

Tellur- und
Tellur-Halogen-Polykationen
sowie ein neues
Tellursubhalogenid

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften der
Justus-Liebig-Universität Gießen
(Fachbereich Chemie)

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Thomas Marschall
Justus-Liebig-Universität
Gießen 1998

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Substanzfamilie $\overset{1}{\infty}[\text{Te}_7][\text{MOX}_4]\text{X}'$	6
2.1	$\overset{1}{\infty}[\text{Te}_7][\text{WOCl}_4]\text{Br}$ — eine Substanz mit zwei Sorten von Halogenen .	12
2.1.1	Darstellung von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	12
2.1.2	Strukturbestimmung	13
2.1.3	Diskussion der Struktur	16
2.1.4	Vergleich von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ mit den bekannten Verbindungen vom Typ $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$	21
2.2	Die höhersymmetrische Verbindung $\overset{1}{\infty}[\text{Te}_7][\text{WOCl}_4]\text{I}$	29
2.2.1	Darstellung von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$	29
2.2.2	Strukturbestimmung	30
2.2.3	Diskussion der Struktur	33
2.3	Bandstrukturechnungen am Te_7 -Kation	42
3	Die Substanzfamilie $(\text{Te}_6\text{X}_2)[\text{MCl}_6]\text{Cl}$	46
3.1	Das $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation in den Verbindungen $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	47
3.1.1	Darstellung der Verbindungen	47
3.1.2	Strukturbestimmungen	49
3.1.3	Diskussion der Strukturen	49
3.2	Das neue $\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ -Kation in der Verbindung $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	62
3.2.1	Darstellung von $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	62
3.2.2	Strukturbestimmung	63
3.2.3	Diskussion der Struktur	63
3.3	Bandstrukturechnungen am $\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$ -Kation	71

4	TeBr_{0,7}I_{0,3}, ein neues Tellursubhalogenid	77
4.1	Darstellung der Verbindung	80
4.2	Strukturbestimmung	81
4.3	Diskussion der Struktur	85
4.4	Bandstrukturrechnungen an TeBr _{0,7} I _{0,3}	93
5	Zusammenfassung	98
A	Tabellen Anhang	100
B	Verwendete Ausgangsverbindungen	102
C	Präparative Arbeitsmethodik	105
C.1	Arbeiten unter Schutzgas	105
C.2	Durchführung der Transportreaktionen	106
C.3	Behandlung der Einkristalle	107
D	Verwendete Rechenprogramme	107
D.1	Extended-Hückel-Rechnungen	107
D.2	Berechnung der K-Punkt-Sätze	108
D.3	Kristallstrukturbestimmungen	108
D.4	Aufbereitung der Bilder	108
D.5	Textverarbeitung	109
E	Literaturverzeichnis alphabetisch	110

Abbildungsverzeichnis

1	Verwandtschaft zwischen Tellur-Polyanionen und -Polykationen . . .	7
2	Faltung der ${}^1[\text{Te}_5^{2-}]$ - und ${}^1[\text{Te}_7^{2+}]$ -Ionen	8
3	Vergleich der Elementarzellen der $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Verbindungen . .	9
4	Die Elementarzelle von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	17
5	Das polymere Te_7 -Kation in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	17
6	Blick auf die Kette aus $[\text{WOCl}_4]^-$ -Ionen in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	19
7	Die Umgebung des freien Bromidions in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	20
8	Die Umgebung der Tellurkette in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	20
9	Zelltransformation an $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$	24
10	Koordination der Te_7 -Stränge durch Chlorid	25
11	Abhängigkeit der Bindungsordnung von der Bindungslänge	26
12	Die Elementarzelle von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$	33
13	Korrelation der Winkel mit der Gitterkonstanten c	35
14	Der ${}^1[\text{Te}_7]$ -Strang in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$	35
15	Blick auf die Kette aus $[\text{WOCl}_4]^-$ -Ionen in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$	37
16	Gitterkonstanten der $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{X}$ -Verbindungen	38
17	Angenommener Zusammenhang im $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Typ	39
18	Gruppentheoretischer Zusammenhang im $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Typ . . .	40
19	Bandstrukturen der $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{X}$ -Verbindungen	42
20	DOS der $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{X}$ -Verbindungen	43
21	COOP der Bindungen in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$	44
22	Die Elementarzelle von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	54
23	Das $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	55
24	Mesomerie im $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation	57

25	Das $[\text{MCl}_6]^-$ -Ion in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	59
26	Kation-Anion Wechselwirkungen in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	60
27	Koordination des freien Halogens in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	60
28	$\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ - und $[\text{WCl}_6]^-$ -Ion in der Verbindung $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	68
29	Bandstruktur von $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	71
30	DOS in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$	72
31	COOP und DOS von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	73
32	Teil-DOS in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	74
33	COOP einzelner Bindungen in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	75
34	Die Elementarzelle von TeBr	85
35	Die zugrundeliegende Baueinheit in TeBr	87
36	Mesomere Grenzstrukturen der Ladungsverteilung in TeBr	88
37	Verknüpfung einzelner Monomere zu Strängen in TeBr	89
38	Blick auf die Kanäle entlang der a -Achse in TeBr	90
39	Graphische Darstellung der Te-Te- und Te-Br-Abstände	91
40	Ferne Tellur-Brom Wechselwirkungen in TeBr	92
41	Gesamtzustandsdichte (DOS) der Kristallorbitale in TeBr	93
42	Bandstruktur von TeBr	94
43	COOP der Tellur-Brom-Bindungen in TeBr	95
44	COOP der Tellur-Tellur-Bindungen in TeBr	97
45	Anteilige Zustandsdichte von Brom und Tellur in TeBr	97

Tabellenverzeichnis

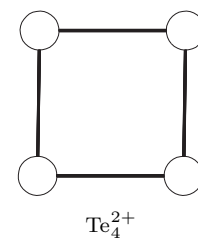
1	Kristallographische Daten der Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	14
2	Ortskoordinaten der Atome von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	15
3	Koeffizienten U_{ij} der Atome von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	15
4	Ausgewählte Abstände und Winkel in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	18
5	Vergleich der Gitterkonstanten der Te_7 -Verbindungen	22
6	Kristallographische Daten der Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$	31
7	Ortskoordinaten der Atome von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$	32
8	Koeffizienten U_{ij} der Atome von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$	32
9	Ausgewählte Abstände und Winkel in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$	36
10	Vergleich der Gitterkonstanten der $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{X}$ -Verbindungen .	37
11	Ladungsverteilung in den $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{X}$ -Verbindungen	45
12	Kristallographische Daten der Verbindung $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	50
13	Kristallographische Daten der Verbindung $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	51
14	Ortskoordinaten von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	52
15	Koeffizienten U_{ij} der Atome von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	53
16	Vergleich der Bindungslängen und -winkel der $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kationen . .	58
17	Bindungslängen und -winkel im $[\text{MCl}_6]^-$ -Oktaeder	58
18	Kristallographische Daten der Verbindung $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	64
19	Ortskoordinaten der Atome von $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	65
20	Koeffizienten U_{ij} der Atome von $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	65
21	Ausgewählte Abstände und Winkel in $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	66
22	Vergleich der Bindungslängen und -winkel der $\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$ -Kationen . .	67
23	Bekannte Verbindungen mit dem $\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$ -Kation	69
24	Gitterkonstanten der Verbindungen mit dem $\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$ -Kation	69

25	Ladungsverteilung in den $(\text{Te}_6\text{X}_2)[\text{MCl}_6]\text{Cl}$ -Verbindungen	76
26	Kristallographische Daten der Verbindung TeBr	82
27	Ortskoordinaten der Atome von TeBr	83
28	Besetzung der Halogenlagen in TeBr durch Brom und Iod	83
29	Koeffizienten U_{ij} der Atome von TeBr	84
30	Ausgewählte Abstände und Winkel in TeBr	86
31	Ladungsverteilung in TeBr nach Extended-Hückel-Rechnungen . . .	96
32	Kovalentradien, van-der-Waals-Radien und Elektronegativitäten . .	100
33	Parameter der Orbital Funktionen in Extended-Hückel Rechnungen	101

1 Einleitung

Tellur ist mit einer Häufigkeit von etwa 2 ppb in der Erdkruste ebenso selten wie etwa Palladium mit 1,5 ppb und Gold mit 4 ppb, es liegt hiermit, nach der Häufigkeit sortiert, an 73. Stelle der Elemente. Dennoch wurde das Element Tellur bereits 1782 von MÜLLER VON REICHENSTEIN noch vor seinem leichteren Homologen, dem Selen (50 ppb) entdeckt¹⁾. Er fand das Element in goldhaltigen Erzen aus dem Siebenbürgener Raum und gab ihm zunächst den Namen *metallum problematicum* oder *aurum paradoxum*, da seine Eigenschaften nicht mit denen des Antimons, das er eigentlich in diesen Erzen erwartete, übereinstimmte. Der Name „Tellur“ wurde dem Element von M. H. KLAPROTH gegeben. Es stammt vom lateinischen *tellus* (= Erde) ab. Das 35 Jahre später von J. J. BERZELIUS entdeckte Selen erhielt seinen Namen nach dem griechischen *σελήνη* (*selene* = Mond), da es dem Tellur in seinen Eigenschaften sehr ähnelte²⁾.

Bereits 1798 entdeckte KLAPROTH, daß sich Tellur mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löste. Er stellte, ohne es zu wissen, das erste Tellur-Polykation her. Erst 1968 konnte GILLESPIE *et al.* durch Raman-Spektroskopie nachweisen, daß diese rote Farbe auf das Vorhandensein des Tellur-Polykations Te_4^{2+} zurückzuführen ist³⁾. Kurz darauf, im Jahr



1970, konnte dieses Kation von BJERRUM auch in einer Salzschnmelze von AlCl_3 und NaCl erhalten werden⁴⁾. Zwei Jahre später wurden die spektroskopischen Ergebnisse durch Einkristalluntersuchungen bestätigt. So gelang es, die Verbindungen $(\text{Te}_4^{2+})([\text{AlCl}_4]^-)_2$ ⁵⁾, $(\text{Te}_4^{2+})([\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-)_2$ ⁵⁾ und $(\text{Te}_4^{2+})([\text{SbF}_6]^-)_2$ ⁶⁾ strukturell zu klären.

Bis heute konnte eine Vielzahl weiterer Verbindungen mit dem Te_4^{2+} -Kation synthetisiert werden. Sie enthalten sehr unterschiedliche Anionen wie $[\text{WCl}_6]^-$ ⁷⁾⁸⁾,

¹⁾A. F. HOLLEMANN, E. WIBERG; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, 91. – 100. Auflage 1985 524–533

²⁾N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW; *Chemie der Elemente*, VCH-Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1988 976–1017

³⁾J. BARR, R. J. GILLESPIE, R. KAPOOR, G. P. PEZ; *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6855

⁴⁾N. J. BJERRUM; *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1965

⁵⁾T. W. COUCH, D. A. LOKKEN, J. D. CORBETT; *Inorg. Chem.* **11** (1972) 357–362

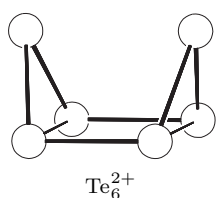
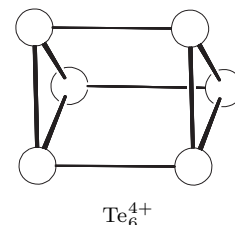
⁶⁾G. CARDINAL, R. J. GILLESPIE, J. F. SAWYER, J. E. VEKRIS; *J. Chem. Soc.* **1982** (1982) 765–779

⁷⁾J. BECK; *Z. Naturforsch.* **45** (1990) 413–416

⁸⁾J. BECK; *Z. Naturforsch.* **49** (1994) 1159–1162

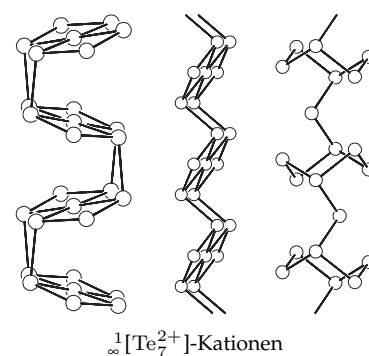
[HfCl₆]²⁻ ⁹⁾, [TaCl₆]⁻ ¹⁰⁾, [MoOCl₄]⁻ ¹¹⁾, aber auch mit größere Dianionen wie z.B. [Zr₂Br₁₀]²⁻ ¹²⁾ und [(TaBr₅)₂O]²⁻ ¹⁰⁾ wurden Verbindungen erhalten. Sie konnten alle auf dem Wege des Gasphasentransports in Glas- oder Quarzampullen hergestellt werden.

Te₄²⁺ war aber nur das erste einer ganzen Reihe von Tellur-Polykationen, die auf unterschiedlichem Wege synthetisiert werden konnten. Das trigonal prismatisches Ion Te₆⁴⁺ konnte mit den Verbindungen Te₆(AsF₆)₄ · (AsF₃)₂ und Te₆(AsF₆)₄ · (SO₂)₂ erstmals von GILLESPIE *et al.* durch Reaktion in flüssigem SO₂ dargestellt und sowohl spektroskopisch als auch über die Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden ¹³⁾. In diesem Kation beträgt die gemittelte Ladung für ein einzelnes Telluratom 2/3.



Ein Te₆-Kation mit anderer Ladung, nämlich Te₆²⁺, konnte von BECK dargestellt werden. Durch Reaktion von Tellur mit WOCl₄ entsteht die Verbindung (Te₆)[WOCl₄]₂ ¹⁴⁾. Sie enthält neben dem polymeren [WOCl₄]⁻-Ion das Te₆²⁺-Kation in Form eines Sechsrings in Wannenkongformation. Das gleiche Kation konnte auch in der Verbindung (Te₆)[NbOCl₄]₂ ¹⁵⁾ nachgewiesen werden. Die gemittelte Ladung für ein Telluratom dieses Kations beträgt 1/3.

Ein polymeres Tellurkation ist das ¹∞[Te₇²⁺]. Man kennt hier drei unterschiedliche Isomere. Zwei Isomere liegen in Form gefalteter Bänder vor, die aus kondensierten Vierringen aufgebaut sind. Zwei Vierringe mit einer gemeinsamen Ecke werden über weitere Te-Te-Bindungen zwischen benachbarten Einheiten zu unendlichen Bändern verknüpft. Von diesen Tellurbändern existieren zwei unterschiedliche Varianten. Die zuerst gefundene Variante liegt in (Te₇)[WOCl₄]₂Cl ¹⁶⁾



⁹⁾J. BECK, K.-J. SCHLITT; *Chem. Ber.* **128** (1995) 763–766

¹⁰⁾J. BECK, G. BOCK; *Z. Naturforsch.* **119** (1996) 126

¹¹⁾J. BECK; *Z. Naturforsch.* **45** (1990) 1610–1614

¹²⁾J. BECK; *Chem. Ber.* **124** (1991) 677–681

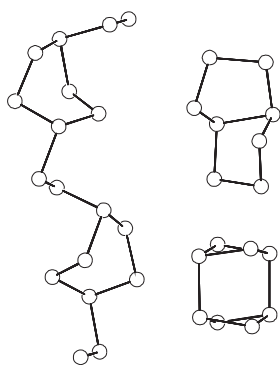
¹³⁾R. C. BURNS, R. J. GILLESPIE, W. C. LUK, D. R. SLIM; *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3086–3094

¹⁴⁾J. BECK; *Chem. Ber.* **128** (1995) 23–27

¹⁵⁾J. BECK, G. BOCK; *Z. anorg. allg. Chem.* **622** (1996) 823–828

¹⁶⁾J. BECK; *Angew. Chem.* **103** (1991) 1149

und $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ ¹⁷⁾ vor, die zweite Variante findet sich in $(\text{Te}_7)[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ ¹⁸⁾. Sie unterscheidet sich von der zuerst erwähnten nur durch die Art der Faltung. Das dritte Isomer ist das Kation in $(\text{Te}_7)[\text{AsF}_6]_2$ ¹⁹⁾. Hier sind Te_6 -Ringe in Sesselkonformation zu Ketten verknüpft, indem je ein weiteres Telluratom an gegenüberliegenden Ecken des Ringes zum nächsten Ring verbrückt. Gemäß ihrer Formel haben diese Kationen für jedes Telluratom eine gemittelte Ladung von $2/7$, also etwa 0,286.

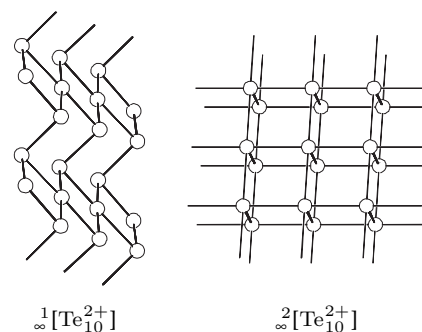


Te_8 -Kationen

Sehr ähnlich aufgebaut ist ${}^1_\infty[\text{Te}_8^{2+}]$ in der Verbindung ${}^1_\infty[\text{Te}_8][\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ ²⁰⁾. Es enthält ebenfalls Te_6 -Ringe, allerdings in Wannenkongformation, die über Brücken aus zwei Telluratomen miteinander verbunden sind. Weitere, nicht-polymere Te_8 -Kationen kommen in den Verbindungen $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_2$ ²¹⁾ — das Kation liegt hier in Form eines Bicyklus vor; es besteht aus zwei Te_5 -Ringen die eine gemeinsame Kante haben — und als Te_8^{4+} in ${}^1_\infty[\text{Te}_8][\text{VOCl}_4]_2$ ²²⁾

vor. In dieser Verbindung kommt es durch den geringen Abstand zwischen zwei Te_4 -Ringe zu zwei Bindungen zwischen diesen. Die acht Telluratome liegen annähernd auf den Ecken eines Würfels. Die Ladung für ein einzelnes Telluratom beträgt wie auch in Te_4^{2+} 0,5. Im Te_8^{2+} -Kation ist die Ladung mit 0,25 halb so groß.

