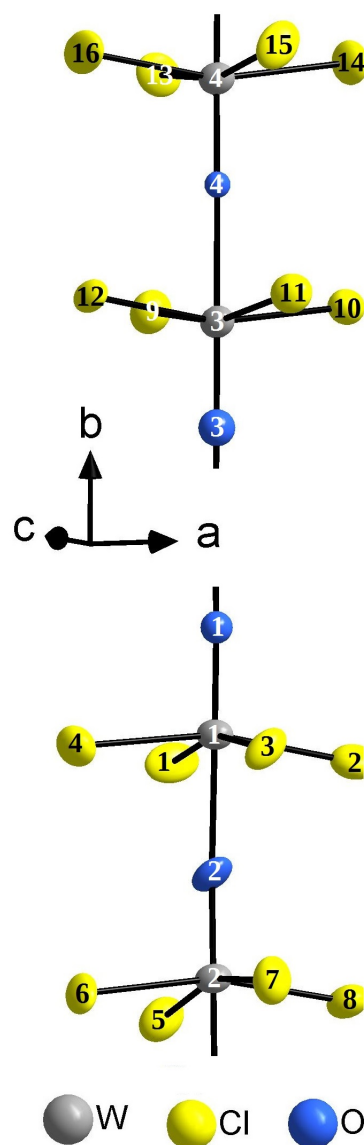


**Abbildung 5.6.4.1:** Elementarzelle von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  in einer Projektion entlang der kristallographischen  $b$ -Achse.

In der Elementarzelle sind dementsprechend zwei unabhängige  $\text{WOCl}_4^-$ -Stränge mit jeweils vier unabhängigen Wolfram- und Sauerstoffatomen und 16 unabhängigen Chloratomen vorhanden, siehe Abbildung 5.6.4.2. Die Schwingungsellipsoide der Sauerstoffatome zwischen den schweren Wolframatomaten konnten nur für das Atom O2 ermittelt werden, alle anderen Sauerstoffatome wurden unter der Annahme einer isotropen Auslenkung verfeinert. Die Bindungslängen und -winkel der beiden  $\text{WOCl}_4^-$ -Stränge sind in Tabelle 5.6.4.1 angegeben und ähnlich zu denen in  $(\text{TeI}_3)_2[\text{WOCl}_4]_3$  (Kapitel 3.5) sowie vergleichbar zu den  $\text{MoOCl}_4^-$ -Strängen in  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$  (Kapitel 2.7) und  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  (Kapitel 5.5).

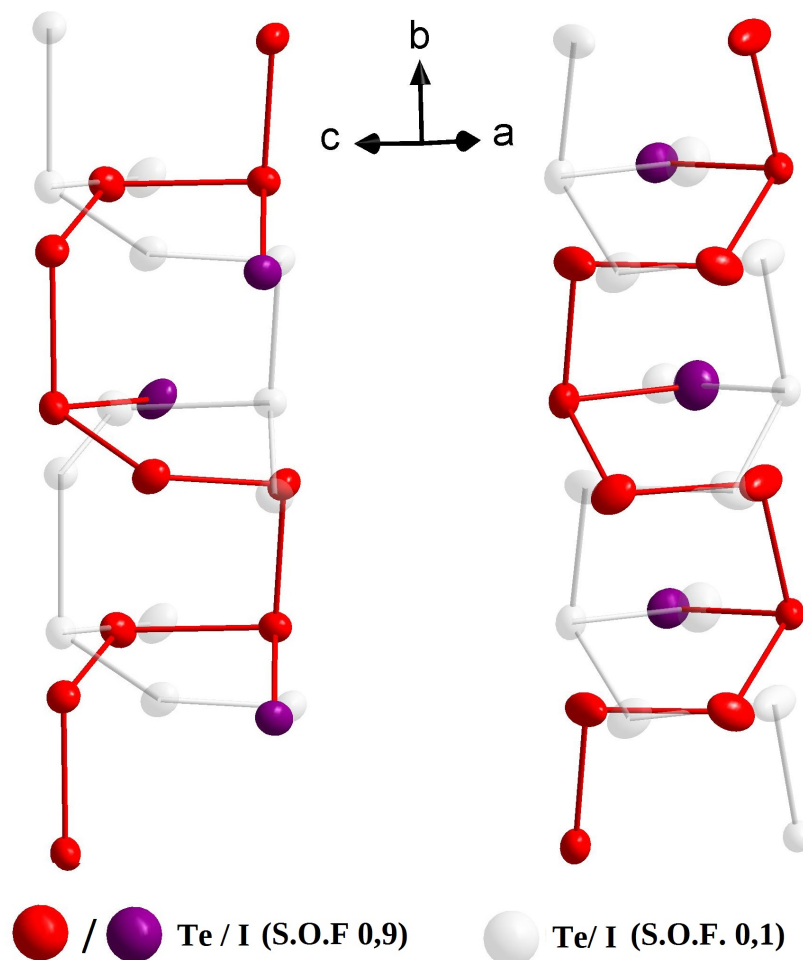
**Tabelle 5.6.4.1:** Bindungslängen und Abstände /Å sowie ausgewählte Winkel /° in der Kristallstruktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  (links). **Abbildung 5.6.4.2:** Die beiden unabhängigen  $\text{WOCl}_4$ -Stränge in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  (rechts). Alle Atome, außer O1, O3 und O4, sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80% dargestellt. Die Sauerstoffatome, außer O2, sind als Kugeln dargestellt. Das Verhältnis der Sauerstoffradien entspricht den isotropen Auslenkungsparametern.

Atome	Abstände	Atome	Winkel
W1-O1	1,721(14)	W1-O1-W2	176,6(8)
W1-O2	2,245(14)	W2-O2-W1	176,1(9)
W2-O1	2,222(14)	W3-O3-W4	176,8(9)
W2-O2	1,677(14)	W4-O4-W3	178,3(8)
W3-O3	1,690(14)	O2-W1-Cl1	82,5(4)
W3-O4	2,211(12)	O2-W1-Cl2	81,9(4)
W4-O3	2,253(14)	O2-W1-Cl3	81,0(4)
W4-O4	1,700(13)	O2-W1-Cl4	83,1(4)
W1-Cl1	2,341(6)	O1-W2-Cl5	80,6(4)
W1-Cl2	2,372(7)	O1-W2-Cl6	81,9(4)
W1-Cl3	2,370(6)	O1-W2-Cl7	82,7(4)
W1-Cl4	2,347(6)	O1-W2-Cl8	83,0(4)
W2-Cl5	2,360(6)	O3-W3-Cl9	96,9(5)
W2-Cl6	2,335(6)	O3-W3-Cl10	97,8(5)
W2-Cl7	2,344(6)	O3-W3-Cl11	98,3(5)
W2-Cl8	2,341(6)	O3-W3-Cl12	98,2(5)
W3-Cl9	2,348(7)	O4-W4-Cl13	97,6(5)
W3-Cl10	2,377(7)	O4-W4-Cl14	98,6(5)
W3-Cl11	2,346(6)	O4-W4-Cl15	97,0(5)
W3-Cl12	2,345(7)	O4-W4-Cl16	98,2(5)
W4-Cl13	2,351(6)		
W4-Cl14	2,347(7)		
W4-Cl15	2,342(6)		
W4-Cl16	2,334(7)		



Die beiden Konfigurationsisomere des  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykations sind in Abbildung 5.6.4.3 gezeigt. Der Kettentyp, der in Abbildung 5.6.4.3 rechten Iod-Tellur-Kette, kommt bereits in der Struktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  (siehe Kapitel 5.5) vor und ist dort ausführlich beschrieben. Im Unterschied zur Kette in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  liegt hier eine Lage- und Besetzungsfehlordnung vor. Durch die Fehlordnung erscheinen beide Iod-Tellur-Ketten als würden sie, um eine halbe Kettenlänge entlang der  $b$ -Achse versetzt, ineinander liegen. Das Besetzungsverhältnis ist ungefähr 9 : 1. Dies gilt für beide Kettentypen bzw. Konfigurationsisomere.

Die Ketten, die nur zu 10 % vorliegen, sind in Abbildung 5.6.4.3 grau und transparent dargestellt.



**Abbildung 5.6.4.3:** Zwei unterschiedliche  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykationen in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$ . Beide Polykationen sind lage- und besetzungsfehlgeordnet. Das Besetzungsverhältnis ist über den S.O.F (site occupancy factor) angegeben. Die schwächer besetzten Ketten sind grau und transparent dargestellt. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80 % dargestellt.

Beide Iod-Tellur-Ketten haben eine Translationsperiode von sechs Telluratomen. An jedes dritte Telluratome ist ein Iodatome gebunden. Die Ketten weisen die gleiche Konstitution auf, lassen sich aber nicht über Rotationen ineinander überführen. Diese Aussage wurde mittels drehbarer Kugelmodelle der Ketten intensiv überprüft. Es handelt sich daher um Konfigurationsisomere und nicht um Konformationsisomere. Dies wird in Abbildung 5.6.4.4 gezeigt. Hier sind die ersten  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Einheiten beider Ketten identisch ausgerichtet, so dass der Unterschied in der Verknüpfung zu den zweiten  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Einheiten deutlich wird. Es ist durch Drehungen möglich fünf Telluratome identisch auszurichten, am sechsten Telluratome eines Konfigurationsisomers, müssten das freie Elektronenpaar und das Iodatome die Positionen wechseln um Konformationsisomerie zu ermöglichen.

Zum Vergleich ist oben in Abbildung 5.6.4.4 auch das  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykation aus der Struktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  abgebildet. Dieses ist, bis auf sehr kleine Abweichungen von maximal 3 pm und

2° bei den Bindungslängen- und winkeln, identisch zu einem Kettentyp in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$ . Tabelle 5.6.4.2 zeigt alle intramolekularen Abstände beider Konfigurationsisomere. Hierfür werden die Iod-Tellur-Ketten verwendet, die zu 90 % vorliegen. Alle Atome dieser Ketten werden in der Atombezeichnung am Ende mit einem "A" versehen, während die Atome der Ketten die nur zu 10 % vorliegen mit einem "B" am Ende gekennzeichnet wurden.

**Tabelle 5.6.4.2:** Bindungslängen /Å beider Isomere des  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykations in der Kristallstruktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  (links). **Abbildung 5.6.4.4:** Vergleich der sehr ähnlich Iod-Tellur-Ketten in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  und  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  und ein Vergleich der beiden Konfigurationsisomere des  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykations in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  (rechts).

Atome	Abstände
Te1A-I1A	2,669(3)
Te4A-I2A	2,648(3)
Te1A-Te2A	2,845(3)
Te2A-Te3A	2,612(3)
Te3A-Te4A	2,853(3)
Te4A-Te5A	2,836(3)
Te5A-Te6A	2,619(3)
Te6A-Te1A	2,849(4)
Te10A-I3A	2,638(3)
Te7A-I4A	2,668(3)
11A-10A	2,874(3)
Te10A-Te9A	2,866(3)
Te9A-Te8A	2,639(3)
Te8A-Te7A	2,839(3)
Te7A-Te12A	2,831(3)
Te12A-Te11A	2,630(3)

● Iod    ● Tellur

Die Bindungslängen der Iod-Tellur-Ketten, die nur einen Besetzungsfaktor von 10 % aufweisen, sind in Tabelle 5.6.4.3 angegeben und in Abbildung 5.6.4.5 gezeigt. Die Lokalisierung dieser Atome ist aufgrund der geringen Ladungsdichten ungenau, so dass die

Bindungslängen einen wesentlich höheren Fehler aufweisen, als in Tabelle 5.6.4.2. Sieben Atompaare (I1A/B, I2A/B, Te2A/B, Te5A/B, Te6A/B, Te8A/I4B und Te12A/I3B) haben einen Abstand unterhalb der Auflösungsgrenze von 0,77 Å. Um unrealistische Te-I- und Te-Te-Abstände des Strukturmodells deutlich unterhalb von 2,6 Å zu vermeiden, wurden die Bindungslängen zwischen den Atomen Te1B-I1B und Te3B-Te2B (in Tabelle 5.6.4.3 rot markiert) über die SADI-Funktion im Programm *ShelX* an die Bindungslängen der Atompaare Te1A-I1A und Te2A-Te3A angepasst.