Ein Ion mit einer noch geringerer Ladung für das einzelne Telluratom ist das polymere ${}^1_\infty[\text{Te}_{10}^{2+}]$, wie man es in der Verbindung $(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$ ²⁰⁾ findet. Die Synthese dieser Verbindung gelang aus Te , TeCl_4 und BiCl_3 . Es ist in seinem Aufbau dem ${}^1_\infty[\text{Te}_7^{2+}]$ -Kation in $(\text{Te}_7)[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ sehr ähnlich. Die Faltung des hier vorliegenden Tellurbandes ist mit der in der Berylliumverbindung identisch, aber nicht zwei Tellurvierringe sind hier mit einer gemeinsamen Ecke verknüpft, sondern drei. Die Ladung für ein einzelnes Telluratom beträgt hier



¹⁷⁾J. BECK; *Z. anorg. allg. Chem.* **619** (1993) 237–242

¹⁸⁾A. FISCHER; *Dissertation*, Universität Gießen (1996)

¹⁹⁾G. W. DRAKE, G. L. SCHIMEK, J. W. KOLIS; *Inorg. Chem.* **35** (1996) 1740

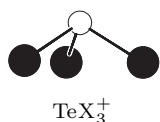
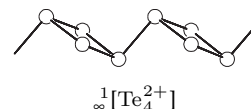
²⁰⁾J. BECK; *Coordination Chem. Rev.* **163** (1997) 55–70

²¹⁾J. BECK; *Angew. Chem.* **103** (1991) 1149

²²⁾G. BOCK; *Dissertation*, Universität Gießen (1995)

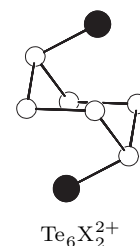
nur noch 0,2. Die gleiche Ladung findet man in dem zweidimensional-unendlich aufgebauten Kation $\infty^2[\text{Te}_{10}^{2+}]$ in $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ ²⁰. Dieses Tellurpolykation zeigt große Ähnlichkeit mit der Struktur von α -Polonium. Die räumliche Ausdehnung ist allerdings auf zwei Raumrichtungen beschränkt, senkrecht zur Schicht beträgt sie nur zwei Atomlagen. Die Struktur läßt sich auch beschreiben als aneinander-kondensierte Würfel aus Telluratomen. Die Lokalisierung der Ladung an einzelnen Telluratomen ist in diesem Kation nicht möglich.

Auch das Te_4^{2+} -Kation existiert in einer polymeren Variante. In $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]$ ²⁰ liegt es in einer polymeren Variante neben dem $\infty^1[\text{Te}_{10}^{2+}]$ -Kation vor. Es besteht aus einer Kette verknüpfter Tellurvierringe in einer *all-trans* Konfiguration und ähnelt hiermit auch dem $\infty^1[\text{Te}_7^{2+}]$ -Kation in $(\text{Te}_7)[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$.



Neben den aufgezählten Tellurpolykationen gibt es auch Tellur-Halogen-Kationen und -Polykationen, ihre Zahl ist aber wesentlich geringer als die der reinen Tellurkationen. Das einfachste dieser Art, das noch keine Te-Te-Bindungen aufweist, ist das halogenreiche Kation TeX_3^+ ($X = \text{F}$ ²³, Cl ²⁴, Br ²⁵, I ²⁶), das man in einer Vielzahl von Verbindungen findet. Nur in diesem Tellur-Halogen-Kation liegt das Tellur in der Oxidationsstufe +4 vor. In den anderen Tellur-Halogen-Polykationen beträgt die Ladung für ein einzelnes Telluratom weniger als +1.

In $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$ ²⁷ findet man das $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation. Es ähnelt dem Te_6^{2+} -Kation, einem Te_6 -Ring in Sesselkonformation, an gegenüberliegenden Ecken des Ringes ist aber jeweils ein Iodatom *endo*-ständig an das Tellur gebunden. In der Zwischenzeit konnte dieses Kation auch mit den Halogenen Chlor und Brom dargestellt werden (siehe u.a. diese Arbeit).



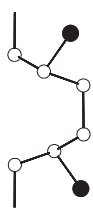
²³A. J. EDWARDS, P. TAYLOR; *J. Chem. Soc. (Dalton Transactions)* (1973) 2150–2153

²⁴H. C. BEVERLEY, M. J. COLLINS, R. J. GILLESPIE, J. F. SAWYER; *Inorg. Chem.* **25** (1986) 777–788

²⁵J. PASSMORE, E. K. RICHARDSON, T. K. WHIDDEN, P. S. WHITE; *Can. J. Chem.* **58** (1980) 851–857

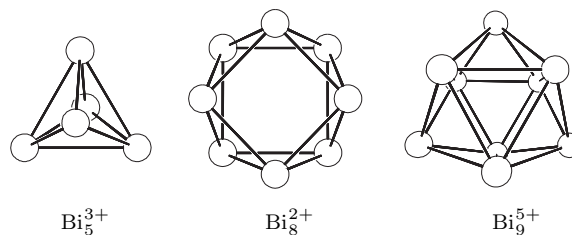
²⁶J. BECK, A. FISCHER; *Z. anorg. allg. Chem.* **621** (1995) 1042–1046

²⁷J. BECK; *Chem. Ber.* **128** (1995) 23–27



Erst in jüngster Zeit wurde $\infty[\text{Te}_3\text{Br}^+]$ erstmals synthetisiert. Es liegt in der Verbindung $(\text{Te}_3\text{Br})[\text{BiBr}_4]^{28)}$ neben einer polymeren $[\text{BiBr}_4]^-$ -Kette vor. Das Kation ähnelt sehr der Kette in dem Subhalogenid $\text{Te}_3\text{Cl}_2^{29)}$. Dort sind an jedem dritten Telluratome der Kette zwei Chloratome gebunden, hier ist an jedem dritten Telluratome ein Bromatom gebunden. In etwas größerer Entfernung findet sich das zweite Bromatom als Halogenoligand der $[\text{BiBr}_4]^-$ -Kette.

Die Zahl der unterschiedlichen Tellur-Polykationen ist also recht hoch. Betrachtet man die Umgebung des Tellurs im Periodensystem der Elemente verwundert dies nicht. Auch das leichtere Homologe Selen zeigt eine



Vielzahl unterschiedlicher Polykationen und das schräg darunter stehende Bismut als Element der 5. Hauptgruppe bildet ebenfalls polykationische Cluster. So kennt man von Bismut die Kationen $\text{Bi}_5^{3+30)}$ (trigonal bipyramidal), $\text{Bi}_8^{2+31)}$ (quadratisch antiprismatisch) und $\text{Bi}_9^{5+32)}$ (dreifach überkappert trigonal prismatisch). In den Polykationen des Bismuts zeigen die Bismutatome aber eine höhere Bindigkeit als die Telluratome in den gerade beschriebenen Polykationen.

Ziel dieser Arbeit war es, neue Tellur-Polykationen und Tellur-Halogen-Polykationen zu synthetisieren und bestehende Kationen mit anderen Metallhalogeniden und Metalloxidhalogeniden zur Kristallisation zu bringen. Als präparative Methode kam die Reaktion über die Gasphase in evakuierten Ampullen zur Anwendung.

²⁸⁾A. STANKOWSKI; *Dissertation*, Universität Gießen (1997)

²⁹⁾R. KNIEP, D. MOOTZ, A. RABENAU; *Z. anorg. allg. Chem.* **422** (1976) 17–38

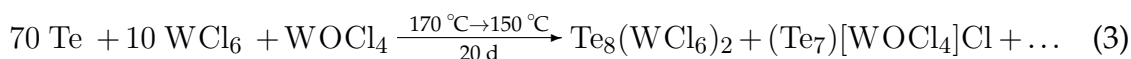
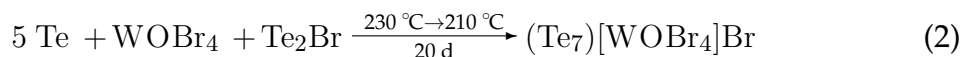
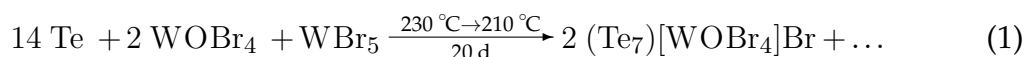
³⁰⁾B. KREBS, M. MUMMERT, C. J. BRENDEL; *J. Less Common Metals* **116** (1986) 159–168

³¹⁾B. KREBS, M. HUCKE, C. J. BRENDEL; *Angew. Chem.* **94** (1982) 453

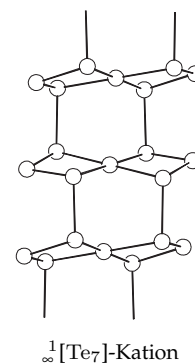
³²⁾R. M. FRIEDMAN, J. D. CORBETT; *Inorg. Chimica Acta* **7** (1973) 525–527

2 Die Substanzfamilie $\infty^1[\text{Te}_7](\text{MOX}_4)(\text{X}')$

Mit der Synthese der Verbindungen $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ ¹⁾ und $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ ²⁾ gelang es BECK, die ersten Vertreter einer neuen Verbindungsklasse zu synthetisieren, die sich durch die allgemeine Formel $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ bezeichnen lässt. Die Darstellung des Bromids gelang durch Umsetzung von Tellur mit einem Gemisch von WOBr_4 und WBr_5 (Gl. 1) oder stöchiometrisch mit WOBr_4 und Te_2Br (Gl. 2). Das Chlorid konnte zwei Jahre später, als Nebenprodukt der Synthese von $\text{Te}_8(\text{WCl}_6)_2$ aus Tellur und WCl_6 , welches in geringer Menge WOCl_4 als Verunreinigung enthielt, beobachtet werden. Es lässt sich in geringer Ausbeute nach Gleichung (Gl. 3) gewinnen.



Diese Substanzen enthalten das bis dahin nicht bekannte $\infty^1[\text{Te}_7^{2+}]$ -Kation. Es besteht aus kondensierten, annähernd planaren Te_7 -Einheiten. Diese bestehen aus zwei an einer Ecke kondensierten Te_4 -Ringen. Strukturelle Ähnlichkeiten dieser neuen Tellurpolykationen fanden sich in den Tellurpolyanionen $\infty^1[\text{Te}_5^{2-}]$ (in den Verbindungen Cs_2Te_5 ³⁾ und Rb_2Te_5 ⁴⁾), in Te_5^{6-} (in der Verbindung Ga_2Te_5 ⁵⁾) und Te_7^{2-} (in Re_2Te_5 ⁶⁾). Alle aufgezählten Verbindungen enthalten die annähernd quadratisch-planare Te_5 -Einheit, die bei $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ und Re_2Te_5 zu einer Te_7 -Einheit erweitert ist. Die enge Verwandtschaft dieser Ionen ist in Abbildung 1 dargestellt. Durch Variation der Zahl der Valenzelektronen im Te-Gerüst sind isolierte oder polymere Te_5 - und Te_7 -Einheiten möglich. Für jedes entzogene Elektronenpaar wird eine Te-Te-Bindung geknüpft. Das zentrale Telluratom hat stets eine Ψ^2 -



¹⁾J. BECK; *Angew. Chem.* **103** (1991) 1149

²⁾J. BECK; *Z. anorg. allg. Chem.* **619** (1993) 237–242

³⁾P. BÖTCHER, U. KRETSCHMANN; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 39–46

⁴⁾P. BÖTCHER, U. KRETSCHMANN; *J. Less Common Metals* **95** (1983) 81–91

⁵⁾M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, F. ALPINI; *Acta. Cryst* **B33** (1977) 2270–2272

⁶⁾F. KLAIBER, W. PETTER, F. HULLIGER; *J. Solid State Chem.* **46** (1983) 112–120

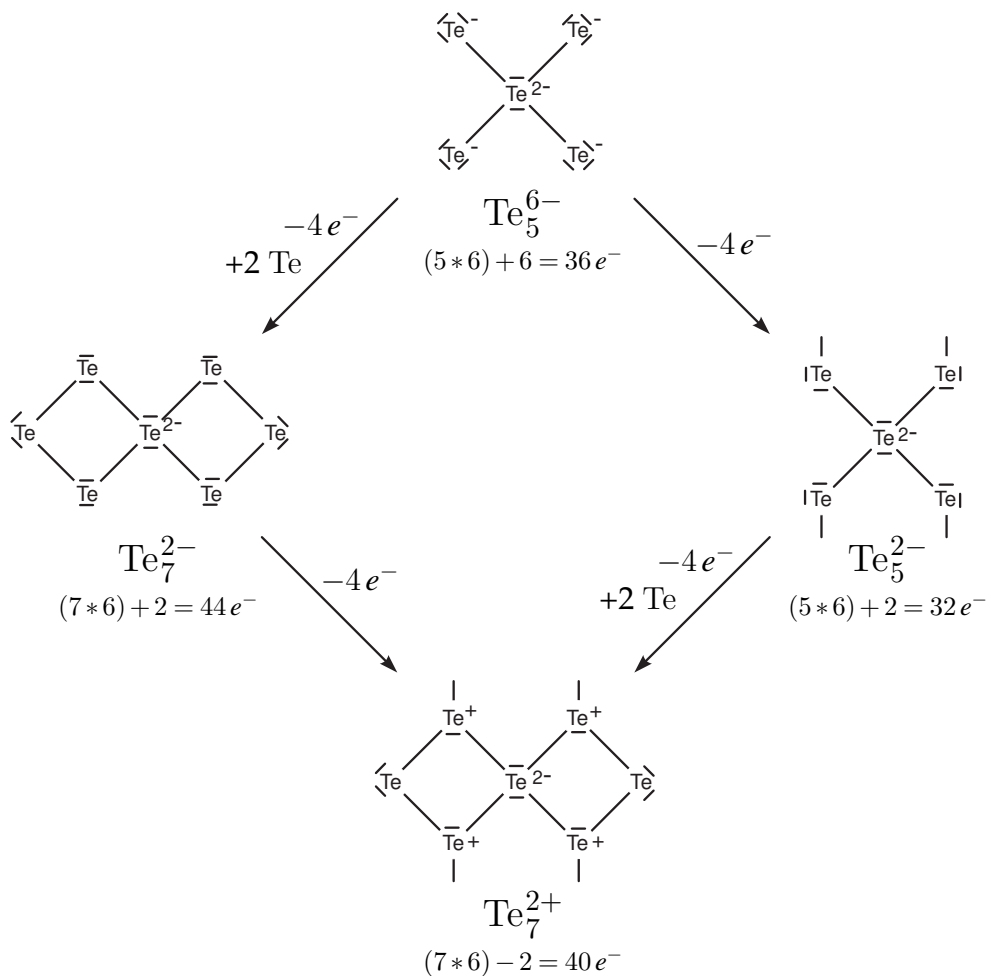


Abbildung 1: Verwandtschaftliche Beziehungen zwischen Tellur-Polyanionen und Polykationen. Durch Variation der Zahl der Valenzelektronen werden Bindungen zwischen Telluratomen geknüpft oder aufgebrochen.

oktaedrische Umgebung mit sechs Elektronenpaaren und formal einer zweifach negativen Ladung.

Eine weitere Verbindung, die die Ähnlichkeit der ${}^{\infty}[\text{Te}_7^{2+}]$ -Polykationen zu den Tellurpolyanionen verdeutlicht, ist das erst in jüngster Zeit von FISCHER hergestellte $(\text{Te}_7)[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{7)}$. Die oben genannten Alkalitelluride Cs_2Te_5 und Rb_2Te_5 enthalten beide polymere ${}^{\infty}[\text{Te}_5^{2-}]$ -Stränge, die jedoch zwei unterschiedliche Verknüpfungsmuster zeigen. In Cs_2Te_5 ist eine Te_5 -Einheit zu zwei weiteren so verknüpft, daß beide auf der gleichen Seite der Ebene durch die erste Te_5 -Einheit stehen. Dies

⁷⁾A. FISCHER; *Dissertation*, Universität Gießen (1996)

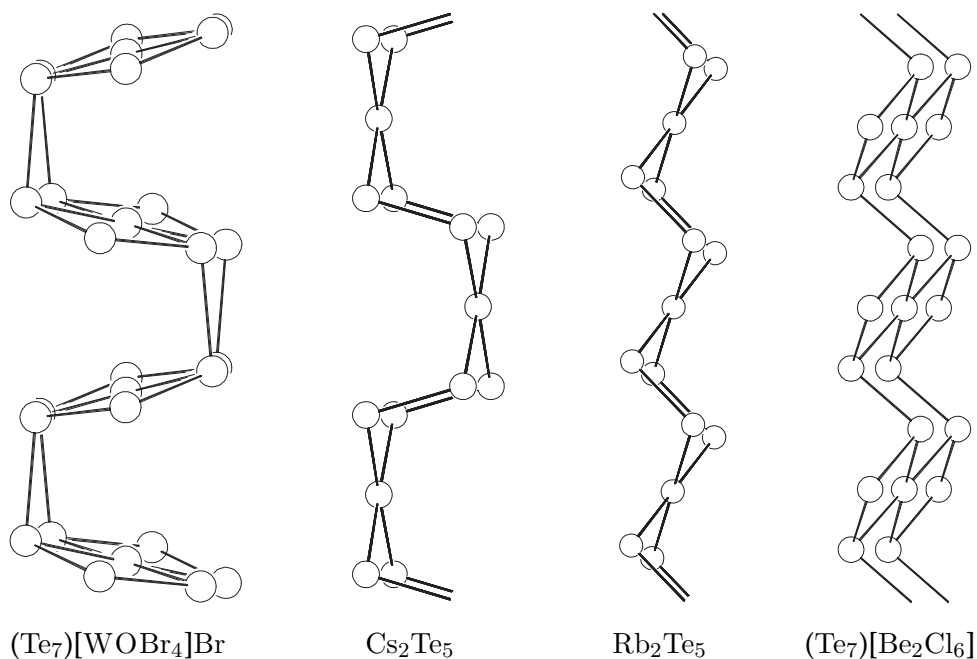


Abbildung 2: Unterschiedliche Varianten der Faltung der Te-Bänder innerhalb der ${}^1[\text{Te}_5^{2-}]$ - und ${}^\infty[\text{Te}_7^{2+}]$ -Ionen.

entspricht einer *cis*-Verknüpfung. In Bezug auf die Bindungen zwischen zwei Te_5 -Einheiten, sind beide Te_5 -Einheiten *trans*-verknüpft. Abbildung 2 verdeutlicht diese Beschreibung. Diese Faltung des Bandes ist der in den $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Verbindungen ähnlich. Hier sind aber zwei Te_7 -Einheiten *cis*-ständig verknüpft und die Bindungen einer Te_7 -Einheit zu ihren beiden Nachbareinheiten sind *trans*-ständig. Dies ist in Abbildung 2 ganz links dargestellt. Hier ist auch die zweite mögliche Faltung des ${}^1[\text{Te}_5^{2-}]$ -Bandes gezeigt, wie sie in Rb_2Te_5 zu finden ist. Hier zeigt das Verknüpfungsmuster *all-trans* Charakteristik. Man erhält ein Zick-Zack-Band, das bereits zur nächsten Te_5 -Einheit translatorische Äquivalenz aufweist. Diese Faltung wird auch in $(\text{Te}_7)[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ verwirklicht. Hier sind die Te_7 -Einheiten *all-trans* zu einem Band verknüpft, das dem in Rb_2Te_5 gleicht.