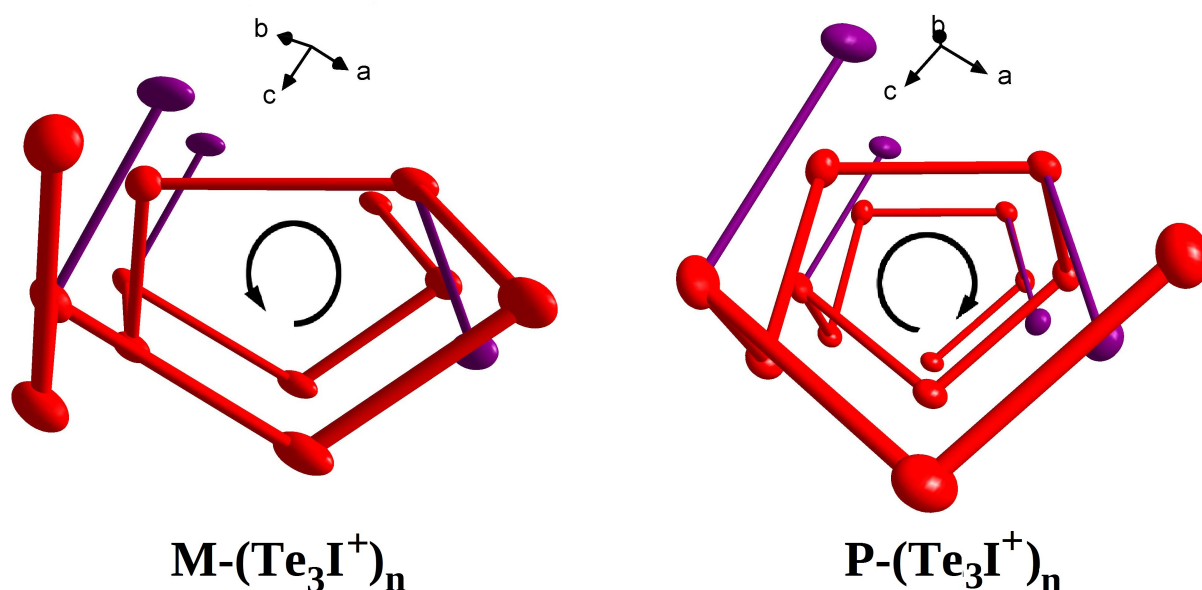
**Tabelle 5.6.4.3:** Bindungslängen /Å beider Isomere des Te<sub>3</sub>I<sup>+</sup>-Polykations in der Kristallstruktur von Te<sub>3</sub>I[WOCl<sub>4</sub>] (links). Die angegebenen Atome haben einen Besetzungsfaktor von nur 10 %. Die Bindungen zwischen den Atomen Te1B-I1B und Te3B-Te2B (rot markiert) wurden über die SADI-Funktion im Programm *ShelX* an die Bindungslängen der Atompaare Te1A-I1A und Te2A-Te3A angepasst. **Abbildung 5.6.4.5:** Beide Isomere der Te<sub>3</sub>I<sup>+</sup>-Polykationen, die in der Kristallstruktur von Te<sub>3</sub>I[WOCl<sub>4</sub>] nur mit Besetzungsfaktor von 10 % vorliegen (rechts).

Atome	Abstände
Te1B-I1B	2,611(16)
Te4B-I2B	2,674(19)
Te1B-Te3B	2,90(3)
Te3B-Te2B	2,589(15)
Te2B-Te4B	2,83(3)
Te4B-Te6B	2,77(3)
Te6B-Te5B	2,65(4)
Te5B-Te1B	2,82(3)
Te10B-I3B	2,71(2)
Te7B-I4B	2,62(2)
Te7B-Te8B	2,83(2)
Te8B-Te9B	2,61(2)
Te9B-Te10B	2,79(2)
Te10B-Te11B	2,81(3)
Te11B-Te12B	2,67(2)
Te12B-Te7B	2,90(2)

● Tellur ● Iod (beide S.O.F 10 %)

Das Te<sub>3</sub>I<sup>+</sup>-Polykation, welches sowohl in Te<sub>3</sub>I[MoOCl<sub>4</sub>] als auch Te<sub>3</sub>I[WOCl<sub>4</sub>] vorkommt, hat wie in Kapitel 5.5 beschrieben eine versetzte Wannenform und eine Symmetrie die, bis auf leichte Auslenkungen, der Balkengruppe *pc2m* entspricht. Das zweite Te<sub>3</sub>I<sup>+</sup>-Polykation in Te<sub>3</sub>I[WOCl<sub>4</sub>] bildet eine ungleichmäßige, spiralförmige Kette. Die Kette ist asymmetrisch und

hat die Balkengruppe  $p1$ . Ein Umdrehung innerhalb der Spirale entspricht sechs Telluratomen, siehe Abbildung 5.6.4.6. Die spiralförmigen Ketten weisen axiale Chiralität auf. Aufgrund der zentrosymmetrischen Raumgruppe kommen sowohl links- als auch rechtsdrehende  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykationen vor. Bei einer Punktspiegelung an einem Inversionszentrum wird die Chiralität jeder Kette umgekehrt. Die Inversionszentren liegen in der Struktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  entlang der kristallographischen  $c$ -Achse bei  $z = 0$  und  $z = \frac{1}{2}$ . Alle chiralen Iod-Tellur-Ketten mit  $z < \frac{1}{2}$  sind linksdrehend (M- $\text{Te}_3\text{I}^+$ ) und alle chiralen Iod-Tellur-Ketten mit  $z > \frac{1}{2}$  sind rechtsdrehend (P- $\text{Te}_3\text{I}^+$ ). Diese Angabe bezieht sich auf die aktuelle Elementarzellauswahl. Wird die Elementarzelle um  $\frac{1}{2}$  in  $z$ -Richtung auf der  $c$ -Achse verschoben, ist die Chiralität umgekehrt. Die Chiralität der Ketten ist für verschiedene Besetzungsfaktoren (90% oder 10 %) identisch.



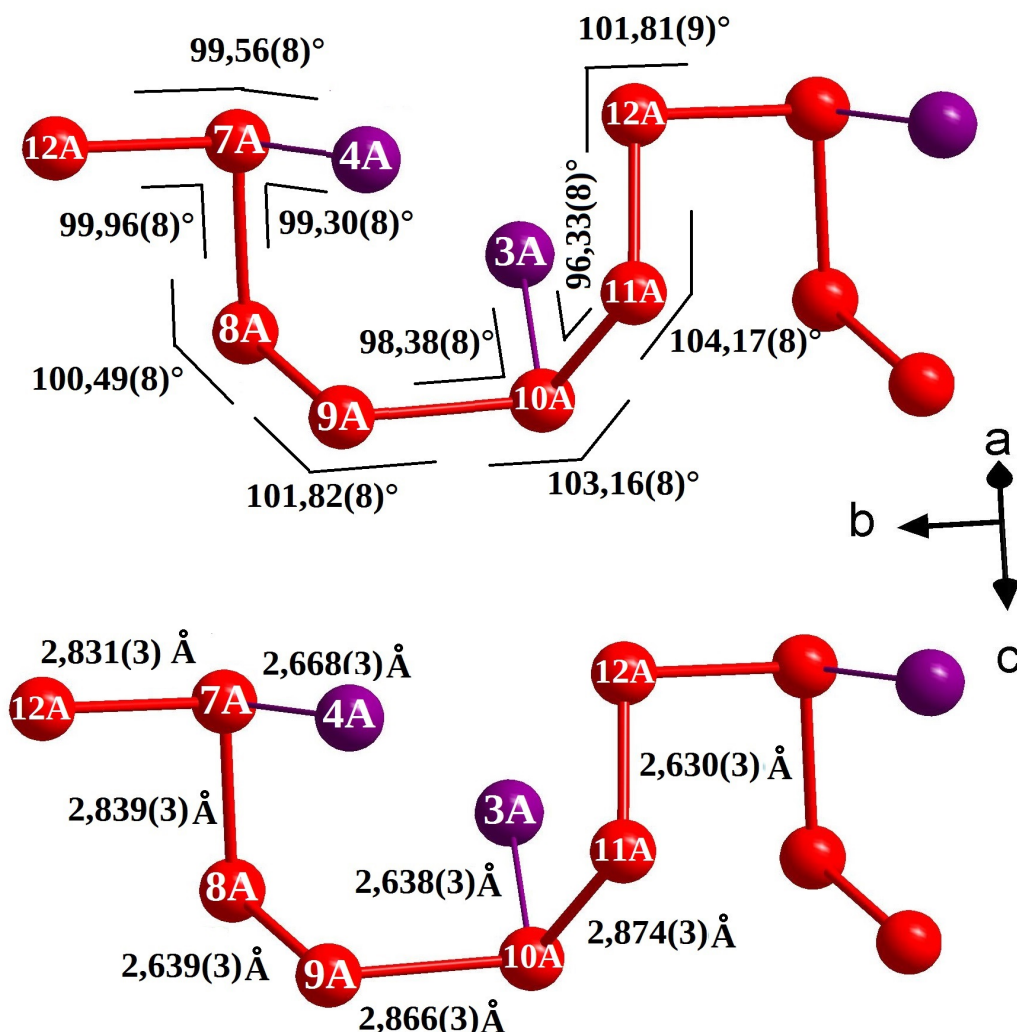
**Abbildung 5.6.4.6:** Links (M) und rechtsdrehende (P)  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykationen in der Kristallstruktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$ . Für die Abbildung wurde eine zentrale Projektion gewählt. Die Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Gezeigt sind die Iod-Tellur-Ketten, die einen Besetzungsfaktor von 90 % aufweisen.

Die Te-Te-Te- und Te-Te-I-Winkel im chiralen  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykation liegen im Intervall von  $96,3^\circ$  -  $104,2^\circ$ , siehe Abbildung 5.6.4.7. Die Grenzwerte des Intervalls sind damit  $\sim 3^\circ$  größer, als das Winkelintervall des nicht chiralen  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykations von  $93,8^\circ$  -  $101,5^\circ$  und ähnlich zu dem Winkelbereich des sesselförmigen  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Polykations, der bei  $97,5^\circ$  -  $102,7^\circ$  liegt.

Die Alternanz der Bindungslängen liegt bei 23 pm für das chirale  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykation und 25 pm für das nicht chirale  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykation. Dies ist wie bereits in Kapitel 5.5 beschrieben eine sehr starke Ausprägung der Bindungslängenalternanz. Die bisher kürzeste, bekannte Te-I-Bindung von  $2,640(2)$  Å des  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykations in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  ist im selben Kettentyp in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  0,8 pm länger, siehe Tabelle 5.6.4.2. Das chirale  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykation hat mit einer Te-I-Bindung von  $2,638(3)$  Å eine minimal kürzere Te-I-Bindung, als das nicht chirale  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykation in



$\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ . Allerdings ist die Standardabweichung um 0,1 pm größer und die Fehlordnung ein weiterer Unsicherheitsfaktor. Beide Iodatome, I3A und I4A, haben jeweils ein Telluratom (Te11B und Te9B) mit einem Besetzungsfaktor von 10 % in einem Abstand unterhalb von 1 Å.

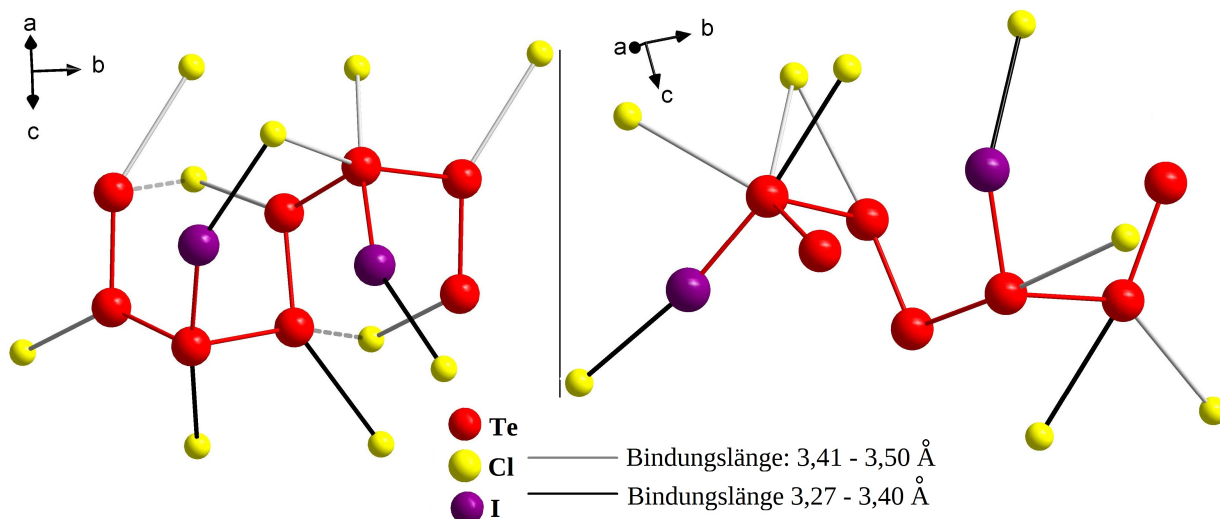


**Abbildung 5.6.4.7:** Winkel und Bindungslängen im chiralen  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykation in der Struktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$ .

Der Abstand der Iodatome (I3A und I4A) beträgt 4,40 Å und ist damit größer als der Abstand der Iodatome in der nicht chiralen Iod-Tellur-Kette mit  $\text{I1A-I2A} = 3,99$  Å.

Beide  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykationen weisen zusammen 35 Te-Cl-Kontakte unterhalb der Summe der vdW-Radien von Tellur und Chlor von 3,9 Å auf. Zur besseren Übersicht zeigt Abbildung 5.6.4.8 nur die engsten Te-Cl-Abstände unterhalb von 3,5 Å. Die Te-Cl-Abstände in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  sind unregelmäßiger als in der Struktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ . Es gibt im nicht chiralen  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykation zwei Chloratome die mit dem Tellurgerüst eine sesselförmige Anordnung bilden, aber es handelt sich hierbei nicht um die engsten Te-Cl-Kontakte wie in der Struktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$ . Alle vier unabhängigen Iodatome beider Polykationen weisen einen engen I-Cl-Kontakt auf. Ansonsten sind keine Regelmäßigkeiten in der erweiterten Koordinationsphäre der Polykationen zu beobachten. Es gibt im chiralen Polykation Te-Atome

ohne engere Wechselwirkung zu einem Chloratom und Te-Atome mit zwei engen Te-Cl-Wechselwirkungen. Der kürzeste Abstand zwischen Te- oder I-Atomen beider Konfigurationsisomere beträgt 5,224 Å, weshalb eine direkte Wechselwirkung ausgeschlossen wird.



**Abbildung 5.6.4.8:** Erweiterte Koordinationsphären beider  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Polykationen (S.O.F 90 %) in der Kristallstruktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$ . Es sind alle Te-Cl-Kontakte bis zu einem Abstand von 3,5 Å abgebildet. Die gestrichelten Wechselwirkungen in der linken Abbildung entsprechen Abständen von 3,58 bzw. 3,59 Å.



## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden 15 neue Verbindungen über Gasphasentransportreaktionen synthetisiert und strukturell untersucht. In zehn Verbindungen liegen homoatomare Tellur-Polykationen oder heteroatomare Iodo-Tellur-Polykationen vor, von denen zwei einen neuen Kettentyp ausbilden und die bisher kürzesten bekannten Tellur-Iod-Bindungslängen beinhalten. In vier Verbindungen wurden  $\text{TeX}_3^+$ -Kationen ( $X = \text{Cl, I}$ ) ausgebildet und in einem Fall wurde eine neue Modifikation einer binären  $\text{MX}_4$ -Struktur synthetisiert und die Struktur über Obergruppe-Untergruppe-Beziehungen aus der Struktur von  $\alpha$ -Lanthan hergeleitet.

Für alle erhaltenen Verbindungen wurde die Elementzusammensetzung bestimmt und im Falle phasenreiner Proben physikalische Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Magnetismus untersucht. Diese Zusammenfassung gliedert sich wie die vorgelegte Arbeit in die vier erhaltenen Verbindungsklassen: Tellur-Polykationen,  $\text{TeX}_3^+$ -Kationen,  $\text{MX}_4$ -Strukturen und Iodo-Tellur-Polykationen.

### Tellur-Polykationen

Aus der Literaturrecherche zu dieser Arbeit ging hervor, dass das erste bekannte Tellur-Polykation, das  $\text{Te}_4^{2+}$ -Polykation, nicht wie bisher vermutet, 1798 von M. H. Klaproth erhalten wurde, sondern bereits 1783 durch F. J. Müller von Reichenstein, dem offiziellen Entdecker des Elements Tellur. Durch die Verwendung mehrerer Lewis-Säuren konnte mit  $(\text{Te}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8][\text{ZrCl}_6]$  ein Doppelsalz synthetisiert werden, das eben dieses Polykation enthält und zwei verschiedene, diskrete Halogeno(oxo)metallate als Anionen. Als Nebenprodukte konnten die durch K. J. Schlitt und A. Baumann lange vermissten Strukturen von  $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$  und  $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$  bestimmt werden, die durch eine Synthese im ternären System  $\text{Te/Zr/Cl}$  nach wie vor nicht zugänglich sind.

Viele Ergebnisse der vorliegenden Arbeit knüpfen an Ergebnisse früherer Doktorarbeiten an. Das Doppelsalz  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{TaCl}_6]_4$  mit zwei verschiedenen Kationen und einem Anion kristallisiert im  $(\text{Te}_8)_{1,3}(\text{Te}_6)_{0,7}[\text{MX}_6]_4$ -Strukturtypen, der bereits von A. Fischer untersucht wurde.  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$  kristallisiert im  $\text{Te}_7[\text{MOX}_4]\text{X}$ -Strukturtypen. Dieser wurde von T. Marschall untersucht und für alternierend angeordnete  $\text{MOX}_4^-$ -Stränge in der Raumgruppe  $Pcca$ , für fehlgeordnete  $\text{MOX}_4^-$ -Stränge in der Raumgruppe  $Cmme$  aufgestellt. In  $\text{Te}_7[\text{MoOCl}_4]\text{I}$  haben alle polaren  $\text{MoOCl}_4^-$ -Stränge die gleiche Vorzugsrichtung, so dass eine dritte, azentrische Raumgruppe für diese Verbindungsklasse gefunden wurde, die Raumgruppe  $Aem2$ .

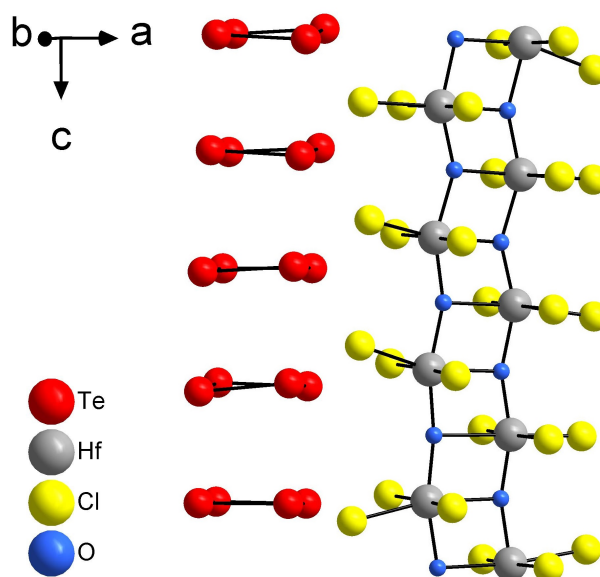
Vor mehr als 20 Jahren beobachtete K. J. Schlitt kleine goldene Nadelkristalle bei der Synthese schwarz-violetter Kristalle von  $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$ , untersuchte diese aber nicht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Kristallstruktur dieser Nadeln mit der Summenformel  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  aufgeklärt werden.

Es handelt sich um einen inkomensurabel modulierten Komposit-Kristall, bei dem das Kation und das Anion in zwei tetragonalen Subzellen kristallisieren, die unterschiedlich lange  $c$ -Achsen aufweisen. Daraus ergibt sich das nicht ganzzahlige Verhältnis in der Summenformel  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  und das partiell reduzierte, polymere  $\text{Te}_4^{1,79+}$ -Polykation.

Der intermolekulare Abstand zwischen zwei  $\text{Te}_4^{1,79+}$ -Polykationen beträgt im Mittel 3,49 Å und ist etwas kürzer als der Hf-Hf-Abstand zweier entlang der  $c$ -Achse untereinanderliegender Hf-Atome im  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anion von 3,89 Å.

Durch die Verschiebung der beiden Subzellen gegeneinander sind die äußeren Atome beider Subzellen von Zelle zu Zelle unterschiedlichen Umgebungen ausgesetzt, auf welche diese mit einer Ortsauslenkung (displazive Modulation) reagieren. Abbildung 6.1 zeigt einen Strukturausschnitt in welchem dieses Phänomen beobachtet werden kann. Die Hf-Cl-Bindung (in der Abbildung links) richtet sich bevorzugt in die Zwischenräume des  $\text{Te}_4$ -Stapels aus.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Eigenschaften von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ergaben, dass es sich um eine diamagnetische Substanz handelt, die im Temperaturbereich von 22 - 150 °C halbleitend ist und eine Bandlücke von 1,1(2) eV aufweist.  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ist nach  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$  die zweite Substanz dieser Klasse von Tetratellur-Halogenometallaten, deren modulierte Struktur aufgeklärt werden konnte. Das  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anion enthält ein neues, bisher unbekanntes Strukturelement, bei dem die Hf-Atome oktaedrisch von je drei Cl-Atomen und drei O-Atomen koordiniert sind und die Sauerstoffatome eine leicht verzerrte, trigonal-planare Koordination aufweisen.



**Abbildung 6.1:** Ein Stapel des polymeren  $\text{Te}_4^{+1,79}$ -Polykations und ein Strang des polymeren  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions in der Kristallstruktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Länge des Stapels bzw. Strangs entspricht entlang der kristallographischen  $c$ -Achse vier Subzellen für beide Ionen.

### **TeX<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kationen**

Im Rahmen dieser Arbeit werden vier Strukturen vorgestellt, die TeX<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kationen beinhalten. Die Verbindungsklasse entsteht bei Gasphasentransportreaktionen von Polykation-Synthesen häufig als Nebenprodukt, durch die Reaktion zweier Lewis-Säuren wie beispielsweise TeCl<sub>4</sub> und ZrCl<sub>4</sub>. In Anwesenheit von Iod sind hier Mischkristalle der Zusammensetzung (TeCl<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub>)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] mit  $x = 1,22$  bei der Synthese von Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] erhalten worden.

Beim Versuch, gezielt (TeCl<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub>)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] mit  $x = 3$  herzustellen, konnte ein weiterer Einkristallbeugungsdatensatz für  $x = 2,46$  erhalten und dadurch die strukturellen Veränderungen der Mischkristallreihe für zwei verschiedene Zusammensetzungen untersucht werden.

Fast alle Verbindungen dieser Klasse leiten sich aus dichtesten Kugelpackungen der Halogenatome ab, bei der ein Viertel der Oktaederlücken vom Chalkogen und dem Übergangsmetall besetzt werden. Dabei sind alle gängigen Stapelfolgen wie kubisch, hexagonal oder doppelt hexagonal bekannt. Etwas komplexer ist hier die Struktur von TeI<sub>3</sub>[Hf<sub>2</sub>I<sub>9</sub>], deren Stapelfolge laut Jagodzinski-Symbolik mit *hhc* beschrieben werden kann, welche dem Sm-Typ entspricht. TeI<sub>3</sub>[Hf<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] kristallisiert im bekannten monoklinen Strukturtypen von TeBr<sub>3</sub>[Zr<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>]. Neu sind dagegen die Strukturtypen der triklinen Verbindung (TeI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] und der monoklinen Verbindung (TeI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[WOCl<sub>4</sub>]<sub>3</sub>. Letztere Verbindung ist aufgrund des fehlgeordneten Kations und dem unausgeglichenen Ladungsverhältnis beider Ionen außergewöhnlich für diese Verbindungsklasse und noch nicht vollständig verstanden.

### **MX<sub>4</sub>-Strukturen**

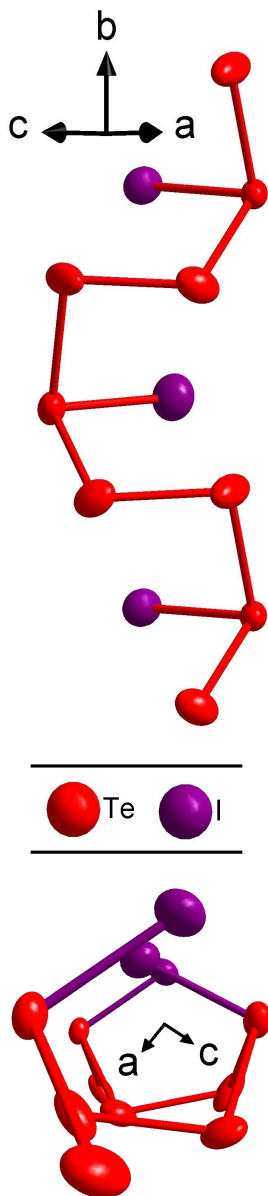
Alle in dieser Arbeit als Nebenprodukt erhaltenen, binären Verbindungen waren bekannt, außer einer neuen Modifikation von HfI<sub>4</sub>, welche hier mit β-HfI<sub>4</sub> bezeichnet wird. Der erhaltene, orthorhombische Strukturtyp wurde von U. Müller theoretisch vorhergesagt. Die Ableitung der Struktur aus dem Aristotypen α-Lanthan gelingt durch einen Bärnighausen-Stammbaum. Ausgehend von der Raumgruppe *P6<sub>3</sub>/mmc* erfolgen vier translations- bzw. klassengleiche Übergänge bis zur azentrischen Raumgruppe *Pca2<sub>1</sub>*.

### **Iodo-Tellur-Polykationen**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier Strukturen vermessen und beschrieben, die ein oder mehrere Iodo-Tellur-Polykationen beinhalten. Die Kristallstruktur von Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub>[TaCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub> enthält das bisher einzig bekannte, sesselförmige Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Polykation, welches bereits in der isotypen Verbindung Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub>[WCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub> beschrieben wurde. In Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] adaptieren eben diese Polykationen und oktaedrische ZrCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Anionen den CsCl-Strukturtypen.

In einem Ansatz von Tellur, Iod und  $\text{MoOCl}_4$  oder  $\text{WOCl}_4$  konnten nadelförmige Kristalle der Summenformel  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  bzw.  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  erhalten werden.

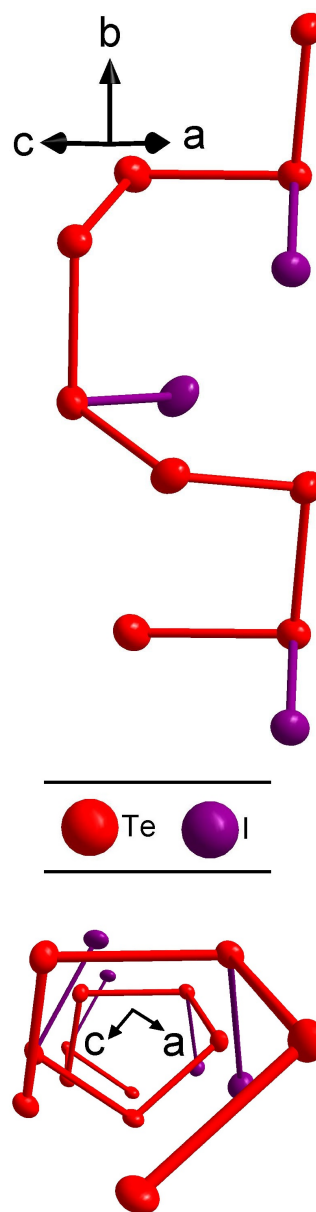
Die systematisch verzwilligten Kristalle von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  weisen das monokline Kristallsystem auf und bestehen aus  $\text{MoOCl}_4^-$ -Strängen sowie polymeren  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Kationen. Es handelt sich um eine Kette mit einer Länge von sechs Telluratomen, bei der an jedes dritte



**Abbildung 6.2:** Iodo-Tellur-Polykation in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{MoOCl}_4]$  und  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  aus zwei Perspektiven.