Eine Besonderheit der beiden Verbindungen $(\text{Te}_7)[\text{WOC}_4]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_7)[\text{WOB}_4]\text{Br}$ zeigte sich bei Betrachtung ihrer Kristallstrukturen. Beide kristallisieren in der Raumgruppe *Pcca* mit annähernd gleichen Gitterkonstanten, abgesehen von einer geringfügigen Volumenabnahme von der Brom- zur Chlorverbindung. Um so unerwarteter war das Ergebnis der Strukturuntersuchung an der zweiten gefundenen Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOC}_4]\text{Cl}$. Beide Verbindungen sind zwar aus den

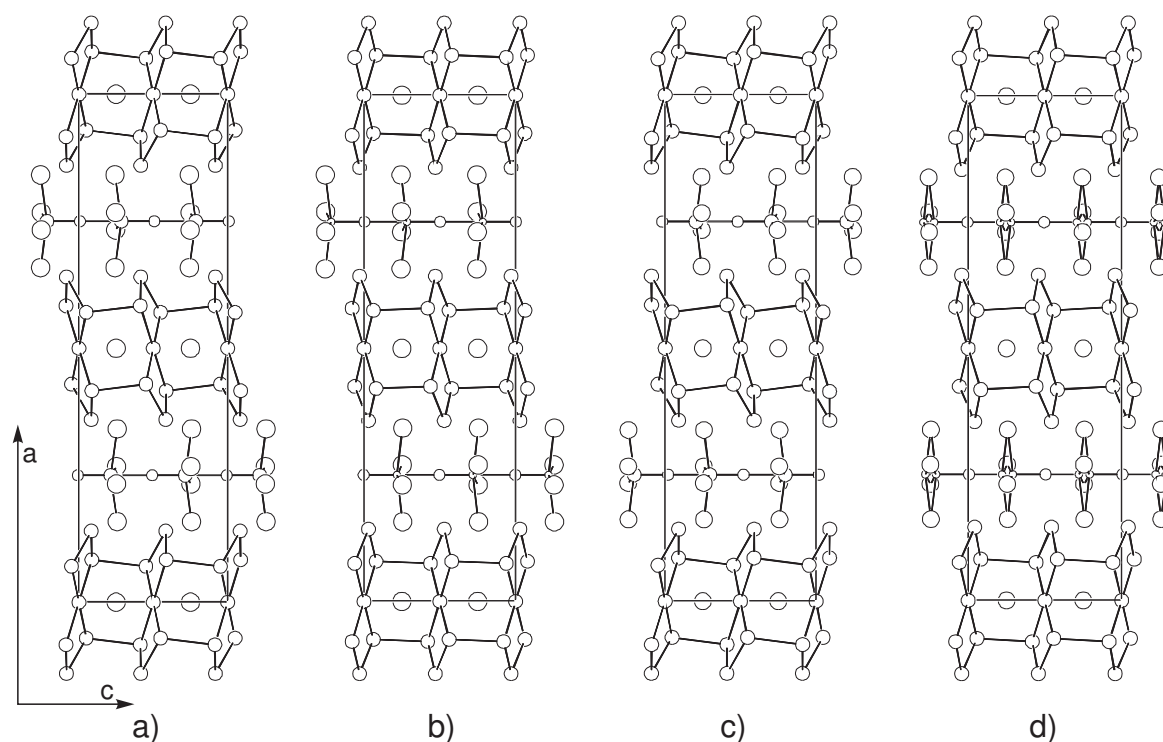


Abbildung 3: Die Elementarzellen von $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ (a) $(\text{Te}_7)[\text{NbOBr}_4]\text{Br}$ (b) $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ (c) $(\text{Te}_7)[\text{NbOCl}_4]\text{Cl}$ (d) zeigt die unterschiedliche Laufrichtung der $[\text{MOX}_4]$ -Stränge. Gezeigt ist jeweils der Blick auf die ac -Ebene.

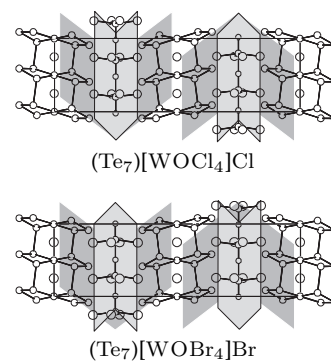
gleichen Fragmenten — einem polymeren $\infty[\text{Te}_7]$ -Strang, koordiniert von einem freien Halogenion und einer polymeren WOCl_4 -Kette — aufgebaut, der Ortsparameter des Schweratoms Wolfram weicht aber in z -Richtung um 0,08 von dem der Bromverbindung ab. Diese Abweichung von umgerechnet 62 pm reicht aus, um den polaren Anionensträngen in der Struktur die entgegengesetzte Richtung zu geben. Die anderen Lageparameter sind nahezu identisch. Dieser Unterschied ist in Abbildung 3 zu erkennen. Hier sind die Elementarzellen der beiden Wolframverbindungen neben den später synthetisierten Niobverbindungen $(\text{Te}_7)[\text{NbOCl}_4]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_7)[\text{NbOBr}_4]\text{Br}$ ⁸⁾ abgebildet. Deutlich erkennbar sind die unterschiedlichen Laufrichtungen der polaren Halogenooxometallat-Stränge. In den Verbindungen $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ (a) und $(\text{Te}_7)[\text{NbOBr}_4]\text{Br}$ (b) ist die Laufrichtung der $[\text{MOBr}_4]^-$ -Stränge gleich, sie sind isotyp. Entgegengesetzte Laufrichtung der Stränge erkennt man dagegen in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ (c). In $(\text{Te}_7)[\text{NbOCl}_4]\text{Cl}$ (d) sind die Niobatome

⁸⁾J. BECK, G. BOCK; *Z. anorg. allg. Chem.* **620** (1994) 1971–1975

statistisch fehlgeordnet. Beide Laufrichtungen der Stränge liegen nebeneinander vor. Dennoch kristallisiert diese Verbindung ebenfalls in der Raumgruppe *Pcca* und nicht in einer Raumgruppe höherer Symmetrie, da das gegen die *ab*-Ebene verkippte Te-Gerüst nicht mit einer Spiegelebene in Höhe $z = 0,25$ und $z = 0,75$ in Einklang zu bringen ist.

Die beiden gefundenen Strukturvarianten lassen sich nicht über Symmetrieeoperationen, die in dieser Raumgruppe erlaubt sind, ineinander überführen. Trotz ihrer großen Ähnlichkeit handelt es sich letztlich um unterschiedliche Verbindungen. Der Zusammenhang der Varianten ähnelt dem der Diastereomere in der organischen Chemie. Zwei polare Strukturelemente (in der organischen Chemie üblicherweise zwei oder mehr chirale Zentren) liegen vor, der polare WOCl_4 -Strang und die ebenfalls polare Umgebung des WOCl_4 -Stranges, die durch die aufeinander zugeneigten Te_7 -Einheiten gebildet wird.

Gibt man Strang und polarer Umgebung in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ willkürlich ein positives Vorzeichen als Kennzeichen der Richtung der Polarität, so erhält man für diese Verbindung $(+,+)$. Für $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ erhält man dann $(+,-)$, da nur die Laufrichtung des WOX_4 -Stranges gewechselt hat. Diese beiden Varianten lassen sich weder durch Spiegelung noch durch Inversion ineinander überführen. Dieser Zusammenhang der Symmetrie kennzeichnet in der organischen Chemie diastereomere Verbindungen. Unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften die diastereomere Verbindungen kennzeichnen kann man daher auch für $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ annehmen.



Die oben genannten Niobverbindungen halfen eines der Probleme zu lösen, das bei den Untersuchungen an den Wolframverbindungen nicht eindeutig zu klären war. Neben der Frage, warum es bei dieser Substanzklasse zur Ausbildung zweier unterschiedlicher Strukturen kommt, war zunächst auch die Frage nach der Ladungsverteilung unklar. Magnetische Messungen an $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ zeigten paramagnetisches Verhalten, dessen magnetisches Moment für ein freies Elektron pro Formeleinheit sprach. Dies erlaubt aber zwei mögliche Formulierungen: zum einen als ${}^1_{\infty}[\text{Te}_7^{2+}][\text{WOBr}_4]^{-}(\text{Br}^{-})$, mit zweifach positiven Te_7 -Einheiten, einem $[\text{WOBr}_4]^{-}$ -Strang und einem Bromidion, hier wäre das freie Elektron am

fünfwertigen Wolframatom lokalisiert. Zum anderen als ${}^1_7[\text{Te}_7^+][\text{WOBBr}_4](\text{Br}^-)$. Hier hätte jede Te_7 -Einheit eine einfach positive Ladung die durch das freie Halogenidion ausgeglichen wird, der WOBBr_4 -Strang wäre neutral, das freie Elektron würde sich im Te-Gerüst befinden. Die bereits angesprochene verwandtschaftliche Beziehung zu den Telluranionen und die im Vergleich zu neutralem WOBBr_4 leicht verlängerten W-Br-Bindungen sprachen zwar für das Vorhandensein eines geladenen $[\text{WOBBr}_4]^-$ -Stranges, die magnetische Messung konnte hier aber keinen Beweis erbringen.

Da Niob, als Element der fünften Nebengruppe, anders als Wolfram, nur eine maximale Oxidationsstufe von +5 erreichen kann, besteht für dieses Element nicht die Möglichkeit, einen neutralen NbOBBr_4 -Strang auszubilden. Die Ladungsverteilung entspricht hier also eindeutig der erstgenannten Möglichkeit. Es liegt mit ${}^1_7[\text{Te}_7^{2+}][\text{NbOBBr}_4]^- (\text{Br}^-)$ ein zweifach positiv geladener Te_7 -Strang mit fünfwertigem Niob vor. Wie erwartet zeigt diese Verbindung diamagnetisches Verhalten, da kein ungepaartes Elektron am Niob auftritt. Diese Ladungsverteilung lässt sich auf die Wolframverbindungen übertragen.

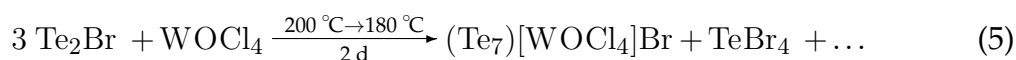
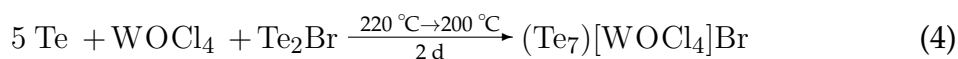
Um die verbleibende Frage nach der Ausbildung zweier unterschiedlicher, aber eng verwandter, Strukturen zu klären, wurden die im folgenden beschriebenen Verbindungen synthetisiert. In $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ und $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$ sind die unterschiedlichen Halogenlagen — vier Halogene am Halogenooxometallat-Strang und eines zwischen den Tellursträngen — mit verschiedenen Halogenen besetzt. Ihre Strukturen lassen interessante Schlüsse auf die angesprochene Polymorphie zu.

2.1 $\infty^1[\text{Te}_7][\text{WOCl}_4]\text{Br}$ — eine Substanz mit zwei Sorten von Halogenen

Ein Weg, den Einfluß der Halogenatome auf die Ausbildung einer der beiden vorgefundenen Strukturen in dieser Verbindungsgruppe zu untersuchen, war die Synthese einer Verbindung die sowohl Chlor als auch Brom enthält. Durch die stark unterschiedliche Umgebung der Halogenatome, die einerseits an das Schweratom gebunden sind und andererseits vom Te-Polykation koordiniert werden, sollte die Darstellung einer Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ möglich sein, ohne Cl und Br in statistischer Verteilung auf den Halogenatomlagen zu erhalten. Sollte die gewünschte Verbindung zustande kommen, muß das System sich für eine der bisher gefundenen Strukturen „entscheiden“. Hieraus ließe sich ableiten, ob der WOX_4 -Strang oder das einzelne Halogenidion die Struktur der $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Verbindungen bestimmt.

2.1.1 Darstellung von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$

Zur Darstellung von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ wurde ein ähnlicher Weg gewählt, wie zur Synthese von $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ nach Gleichung (2). Einzig das Wolframoxidbromid wurde durch das entsprechende Chlorid ersetzt.



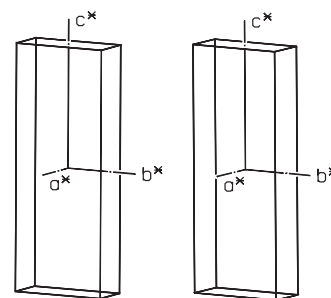
Eine höhere Ausbeute an dem gewünschten Produkt ließ sich jedoch nach Reaktionsgleichung (5) erhalten. Dies ist möglicherweise auf die recht hohe Flüchtigkeit des gebildeten Tellurtetrabromids zurückzuführen, wodurch das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben wird.

438 mg Te_2Br wurden mit 162 mg WOCl_4 in der Schutzgasatmosphäre eines Handschuhkastens in eine Duranglasampulle eingefüllt. Außerhalb des Handschuhkastens wurde die Ampulle evakuiert und abgeschmolzen. Zur Beseitigung von Feuchtigkeitsresten wurde die Ampulle zuvor unter Vakuum ausgeheizt. Der Innendurchmesser der Ampulle betrug 14 mm bei einem Wanddurchmesser von

2,2 mm und einer ungefähren Länge von 16 cm. Da sich Te_2Br bei hohen Temperaturen zersetzt, wurde auf ein Zusammenschmelzen der Ausgangsverbindungen verzichtet. Die Edukte wurden vor dem Einfüllen in die Ampulle in einer trockenen Achatreibschale innig miteinander verrieben. Zur Durchführung der Reaktion wurde die Ampulle in einen horizontal aufgebauten Röhrenofen gelegt. Die Edukte befanden sich hierbei in der Mitte des Ofens. Bei niedrigen Temperaturen von $120\text{ }^\circ\text{C}$ fand kaum nennenswerter Transport statt. Bei einer Reaktionstemperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$ in der Quelle und $180\text{ }^\circ\text{C}$ in der Senke schieden sich im Verlauf von zwei Tagen schwarze stäbchenförmige Kristalle ab. Ein Teil der Kristalle war auch in der Quelle zu finden. Neben diesen Kristallen entstanden gelbe durchsichtige Kristalle von TeBr_4 . Die Atmosphäre der heißen Ampulle zeigte keine Färbung. Dies deutet auf die Abwesenheit stark gefärbter flüchtiger Verbindungen wie Iod oder, in größeren Konzentrationen, auch WOCl_4 hin.

2.1.2 Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein Einkristall in Form eines breiten Stäbchens der Abmessung $0,09 \times 0,21 \times 0,55\text{ mm}^3$ in einem argongefüllten Handschuhkasten in eine Glaskapillare von $0,3\text{ mm}$ Durchmesser gefüllt. Die verwendeten Glaskapillaren wurden zur Beseitigung von Feuchtigkeitsresten zuvor unter Vakuum ausgeheizt. Filmaufnahmen zeigten primitive Gittersymmetrie und mehrere zonale Auslöschungen, wie dies bereits aus der Isotypie zu den bereits bekannten Te_7 -



angenäherter Kristallhabitus
stereoskopische Darstellung

Verbindungen zu erwarten war. Die Gitterkonstanten lagen im Bereich der Werte von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$. Insgesamt ergaben sich folgende Auslöschungen: $0kl$ mit $l = 2n$ (c -Gleitspiegelebene senkrecht auf a) $h0l$ mit $l = 2n$ (c -Gleitspiegelebene senkrecht auf b) $hk0$ mit $h = 2n$ (a -Gleitspiegelebene senkrecht auf c). Aus diesen Auslöschungen konnte die Raumgruppe $Pcca$ eindeutig bestimmt werden. Sie entspricht der Raumgruppe der bisher bekannten Verbindungen vom Typ $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ und konnte auch für diese Verbindung in der späteren Strukturverfeinerung bestätigt werden. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers, das mit einem Flächendetektor ausgestattet war. Die weiteren Parameter der Messung sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Kristallographische Daten der Verbindung (Te₇)[WCl₄]Br.

Summenformel	BrCl ₄ O ₇ Te ₇ W
Gitterkonstanten	$a = 2587(2)$ pm $b = 823,1(4)$ pm $c = 784,9(3)$ pm
Zellvolumen	$1671,08 \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$5,226$ g·cm ⁻³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pcca</i>
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073$ pm
Diffraktometer	Stoe IPDS
Meßbereich	$8,16^\circ < 2\theta < 48,32^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	8325
davon systematisch ausgelöscht	774
Zahl der unabhängigen Reflexe; R _(int)	1299; 8,08%
Zahl der verfeinerten Parameter	67
Verhältnis Reflexe : Parameter	19,4
Absorptionskoeffizient	$\mu = 218,9$ cm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung über 6 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R _(int)
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 15,07\%$ $R(F) = 5,29\%$ $R(F) = 5,15\%$ für 1249 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6$ pm ³]	+2,23 / -2,07

a)
$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(W(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum(w(F_o^2)^2)}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$W = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0943 * P)^2 + 30,12 * P)^{-1}; \quad P = (\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} * F_c^2)$$

Tabelle 2: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B [10^4pm^2] der Atome von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$.

Atom	x	y	z	B_{eq}
W	0,25	0,5	0,2879(2)	2,24(3)
Cl1	0,1621(2)	0,4411(5)	0,2444(5)	3,17(7)
Cl2	0,2675(2)	0,2167(4)	0,2467(5)	2,64(7)
O	0,25	0,5	0,505(2)	2,6(3)
Te1	0	0	0	2,89(4)
Te2	-0,08396(4)	-0,2335(2)	0,0811(2)	3,28(4)
Te3	-0,07526(5)	0,2635(2)	-0,0553(2)	3,36(4)
Te4	-0,14579(5)	0,0363(2)	0,0576(3)	5,50(5)
Br	0	0,4616(4)	0,25	4,02(6)

Tabelle 3: Koeffizienten U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ [pm^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W	395(6)	244(6)	213(6)	21(3)	0	0
Cl1	386(18)	412(20)	404(22)	-15(16)	2(14)	2(17)
Cl2	489(20)	160(14)	352(19)	71(14)	36(15)	-19(12)
O	412(82)	346(82)	242(76)	59(51)	0	0
Te1	460(9)	360(9)	278(8)	28(5)	13(6)	15(6)
Te2	592(7)	336(6)	319(7)	-79(5)	-10(5)	-9(4)
Te3	648(8)	309(7)	319(7)	111(5)	12(5)	9(4)
Te4	514(8)	713(9)	865(12)	157(7)	165(7)	448(8)
Br	741(17)	415(13)	371(14)	0	-36(11)	0

Eine Absorptionskorrektur des gemessenen Datensatzes wurde numerisch, mit Hilfe einer Kristallbeschreibung über sechs Flächen durchgeführt. Die Optimierung der Flächen erfolgte mit dem Programm HABITUS⁹⁾. Grundlage war die Verfeinerung des Gütefaktors der Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe. Dieser Gütefaktor konnte von 12,39% auf 8,08% nach der Absorptionskorrektur verbessert werden.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden die bekannten Lageparameter von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ vorgegeben und mit Hilfe des Programmes SHELXL-93 verfeinert. Nach der Bestimmung der passenden Werte für die Wichtung der Reflexe ergaben sich Gütefaktoren von 15,07% für $wR(F^2)$ und 5,29% für $R(F)$. Die Restelektronendichte lag bei maximal +2,2 und minimal $-2,1 e/10^6 \text{pm}^3$.