Telluratom ein Iodatom gebunden ist, siehe Abbildung 6.2 (links). Die Symmetrie der Kette kann idealisiert durch die Balkengruppe  $pc2m$  beschrieben werden. Mit  $2,6398(16)$  Å enthält diese Kette eine sehr kurze Iod-Tellur-Bindung. Die Substanz ist paramagnetisch und zeigt unterhalb von 5 K eine antiferromagnetische Kopplung mit einer Kopplungskonstante von  $J = -0,22 \text{ cm}^{-1}$  und einem magnetischen Moment von  $\mu_{\text{exp}} = 1,62 \mu_{\text{B}}$ .

Die Struktur von  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$ , welche als vierfache Überstrukturzelle aufgestellt wurde, besteht aus den Iod-Tellur-Ketten in Abbildung 6.2 und 6.3 sowie  $\text{WOCl}_4^-$ -Strängen. Das zweite neue Iodo-Tellur-Polykation in Abbildung 6.3 hat die Balkengruppe  $p1$  und weist axiale Chiralität auf. Die chirale Iod-Tellur-Kette weist, genau wie das andere  $\text{Te}_3\text{I}^+$ -Konfigurationsisomer, eine Bindungslängenalternanz auf, welche zu sehr kurzen Te-Te- und



**Abbildung 6.3:** Das chirale Iodo-Tellur-Polykation in  $\text{Te}_3\text{I}[\text{WOCl}_4]$  aus zwei Perspektiven.

Te-I-Bindungen mit hohem Doppelbindungsanteil führt. Die kürzeste Te-I-Bindung der chiralen Kette liegt bei  $2,638(3)$  Å. Es handelt sich hierbei um die bisher kürzeste, bekannte Iod-Tellur-Bindung.

## 7 Anhang

### 7.1 Instrumente, Analytik und Präparation

#### 7.1.1 Synthese

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten und evakuierten Duranglasampullen durchgeführt. Die Ampullen hatten einen Durchmesser von 12 mm und eine Wandstärke von 1,5 mm. Auch alle Ansätze mit größeren Mengen elementarem Iod wurden erfolgreich mit dieser vergleichsweise dünnen Wandstärke durchgeführt. Wahrscheinlich reagieren die Iodmoleküle mit den weiteren Edukten, bevor sich ein zu starker Iodpartialdruck aufbaut. Je nach gewünschtem Temperaturgradienten hatten die Ampullen eine Länge zwischen 9 - 14 cm.

Die Duranglasampullen wurden in einem Schutzgas-Handschuhkasten (LabMaster 130) unter Argon-Atmosphäre mit abgewogenen Edukten befüllt. Alle Edukte außer Iod wurden in diesem Handschuhkasten gelagert, in dessen Atmosphäre im Mittel ein Sauerstoffanteil  $< 1$  ppm und ein Wasseranteil von 1-4 ppm vorlag.

Falls Iod im Ansatz enthalten war, wurde dieses außerhalb der Glovebox an einer Vakuum-Intergas-Linie (siehe Abbildung 7.1.1.1) im Argon-Gegenstrom eingewogen. Das Vakuum wurde mittels einer Drehschieberpumpe (Vacuubrand RD 4) erzeugt, die über einen Metallschlauch an die Vakuum-Intergas-Linie angeschlossen wurde. Das Argongas wurde vor Verwendung durch vier Glassäulen mit einer Befüllung aus Phosphorpentoxid, 4 Å-Molekularsieb, Kaliumhydroxid und Silicagel geleitet um Verunreinigungen und Restfeuchtigkeit zu entfernen.



**Abbildung 7.1.1.1:** Vakuum-Intergas-Linie (unten mittig) mit Drehschieberpumpe (unten rechts) und Titanofen (oben links).

Vor dem Anschluss an die Vakuum-Intertgas-Linie wurde das Intertgas durch ein mit Titangranulat befülltes Quarzrohr geleitet, welches dauerhaft auf 640 °C beheizt wurde.

Die Reaktionsansätze innerhalb der Duranglasampullen wurden auf einen Druck von  $\sim 2 \cdot 10^3$  mbar evakuiert. Bei Anwesenheit von Iod wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mit einem Gasbrenner abgeschmolzen.

Die Ampullen wurden horizontal in einen vorher ermittelten Temperaturgradienten in einen Rohofen gelegt und beheizt. Der Fortschritt der Reaktion wurde unter einem Mikroskop (Zeiss Stemi SR) regelmäßig beobachtet und dokumentiert.

### **7.1.2 Handhabung von Kristallen**

Alle erhaltenen Verbindungen sind hydrolyseempfindlich, daher erfolgten die weiteren Arbeitsschritte sowie die Lagerung der erhaltenen Kristalle unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre. Die Auswahl geeigneter Kristalle für weitere analytische Messungen erfolgte in einem Schutzgas-Handschuhkasten.

### **7.1.3 Elementanalytik**

Alle Bestimmungen der Elementzusammensetzung wurden mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Ausgewählte Kristalle wurden auf einer mit Klebstoff beschichteten Graphitfolie auf einem Probenhalter fixiert. Unter Luftausschluss wurde die Probe mit fein verteiltem Kohlenstoff bedampft und die nun leitfähige Probe in die mit Stickstoff befüllte Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops (ZEISS DSM 940) überführt.

Bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV wurden bevorzugt Bruchkanten einiger ausgewählter Kristalle vermessen und die Ergebnisse gemittelt.

### **7.1.4 Dynamische Differenzkalometrie**

Die beiden in Kapitel 4.2.4 beschriebenen Proben von  $\text{HfI}_4$  wurden im Schutzgas-Handschuhkasten eingewogen, in einen Aluminiumtiegel gefüllt und verschlossen. Nach der Überführung in ein Differenzkalorimeter (Netzsch 204 F1) wurden beide Proben (9,2 mg und 18,6 mg) im Temperaturbereich zwischen -150 °C und Raumtemperatur vermessen und mit 10 K/min abgekühlt und wieder aufgeheizt.

### **7.1.5 Einkristallstrukturanalyse**

Die Auswahl geeigneter Einkristalle erfolgte in einem perfluorierten Öl außerhalb des Schutzgas-Handschuhkastens. Der gewählte Einkristall wurde auf den Goniometerkopf eines

Vierkreisdiffraktometers (Nonius FR590 Kappa CCD) gesetzt und in den Strahlengang gebracht. Mit einer Videokamera wurde die Kristallform- und Größe vermessen. Alle Kristalle, außer  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  (Kapitel 2.5), wurden mit Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung von  $\lambda = 0,709319 \text{ \AA}$  bei  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  vermessen. Die nadelförmigen Kristalle von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  wurden mit der gleichen Röntgenstrahlung bei Raumtemperatur vermessen. Ausgewählte luftempfindliche Kristalle wurden dafür in Glaskapillaren eingeschmolzen.

Die über einen Flächendetektor gemessenen Intensitäten wurden integriert und der erhaltene *hkl*-Datensatz ausgewertet. Zur Auswertung wurden direkte Methoden (*ShelXS*) oder Charge-Flipping Methoden (*Superflip* oder *ShelXT*) angewendet.

### 7.1.6 Messung der magnetischen Eigenschaften

Die vermessenen Proben (siehe Kapitel 2.5 und 5.5.5) wurden in einem Schutzgas-Handschuhkasten mit einem spitzen Glasstab ausgewählt, präpariert und gewogen. Die Proben wurden jeweils an einem unmagnetischen Stab befestigt und zwischen die Polschuhe eines Elektromagneten eines Vibrationsmagnetometers (PPMS - Physical Property Measurement System) der Firma Quantum Design gebracht. Die örtliche Magnetisierung wurde zwischen 298 K und 1,9 K gemessen. Die Kühlung der Probe erfolgte mit flüssigem Helium. Die Schrittfolgen und Feldstärken haben in den verschiedenen Messungen variiert und werden direkt im jeweiligen Kapitel angegeben.

### 7.1.7 Messung der Leitfähigkeit

Die vermessene Probe (siehe Kapitel 2.5) wurde im Handschuhkasten eingewogen und auf einen Edelstahlstempel in ein Glasrohr gefüllt. Mit einem zweiten Edelstahlstempel wurde die Probe angedrückt und eine Zweipunktmessung zwischen Raumtemperatur und  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Messung erfolgte außerhalb des Handschuhkastens in einem  $\text{N}_2$ -Strom. Dabei wurden 3 Aufheiz- und 3 Abkühlkurven gemessen.

Zur Kontrolle der Messapparat wurde eine Leermessung durchgeführt, mit direktem Kontakt der Edelstahlstempel. Die Leermessung wurde als Vierpunktmessung durchgeführt.

## 7.2 Anisotrope Auslenkungsparameter

Alle Angaben in  $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$

<b>(Te<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>][ZrCl<sub>6</sub>] (Kapitel 2.2)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te1</b>	23(1)	25(1)	23(1)	-1(1)	7(1)	6(1)
<b>Te2</b>	22(1)	28(1)	19(1)	1(1)	8(1)	1(1)
<b>Te3</b>	22(1)	23(1)	20(1)	3(1)	8(1)	2(1)
<b>Te4</b>	21(1)	22(1)	20(1)	2(1)	7(1)	4(1)
<b>Zr</b>	15(1)	19(1)	18(1)	0(1)	6(1)	0(1)
<b>Mo</b>	17(1)	17(1)	15(1)	0(1)	6(1)	0(1)
<b>Cl1</b>	22(1)	20(1)	16(1)	2(1)	7(1)	0(1)
<b>Cl2</b>	20(1)	23(1)	19(1)	-3(1)	8(1)	-3(1)
<b>Cl3</b>	18(1)	25(1)	21(1)	0(1)	6(1)	1(1)
<b>Cl4</b>	25(1)	26(1)	15(1)	-1(1)	7(1)	3(1)
<b>Cl5</b>	17(1)	26(1)	39(1)	-6(1)	7(1)	-2(1)
<b>Cl6</b>	23(1)	21(1)	29(1)	0(1)	8(1)	-2(1)
<b>Cl7</b>	30(1)	40(1)	23(1)	10(1)	12(1)	12(1)
<b>O</b>	25(2)	19(2)	29(2)	-1(1)	9(1)	-4(1)

<b>Te<sub>8</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] (Fortsetzung)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Cl1</b>	34(1)	26(1)	20(1)	6(1)	8(1)	3(1)
<b>Cl2</b>	27(1)	23(1)	23(1)	7(1)	4(1)	-2(1)
<b>Cl3</b>	33(1)	26(1)	23(1)	6(1)	10(1)	6(1)
<b>Cl4</b>	25(1)	20(1)	24(1)	7(1)	5(1)	3(1)
<b>Cl5</b>	24(1)	26(1)	26(1)	9(1)	6(1)	4(1)
<b>Cl6</b>	22(1)	24(1)	31(1)	7(1)	2(1)	3(1)

<b>(Te<sub>4</sub>)<sub>1,12</sub>[Hf<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] (Kapitel 2.5)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te1</b>	29(1)	28(1)	55(1)	4(1)	-7(1)	-4(1)
<b>Hf1</b>	17(1)	17(1)	29(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
<b>Cl1</b>	26(3)	34(3)	63(4)	4(2)	7(4)	-6(4)
<b>Cl2</b>	30(3)	30(3)	88(10)	-3(3)	-21(4)	21(4)
<b>O1</b>	isotrop verfeinert					

<b>Te<sub>4</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] (Kapitel 2.3)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te1</b>	17(1)	20(1)	21(1)	-7(1)	-7(1)	5(1)
<b>Te2</b>	21(1)	22(1)	17(1)	-9(1)	-6(1)	3(1)
<b>Zr</b>	8(1)	8(1)	10(1)	-4(1)	-4(1)	3(1)
<b>Cl1</b>	21(1)	15(1)	22(1)	-6(1)	-9(1)	3(1)
<b>Cl2</b>	21(1)	19(1)	31(1)	-10(1)	-13(1)	1(1)
<b>Cl3</b>	27(1)	21(1)	19(1)	-7(1)	2(1)	2(1)

<b>Te<sub>8</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] (Kapitel 2.4)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te1</b>	23(1)	20(1)	20(1)	6(1)	5(1)	3(1)
<b>Te2</b>	21(1)	45(1)	21(1)	12(1)	4(1)	5(1)
<b>Te3</b>	23(1)	29(1)	22(1)	9(1)	4(1)	3(1)
<b>Te4</b>	24(1)	23(1)	20(1)	6(1)	4(1)	4(1)
<b>Te5</b>	21(1)	23(1)	21(1)	7(1)	2(1)	2(1)
<b>Te6</b>	32(1)	25(1)	28(1)	5(1)	4(1)	-4(1)
<b>Te7</b>	31(1)	25(1)	26(1)	11(1)	7(1)	7(1)
<b>Te8</b>	26(1)	20(1)	21(1)	6(1)	5(1)	5(1)
<b>Zr1</b>	20(1)	17(1)	18(1)	6(1)	4(1)	4(1)
<b>Zr2</b>	23(1)	18(1)	18(1)	5(1)	4(1)	1(1)



<b>(Te<sub>8</sub>)<sub>1,3</sub>(Te<sub>6</sub>)<sub>0,7</sub>[TaCl<sub>6</sub>]<sub>4</sub> (Kapitel 2.6)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Ta1</b>	27(1)	41(1)	28(1)	4(1)	0(1)	-4(1)
<b>Ta2</b>	31(1)	27(1)	29(1)	-1(1)	2(1)	-4(1)
<b>Ta3</b>	32(1)	44(2)	29(1)	3(1)	0(1)	-5(1)
<b>Ta4</b>	27(1)	36(1)	45(1)	-6(1)	-2(1)	0(1)
<b>Ta5</b>	29(2)	181(4)	28(2)	31(2)	-2(1)	3(2)
<b>Te1</b>	28(2)	35(2)	41(2)	0(1)	0(1)	-4(1)
<b>Te2</b>	42(2)	46(2)	38(2)	13(1)	-6(1)	-8(1)
<b>Te3</b>	42(2)	43(2)	36(2)	-9(1)	13(1)	-4(1)
<b>Te4</b>	32(2)	48(2)	35(2)	-7(1)	1(1)	4(1)
<b>Te5</b>	38(2)	60(2)	31(2)	7(1)	2(1)	11(2)
<b>Te6</b>	33(2)	33(2)	57(2)	-9(1)	11(1)	-8(1)
<b>Te7</b>	32(2)	28(2)	65(2)	5(2)	-9(1)	-2(1)
<b>Te8</b>	27(2)	34(2)	40(2)	-1(1)	3(1)	-4(1)
<b>Te9</b>	46(4)	40(4)	53(3)	2(2)	-5(3)	-13(3)
<b>Te10</b>	48(4)	51(4)	43(3)	-13(3)	4(3)	-12(3)
<b>Te11</b>	42(2)	44(3)	32(2)	5(2)	12(2)	-5(2)
<b>Te12</b>	46(3)	63(3)	38(2)	4(2)	-3(2)	4(2)
<b>Te13</b>	29(2)	81(4)	63(3)	4(3)	0(2)	-10(2)
<b>Te14</b>	29(9)	10(10)	34(11)	-19(9)	-2(7)	2(7)
<b>Te15</b>	22(5)	27(6)	28(5)	-1(4)	3(4)	-8(4)
<b>Te16</b>	29(5)	28(6)	36(5)	10(4)	16(4)	-6(4)
<b>Te17</b>	32(6)	26(6)	32(5)	-2(4)	5(4)	-15(4)
<b>Te18</b>	31(5)	41(7)	29(5)	-5(4)	-3(4)	-1(4)
<b>Te19</b>	25(6)	39(7)	51(6)	-5(5)	-5(5)	-1(5)
<b>Te20</b>	40(8)	47(8)	30(6)	2(5)	2(6)	9(6)
<b>Te21</b>	44(10)	25(8)	30(6)	-16(5)	-12(7)	-4(7)
<b>Te22</b>	42(5)	75(7)	71(10)	-44(5)	-15(6)	17(4)
<b>Cl1</b>	51(6)	12(6)	35(5)	-2(4)	9(5)	-1(5)
<b>Cl2</b>	44(7)	34(7)	47(6)	5(5)	8(5)	-2(5)
<b>Cl3</b>	62(7)	39(7)	30(5)	8(5)	8(5)	-3(5)
<b>Cl4</b>	38(6)	26(7)	74(8)	0(6)	4(5)	-3(5)
<b>Cl5</b>	26(5)	32(7)	42(6)	0(5)	4(4)	-3(5)
<b>Cl6</b>	39(6)	42(6)	30(5)	10(5)	5(4)	16(5)
<b>Cl7</b>	30(6)	49(7)	39(6)	7(5)	5(5)	0(5)
<b>Cl8</b>	27(6)	50(8)	58(7)	9(5)	-9(5)	-6(5)
<b>Cl9</b>	60(7)	51(7)	26(5)	-6(5)	14(5)	-31(6)
<b>Cl10</b>	72(9)	100(11)	73(9)	-21(8)	-50(7)	1(8)
<b>Cl11</b>	50(7)	59(8)	25(5)	9(5)	2(5)	0(6)
<b>Cl12</b>	66(8)	39(7)	38(6)	-10(5)	4(5)	-12(6)

<b>(Te<sub>8</sub>)<sub>1,3</sub>(Te<sub>6</sub>)<sub>0,7</sub>[TaCl<sub>6</sub>]<sub>4</sub> (Fortsetzung)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Cl13</b>	33(6)	34(7)	38(6)	3(5)	-5(4)	-10(5)
<b>Cl14</b>	49(7)	143(13)	36(6)	10(7)	11(6)	-25(8)
<b>Cl15</b>	29(6)	49(7)	48(6)	2(5)	2(5)	-5(5)
<b>Cl16</b>	50(7)	130(11)	22(5)	14(7)	2(5)	-13(7)
<b>Cl17</b>	30(6)	48(7)	38(5)	3(5)	6(4)	-10(5)
<b>Cl18</b>	49(7)	20(7)	86(8)	12(6)	13(6)	2(5)
<b>Cl19</b>	45(6)	40(7)	40(6)	-12(5)	4(5)	-4(5)
<b>Cl20</b>	27(6)	48(9)	149(13)	-10(8)	22(7)	-8(6)
<b>Cl21</b>	59(9)	188(16)	49(8)	17(9)	0(6)	-19(9)
<b>Cl22</b>	24(7)	320(20)	37(7)	28(10)	-6(5)	-50(10)
<b>Cl23</b>	31(6)	55(8)	58(7)	-21(6)	-1(5)	3(5)
<b>Cl24</b>	33(6)	50(8)	83(8)	14(6)	-8(6)	-9(5)

<b>Te<sub>7</sub>[MoOCl<sub>4</sub>]I (Kapitel 2.7)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te1</b>	14(1)	14(1)	12(1)	0	1(1)	0
<b>Te2</b>	12(1)	18(1)	12(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
<b>Te3</b>	12(1)	18(1)	14(1)	1(1)	0(1)	2(1)
<b>Te4</b>	21(1)	14(1)	31(1)	0(1)	12(1)	0(1)
<b>I</b>	14(1)	18(1)	13(1)	0	0(1)	0
<b>Mo</b>	12(1)	13(1)	11(1)	0	0	1(1)
<b>Cl1</b>	17(1)	13(1)	21(1)	1(2)	-3(2)	0(1)
<b>Cl2</b>	13(1)	19(1)	22(1)	0(2)	-1(1)	2(1)
<b>O</b>	17(5)	15(4)	25(6)	0	0	8(10)

<b>TeI<sub>3</sub>[Hf<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (Kapitel 3.2)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Hf1</b>	40(1)	32(1)	28(1)	1(1)	4(1)	0(1)
<b>Hf2</b>	40(1)	32(1)	29(1)	0(1)	4(1)	0(1)
<b>Te</b>	39(1)	31(1)	28(1)	0(1)	3(1)	0(1)
<b>I1</b>	36(1)	35(1)	29(1)	0(1)	4(1)	1(1)
<b>I2</b>	40(1)	32(1)	30(1)	0(1)	4(1)	-3(1)
<b>I3</b>	40(1)	32(1)	34(1)	4(1)	4(1)	-1(1)
<b>I4</b>	38(1)	36(1)	32(1)	3(1)	7(1)	2(1)
<b>I5</b>	38(1)	35(1)	32(1)	4(1)	5(1)	4(1)
<b>I6</b>	41(1)	32(1)	29(1)	0(1)	4(1)	4(1)
<b>I7</b>	45(1)	35(1)	34(1)	-3(1)	6(1)	2(1)
<b>I8</b>	42(1)	35(1)	35(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
<b>I9</b>	41(1)	40(1)	36(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
<b>I10</b>	45(1)	37(1)	36(1)	4(1)	2(1)	4(1)
<b>I11</b>	42(1)	36(1)	33(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
<b>I12</b>	39(1)	40(1)	34(1)	0(1)	0(1)	0(1)

<b>(TeI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (Kapitel 3.3)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te</b>	26(1)	19(1)	24(1)	-5(1)	-4(1)	-1(1)
<b>Zr</b>	22(1)	18(1)	19(1)	-5(1)	-2(1)	-1(1)
<b>I1</b>	34(1)	41(1)	32(1)	-14(1)	-5(1)	-2(1)
<b>I2</b>	33(1)	59(1)	49(1)	-28(1)	0(1)	-4(1)
<b>I3</b>	34(1)	24(1)	34(1)	-2(1)	-9(1)	-7(1)
<b>Cl1</b>	21(1)	22(1)	23(1)	-6(1)	-3(1)	-2(1)
<b>Cl2</b>	32(1)	24(1)	24(1)	-4(1)	-6(1)	-6(1)
<b>Cl3</b>	33(1)	20(1)	26(1)	-5(1)	-7(1)	0(1)
<b>Cl4</b>	32(1)	23(1)	26(1)	-4(1)	-2(1)	-6(1)
<b>Cl5</b>	24(1)	43(1)	36(1)	-16(1)	1(1)	-1(1)

<b>(TeCl<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub>)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] (Kapitel 3.4)</b>						
verfeinert als Splitlage, x = 1,22						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te</b>	29(1)	31(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
<b>Zr</b>	25(1)	28(1)	20(1)	0	0	-1(1)
<b>Cl4</b>	29(1)	42(2)	29(2)	-2(1)	-4(1)	-3(1)
<b>Cl5</b>	35(2)	34(2)	29(2)	-1(1)	7(1)	-4(1)
<b>Cl6</b>	34(1)	36(1)	34(2)	1(1)	3(1)	6(1)
<b>Cl1</b>	39(6)	66(5)	21(7)	-1(5)	-12(4)	-4(4)

<b>(TeCl<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub>)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] (Fortsetzung)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Cl2</b>	40(11)	40(8)	37(5)	6(5)	-7(7)	7(6)
<b>Cl3</b>	42(8)	36(6)	24(9)	6(6)	13(6)	-4(5)
<b>I1</b>	29(4)	50(3)	14(5)	-2(3)	-5(3)	-5(3)
<b>I2</b>	30(3)	30(2)	30(2)	-2(2)	-3(2)	1(2)
<b>I3</b>	40(2)	41(1)	27(2)	5(1)	10(1)	-6(1)

<b>(TeCl<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub>)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] x = 1,22</b>						
verfeinert als gemeinsame Lage						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te1</b>	27(1)	30(1)	23(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
<b>Zr</b>	23(1)	27(1)	22(1)	0	0	0(1)
<b>Cl4</b>	29(1)	42(2)	30(2)	-1(1)	-4(1)	-3(1)
<b>Cl5</b>	33(2)	33(2)	29(2)	-2(1)	7(1)	-4(1)
<b>Cl6</b>	34(2)	35(1)	34(2)	1(1)	4(1)	6(1)
<b>Cl1/I1</b>	46(1)	59(1)	39(1)	2(1)	9(1)	-1(1)
<b>Cl2/I2</b>	42(1)	38(1)	33(1)	-2(1)	-1(1)	-6(1)
<b>Cl3/I3</b>	43(1)	42(1)	43(1)	0(1)	2(1)	-3(1)

<b>(TeCl<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub>)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] x = 2,46</b>						
verfeinert als gemeinsame Lage						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te</b>	18(1)	18(1)	22(1)	0(1)	1(1)	0(1)
<b>Zr</b>	11(1)	14(1)	18(1)	0	0	0(1)
<b>Cl4</b>	21(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	-6(1)	-1(1)
<b>Cl5</b>	22(1)	22(1)	28(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
<b>Cl6</b>	19(1)	21(1)	28(1)	-1(1)	0(1)	4(1)
<b>Cl1/I1</b>	27(1)	34(1)	24(1)	3(1)	-2(1)	-4(1)
<b>Cl2/I2</b>	21(1)	26(1)	28(1)	-4(1)	-1(1)	4(1)
<b>Cl3/I3</b>	26(1)	25(1)	29(1)	2(1)	7(1)	-2(1)

<b>(TeI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[WOCl<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (Kapitel 3.5)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te</b>	43(1)	23(1)	28(1)	0	12(1)	0
<b>I</b>	22(2)	17(1)	19(2)	0	5(1)	0
<b>Cl1</b>	24(2)	20(2)	18(2)	0	4(2)	0
<b>Cl2</b>	14(2)	27(2)	30(2)	0	8(2)	0
<b>W</b>	14(1)	9(1)	17(1)	0	4(1)	0
<b>O</b>	22(7)	7(6)	26(9)	0	10(6)	0

<b>β-HfI<sub>4</sub> (Kapitel 4)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Hf</b>	27(1)	31(1)	30(1)	0(1)	0(1)	0(1)
<b>I1</b>	26(1)	31(1)	29(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)
<b>I2</b>	26(1)	30(1)	28(1)	2(1)	1(1)	1(1)
<b>I3</b>	32(1)	32(1)	32(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
<b>I4</b>	31(1)	32(1)	32(1)	3(1)	-1(1)	2(1)