Der bei diesem Experiment wichtige z-Lageparameter des Wolframatoms verschob sich vom vorgegebenen Wert von 0,204 auf 0,288, nahm also den für $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ typischen Wert ein. Die weiteren Lageparameter sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors finden sich in Tabelle 3.

2.1.3 Diskussion der Struktur

Obwohl die neue Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ mit ihrem hohen Chlorgehalt $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ viel ähnlicher ist als $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$, hat der Austausch des tellurkoordinierten Halogenatoms ausgereicht, die neue Verbindung isotyp zum Bromid kristallisieren zu lassen. Ausschlaggebend für die jeweils verwirklichte Kristallstruktur ist also offenbar das Halogenidion zwischen den $\infty[\text{Te}_7]$ -Strängen. Abbildung 4 zeigt einen Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$. Die eindimensional polymeren $\infty[\text{Te}_7^{2+}]$ -Stränge verlaufen in c -Richtung entlang der Kanten der Elementarzelle und, durch eine Gleitspiegelebene erzeugt, in der Flächenmitte der ac -Ebene. Die WOCl_4 -Stränge laufen in gleicher Richtung. Die Zelle enthält zwei Stränge auf den Lagen $0,25/0,5/z$ und $0,75/0,5/z$. Jeder $\infty[\text{Te}_7^{2+}]$ -Strang wird durch vier $[\text{WOCl}_4]^-$ -Stränge koordiniert und umgekehrt. Die freien Bromidionen liegen zwischen jeweils zwei $\infty[\text{Te}_7^{2+}]$ -Strängen in der bc -Ebene.

⁹⁾W. HERRENDORF, H. BÄRNIGHAUSEN; *Universität Gießen & Universität Karlsruhe* (1993-1998)

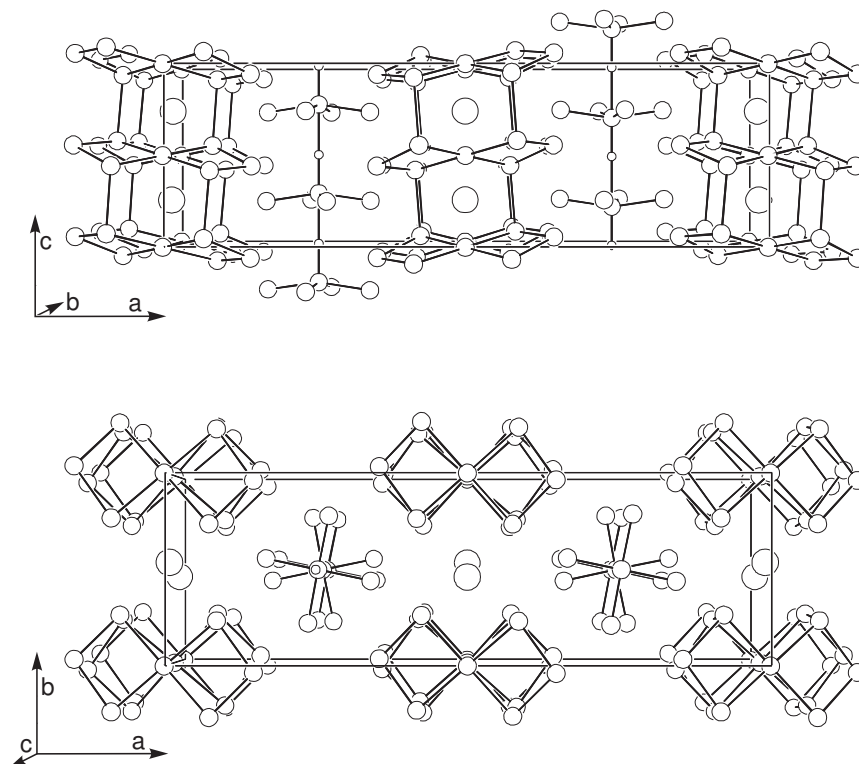


Abbildung 4: Die Elementarzelle von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$. Oben ein Blick auf die ac -Ebene unten ein Blick auf die um 90° gedrehte Zelle.

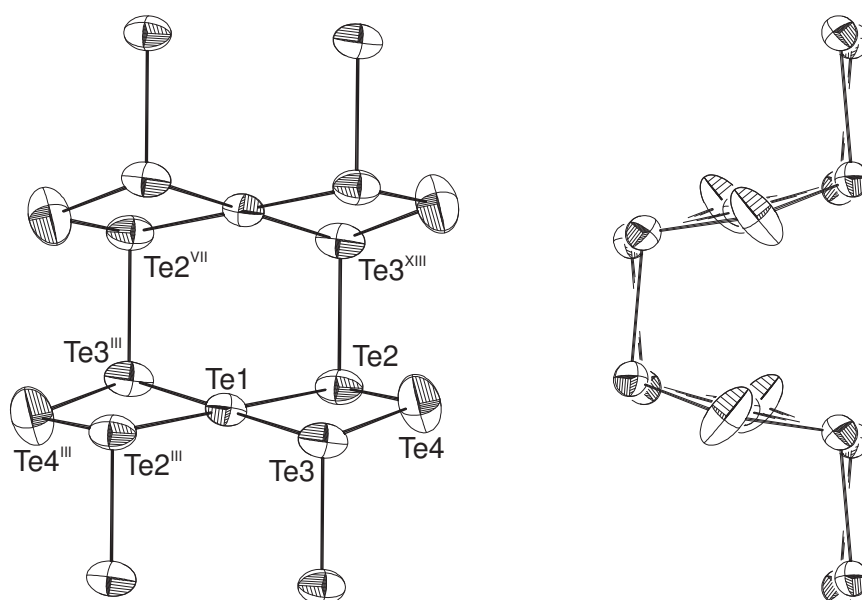


Abbildung 5: Das polymere Te_7 -Kation in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$. Links eine Aufsicht auf den Strang, rechts ein Blick von der Seite, der die Faltung veranschaulicht.

Tabelle 4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$.

Atome	Abstand	Atome	Winkel
W—O	170(2)	O—W—Cl1	98,35(9)
W—O(I)	222(2)	O—W—Cl2	97,76(8)
W—Cl1	235,0(4)	Cl1—W—Cl2	87,8(2)
W—Cl2	239,7(3)	Cl1—W—Cl2(V)	89,9(2)
Te1—Te2	296,9(1)	Te2—Te1—Te3	91,42(5)
Te1—Te3	294,7(1)	Te1—Te3—Te4	83,71(5)
Te2—Te4	274,2(2)	Te3—Te4—Te2	100,65(6)
Te3—Te4	275,9(2)	Te4—Te2—Te1	83,58(6)
Te2—Te3(XIII)	287,3(2)	Te1—Te2—Te3(XIII)	102,21(4)
Br—Te3	349,1(2)	Te4—Te2—Te3(XIII)	100,49(5)
Br—Te3(II)	335,4(2)	Te1—Te3—Te2(XII)	97,74(4)
Br—Te2(XV)	357,4(2)	Te4—Te3—Te2(XII)	102,07(6)
Br—Te2(III)	387,3(2)		
I	$x, -y+1, z-1/2$	VII	$-x, y, -z+1/2$
II	$x, -y+1, z+1/2$	XII	$x, -y, z-1/2$
III	$-x, -y, -z$	XIII	$x, -y, z+1/2$
V	$-x+1/2, -y+1, z$	XV	$x, y+1, z$

Abbildung 5 zeigt einen Ausschnitt des Kationenstranges, dargestellt mit anisotropen Schwingungsellipsoiden. Das Kation besteht aus einem gefalteten Band von annähernd planaren, zentrosymmetrischen Te_7 -Einheiten. Das Atom Te_4 steht 27,6(3) pm aus der Ebene heraus, die aus den anderen Telluratomen gebildet wird. Die beiden angenäherten Ebenen benachbarter Te_7 -Einheiten treffen sich in einem Winkel von 28,89(4)°. Das große Schwingungsellipsoid von Te_4 ist eine Besonderheit dieses Strukturtyps und wurde am Beispiel $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ eingehend untersucht¹⁰⁾. Es repräsentiert nicht eine Fehlordnung des Telluratoms sondern eine freie thermische Schwingung mit entsprechend großer Auslenkung.

Tabelle 4 zeigt die wichtigsten Abstände und Bindungswinkel, zusammen mit den

¹⁰⁾J. BECK; *Z. anorg. allg. Chem.* **619** (1993) 237–242

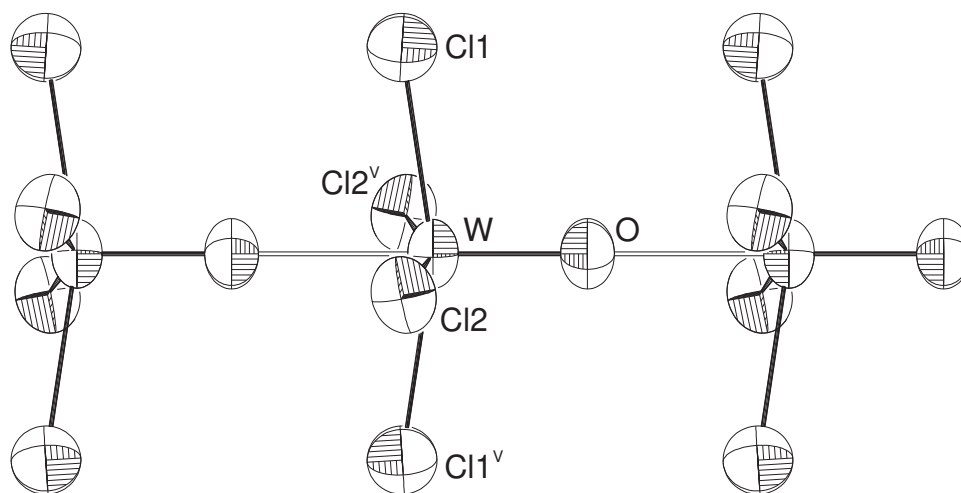


Abbildung 6: Blick auf die Kette aus $[\text{WOCl}_4]^-$ -Ionen in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$. Translatorisch Identität wird in jeder übernächsten Einheit erreicht.

benötigten Symmetrieoperationen. Die Abstände zwischen den Telluratomen liegen zwischen 274,2 und 296,9 pm. Die kürzesten Bindungen findet man zwischen $\text{Te}_2\text{—Te}_4$ mit 274,2 pm und $\text{Te}_3\text{—Te}_4$ mit 275,9 pm. Die nächstlängeren Bindungen sind die verbrückenden Bindungen zwischen den Te_7 -Einheiten die symmetriebedingt alle bei 287,3 pm liegen. Die längsten Abstände treten in den Bindungen zum zentralen Telluratom Te_1 auf. Sie liegen mit 294,7 und 296,9 pm deutlich über der Summe der Kovalenzradien von 272 pm. Wie Extended-Hückel-Rechnungen zeigen sind dies auch die schwächsten Te-Te-Bindungen innerhalb des $\infty^1[\text{Te}_7]$ -Ions.

Der Anionenstrang (Abbildung 6) besteht aus einer Kette von $[\text{WOCl}_4]^-$ -Einheiten, die in Form quadratischer Pyramiden vorliegen. Das Zentralatom Wolfram ist um 33,3(3) pm aus der Ebene der Halogenatome in Richtung der Pyramiden spitze verschoben. In Kettenrichtung findet man abwechselnd lange und kurze W-O-Bindungen von 170 und 222 pm. Aufeinanderfolgende $[\text{WOCl}_4]^-$ -Einheiten sind um $10,27(8)^\circ$ gegeneinander verdreht. Translatorische Äquivalenz entlang des Stranges wird erst in der übernächsten Einheit erreicht. Die beiden in der Zelle vorkommenden Anionenstränge haben die jeweils entgegengesetzte Laufrichtung. Die Gesamtstruktur ist zentrosymmetrisch und nicht polar.

Das diskrete Bromidion wird von zwei $\infty^1[\text{Te}_7]$ -Strängen koordiniert. Die hierbei auftretenden Abstände zu den Telluratomen liegen zwischen 335,4 und 387,3 pm.

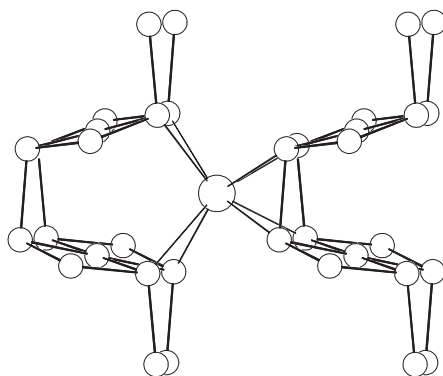


Abbildung 7: Umgebung des Bromidions in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$. Eingezeichnet sind alle Bindungen innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (415 pm).

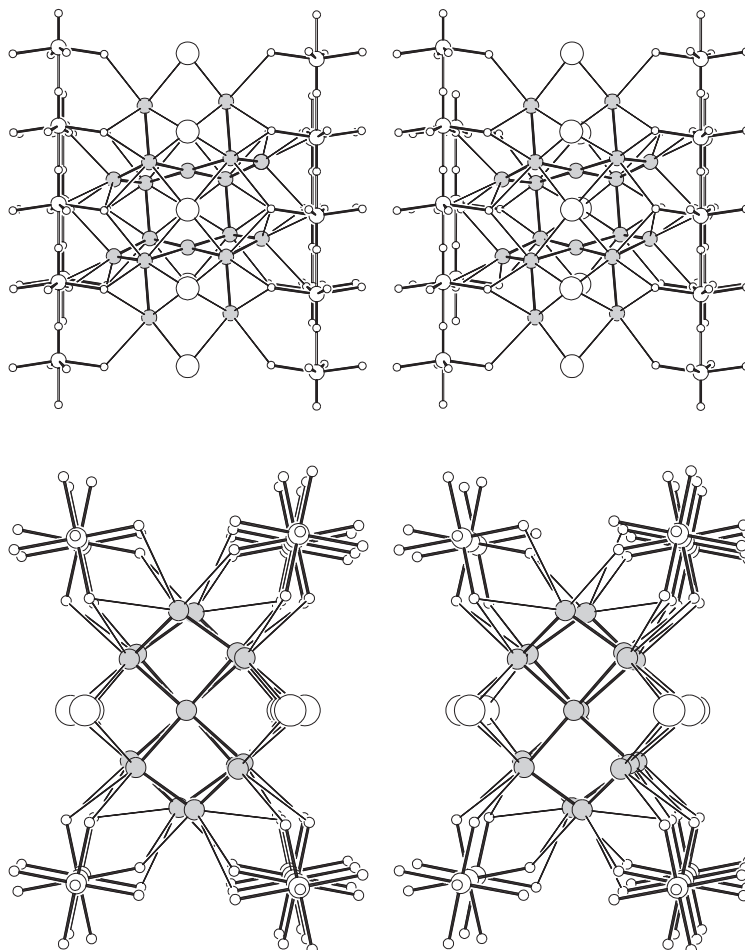


Abbildung 8: Stereographische Projektionen der Umgebung der Tellurkette in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$. Eingezeichnet sind alle Tellur-Halogen Bindungen innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 400 pm (Te-Cl) bzw. 415 pm (Te-Br).

Insgesamt finden sich acht dieser Bindungen innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 415 pm. Abbildung 7 zeigt die Koordination des Bromidions. Man erkennt ein auf einer Seite geweitetes, quadratisches Prisma. Die große und kleine quadratische Grundfläche wird jeweils aus Telluratomen nur eines Nachbarstranges gebildet.

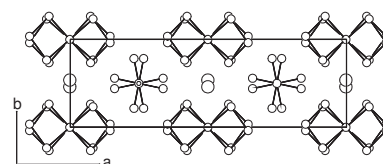
Neben den Bindungen zu den Bromidionen erfährt das Te-Gerüst weitere Koordination durch die Halogenidionen des Anionenstranges. Hier liegen die kürzesten Abstände bei 342,5 pm. Insgesamt finden sich 16 solcher Bindungen innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 400 pm für jede Te_7 -Einheit. Die Koordination eines ${}^1[\text{Te}_7]$ -Stranges durch seine Nachbarn ist in stereographischen Darstellungen in Abbildung 8 gezeigt.

2.1.4 Vergleich von ${}^1[\text{Te}_7][\text{WOCl}_4](\text{Br})$ mit den bekannten Verbindungen vom Typ ${}^1[\text{Te}_7][\text{MOX}_4](\text{X}')$

Das wichtigste Ergebnis, das durch die Synthese dieser neuen Verbindung erhalten werden konnte, ist die Erkenntnis, daß nicht die Halogensorte im Anionenstrang eine der beiden Strukturmöglichkeiten die in der Gruppe der $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Verbindungen auftritt bedingt, sondern die Sorte des zwischen den Tellurketten eingelagerte Halogenidions. Die Antwort auf die Frage, was die Struktur bestimmt, scheint somit geklärt. Zugleich wirft die Verbindung aber die Frage auf, warum dieses Halogenidion die Struktur bestimmt.

Ein Blick auf die Gitterkonstanten (Tabelle 5) der bislang bekannten Verbindungen des $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Typs gibt erste Hinweise auf das Wirken der unterschiedlichen Halogene in diesem Strukturtyp. Die Verbindungen sind in dieser Auflistung nach steigender b -Gitterkonstante sortiert, da diese, prozentual gesehen, die größte Veränderung zeigt.

Die Länge der b -Achse scheint primär von der Größe des eingelagerten einzelnen Halogenidions abzuhängen. Durch die größeren Abstände zwischen Halogen- und Telluratomen bei Austausch des Chlorids durch Bromid rücken die ${}^1[\text{Te}_7]$ -Stränge in b -Richtung auseinander. Diese Aufweitung beträgt beim Übergang von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ zu $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$



Elementarzelle $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$

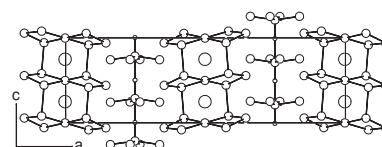
Tabelle 5: Vergleich der Gitterkonstanten der Te_7 -Verbindungen (Angaben in pm). Die Verbindungen sind nach zunehmender Länge der Gitterkonstanten b sortiert.

Verbindung	a	b	c
$(\text{Te}_7)[\text{NbOCl}_4]\text{Cl}$	2597,7	805,1	791,2
$(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}^{\text{a)}$	2606,3	810,6	776,8
$(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	2586,6	823,1	784,9
$(\text{Te}_7)[\text{NbOBr}_4]\text{Br}$	2651,9	836,6	794,6
$(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$	2658,5	841,6	779,3
Schwankung in pm	71,9	36,5	17,8
Schwankung in %	2,8	4,5	2,3

^{a)} linear extrapoliert auf 295 K.

12,5 pm. Dies entspricht in etwa der Zunahme des van-der-Waals-Radius von 15 pm beim Übergang von Chlor zu Brom. Aber auch voluminösere Anionenstränge weiten die Struktur entlang der b -Achse auf. Beim Übergang von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ zu $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ wächst die Gitterkonstante b um weitere 18,5 pm. Die Länge der a -Achse hängt größtenteils von der Art des eingelagerten Anionenstranges ab. Während die Schwankungsbreite dieser Gitterkonstanten bei den drei Verbindungen mit $[\text{MOCl}_4]^-$ -Strängen relativ gering ausfällt, wächst sie sprunghaft um etwa 58 pm, wenn man zu den Verbindungen mit $[\text{MOBr}_4]^-$ -Anionen übergeht.

Die Veränderung der Gitterkonstanten c , der Laufrichtung der Stränge, ist am schwächsten ausgeprägt. Hier kommt vor allem dem Metall-Sauerstoff-Abstand in der Anionenkette die größte Bedeutung zu. Die c -Gitterkonstanten der Niobverbindungen sind jeweils etwa 15 pm länger als die



Elementarzelle $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$

der entsprechenden Wolframverbindungen. Eine Ausnahme macht hier die Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$. Nach obiger Argumentation sollte die Gitterkonstante eigentlich der Gitterkonstanten von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ entsprechen. Sie ist jedoch um 8,1 pm größer als diese und sogar noch um 5,6 pm größer als die der $[\text{WOBr}_4]^-$ haltigen Verbindung.

Das „freie“ Halogenidion hat trotz seiner scheinbar untergeordneten Rolle — es gibt nur vier davon je Elementarzelle — also doch einen deutlichen Einfluß auf zumindest zwei der drei Gitterkonstanten.

Das Halogenidion, das die Strukturänderung auslöst, ist vom nächsten Wolframatom des Anionenstranges, in dem sich dieser Wandel durch Wechsel der Laufrichtung manifestiert, etwa 650 pm entfernt. Viel näher, weil direkt durch das Halogenidion koordiniert, liegt der Tellurstrang. Es scheint daher angebracht, die bisherige Betrachtungsweise der $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Verbindungen¹¹⁾ etwas abzuändern und die Strukturänderung stärker an dem Tellurstrang und dem von ihm koordinierten Halogenidion zu orientieren. Zu diesem Zweck bietet es sich an, die Elementarzelle von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ um 0,5 in Richtung der *a*-Achse und 0,5 in Richtung der *c*-Achse zu verschieben. Durch diese, in der Raumgruppe *Pcca* erlaubten Transformationen erhalten die Anionenstränge aller Te_7 -Verbindungen identische Laufrichtungen. Der Unterschied der beiden Strukturen äußert sich nun in der unterschiedlichen Verkippung der $\infty^1[\text{Te}_7]$ -Stränge. Die Durchführung dieser Transformation und ihre Auswirkung auf die Elementarzelle sind in Abbildung 9 dargestellt.

Die Verschiebung um 0,5 in *c*-Richtung wird notwendig um die „Phasenlage“ der Tellurstränge korrekt einzustellen. Auch die leicht gegeneinander verdrehten WOCl_4 -Einheiten kommen erst nach dieser zweiten Verschiebung mit den Halogenatomen der Bromverbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOB}_4]\text{Br}$ zur Deckung.

Welchen Einfluß hat nun die unterschiedliche Verkippung des Tellurgerüsts auf die Stabilisierung der zwei unterschiedlichen Strukturvarianten? Um möglichst ähnliche Verbindungen zu untersuchen, wurden die Abstände von den Tellur- zu den Halogenatomen in der Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ untersucht. Die Abstände wurden der jeweiligen Verbindung in der tatsächlich vorgefundenen Struktur und einer fiktiven Aufstellung, mit einem jeweils in die entgegengesetzte Richtung verkippten Tellurgerüst entnommen. Die Verkippung wurde durch Invertierung der *z*-Koordinaten der Telluratome erzielt. Eine anschließende Verschiebung um 0,5 in Richtung der *c*-Achse war nötig, um die Lage des Stranges mit der ursprünglichen Anordnung zur Deckung zu bringen. Zur

¹¹⁾J. BECK, G. BOCK; *Z. anorg. allg. Chem.* **620** (1994) 1971–1975

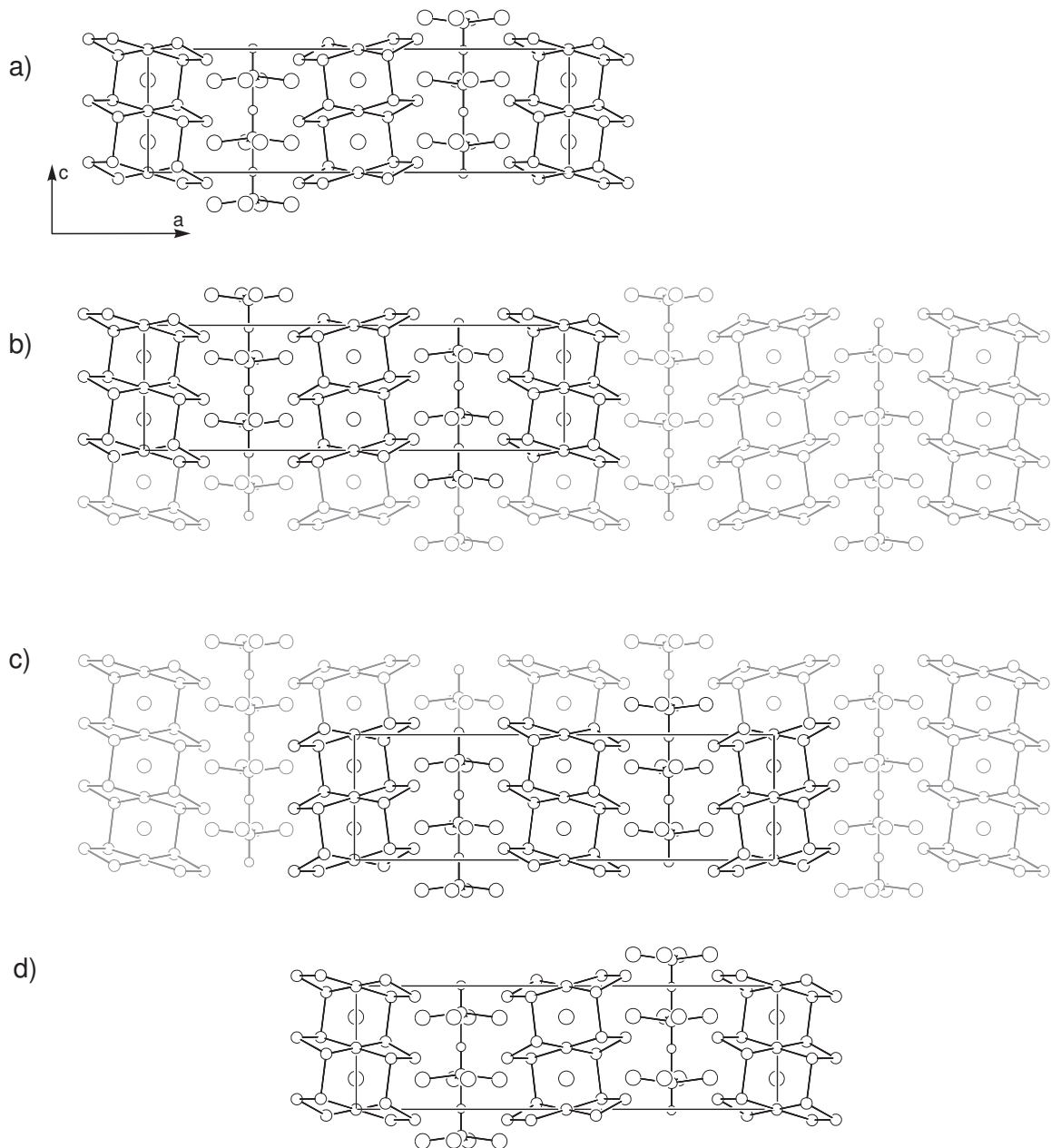


Abbildung 9: Zelltransformation an Vertretern des $(\text{Te}_7)[\text{WOX}_4]\text{X}$ -Typs. Vor der Transformation unterscheidet sich die Elementarzelle von $(\text{Te}_7)[\text{WOBBr}_4]\text{Br}$ (a) und $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ (b) durch die gegensätzliche Laufrichtung der Anionenstränge. Eine Verschiebung der Elementarzelle um 0,5 in Richtung der *a*-Achse und 0,5 in Richtung der *c*-Achse (b→c) bringt die Anionenstränge von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_7)[\text{WOBBr}_4]\text{Br}$ zur Deckung. Die neue Elementarzelle von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ (c) unterscheidet sich jetzt in der Verkippung der *Te*₇-Stränge von $(\text{Te}_7)[\text{WOBBr}_4]\text{Br}$ (d).

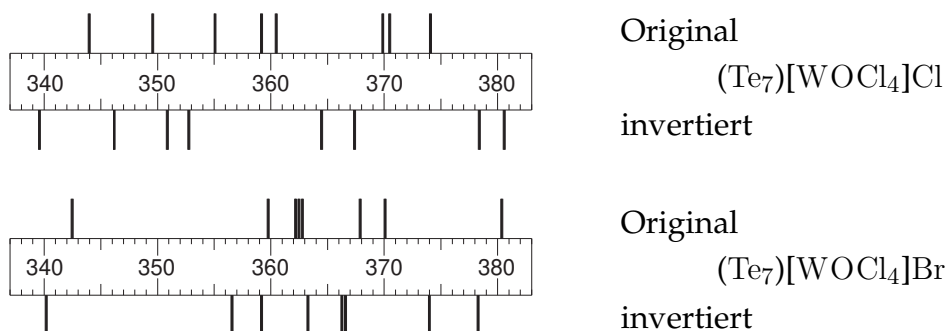


Abbildung 10: Koordination des Te₇-Stranges durch Chloridionen des Anionenstranges. „Original“ bedeutet die Koordination in der tatsächliche Struktur, „invertiert“ bedeutet mit entgegengesetzt gekippten Tellurgerüst. Die Bindungen zum freien Halogenidion sind nicht eingezeichnet, da sie in beiden Fällen identische Abstände aufweisen. Angaben in pm.

besseren Übersicht sind die Abstände in Abbildung 10 auf einer Skala graphisch aufgetragen.

Der kürzeste Abstand zu einem Halogenatom verkürzt sich in der jeweils entgegengesetzten Aufstellung um einige Picometer. Ein Teil der Bindungen verlängert sich aber auch. Eine erste allgemeine Beurteilung über alle Bindungen ermöglicht die Betrachtung der Summe aller Einzelbindungen. Man erhält für (Te₇)[WOCl₄]Cl 2882,9 pm für die tatsächliche Struktur und 2880,4 pm für die inverse Struktur. Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Verbindung (Te₇)[WOCl₄]Br. Hier sind es 2908,3 pm für die tatsächliche Struktur und 2904,5 pm für die inverse. Der Unterschied zwischen normaler und inverser Struktur ist also nur sehr klein. Interessanterweise sind die Telluratome in den fiktiven, inversen Strukturen etwas enger an die Halogenatome des Anionenstranges gebunden als in den tatsächlich beobachteten Konformationen.

Für eine genauere Analyse ist es aber zweckmäßig, nicht die einzelnen Bindungslängen zu addieren, sondern die Bindungsstärken. Eine Bindung von 345 pm auf 340 pm zu verkürzen ist für die Summe der Bindungsstärken ausschlaggebender, als eine andere von 375 pm auf 380 pm zu verlängern. Da es hierfür aber keine festen Werte oder Tabellen gibt, muß man sich anders behelfen. Eine Möglichkeit ist

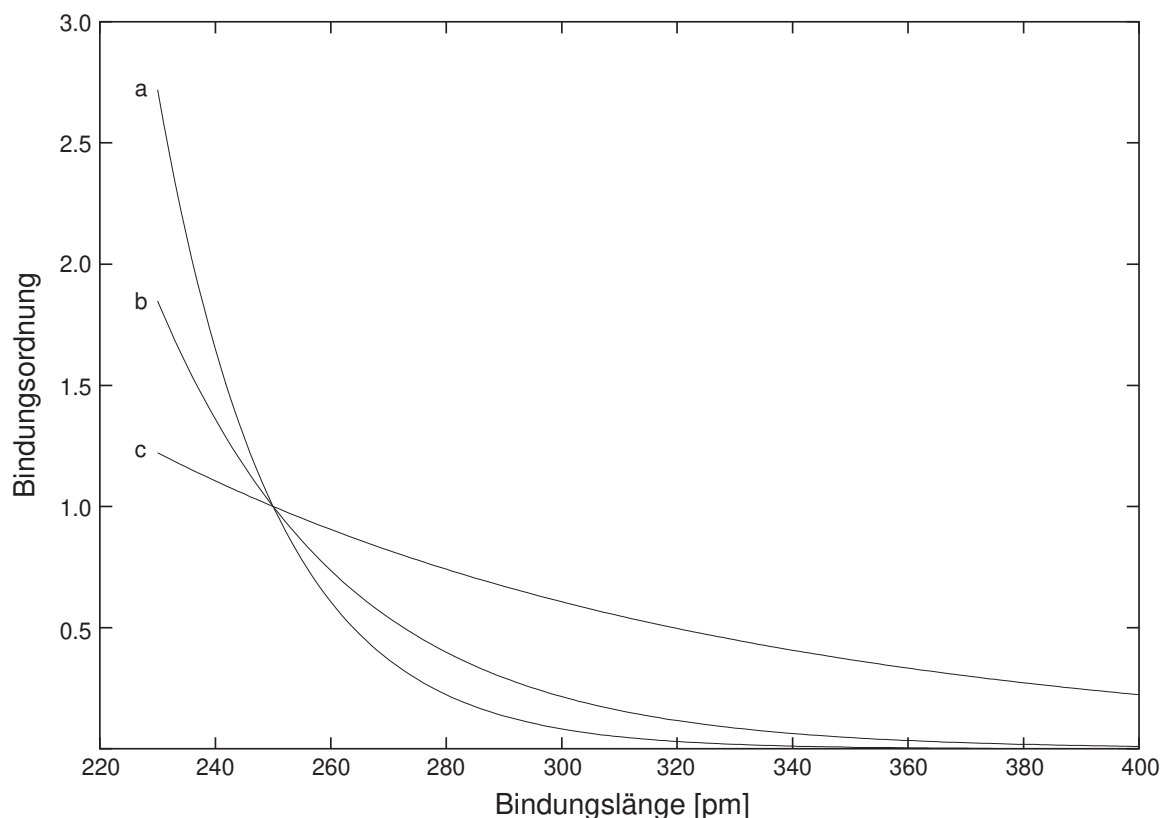


Abbildung 11: Die Abhängigkeit der Bindungsordnung von der Bindungslänge, hier für die Tellur-Chlor-Bindung, a) nach ZACHARIASEN mit starker Betonung der kurzen Bindungen, b) nach PAULING, c) nach ZACHARIASEN mit großem Einfluß der langen Bindungen.

die Definition einer Bindungsordnung wie sie PAULING¹²⁾ benutzt. Er verwendet die Formel $n = 10^{\frac{d_1 - d_n}{71}}$ für Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen. Hierbei bedeutet d_1 die Länge einer Einfachbindung, d_n die Länge der untersuchten Bindung. Der Faktor 71 ist ein empirischer Faktor, der die korrekte Skalierung der Gleichung liefert. Ein neuerer Ansatz, der aber auch auf Exponentialfunktionen beruht und sich letztendlich nur im empirischen Faktor von PAULING unterscheidet, stammt von ZACHARIASEN¹³⁾. Er verwendet die Formel $s = e^{(D(1) - D(s))B}$, $B = A \cdot D(1)$. Hierbei entspricht s der Bindungsstärke $D(1)$ ist die Länge einer Einfachbindung, $D(s)$ entspricht der Länge der zu untersuchenden Bindung. Der Wert für die Konstante A liegt für Halogenverbindungen mit Metallen bei 0,4. Dies entspricht der

¹²⁾L. PAULING; *Die Natur der Chemischen Bindung* Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage 1968

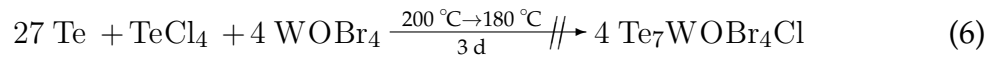
¹³⁾W. H. ZACHARIASEN; *J. Less Common Metals* 62 (1978) 1–7

flachen Kurve c) in Abbildung 11. Um die kurzen Bindungen stärker zu betonen wurde in einer weiteren Rechnung der Wert für die Konstante A auf 2,0 gesetzt. Man erhält dadurch Kurve a).

Für das Problem der Tellur-Chlor-Bindungen wurden für die Auftragung nach PAULING folgende Parameter gewählt: $d_1 = 250$ pm; empirischer Faktor = 75 (Abbildung 11). Der Wert für eine Einfachbindung entspricht nicht der Summe der Kovalenzradien von 235 pm, da man solche Te-Cl-Abstände nur in Verbindungen mit Tellur in der Oxidationsstufe +4 findet. Der Wert 250 pm spiegelt eine Te-Cl-Bindung wieder, wie man sie in Te_3Cl_2 findet. Diese Verbindung ist für den Vergleich besser geeignet. Als empirischer Faktor wurde ein Wert von 75 gewählt, weil dieser dazu führt, daß in einem Abstand von 400 pm, der Summe der van-der-Waals-Radien, die Bindungsordnung bei 1% liegt, praktisch also fast nicht mehr vorhanden ist. Die erhaltenen Absolutwerte sind nicht verbindlich, aber Vergleiche untereinander sind zuverlässiger als reine Abstandsbetrachtungen. Die Summe dieser Bindungsordnungen beträgt nach PAULING 0,28 für $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ und 0,30 für die inverse Struktur. Für $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ sind es 0,26 für die tatsächliche und 0,26 für die inverse Struktur. Die Auswertung nach ZACHARIASEN zeigt für $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ 2,56 (0,033) für die tatsächliche und 2,64 (0,040) für die inverse Struktur und für $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ sind es 2,56 (0,030) für die tatsächliche und 2,60 (0,033) für die inverse Struktur. Diese Werte wurden mit einem Parameter $A = 0,4$ (Kurve c in Abbildung 11) erhalten. Die Werte in Klammern wurden für $A = 2,0$ erhalten (Kurve a).

Andere Werte für die empirischen Faktoren verändern nur den Absolutwert der Ergebnisse, die Unterschiede der Bindungsordnung aber bleiben. Die jeweils verwirklichten Strukturen scheinen also nicht die größte Bindungsordnung im Strang zu erzielen. Allerdings weichen die Werte für tatsächliche und inverse Struktur auch nur sehr gering voneinander ab. Eine eindeutige Aussage, warum eine Struktur gegenüber der anderen favorisiert wird ist mit diesen Ergebnissen nicht zu treffen. Die Frage, warum in diesem Strukturtyp zwei unterschiedliche Verbindungen existieren, konnte also auch mit dieser gemischthalogenen Verbindung nicht geklärt werden.