<b>Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] (Kapitel 5.3)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te1</b>	21(1)	27(1)	28(1)	0(1)	5(1)	2(1)
<b>Te2</b>	23(1)	20(1)	20(1)	1(1)	4(1)	0(1)
<b>Te3</b>	21(1)	22(1)	19(1)	0(1)	3(1)	1(1)
<b>I</b>	15(1)	18(1)	18(1)	0(1)	3(1)	0(1)
<b>Zr</b>	22(1)	24(1)	22(1)	1(1)	2(1)	-4(1)
<b>Cl1</b>	18(1)	26(1)	24(1)	2(1)	6(1)	0(1)
<b>Cl2</b>	23(1)	28(1)	22(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
<b>Cl3</b>	25(1)	21(1)	27(1)	4(1)	5(1)	2(1)

<b>Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub>[TaCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (Kapitel 5.4)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te1</b>	22(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	11(1)	-1(1)
<b>Te2</b>	25(1)	21(1)	24(1)	-1(1)	11(1)	-2(1)
<b>Te3</b>	25(1)	24(1)	26(1)	1(1)	12(1)	3(1)
<b>Ta</b>	18(1)	20(1)	22(1)	1(1)	8(1)	0(1)
<b>I</b>	22(1)	27(1)	29(1)	0(1)	10(1)	-1(1)
<b>Cl1</b>	22(1)	26(1)	23(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
<b>Cl2</b>	24(1)	29(1)	29(1)	-5(1)	11(1)	0(1)
<b>Cl3</b>	21(1)	33(1)	27(1)	0(1)	7(1)	0(1)
<b>Cl4</b>	30(1)	24(1)	34(1)	5(1)	14(1)	0(1)
<b>Cl5</b>	27(1)	24(1)	32(1)	4(1)	10(1)	-3(1)

<b>Te<sub>6</sub>I<sub>2</sub>[TaCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (Fortsetzung)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Cl6</b>	33(1)	30(1)	31(1)	-2(1)	16(1)	4(1)

<b>Te<sub>3</sub>I[MoOCl<sub>4</sub>] (Kapitel 5.5)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te1</b>	26(1)	32(1)	28(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
<b>Te2</b>	23(1)	33(1)	30(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
<b>Te3</b>	36(1)	32(1)	37(1)	6(1)	14(1)	10(1)
<b>Te4</b>	33(1)	36(1)	30(1)	-8(1)	12(1)	-13(1)
<b>Te5</b>	56(1)	34(1)	28(1)	-1(1)	4(1)	-17(1)
<b>Te6</b>	51(1)	46(1)	29(1)	-2(1)	4(1)	21(1)
<b>I1</b>	33(1)	26(1)	36(1)	1(1)	7(1)	4(1)
<b>I2</b>	35(1)	28(1)	38(1)	-2(1)	8(1)	-4(1)
<b>Mo1</b>	24(1)	29(2)	21(1)	0(1)	4(1)	0(1)
<b>Mo2</b>	23(1)	24(2)	33(1)	0(1)	2(1)	0(1)
<b>Cl1</b>	24(4)	35(4)	25(3)	-4(2)	7(3)	1(2)
<b>Cl2</b>	25(4)	31(4)	45(4)	4(2)	8(3)	2(2)
<b>Cl3</b>	31(3)	28(3)	36(3)	1(2)	11(2)	1(2)
<b>Cl4</b>	24(3)	30(3)	34(3)	4(2)	3(2)	1(2)
<b>Cl5</b>	23(3)	32(3)	31(3)	-4(2)	7(2)	0(2)
<b>Cl6</b>	24(3)	30(3)	35(2)	1(2)	1(2)	1(2)
<b>Cl7</b>	33(3)	25(3)	39(3)	1(3)	4(2)	3(2)
<b>Cl8</b>	22(2)	23(3)	39(3)	0(3)	5(3)	-2(2)
<b>O1</b>	40(10)	19(8)	18(7)	-3(4)	12(9)	-3(4)
<b>O2</b>	16(8)	32(9)	36(9)	1(5)	9(9)	-1(5)

<b>Te<sub>3</sub>I[WOCl<sub>4</sub>] (Kapitel 5.6)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te1A</b>	25(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
<b>Te2A</b>	20(1)	26(1)	39(1)	5(1)	-2(1)	-3(1)
<b>Te3A</b>	66(2)	21(1)	16(1)	-3(1)	13(1)	-8(1)
<b>Te4A</b>	26(1)	22(1)	23(1)	0(1)	11(1)	2(1)
<b>Te5A</b>	34(2)	28(1)	18(1)	-4(1)	-5(1)	5(1)
<b>Te6A</b>	21(1)	24(1)	58(2)	12(2)	15(2)	-6(1)
<b>I1A</b>	23(2)	28(1)	35(2)	-1(1)	4(1)	2(1)
<b>I2A</b>	37(2)	43(1)	31(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
<b>Te1B</b>			siehe Te1A			
<b>Te2B</b>			siehe Te2A			
<b>Te3B</b>			siehe Te3A			

<b>Te<sub>3</sub>I[WOCl<sub>4</sub>] (Kapitel 5.6) (Fortsetzung)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te4B</b>			siehe Te4A			
<b>Te5B</b>			siehe Te5A			
<b>Te6B</b>			siehe Te6A			
<b>I1B</b>			siehe I1A			
<b>I2B</b>			siehe I2A			
<b>W1</b>	20(1)	13(1)	14(1)	0(1)	3(1)	0(1)
<b>W2</b>	20(1)	12(1)	14(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
<b>W3</b>	19(1)	14(1)	14(1)	1(1)	4(1)	1(1)
<b>W4</b>	20(1)	14(1)	14(1)	0(1)	3(1)	0(1)
<b>Cl1</b>	24(5)	23(4)	23(4)	-3(3)	15(3)	3(3)
<b>Cl2</b>	30(5)	19(4)	27(4)	-5(3)	3(3)	-4(3)
<b>Cl3</b>	19(4)	25(4)	18(4)	-7(3)	-3(3)	7(3)
<b>Cl4</b>	28(5)	23(4)	21(4)	4(3)	10(3)	-2(3)
<b>Cl5</b>	22(4)	29(4)	22(4)	-5(3)	-3(3)	5(3)
<b>Cl6</b>	24(5)	25(4)	17(4)	-9(3)	12(3)	-3(3)
<b>Cl7</b>	18(4)	32(4)	22(4)	0(3)	1(3)	0(3)
<b>Cl8</b>	31(5)	16(4)	23(4)	-2(3)	9(3)	3(3)
<b>Cl9</b>	24(5)	27(4)	23(4)	1(3)	3(4)	3(3)
<b>Cl10</b>	20(4)	17(4)	22(4)	2(3)	4(3)	1(3)
<b>Cl11</b>	27(5)	23(4)	14(4)	-1(3)	4(3)	0(3)
<b>Cl12</b>	26(4)	16(4)	16(4)	-1(3)	12(3)	1(3)
<b>Cl13</b>	17(4)	26(4)	18(4)	8(3)	-9(3)	1(3)
<b>Cl14</b>	31(5)	27(4)	18(4)	1(3)	14(3)	-1(3)
<b>Cl15</b>	18(4)	34(4)	16(4)	-6(3)	-6(3)	5(3)
<b>Cl16</b>	37(5)	25(4)	18(4)	8(3)	17(3)	5(3)
<b>Te7A</b>	23(1)	16(1)	16(1)	0(1)	3(1)	0(1)
<b>Te8A</b>	21(1)	22(1)	28(1)	3(1)	6(1)	1(1)
<b>Te9A</b>	25(1)	19(1)	16(1)	-3(1)	4(1)	-2(1)
<b>Te10A</b>	25(1)	20(1)	19(1)	-2(1)	8(1)	-3(1)
<b>Te11A</b>	28(1)	21(1)	17(1)	0(1)	1 (1)	4(1)
<b>Te12A</b>	23(1)	18(1)	24(1)	-3(1)	7(1)	1(1)
<b>I3A</b>	27(1)	28(1)	17(1)	-5(1)	-2(1)	5(1)
<b>I4A</b>	19(1)	21(1)	26(1)	2(1)	3(1)	1(1)
<b>Te7B</b>			siehe Te7A			
<b>Te8B</b>			siehe Te8A			

<b>Te<sub>3</sub>I[WOCl<sub>4</sub>] (Kapitel 5.6) (Fortsetzung)</b>						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>Te9B</b>			siehe Te9A			
<b>Te10B</b>			siehe Te10A			
<b>Te11B</b>			siehe Te11A			
<b>Te12B</b>			siehe Te12A			
<b>I3B</b>			siehe I3A			
<b>I4B</b>			siehe I4A			
<b>O1</b>			isotrop verfeinert			
<b>O2</b>	26(11)	15(9)	21(10)	2(7)	5(8)	10(8)
<b>O3</b>			isotrop verfeinert			
<b>O4</b>			isotrop verfeinert			

### 7.3 Ortskoordinaten, Koeffizienten und $t$ -Plots von $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

**Tabelle 7.3.1:** Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$  der Atome in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Atome Te und Cl1 befinden sich auf allgemeinen Lagen, die Atome Hf, Cl2 und O auf speziellen Lagen (auf zweizähligen Drehachsen, siehe Abbildung 2.5.4.3.)

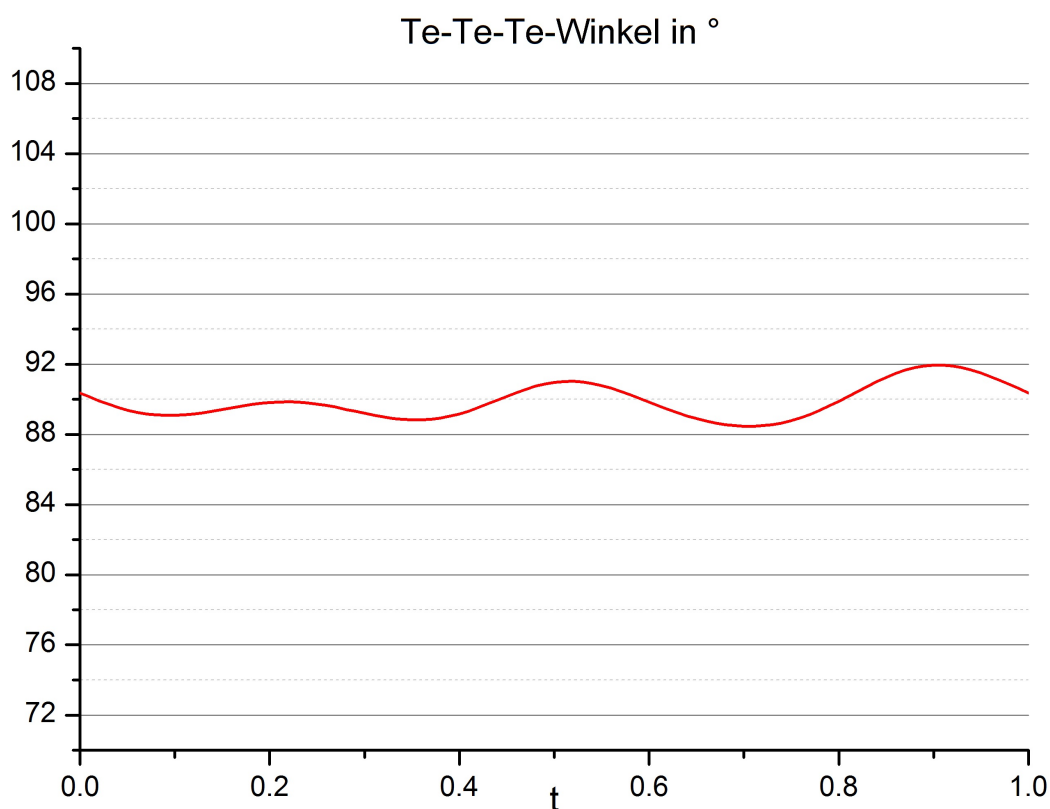
Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$	Subsystem
Te1	0,58030(8)	0,88476(8)	0,9196(5)	0,0377(5)	1
Hf1	0,43146(6)	0,43146(6)	-0,125	0,0211(3)	2
Cl1	0,2947(3)	0,5470(3)	-0,122(2)	0,041(2)	2
Cl2	0,3101(4)	0,3101(4)	-0,125	0,049(4)	2
O1	0,4508(8)	0,4508(8)	-0,625	0,018(4)	2