Die Synthese einer Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOBBr}_4]\text{Cl}$, die die These der Strukturbestimmung durch das eingelagerte Halogenidion unterstützt hätte, war nicht möglich. Bei der Reaktion von TeCl_4 , Te und WOBBr_4 entstand nicht die gewünschte Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOBBr}_4]\text{Cl}$ sondern $(\text{Te}_7)[\text{WOBBr}_4]\text{Br}$.



Das eingesetzte WOBBr_4 ist nicht so stabil gegenüber Zersetzung wie das entsprechende Chlorid. Das bei der Zersetzung entstehende Brom hat eine sehr hohe Affinität zu Tellur und es findet sich in der gebildeten Verbindung ausschließlich¹⁴⁾ Bromid zwischen den Te_7 -Strängen.

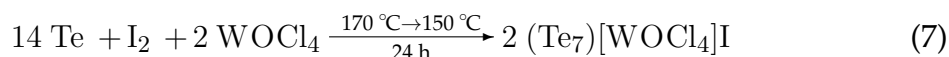
¹⁴⁾Eine Verfeinerung von Brom und Chlor auf der Lage des freien Halogenids mit dem Programm SHELXL-93 brachte Werte von 97% Brom und nur 3% Chlor.

2.2 Die höhersymmetrische Verbindung $\infty^1[\text{Te}_7](\text{WOCl}_4)(\text{I})$

Da in den bisher synthetisierten Verbindungen nur Brom und Chlor als freie Halogene zwischen die Tellurstränge eingelagert sind, lag die Frage nahe, ob auch das Iodidion zwischen den Strängen Platz findet und welche Auswirkungen dies auf die Verkippung des Tellurgerüsts haben würde. Möglicherweise könnte diese Verbindung weitere Ansätze zur Klärung der unterschiedlichen Strukturen innerhalb der $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Familie liefern. Mit der gezielten Synthese der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$ konnte ein neuer, höhersymmetrischer Strukturtyp der $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Familie dargestellt werden. Er steht in direkter Obergruppe-Untergruppe Beziehung zu den bisher gefundenen Vertretern.

2.2.1 Darstellung von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$

Die Darstellung der Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$ gelang durch Umsetzung von WOCl_4 mit den Elementen Tellur und Iod.

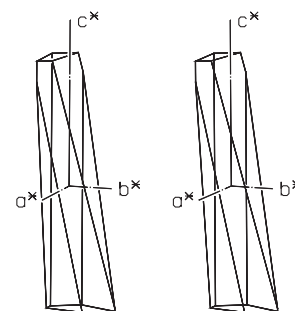


Für einen Ansatz entsprechend den Mengenverhältnissen der Gleichung (7) wurden 328 mg Tellur, 47 mg Iod und 125 mg WOCl_4 in eine Duranglasampulle mit einem Innendurchmesser von 14 mm, einer Wandstärke von 2,2 mm und einer ungefähren Länge von 16 cm eingeschmolzen. Zum Ausschluß von Feuchtigkeit wurde die Ampulle zunächst unter Vakuum ausgeheizt und unter der Schutzgasatmosphäre eines Handschuhkastens befüllt. Um die Ausgangssubstanzen umzusetzen wurden sie zunächst 24 h bei 300 °C in einem horizontalen Röhrenofen belassen, wobei das Substanzgemenge sich in der kälteren Seite befand, so daß kein Transport zur kälteren Seite stattfinden konnte. Bereits nach dieser Startreaktion lagen viele schwarze, silberglänzende Stäbchen und Blöcke vor, die ohne anschließende Transportreaktionen für die weiteren Untersuchungen in Markröhrchen gefüllt wurden. Es ist auch möglich, Kristalle der Verbindung über Transportvorgänge in der Senke der Ampulle zu erhalten. Dazu muß die Temperatur bei etwa 170 °C in der Quelle und 150 °C in der Senke liegen. Bei zu hohen Temperaturen von etwa 200 °C in der Quelle und entsprechend etwa 180 °C in der Senke scheiden sich sil-

berglänzende, schwarze Tropfen ab, die bei Raumtemperatur glasig erstarren. Bei der optimalen Temperatur beträgt die Ausbeute der Reaktion etwa 70%.

2.2.2 Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0,32 \times 0,05 \times 0,06 \text{ mm}^3$ unter der Argonatmosphäre eines Handschuhkastens in eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,3 mm eingefüllt und abgeschmolzen. Präzessionsaufnahmen zeigten die orthorhombische Gittersymmetrie mmm und zahlreiche systematische Auslöschungen. Die Gitterkonstanten entsprachen in etwa denen der bekannten $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Verbindungen, daher wurden die Achsen entsprechend den bis-



angenäherter Kristallhabitus
stereoskopische Darstellung

her gefundenen Verbindungen gewählt. Hieraus ergibt sich später eine Raumgruppe in einer Nichtstandardaufstellung, die jedoch aus Gründen der Isotypie und Vergleichbarkeit zu den bisher bestehenden Verbindungen beibehalten wurde. Insgesamt waren folgende Reflexbedingungen zu beobachten: hkl mit $h+l = 2n$ (B-Zentrierung), $0kl$ mit $l = 2n$, $h0l$ mit $l, h = 2n$ und $hk0$ mit $h = 2n$. Hieraus ergibt sich die Raumgruppe $Bmcm$, diese entspricht in der Standardaufstellung der Raumgruppe $Cmma$. Diese Raumgruppe wurde im Verlauf der Strukturlösung bestätigt. Die Reflexintensitäten wurden mit einem Diffraktometer mit Flächendetektor aufgenommen. Die Parameter der Messung sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Eine numerische Absorptionskorrektur des Datensatzes wurde mit Hilfe des Programmes HABITUS¹⁵⁾ angefertigt. Hierzu wurde ein Körper mit acht Flächen zum besten Mittelungs-Gütefaktor, $R_{(int)}$, des Datensatzes optimiert. Die Strukturlösung erfolgte über den Ansatz der „Direkten Methoden“ mit Hilfe des Programmes SHELXS-86. Aus dem Lösungsvorschlag wurde nur die Lage des Schweratoms Wolfram in das Programm SHELXL-93 übernommen, da zwischen den anderen möglichen Atomen keine sinnvollen Abstände erhalten wurden. Aus den berechneten Differenzfourierkarten wurden dann sukzessive die fehlenden Atome übernommen. Nachdem mit dem Sauerstoffatom das letzte fehlende Atom in

¹⁵⁾W. HERRENDORF, H. BÄRNIGHAUSEN; *Universität Gießen & Universität Karlsruhe* (1993-1998)

Tabelle 6: Kristallographische Daten der Verbindung (Te₇)[WOCl₄]I

Summenformel	Cl ₄ IOTe ₇ W
Gitterkonstanten	$a = 2546(2)$ pm $b = 842,4(5)$ pm $c = 795,6(4)$ pm
Zellvolumen	$1706,10 \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$5,302$ g·cm ⁻³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Bmcm</i>
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073$ pm
Diffraktometer	Stoe IPDS
Meßbereich	bis $2\theta < 48,12^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	8744
davon systematisch ausgelöscht	4563
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{(int)}$	732; 3,49%
Zahl der verfeinerten Parameter	44
Verhältnis Reflexe : Parameter	16,6
Absorptionkoeffizient	$\mu = 209,1$ cm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung über 8 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von $R_{(int)}$
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 6,89\%$ $R(F) = 3,13\%$ $R(F) = 3,01\%$ für 705 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6$ pm ³]	+2,08 / -1,47

a)
$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(W(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum(w(F_o^2)^2)}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$W = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0000 * P)^2 + 85,30 * P)^{-1}; \quad P = (\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} * F_c^2)$$

Tabelle 7: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B [10^4pm^2] der Atome von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$.

Atom	x	y	z	B_{eq}
W	0,5	0,5	0,5438(2)	1,20(4)
O	0,5	0,5	0,75	1,9(3)
Cl1	0,5185(2)	0,7717(5)	0,5	2,46(8)
Cl2	0,5891(2)	0,4407(5)	0,5	2,22(7)
Te1	0,25	0	0,25	1,80(3)
Te2	0,16784(3)	0,24170(8)	0,31947(9)	2,35(3)
Te3	0,09875(5)	0	0,25	5,46(5)
I	0,25	0,5438(2)	0,5	2,30(4)

Tabelle 8: Koeffizienten U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$ [pm^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W	181(6)	183(5)	91(9)	-22(5)	0	0
O	279(77)	303(75)	133(71)	0	0	0
Cl1	351(22)	203(17)	380(22)	-102(16)	0	0
Cl2	173(17)	340(20)	332(21)	12(16)	0	0
Te1	244(8)	268(7)	173(7)	0	0	-16(6)
Te2	412(6)	256(4)	224(5)	96(4)	-25(4)	-16(3)
Te3	268(7)	709(9)	1097(14)	0	0	-635(10)
I	389(9)	277(8)	208(8)	0	0	0

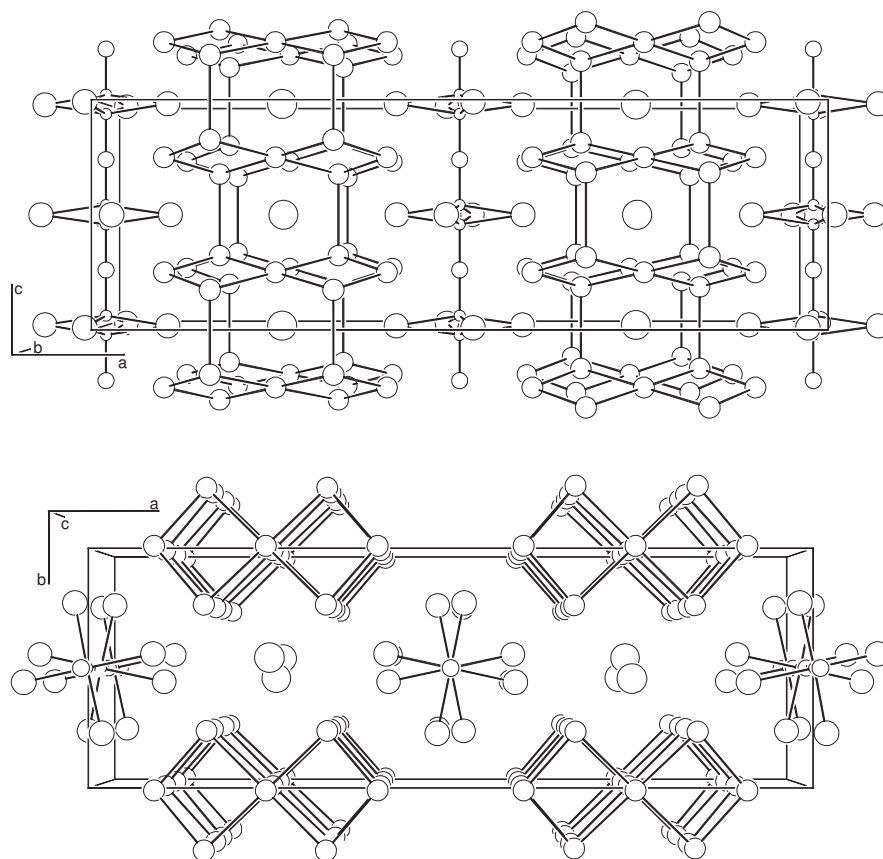


Abbildung 12: Die Elementarzelle von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$. Oben ein Blick auf die ac -Ebene, unten ein Blick entlang c .

die Liste aufgenommen wurde, erfolgte die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsfaktoren. Das Wolframatom mußte auf einer Splitlage oberhalb und unterhalb der Spiegelebene in $z = 0$ bzw. $z = 1/2$ verfeinert werden. Die Lageparameter sind Tabelle 7 zu entnehmen, die Parameter des anisotropen Temperaturkoeffizienten sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

2.2.3 Diskussion der Struktur

Die beiden bisher im $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Typ angetroffenen Strukturtypen müssen mit der jetzt synthetisierten, iodhaltigen Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$ um einen neuen, höhersymmetrischen Typ erweitert werden. Abbildung 12 zeigt einen Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$. Deutlich ist die Ähnlichkeit zu den bisher beschriebenen Verbindungen zu erkennen. Abgesehen von einer Verschiebung des

Zellursprungs, die durch die Symmetrie der Raumgruppe *Bmcm* nötig ist, liegen die gleichen Strukturelemente vor — der Te_7 -Strang, ein diskretes Halogenidion und die $[\text{WOCl}_4]^-$ -Kette — sie unterscheiden sich aber in ihrer Konformation von den bisher gefundenen Baueinheiten.

Das ${}^1_{\infty}[\text{Te}_7^{2+}]$ -Kation ist nun nicht mehr in Richtung der Anionenstränge verkippt, zudem liegen alle Atome einer Te_7 -Einheit jetzt in einer Ebene. In den bisher bekannten Verbindungen standen die äußeren Telluratome jeweils ober- und unterhalb der Ebene die durch die inneren fünf Telluratome gebildet wird. Durch die höhere Symmetrie wird das gesamte polymere Te_7 -Kation nun nur noch aus drei symmetrieunabhängigen Telluratomen aufgebaut. In den anderen Verbindungen dieses Strukturtyps gab es vier unabhängige Tellurlagen. Die in der Raumgruppe vorhandenen Spiegelebenen bilden nun benachbarte Te_7 -Einheiten aufeinander ab.

Die bisher beobachteten Charakteristika des Te_7 -Kations bleiben aber auch in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$ erhalten. Die einzelnen Te_7 -Einheiten stehen in einem Winkel von $30,37(4)^\circ$ zueinander und bilden somit das gefaltete Band, das allen bislang synthetisierten $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Verbindungen eigen ist. Einzig der Winkel differiert leicht mit der Länge der *c*-Achse. In $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ beträgt dieser Winkel $28,9^\circ$, in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ sind es $27,7^\circ$. Diese Korrelation des Winkels mit der Gitterkonstanten ist so hoch, daß man davon ausgehen kann, daß die Längenanpassung des Tellurgerüsts nur über die Streckung des Bandes, nicht aber über Bindungsverlängerungen im Gerüst selbst verläuft. Abbildung 13 zeigt in einer graphischen Darstellung diese Abhängigkeit. Die Winkel in den Niobverbindungen unterscheiden sich etwas von denen der Wolframverbindungen. Sie liegen nicht mehr exakt auf der Geraden.

Ebenfalls charakteristisch ist das typisch gelängte Schwingungsellipsoid des äußeren Telluratoms, hier Te_3 (Abbildung 14). Die Te - Te -Abstände innerhalb des Kations gleichen den Abständen in den zuvor beschriebenen Verbindungen. Die größte Abweichung im Vergleich zu $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ beträgt $2,4 \text{ pm}$ für eine Bindung vom zentralen Telluratom zu einem benachbarten Telluratom. Das zentrale Atom Te_1 ist in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$ annähernd quadratisch planar von Te_2 koordiniert. Die Winkel weichen nur um ein halbes Grad vom rechten Winkel ab. Weitere Abstände und Bindungswinkel, sowie die für die Erzeugung symmetrieäquivalenter Atome

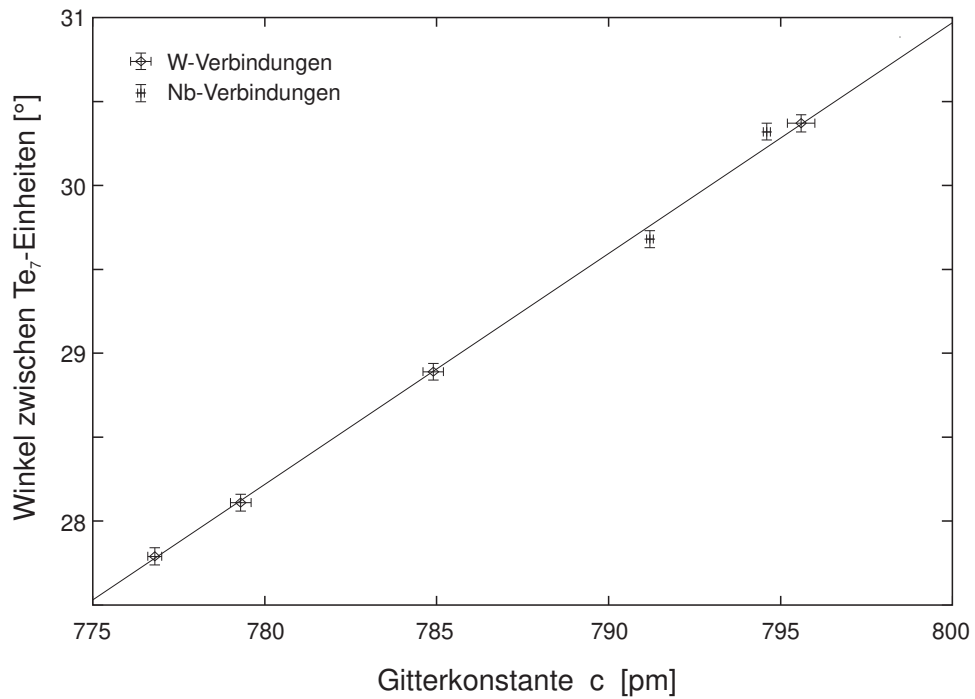


Abbildung 13: Korrelation der Winkel zwischen benachbarten Te₇-Einheiten in Abhängigkeit mit der Gitterkonstanten c . Die Winkel in den Niobverbindungen weichen etwas von denen der Wolframverbindungen ab.

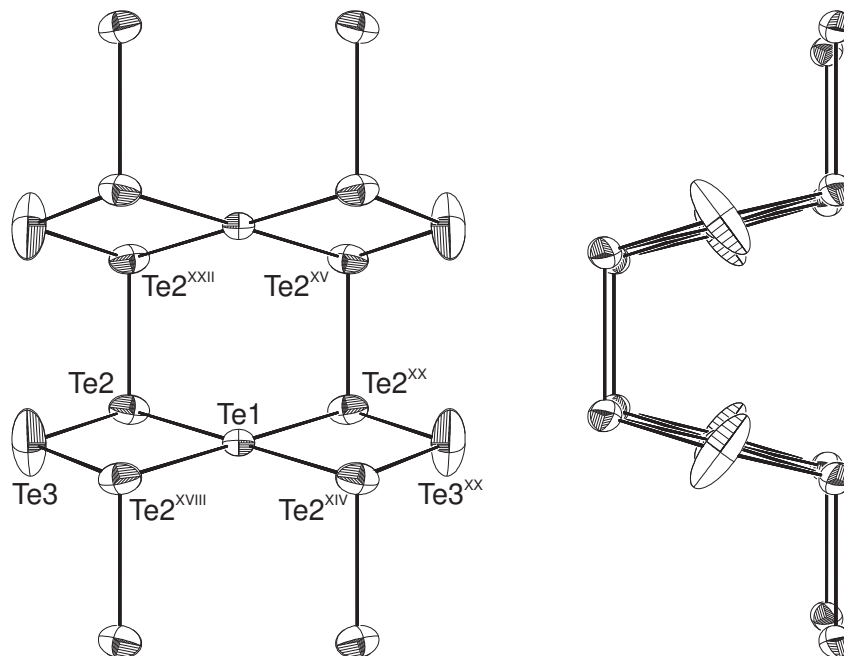


Abbildung 14: Das polymere Te₇-Kation in (Te₇)[WOCl₄]I. Links eine Aufsicht auf den Strang, rechts ein Blick von der Seite, der die Faltung veranschaulicht.

Tabelle 9: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$.

Atome	Abstand	Atome	Winkel
W—O	164,0(2)	O—W—Cl1	98,48(2)
W—O(I)	233,7(2)	O—W—Cl2	98,53(3)
W—Cl1	236,3(4)	Cl1—W—Cl2	89,5(2)
W—Cl2	234,9(4)	Cl1—W—Cl2(I)	87,9(2)
W—W(I)	69,7(2)	Te2(XX)—Te1—Te2	89,51(5)
Te1—Te2	297,1(2)	Te1—Te2—Te3	84,57(5)
Te2—Te3	274,7(2)	Te2—Te3—Te2(XVIII)	100,36(7)
Te2—Te2(XXII)	287,2(2)	Te3—Te2—Te2(XXII)	101,61(2)
I—Te2	359,4(2)	Te1—Te2—Te2(XXII)	100,72(1)
I—Te2(IV)	375,5(2)		
I	$-x+1, -y+1, -z+1$	XV	$-x+1/2, y, -z+1$
IV	$x, -y+1, z+1/2$	XVIII	$x, -y, -z+1/2$
XII	$x-1/2, -y, z$	XX	$-x+1/2, y, z$
XIV	$-x+1/2, -y, -z+1/2$	XXII	$x, y, -z+1$

erforderlichen Operationen sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Das Fehlen der Verkipfung in Richtung der Anionenstränge bedingt die zweite Besonderheit dieser neuen Verbindung. Die Stränge aus quadratisch pyramidalen $[\text{WOCl}_4]^-$ -Einheiten sind, bezogen auf die Wolframlage, fehlgeordnet (Abbildung 15). Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben bilden die verkippten Te_7 -Kationen in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ „polare Höhlen“ für die eingelagerten Stränge. Da die $[\text{WOCl}_4]^-$ -Stränge selber polar sind gibt es energetische Unterschiede für die Laufrichtung der Anionenstränge. Daß diese Energieunterschiede sehr klein sein müssen zeigt schon die Tatsache, daß beide möglichen Laufrichtungen in jeweils einer der genannten Verbindungen vorgefunden werden. In $(\text{Te}_7)[\text{NbOCl}_4]\text{Cl}$ tritt die Fehlordnung des Anionenstranges sogar trotz verkippten Tellurgerüsts auf. Dieses Verhalten des Niobs kann man aber auch in anderen Verbindungen beobachten, die den NbOCl_4 -Strang enthalten. So

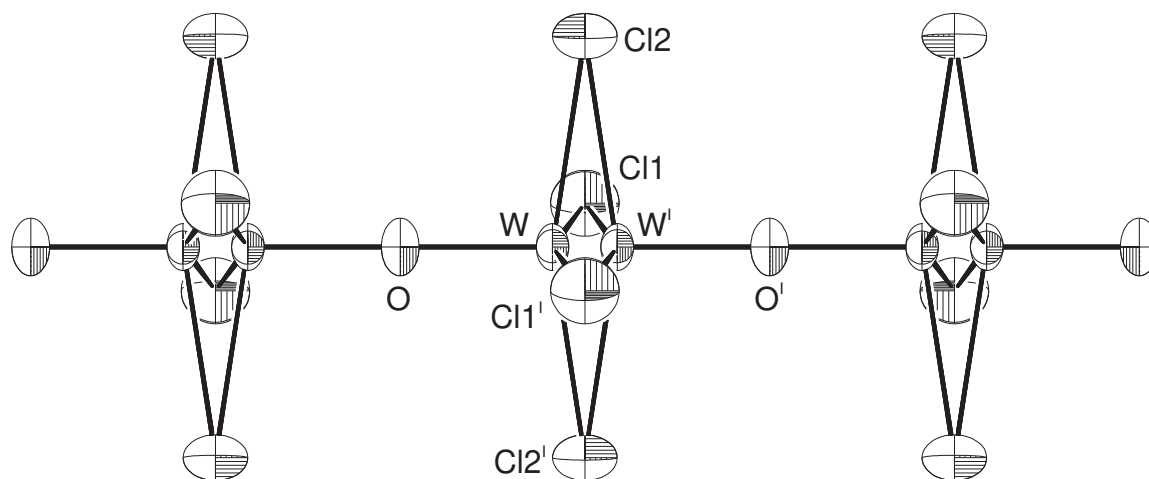


Abbildung 15: Blick auf die Kette aus $[\text{WOCl}_4]^-$ -Ionen in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$. Translatorische Identität wird in jeder übernächsten Einheit erreicht.

ist auch der Anionenstrang in $(\text{Te}_6^{2+})([\text{NbOCl}_4]^-)_2$ ¹⁶⁾ fehlgeordnet. Für Wolfram aber ist diese Fehlordnung bisher ein Ausnahmefall. Sie ist für $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$ aber zu erwarten da, durch die mit der höheren Symmetrie der Verbindung verlorene Polarität des Tellurgerüsts, beide Laufrichtungen der Stränge energetisch äquivalent sind.

Tabelle 10 zeigt die Gitterkonstanten und das Volumen der Elementarzellen der drei Verbindungen vom Typ $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{X}$. Sie zeigen einen regelmäßigen Gang aller Werte bei Vergrößerung des Anionenradius. Die a -Achse wird mit größerem Anion kürzer, b - und c -Achse verlängern sich. Diese Änderungen korrelieren sehr

¹⁶⁾J. BECK, G. BOCK; *Z. anorg. allg. Chem.* **622** (1996) 823–828

Tabelle 10: Vergleich der Gitterkonstanten [pm] und des Elementarzellvolumens [10^6 pm^3] der $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{X}$ -Verbindungen.

Verbindung	a	b	c	V
$(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ ^{a)}	2606,3	810,6	776,8	1641,1
$(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	2586,6	823,1	784,9	1671,1
$(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$	2545,8	842,4	795,6	1706,2

^{a)} linear extrapoliert auf 295 K

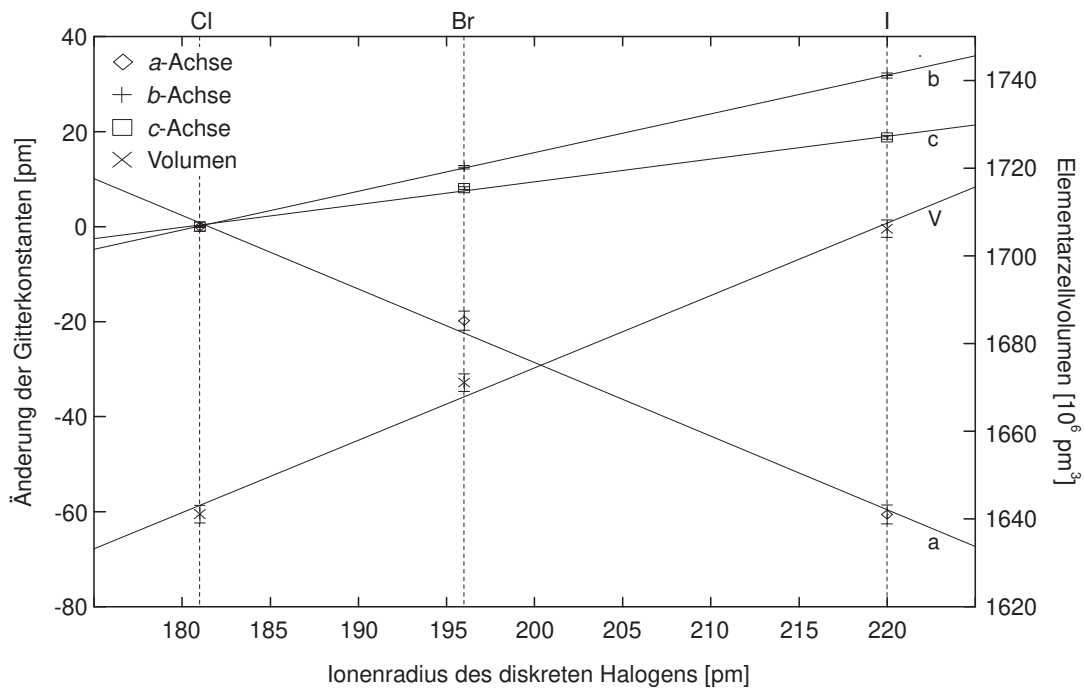


Abbildung 16: Änderung der Gitterkonstanten (linke y-Achse) und des Elementarzellvolumens (rechte y-Achse) in Abhängigkeit vom Ionenradius des diskreten Halogenids X im $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{X}$ -Typ. Aufgetragen sind die Differenzen der Gitterkonstanten in Bezug auf $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ in pm bzw. das Elementarzellvolumen in 10^6 pm^3 . Fehlerbalken entstammen der Ungenauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung.

gut mit den Ionenradien der jeweiligen freien Halogenidionen. Abbildung 16 zeigt eine graphische Darstellung dieser Abhängigkeit. Innerhalb der Fehlertoleranzen der Gitterkonstantenbestimmung liegen alle Meßpunkte auf den Ausgleichsgeraden. Nur die *a*-Achse zeigt eine kleinere Abweichungen bei dieser Auftragung. Dies spricht vor allem für das vorhandensein ionischer Wechselwirkungen zwischen dem Halogenidion und den Tellursträngen. Rechnungen nach der Extended-Hückel-Methode in Kapitel 2.3 bestätigen dies. Einzig die lineare Verkürzung der *a*-Achse bei steigendem Anionenradius ist hier ungewöhnlich. Betrachtet man das Volumen der Elementarzellen so vergrößert sich dieses bei steigendem Anionenradius. Der Effekt der sich verkürzenden *a*-Achse wird durch die länger werdenden Achsen *b* und *c* aufgefangen. Die Zunahme des Volumens steigt nicht streng linear mit dem Anionenradius oder dem Anionenvolumen.

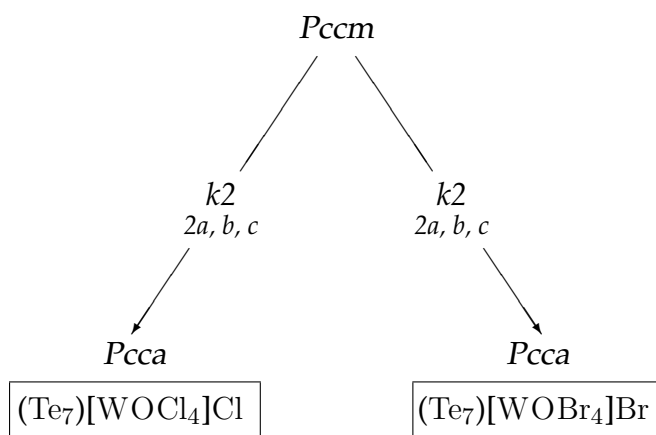


Abbildung 17: Gruppentheoretische Ableitung der Struktur von $(Te_7)[WOCl_4]Cl$ und $(Te_7)[WOBr_4]Br$ aus einer hypothetischen Struktur in der Raumgruppe $Pccm$, nach BECK (siehe Text). Durch einen klassengleichen Symmetrieabbau und Verdoppelung der a -Achse erhält man beide Strukturtypen in $Pcca$.

Einen Ansatz für den gruppentheoretischen Zusammenhang zwischen den zwei beobachteten Strukturvarianten lieferte BECK¹⁷⁾ mit einer hypothetischen, höhersymmetrischen Verbindung in der Raumgruppe $Pccm$. Die Wahl dieser minimalen, nichtisomorphen Obergruppe bedingt allerdings zwei Veränderungen in der Morphologie der Strukturelemente. Die Te_7 -Einheiten eines Stranges müssen, wegen der Spiegelebene in $Pccm$, parallel zueinander stehen. Desweiteren muß das Wolframatom in der Ebene der umgebenen Chloratome und damit in der Spiegelebene liegen. Diese letzte Einschränkung ließe sich auch durch eine statistische Verteilung der Stranglaufrichtungen, also einer Splitlage für das Wolfram, ober- und unterhalb der Spiegelebene erreichen.

Aus dieser hypothetischen Raumgruppe erhält man durch einen klassengleichen Übergang vom Index 2, unter Verdoppelung der a -Achse die Raumgruppe $Pcca$ (Abbildung 17). Hier haben die Te_7 -Einheiten die Möglichkeiten zu verkippen und das typische, gefaltete Band auszubilden. Das Wolframatom kann aus der Ebene seiner vier koordinierenden Chloratome auf ein Sauerstoffatom zuwandern und so die Struktur einer der Varianten $(Te_7)[WOCl_4]Cl$ oder $(Te_7)[WOBr_4]Br$ bilden.

Mit der Synthese von $(Te_7)[WOCl_4]I$ ist es nun möglich, eine gruppentheoreti-

¹⁷⁾J. BECK; *Z. anorg. allg. Chem.* **619** (1993) 237–242

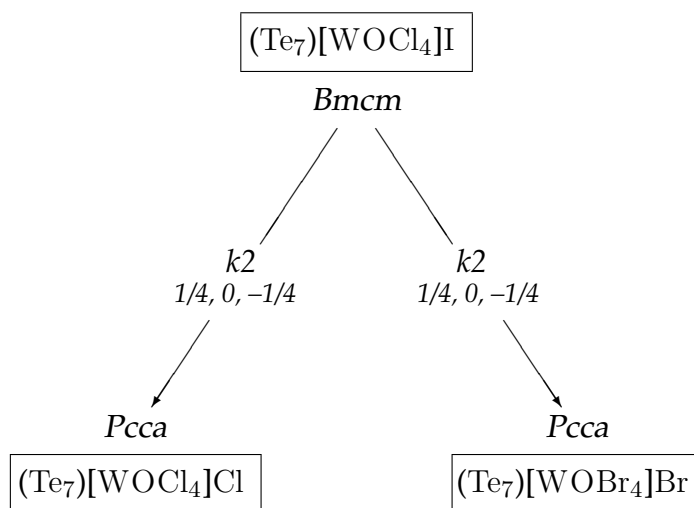


Abbildung 18: Gruppentheoretische Ableitung der Struktur von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ aus dem gemeinsamen Obertyp $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$. Durch einen klassengleichen Symmetrieabbau können beide Strukturtypen aus einem gemeinsamen Obertyp in der Raumgruppe *Bmcm* abgeleitet werden.

sche Ableitung in der $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Familie mit einer tatsächlich existierenden höhersymmetrischen Verbindung zu belegen. Abbildung 18 zeigt den dazugehörigen Symmetriestammbaum. Durch einen klassengleichen Übergang vom Index 2 erhält man die beiden gefunden Verbindungstypen in der Raumgruppe *Pcca*. Da sich in der Raumgruppe *Bmcm* die Spiegelebenen senkrecht zu *c*, der Ausbreitungsrichtung der Stränge, in Höhe $z = 0$ und $z = 1/2$ befinden, in der Raumgruppe *Pcca* jedoch Gleitspiegelebenen in Höhe $z = 1/4$ und $z = 3/4$ vorliegen, ist die gesamte Zelle um $1/4$ in *c*-Richtung verschoben. Aus dem gleichen Grund, Spiegelebenen in Höhe $a = 1/4$ und $a = 3/4$ in *Bmcm*, muß die Zelle auch um $1/4$ in Richtung der *a*-Achse verschoben werden. Durch geringe Atomverschiebungen und das Aufheben der Splitlagen der Wolframatome erhält man so beide Strukturvarianten in der Raumgruppe *Pcca*.

Vergleicht man beide Möglichkeiten der gruppentheoretischen Ableitung so erkennt man, daß die Ableitung von $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$ von der Raumgruppe *Bmcm* ausgehend mit geringeren Veränderungen der Lageparameter auskommt, und auch in dieser höhersymmetrischen Modifikation die Te_7 -Kette in der typischen gefalteten Form vorliegt. Einzig eine kleine Verkippung in Richtung der Anionenstränge ist nötig um diese Teilstruktur in die niedersymmetrischen Formen zu überführen.

Bei der Behandlung des Anionenstranges unterscheiden sich beide Ableitungen nicht. Der Symmetrieabbau erfolgt hier durch Aufhebung der Splitlage des Wolframatoms ober- und unterhalb der Ebene der umgebenden Chloratome.

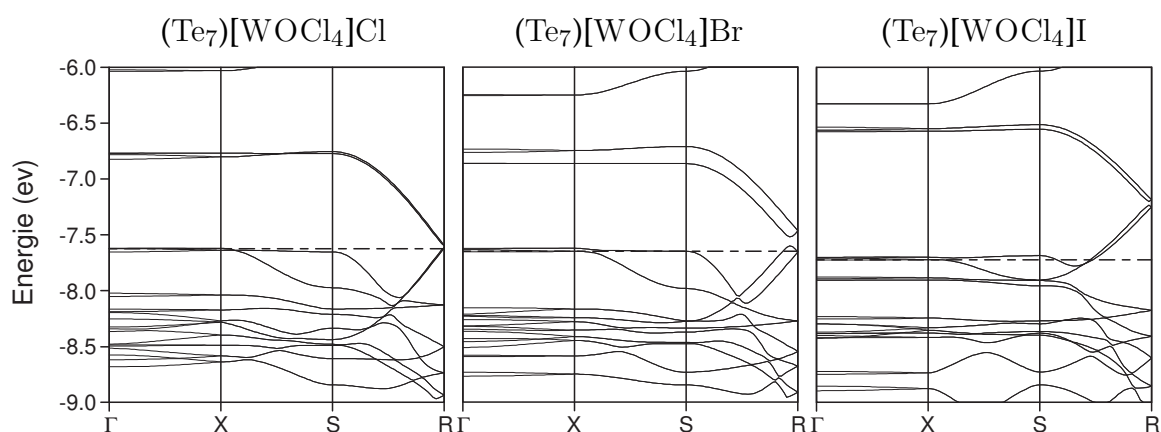
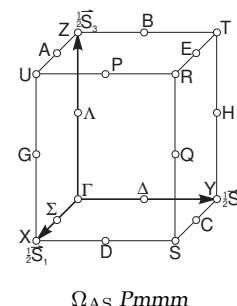


Abbildung 19: Bandstrukturen der drei Verbindungen vom Typ $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{X}$. Die Darstellung beschränkt sich auf einen 3 eV großen Bereich um das Fermi-niveau. Mit größer werdendem Anion X wird das Fermi-niveau in Richtung $\bar{\text{S}}\bar{\text{R}}$ immer ausgeprägter geschnitten.