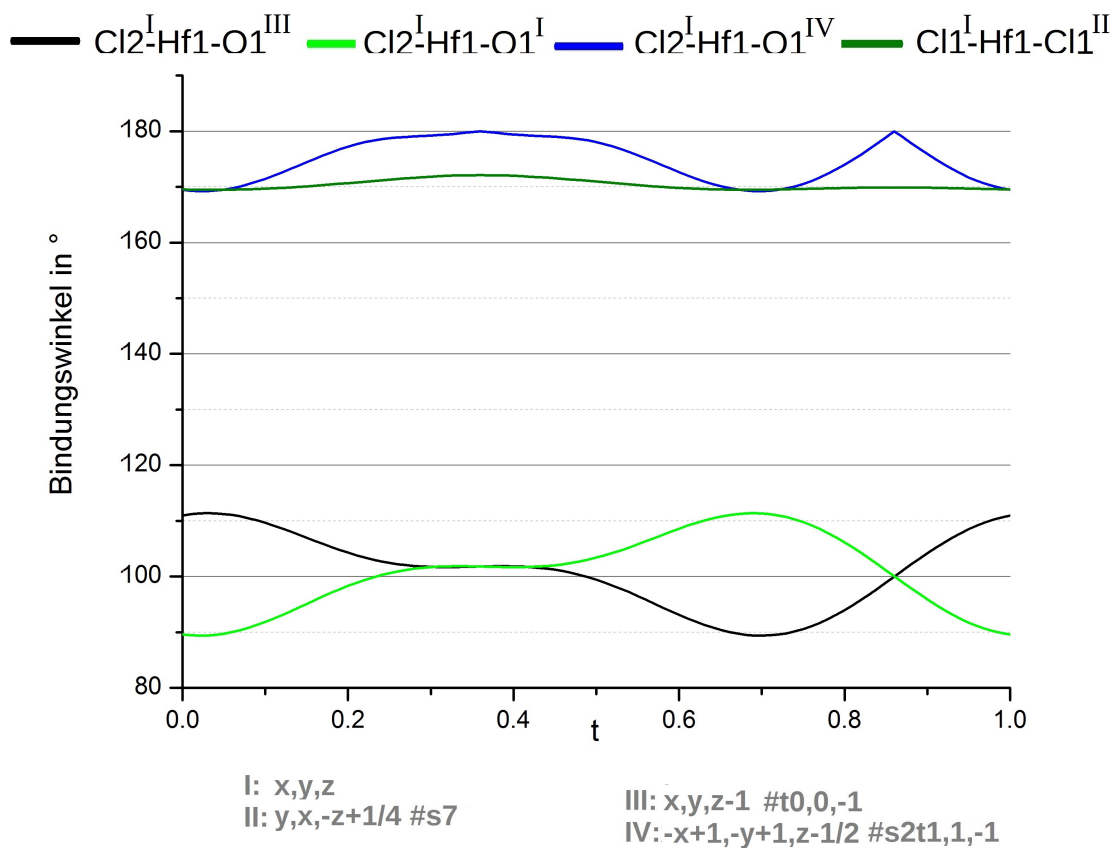
**Tabelle 7.3.2:** Koeffizienten der  $i$ -ten harmonischen Positions-Modulationswellen für die Atome in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

Atom	$i$	$x\sin$	$y\sin$	$z\sin$	$x\cos$	$y\cos$	$z\cos$
<b>Te1</b>	1	-0.00404(16)	0.02234(13)	0.0073(7)	-0.02306(13)	-0.00345(15)	-0.0074(6)
	2	-0.00048(17)	0.00038(17)	-0.0181(7)	-0.00037(16)	0.00082(17)	0.0187(8)
	3	0.0016(3)	-0.0007(3)	-0.0048(10)	-0.0012(3)	0.0006(3)	-0.0111(9)
<b>Hf1</b>	1	0.01375(9)	0.01375(9)	0	-0.01211(9)	0.01211(9)	-0.0149(5)
	2	-0.00054(12)	0.00054(12)	-0.0013(13)	0.00005(13)	0.00005(13)	0
<b>Cl1</b>	1	0.0131(6)	0.0165(6)	-0.033(2)	-0.0125(6)	0.0134(6)	-0.014(2)
	2	-0.0011(7)	0.0010(7)	-0.002(3)	-0.0008(7)	-0.0004(8)	-0.001(3)
<b>Cl2</b>	1	0.0111(6)	0.0111(6)	0	-0.0150(6)	0.0150(6)	-0.136(3)
	2	0.0016(7)	-0.0016(7)	0.046(4)	0.0028(7)	0.0028(7)	0
<b>O1</b>	1	-0.0165(13)	-0.0165(13)	0	0.0095(10)	-0.0095(10)	0.022(3)

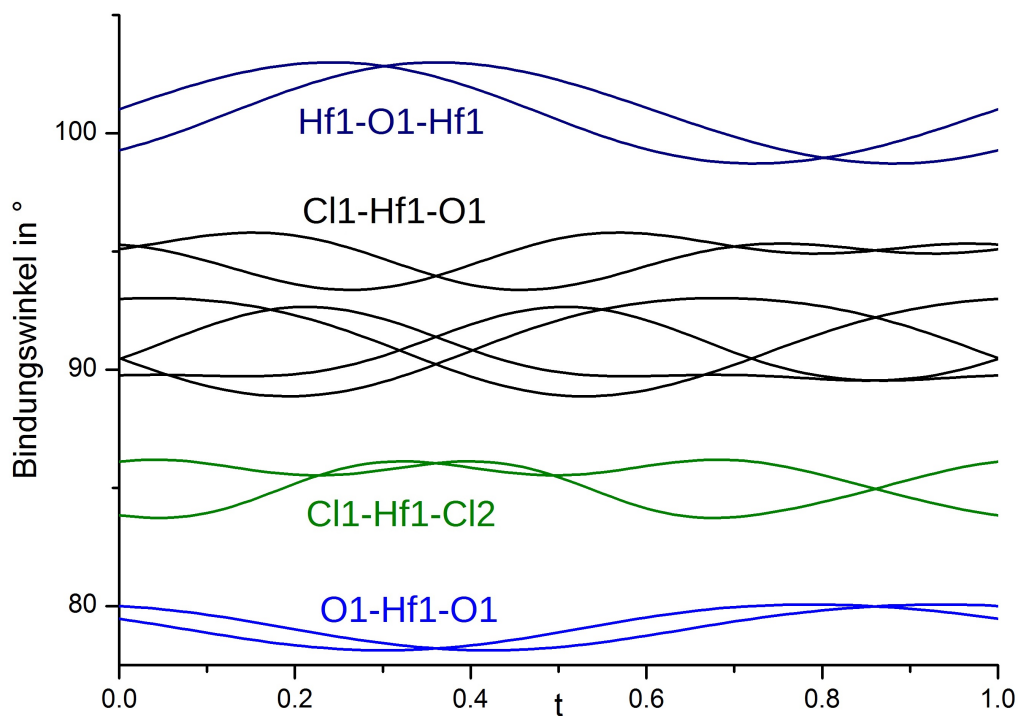
**Tabelle 7.3.3:** Tensor-Koeffizienten der  $i$ -ten harmonischen ADP-Modulationswellen für die Atome in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

Atom	$i$	$U_{11}\sin$ $U_{11}\cos$	$U_{22}\sin$ $U_{22}\cos$	$U_{33}\sin$ $U_{33}\cos$	$U_{12}\sin$ $U_{12}\cos$	$U_{13}\sin$ $U_{13}\cos$	$U_{23}\sin$ $U_{23}\cos$
<b>Te1</b>	1	-0.0017(14) -0.0039(11)	0.0077(11) 0.0029(12)	-0.0236(16) -0.0103(18)	0.0028(10) -0.0025(10)	0.0090(10) 0.0245(12)	-0.0217(12) 0.0014(9)
	2	0.0091(16) 0.0090(14)	-0.0012(15) -0.0122(14)	0.013(2) -0.0136(19)	-0.0139(10) 0.0057(12)	-0.0066(13) -0.0016(14)	-0.0019(13) -0.0027(13)
<b>Hf1</b>	1	0.0038(7) -0.0012(8)	0.0038(7) 0.0012(8)	0.0011(16) 0	0.0011(8) 0	-0.0026(7) 0.0060(6)	0.0026(7) 0.0060(6)
	2	-0.0109(7) -0.0060(8)	0.0109(7) -0.0060(8)	0 0.004(3)	0 -0.0078(8)	0.0006(9) -0.0002(8)	0.0006(9) 0.0002(8)
<b>Cl1</b>	1	0.017(4) 0.022(5)	0.006(5) 0.006(5)	-0.003(7) 0.009(8)	-0.003(4) 0.010(4)	-0.002(4) 0.013(4)	-0.002(5) 0.000(5)
	1	-0.028(4) -0.039(5)	-0.028(4) 0.039(5)	-0.069(13) 0	0.013(5) 0	0.029(5) -0.013(4)	-0.029(5) -0.013(4)

**Abbildung 7.3.1:**  $t$ -Plot der Te-Te-Te-Winkel innerhalb des  $\text{Te}_4^{1,79+}$ -Polykations in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .



**Abbildung 7.3.2:**  $t$ -Plot der Cl2-Hf1-O1- und Cl1-Hf1-Cl1-Winkel im  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anion in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .



**Abbildung 7.3.3:**  $t$ -Plot der Hf1-O1-Hf1-, Cl1-Hf1-O1-, Cl1-Hf-Cl2- und O1-Hf1-O1-Winkel im  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anion in der Struktur von  $(\text{Te}_4)_{1,12}[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

## 7.4 Verwendete Programme und Chemikalien

**Tabelle 7.4.1:** Übersicht der wichtigsten verwendeten Programme.

Programm	Funktion	Programmierer/Quellen
Coset	pseudomeroedrische Zwillingsverfeinerung mit ShelXL	P. D. Boyle, <i>Z. Appl. Cryst.</i> <b>2014</b> , 47, 467 - 470.
Diamond 3.2k	Visualisierung von Kristallstrukturen	Cyrstal Impact, 2014
EDAX Genesis	Auswertung charakteristische Röntgenstrahlung am Rasterelektronenmikroskop	
Find It 1.99	anorganische Kristallstrukturdatenbank	FIZ Karlsruhe, 2017
Jana 2006	Strukturverfeinerung modulierter Strukturen	V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, <i>Z. Kristall. Cryst. mat.</i> <b>2014</b> , 229, 345 - 352.
Libre Office 5.3.6.1	Textverarbeitung	The Document Foundation, 2017
OriginPro 8G	Analyse- und Darstellungsprogramm für Daten	OriginLab Cooperation, 2009
Platon 10	Hilfsprogramm für kristallographische Fragestellungen	A. L. Spek, <i>Acta Cryst.</i> <b>2009</b> , D65, 148 - 155.
ShelXS-2013	Strukturlösung von Einkristalldatensätzen	G. M. Sheldrick, <i>Acta Cryst.</i> <b>2008</b> , 64, 112-122.
ShelXT	Strukturlösung von Einkristalldatensätzen	G. M. Sheldrick, <i>Acta Cryst.</i> <b>2015</b> , A71, 3-8.
Superflip 1.80	Strukturlösung von Einkristalldatensätzen	L. Palatinus, G. Chapuis, <i>J. Appl. Cryst.</i> <b>2007</b> , 40, 786 - 790.
WinGX 2014.1	Programmoberfläche zur Verwaltung von Programmen zur Strukturanalyse	L. J. Farrugia, <i>J. Appl. Cryst.</i> <b>2012</b> , 45, 849 - 854.



**Tabelle 7.4.2:** Übersicht aller verwendeten Edukte erfolgreicher Synthesen.

Chemikalien	Herkunft / Herstellung	Reinigung
Te	Riedel-De Haen (> 99,5 %)	im Vakuum ( $<1 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei 450 °C
TeCl <sub>4</sub>	aus Lagerbeständen	im Vakuum bei 230 - 210 °C sublimiert
TeI <sub>4</sub>	aus den Elementen bei 250°C	im Vakuum bei 200 - 180 °C sublimiert
ZrCl <sub>4</sub>	aus Lagerbeständen	im Vakuum bei 200 - 180 °C sublimiert
MoOCl <sub>3</sub>	aus Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und MoCl <sub>5</sub> (Lagerbestände) bei 150 °C nach Anleitung von P. C. Crouch* <sup>1</sup>	im Vakuum bei 250 - 220 °C sublimiert
MoOCl <sub>4</sub>	aus MoO <sub>3</sub> und SOCl <sub>2</sub> (Lagerbestände) bei 76 °C nach Anleitung von G. Brauer* <sup>2</sup>	im Vakuum bei 70 °C sublimiert
WOCl <sub>4</sub>	aus Lagerbeständen	war bereits aufgereinigt
TaCl <sub>5</sub>	aus Lagerbeständen	war bereits aufgereinigt
Hf	Hf-Folie 0,25 mm, Sigma Aldrich (>99,5 %)	-
HfCl <sub>4</sub>	aus Lagerbeständen	wurde verunreinigt verwendet (siehe Kapitel 2.5)
I <sub>2</sub>	aus Lagerbeständen	im Vakuum bei 50 °C sublimiert

\*1: P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, I. B. Tomkins, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2412 - 2415.

\*2: G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, S. 1546

## 8 Literaturverzeichnis

- 1 siehe Quellen: S. Schlüter (15), C. Schulz (17), M Lindsjö (18) und A. Fischer (34), sowie E. Ahmed, M. Ruck, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2892 - 2903.
- 2 M. H. Klaproth, *Phil. Mag.* **1798**, 1, 78-82.
- 3 M. E. Weeks, *J. Chem. Educ.* **1935**, 12 (9), 403-409.
- 4 F. J. Müller von Reichenstein, *Phys. Arbeiten der einträchtigen Freunde* **1783**, 1, 63-69.
- 5 E. Diemann, A. Müller, *Chem. unserer Zeit* **2002**, 36, 5, 334 - 337.
- 6 J. Barr, R. J. Gillespie, R. Kapoor, G. P. Pez, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90(24), 6855 - 6856.
- 7 N. J. Bjerrum, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90(16), 4472 - 4473.
- 8 poly-, in Duden, unter [http://www.duden.de/rechtschreibung/poly\\_](http://www.duden.de/rechtschreibung/poly_) (abgerufen am 10.01.2017)
- 9 E. Zintl, *Naturwissenschaften* **1929**, 17, 782 - 783.
- 10 Ya. A. Fialkov, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1948**, 18, 1741 - 1746.
- 11 R. J. Havighurst, *Am J. Sci.* **1925**, 10, 15 - 28.
- 12 J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1988**.
- 13 T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 357-362.
- 14 R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.* **1979**, 8, 315 - 352.
- 15 S. Schlüter, *Dissertation* **2004**, Universität Bonn.
- 16 E. Ahmed, E. Ahrens, M. Heise, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2602 - 2606.
- 17 C. Schulz, J. Daniels, T. Bredow, J. Beck, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 1188 - 1192.
- 18 M. Lindsjö, *Dissertation* **2005**, KTH Chemistry Science and Engineering, Stockholm.
- 19 J. Beck, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 301-302.
- 20 M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, deGruyter Verlag, **2011**, Berlin.
- 21 T. Schlörb, *Diplomarbeit* **1994**, Universität Gießen.
- 22 H. Oppermann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, 434, 239.
- 23 M. J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, M. S. Saran, J. Kleppinger, *J. Chem. Soc. Comm.* **1975**, 1974, 476 - 477.
- 24 H. M. Tuononen, R. Suantamo, J. Valkonen, R. S. Laitinen, *J. Phys. Chem. A.* **2004**, 108, 5670 - 5677.
- 25 W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Chem. Comm.* **1996**, 607- 608.
- 26 A. Fischer, A. Stankowski, J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2542 - 2548.
- 27 S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 397 - 481.
- 28 E. Ahmed, *Dissertation* **2011**, Technische Universität Dresden.
- 29 C. Landvogt, Mitarbeiterseminar am 30.11.2017, Universität Bonn
- 30 S. Eck, *Dissertation* **2010**, Universität Bonn.
- 31 E. Ahmed, J. Beck, J. Daniels, T. Doert, S. J. Eck, A. Heerwig, A. Isaeva, S. Lidin, M. Ruck, W. Schnelle, A. Stankowski, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8230 - 8233.
- 32 G. Bock, J. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, No. 22, 2559 - 2561.
- 33 A. Baumann, *Dissertation* **1998**, Universität Gießen.
- 34 A. Fischer, *Dissertation* **1996**, Gießen.
- 35 R. C. Burns, R. J. Gillespie, W. C. Luk, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* **1979**, 18(11), 3086 - 3094.
- 36 M. Kellner, M. Kreuzinger, J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2656-2660.
- 37 F. Forge, *Diplomarbeit* **2013**, Bonn.
- 38 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, 64, 112-122.
- 39 R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, a51, 33-38.
- 40 J. Beck, T. Schlörb, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 780 - 785.
- 41 A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- 42 J. Beck, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 1610-1614.

- 43 J. Beck, M. Hengstmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, 624, 1943 - 1950.
- 44 K. Iijima, S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1975**, 48, 666 - 668.
- 45 B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 378, 263-272.
- 46 J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 131-136.
- 47 K.J. Schlitt, *Dissertation 1995*, Universität Gießen.
- 48 T. R. Schneider, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2002**, D58, 1772 - 1779.
- 49 K. J. Schlitt, J. Beck, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 763 - 766.
- 50 A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, deGruyter Verlag, **1995**, Berlin, 1838 - 1841.
- 51 R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751-767.
- 52 A. J. Bradley, *Phil. Mag.* **1924**, 48, 477 - 496.
- 53 E. Barraud, S. Begin-Colin, G. Le Caer, F. Villieras, O. Barres, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 1842 - 1851.
- 54 P. M. de Wolff, T. Janssen, A. Janner, *Acta Cryst.* **1981**, A37, 625 - 636.
- 55 P. Coppens, *Acta Cryst.* **1995**, B51, 402.
- 56 T. Hahn, *Space Group Symmetry, International Tables for Crystallography*, 5. Edition, Springer Verlag, **2005**, AA Dordrecht.
- 57 F. Calderazzo, M. D. Attoma, F. Marchetti, G. Pampaloni, S. I. Trojanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1999**, 2275 - 2277.
- 58 R. Niewa, H. Jacobs, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 687.
- 59 A. Harari, J. P. Bocquet, M. Huber, R. Collongues, *Chimiques* **1966**, 267, 1316 - 1318.
- 60 L. Passerini, *Gazetta Chimica Italiana* **1930**, 60, 792 - 776.
- 61 L. Vegard, *Phil. Mag.* **1916**, 32, 505 - 518.
- 62 K. Küller-Buschbaum, *Dissertation 1998*, Gießen.
- 63 A. Stankowski, *Dissertation 1997*, Universität Gießen.
- 64 J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **1957**, 108, 1175 - 1204.
- 65 G. Bock, *Dissertation 1995*, Universität Gießen.
- 66 J. Beck, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 23 - 27.
- 67 S. Rabe, U. Müller, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 1-2.
- 68 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3-8.
- 69 G. Bock, J. Beck, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, 620, 1971 - 1975.
- 70 T. Marschall, *Dissertation 1998*, Universität Gießen.
- 71 R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1957**, 11, 339 - 380.
- 72 U. Müller, *Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen*, Vieweg+Teubner Verlag, **2012**, Wiesbaden.
- 73 H. Houtgraaf, H. J. Rang, L. Vollbracht, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1953**, 72, 978.
- 74 D. Altena, B. Buss, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 386, 257.
- 75 B. H. Christian, M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1986**, 25,6, 777-788.
- 76 T. Schlörb, J. Beck, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 780-785.
- 77 U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Auflage, Teubner Studienbücher, **2008**, Stuttgart.
- 78 M. Hengstmann, *Diplomarbeit 1993*, Gießen.
- 79 J. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 667-681.
- 80: L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**,40, 786-790
- 81 H. Jagodzinski, *Acta Cryst* **1949**, 2, 201.
- 82 A. H. Daane, R. E. Rundle, H. G. Smith, F. H. Spedding, *Acta Cryst.* **1954**, 7, 532-535.
- 83 J. Beck, A. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1042 - 1046.
- 84 J. Passmore, G. Sutherland, P. S. White, *Can. J. Chem* **1981**, 59, 2876 - 2878.
- 85 J. P. Johnson, M. Murchie, J. Passmore, M. Tajik, P. S. White, C. M. Wong, *Can. J. Chem.* **1987** 65, 2744 - 2755.
- 86 B. Krebs, D. Sinram, *J. Less Comm. Met.* **1980**, 76, 7-16.

- 87 D. H. Guthrie, G. Meyer, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1192-1196.
- 88 J. P. Johnson, M. Murchie, J. Passmore, M. Tajik, P. S. White, C. M. Wong, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2744 - 2755.
- 89 Fachinformationszentrum Karlsruhe, *Inorganic Crystal Structure Database* **2016-2**, Version 1.9.8.
- 90 J-H. Chang, A. Wolff und M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, (6), 456 - 460.
- 91 J. Beck, P. Biedenkopf, K. Müller-Buschbaum, J. Richter und K. J. Schlitt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, 622, 292 - 296.
- 92 W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6. Auflage, Vieweg+Teubner, **2009**, Wiesbaden.
- 93 S. I. Troyanov, V. B. Rybakov, Z. A. Fokina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1994**, 39, 356- 359.
- 94 J. Beck, P. Biedenkopf, H. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51, 727 - 732.
- 95 E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Auflage, Walter de Gruyter, **2007**, Berlin, S. 197.
- 96 M. Bockschecker, *Dissertation* **2015**, Bonn.
- 97 J. R. William, C. H. Brubaker Jr, *Inorg. Chem.* **1970**, 9(4), 827 - 830.
- 98 H. Hess, H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 344, 157 - 166.
- 99 P. Brand, H. Sackmann, *Acta Cryst.* **1963**, 16, 446 - 451.
- 100 R. G. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 958 - 962.
- 101 H. Schäfer, H. G. von Schnering, K. J. Niehüs, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less Comm. Met.* **1965**, 9, 95 - 104.
- 102 D. R. Taylor, J. C. Calabrese, E. M. Larsen, *Inorg. Chem* **1977**, 16, 721 - 722.
- 103 F. A. Cotton, C. E. Rice, *Inorg. Chem* **1977**, 16, 1865 - 1867.
- 104 U. Müller, *Acta Cryst.* **1981**, B37, 532 - 545.
- 105 B. Krebs, D. Sinram, *J. Less Comm. Met.* **1980**, 76, 7-16.
- 106 S. I. Trojanov, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov und M. A. Simonov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1986**, 31, 1080 - 1081.
- 107 U. Müller, *Acta Cryst.* **1978**, B34, 1044 - 1046.
- 108 M. Mantina, A. C. Chamberlain, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A.* **2009**, 113, 5806 - 5812.
- 109 S. S. Batsanov, *Inorg. Mat.* **2001**, 37, 9, 871 - 885.
- 110 U. Müller, *Acta Cryst.* **1979**, A35, 188 - 193.
- 111 U. Müller, *Acta Cryst.* **1976**, A34, 256 - 267.
- 112 U. Müller, E. Conradi, *Z. Kristallogr.* **1986**, 176, 233 - 261.
- 113 J. J. Hanak, A. H. Daane, *J. Less Comm. Met.* **1961**, 3, 110 - 126.
- 114 M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Cryst.* **1977**, A33, 914 - 923.
- 115 R. Isenberg, *Bachelorarbeit* **2016**, Bonn.
- 116 J. Passmore, G. Sutherland, T. Whidden, P. S. White, *J. C. S. Chem. Comm.* **1980**, 7, 289-290.
- 117 J. Beck, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 172 - 182.
- 118 T. Marschall, *Diplomarbeit* **1993**, Gießen.
- 119 W. H. Zachariasen, *Z. Physik. Chem.* **1927**, Leipzig, 128, 39 - 48.
- 120 T. A. Engesser, P. Hrobarik, N. Trapp, P. Eiden, H. Scherer, M. Kaupp, I. Krossing, *ChemPlusChem* **2012**, 77, 1 - 10.
- 121 R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, *Z. anorg. allg. Chem.* **1976**, 422, 17 - 38.
- 122 H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner Studienbücher Chemie, **1999**, Stuttgart.
- 123 C. Janiak, H. J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie*, 4. Auflage, De Gruyter Verlag, **2012**, Berlin
- 124 H. Bethe, *H. Z. Physik* **1931**, 71, 3-4, 205 - 226.
- 125 J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **1964**, 135, 3A, A640 - A658.
- 126 W. E. Estes, P. D. Gavel, W. E. Hatfield, D. J. Godsjon, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1415 - 1421.
- 127 J. W. Hall, *Ph.D. Dissertation* **1977**, The University of North Carolina, Chapel Hill, NC.
- 128 P. W. Atkins, J. Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, **2006**, Weinheim.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Allen bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Beck für die spannende Fragestellung, die ausführlichen, inspirierenden Gespräche und den Freiraum, den Sie ihren Mitarbeitern beim Forschen geben.

Herrn Prof. Dr. Mader danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats. Mein Dank gilt auch der gesamten Prüfungskommission.

Ein großer Dank gilt unseren Kristallographen Dr. Jörg Daniels und Dr. Christian Landvogt für ihren Einsatz bei der Messung von Einkristallen und ihre Unterstützung bei den anschließenden Strukturlösungen. Jörg danke ich besonders für die Messung der goldenen, modulierten Kristallnadeln und Christian danke für seine uneingeschränkte Hilfsbereitschaft bei kristallographischen Fragestellungen dieser Arbeit. Wir haben viele Nachmittage an Strukturlösungen und Stammbäumen geknobbelt und ohne deine Hilfe wäre diese Arbeit kürzer geworden und hätte weniger Freude gemacht.

Ich danke Dr. Ralf Weisbarth für die DSC- und EDX-Messungen und die Möglichkeit am Rasterelektronenmikroskop selbstständig zu arbeiten. Weiterhin danke ich Norbert Wagner für alle Messungen der Leitfähigkeit und des Magnetismus sowie Volker Bendisch für alle Kristallfotos und unser gemeinsames Kalendar-Projekt.

Ein besonderer Dank geht an Marianne Stanko für die zwanzig gemeinsamen Reaktionsansätze im Laufe dieser Arbeit und die harmonische Arbeitsatmosphäre im Labor 2.017. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinem früheren Laborkollegen Dr. Andreas Eich bedanken, der mich über das AC-F Praktikum und die Fußballmannschaft zum AK Beck geführt hat. Auch danke ich Bärbel Knopp für die präparative Einführung in die Festkörperchemie und den gemeinsamen Aufbau des BCh 5.2 Praktikums.

An dieser Stelle danke ich Dr. Wilfried Assenmacher, Martin Venter, Dominic Lahr und Gisela Schröder für die produktive und harmonische Zusammenarbeit in unserem Praktikum.

Ich bedanke mich bei allen Kollegen des AK Becks für die geselligen und lustigen Teerunden, Mensabesuche und Spielenachmittage. Weiterhin danke ich meiner Bachelorstudentin Rebecca Isenberg für die gute Zusammenarbeit und meinen Korrekturlesern Dr. Stephan Klos, Tobias Kelm und erneut Dr. Christian Landvogt.

Zum Abschluß danke ich meinen Eltern Bärbel und Lothar für Ihre Unterstützung und Vertrauen in meine Fähigkeiten. Dieser Dank geht auch an meine Stiefmutter Brigitte und an meine zukünftigen Schwiegereltern Sia und Rainer. Zum Abschluß möchte ich meiner geliebten Marie danken. Für deinen Glauben an mich, dein Interesse an meiner Arbeit, dein offenes Ohr, Anregungen und unsere glückliche Zeit in den Jahren dieser Arbeit.