2.3 Bandstrukturrechnungen am Te_7 -Kation

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse in den $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Verbindungen wurden Rechnungen nach der Extended-Hückel-Methode durchgeführt. Die Parameter für die Atome, die in der Rechnung benötigt wurden, sind in Tabelle 33 auf Seite 101 im Anhang aufgeführt. Die Berechnungen wurden mit 27 bis 32 K-Punkten der Asymmetrischen Einheit (Ω_{AS}) der Pattersonsymmetrie $Pmmm$ durchgeführt¹⁸⁾. Die Konsistenz der erhaltenen Ergebnisse bei größeren K-Punkt-Sätzen wurde überprüft. In dieser orthogonalen Pattersonsymmetrie fallen die Achsen des realen und reziproken Gitters zusammen ($\bar{\Gamma}\bar{\text{X}} \equiv a$, $\bar{\text{X}}\bar{\text{S}} \equiv b$, $\bar{\text{S}}\bar{\text{R}} \equiv c$).



Ein Vergleich der berechneten Bandstrukturen für die drei Verbindungen vom Typ $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{X}$ ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Lage des Fermi-niveaus ist für alle drei Verbindungen fast gleich. Es liegt bei $-7,63$ eV in der nur chlorhaltigen und fällt auf $-7,70$ eV in der iodhaltigen Verbindung. Entlang $\bar{\Gamma}\bar{\text{X}}$ und $\bar{\text{X}}\bar{\text{S}}$ verlaufen die Bänder größtenteils parallel. Die Lücke zu den ersten unbesetzten Bändern beträgt etwa $0,85$ eV in der nur chlorhaltigen und der bromhaltigen Verbindung und $1,15$ eV in der Iodverbindung. Entlang $\bar{\text{S}}\bar{\text{R}}$ (entspricht c), der Ausbreitungsrichtung

¹⁸⁾R. RAMIREZ, M. C. BÖHM; *Int. J. Quantum Chem.* **34** (1988) 571–594

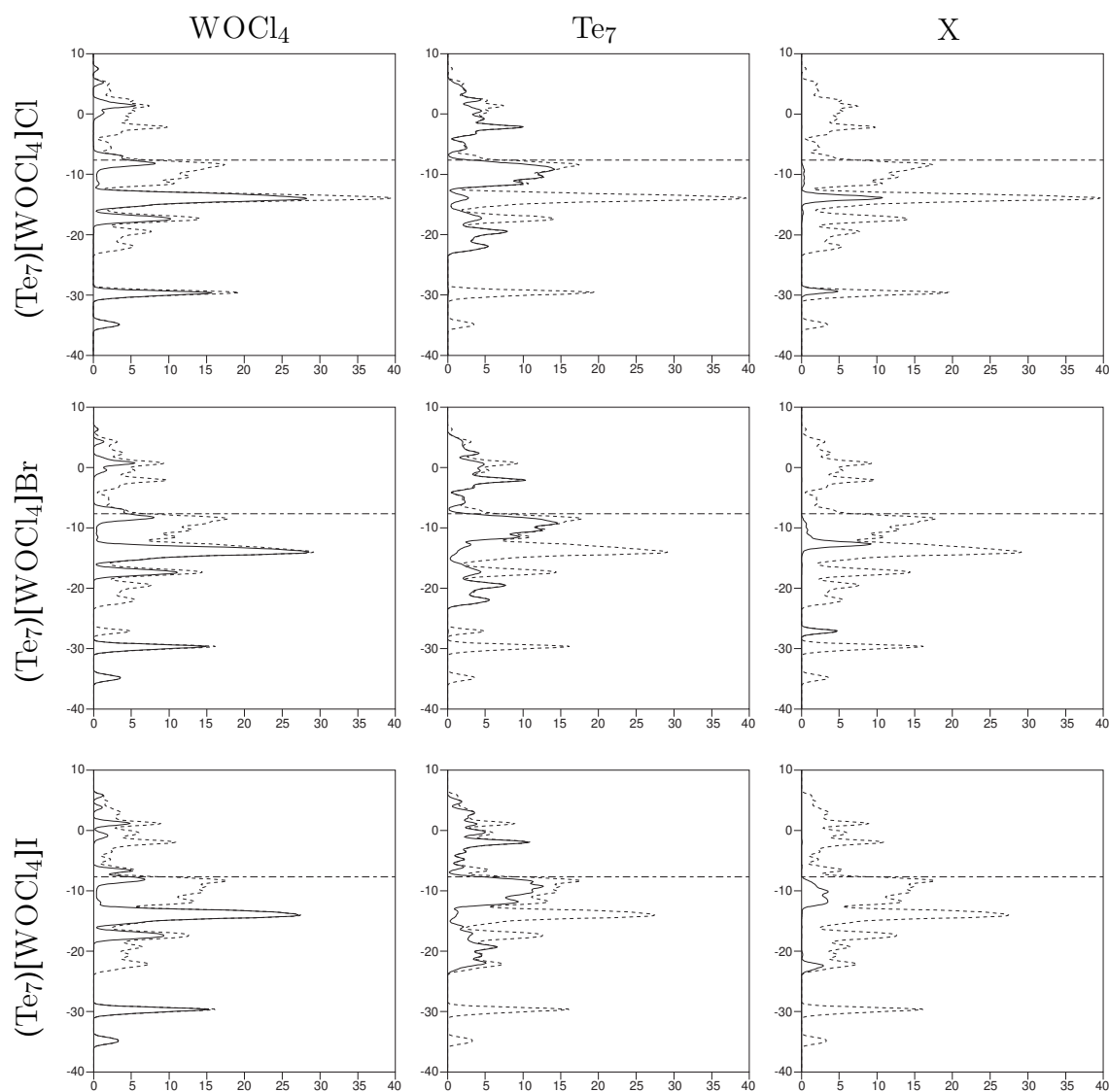


Abbildung 20: DOS-Anteile der Strukturelemente $[\text{WOCl}_4]^-$ -Strang, Te_7 -Band und Halogenidion (durchgezogene Linien) an der Gesamt-DOS (gestrichelte Linie) der Verbindungen. Der größte Teil der Zustandsdichte am Fermi-niveau entstammt dem $[\text{WOCl}_4]^-$ -Strang.

der polymeren Stränge, schneidet das unterste besetzte Band jedoch das Fermi-niveau mehr oder weniger ausgeprägt. Dies spricht für eine anisotrope, metallische Leitfähigkeit vor allem in der Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$.

Um zu bestimmen, welche Baugruppen diese Leitfähigkeit bedingen, wurden Berechnungen zur Bestimmung des Anteils einzelner Baugruppen an der Gesamtzustandsdichte durchgeführt. Dazu wurden Zustandsdichten des Te_7 -Gerüsts, des

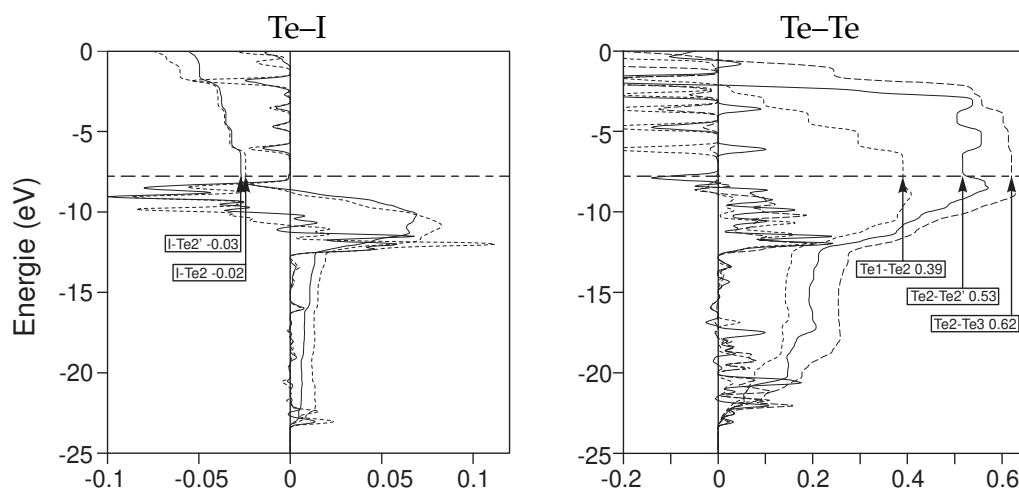


Abbildung 21: Kristallorbital-Überlappungspopulation (COOP) der Te—I Wechselwirkungen und der Te—Te Bindungen in $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$.

$[\text{WOCl}_4]^-$ -Stranges und des diskreten Halogenidions berechnet und vor allem im Bereich des Fermi-Niveaus beurteilt. Abbildung 20 zeigt die graphische Darstellung der berechneten Zustandsdichten für die drei Vertreter des $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{X}$ -Typs. Interessanterweise ist nach diesen Berechnungen nicht das polymere Te_7 -Band verantwortlich für die Zustandsdichte am Fermi-niveau, sondern vielmehr das ebenfalls polymere $[\text{WOCl}_4]^-$ -Anion. Hier, genauer am Wolframatom, ist nach der abgeleiteten Ladungsverteilung auch das freie Elektron lokalisiert, welches den, von BECK in $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ gemessenen, Paramagnetismus hervorruft¹⁹⁾.

Die Betrachtung der Bindungsstärken innerhalb des Te_7 -Kations und der Bindungen der Telluratome zu dem freien Halogenatom sind beispielhaft für die Verbindung $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$ berechnet. Die Bindungen zum diskreten Iodidion haben in der Summe einen schwach antibindenden Charakter. Den Berechnungen nach liegt also tatsächlich ein „freies“ Ion vor. Die Bindungsordnungen innerhalb des Tellurkations variieren von 0,39 für die Bindungen des zentralen Telluratoms zu seinen vier Nachbarn über 0,53 für die Bindungen zwischen benachbarten Te_7 -Einheiten bis zu 0,62 für die Bindungen zu dem äußeren Atom Te_3 .

Diese Ergebnisse weichen von den Berechnungen, die J. BERNSTEIN und R. HOFFMANN an Telluranionen durchführten, ab²⁰⁾. Dort wurde für die zentralen Te-Te-

¹⁹⁾J. BECK; *Angew. Chem.* **103** (1991) 1149

²⁰⁾J. BERNSTEIN, R. HOFFMANN; *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4100

Tabelle 11: Aus Extended-Hückel-Rechnungen erhaltene Ladungen der Atome und der daraus abgeleiteten Baugruppen in den Verbindungen $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$, $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ und $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$.

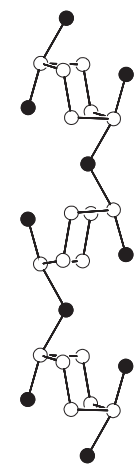
Atom	$(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$	$(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$	$(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$
W	+0,352	+0,301	+0,480
O	-1,344	-1,346	-1,331
Cl1	-0,573	-0,574	-0,596
Cl2	-0,589	-0,597	—
Te1	+0,757	+0,764	+0,691
Te2	+0,944	+0,796	+0,827
Te3	+0,750	+0,901	+0,040
Te4	+0,033	+0,060	—
X	-0,897	-0,881	-0,852
WOCl_4	-3,316	-3,387	-3,237
Te_7	+4,211	+4,218	+4,079
X(Cl, Br, I)	-0,897	-0,881	-0,852

Bindungen festgestellt, daß vor Erreichen des Fermi-Niveaus vermehrt antibindende Zustände besetzt werden, wodurch diese Bindungen sehr schwach werden. Dies ist bei den Kationen nicht zu beobachten. Die oberhalb des Fermi-Niveaus liegenden Zustände für diese Bindung sind aber antibindender Natur. Durch die wesentlich geringere Zahl von Elektronen in den Kationen, verglichen mit den von HOFFMANN und BERNSTEIN untersuchten Anionen, werden diese aber nicht mehr besetzt. So sind die Bindungen im Te_7 -Kation mit 297,1 pm auch um 6–7 pm kürzer als z.B. in Rb_2Te_5 , wo der Abstand 303,9 pm beträgt (304,9 pm in Cs_2Te_5).

Die berechneten Ladungen für die einzelnen Baugruppen und Atome weichen zum Teil stark von den Formalladungen der Valenzstrich-Formel ab. Tabelle 11 zeigt eine Übersicht der nach Extended-Hückel-Methoden berechneten Ladungen in den drei $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{X}$ -Verbindungen. Vor allem die Ladung des Atoms Te1 sollte laut Valenzstrichformel eigentlich negativ sein und das Wolframatom sollte eine stärker positive Ladung erhalten. Somit weicht dann auch die Ladungssumme für das Te_7^{2+} -Kation und den $[\text{WOCl}_4]^-$ -Strang deutlich von den Werten der einfachen Valenzelektronenbetrachtung ab.

3 Die Substanzfamilie $(\text{Te}_6\text{X}_2)[\text{MCl}_6]\text{Cl}$

In seiner Dissertation beschreibt BOCK zwei erstmals von ihm synthetisierte Verbindungen mit dem neuen, polymeren $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)^+$ -Tellur-Halogen-Polykation. Es handelt sich um die Verbindungen $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{TaCl}_6]$ und $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{NbCl}_6]$ ¹⁾. Das Kation besteht aus zentrosymmetrischen Te_6 -Ringen in Sesselkonformation, die über *exo*-ständige Chloratome miteinander verknüpft sind. Die beiden verknüpfenden Telluratome sind mit jeweils einem weiteren Chloratom verbunden, das *endo*-ständig bezüglich des Ringes steht. Die positive Ladung ist in der kovalent formulierten Verbindung am verbrückenden Chloratom lokalisiert, welches nach dem GILLESPIE-NYHOLM-Konzept²⁾ als AX_2E_2 -Teilchen zu betrachten ist. Der vorgefundene Bindungswinkel von $121,7^\circ$ liegt somit in der Nähe des erwarteten Wertes von 109° . Ähnlichkeiten weist das Kation mit dem ebenfalls in polymeren Strängen kristallisierenden Tellursubhalogenid Te_3Cl_2 auf. Durch Ringschluß und Eliminierung eines Chloridions je doppelter Formeleinheit gelangt man zum polymeren Te_6Cl_3^+ -Ion.



Te_6Cl_3^+ -Kation

Da keine weiteren Verbindungen, die dieses Kation enthalten, bekannt waren, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, neue Substanzen mit diesem Kation und durch andere Halogene substituierte Derivate des Kations herzustellen. Bei den Untersuchungen der erhaltenen Verbindungen stellte es sich heraus, daß bei der Interpretation des Te_6Cl_3^+ -Kations eine andere Verbindung als das Subhalogenid Te_3Cl_2 zu Vergleichen herangezogen werden muß. Eine größere Ähnlichkeit zeigte sich zu der von BECK synthetisierten Verbindung $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$ ³⁾, die das nicht polymere $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation enthält.

Insgesamt konnten drei Verbindungen im gleichen Strukturtyp mit unterschiedlichen Halogenatomen am Tellurring synthetisiert und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Darunter mit $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ auch eine Verbindung mit dem bisher nicht bekannten $\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ -Kation. Zwei weitere Verbindungen konnten an Hand ihrer Gitterkonstanten ebenfalls in diesen Strukturtyp

¹⁾G. BOCK; *Dissertation*, Universität Gießen (1995)

²⁾R. J. GILLESPIE; *Molekülgeometrie* Verlag Chemie, Weinheim 1975

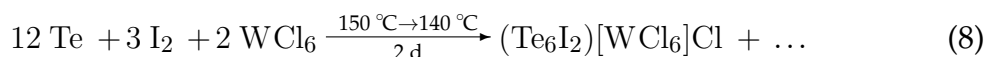
³⁾J. BECK; *Chem. Ber.* **128** (1995) 23–27

eingeorndet werden.

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse und der Ladungsverteilung innerhalb des Kations wurden neben Mesomeriebetrahtungen auch Berechnungen nach der Extended-Hückel-Methode durchgeführt.

3.1 Das $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation in den Verbindungen $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$

Bei der geplanten Synthese eines iodsubstituierten Derivates des Te_6Cl_3^+ -Kations entstand eine — zu den von BOCK dargestellten Substanzen $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{TaCl}_6]$ und $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{NbCl}_6]$ isotype — Verbindung, die das Iod aber nur an der *endo*-stndigen Halogenposition enthielten. Aus einem Ansatz der Tellur, Iod und WCl_6 enthielt, war in geringer Ausbeute die Verbindung $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ entstanden. Das verbrückende Halogen war nach wie vor Chlor, welches in geringer Menge durch Reduktion des eingesetzten Wolframhexachlorids gebildet wurde.



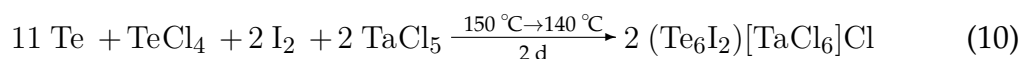
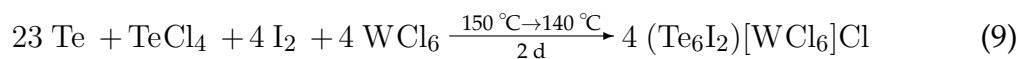
Dieser selektive Austausch nur der *endo*-stndigen Chloratome trotz eines Überangebotes an eingesetztem Iod zeigte, daß die Halogenatome im Te_6Cl_3^+ -Kation sehr unterschiedliche chemische Eigenschaften haben müssen. Das entstandene Kation erinnerte nun viel stärker an das bereits von BECK synthetisierte $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$ ⁴⁾. Fast identische Bindungslängen und Winkel legen die enge Verwandtschaft dieser Kationen nahe. Das bisher als verbrückend angesehene Chloratom nimmt in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$ die Rolle des zweiten, ladungsausgleichenden Anions ein. So gelangt man von der Verbindung $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$ formal durch Austausch eines $[\text{WCl}_6]^-$ -Oktaeders durch ein Cl^- -Ion zur neuen Verbindung $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$.

3.1.1 Darstellung der Verbindungen

Die Synthese der Verbindungen $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ gelang durch Umsetzung von Tellur mit Iod, TeCl_4 und Metallhalogenid in molaren Ver-

⁴⁾J. BECK; *Chem. Ber.* **128** (1995) 23–27

hältnissen, die den Reaktionsgleichungen (9) und (10) entsprechen, bei relativ niedrigen Temperaturen. Das benötigte Chlor wurde also über TeCl_4 dem Ansatz zugesetzt, was die Ausbeute gegenüber Gleichung (8) für die wolframhaltige Verbindung erheblich steigerte.

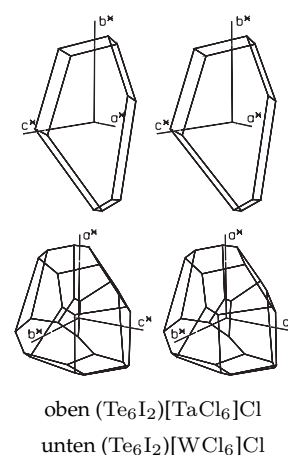


Zur Umsetzung nach Gleichung (9) wurden 253 mg Te, 88 mg I_2 , 23 mg TeCl_4 und 137 mg WCl_6 , für die Reaktion nach (10) 242 mg Te, 88 mg I_2 , 47 mg TeCl_4 und 124 mg TaCl_5 in Ampullen aus Duranglas eingefüllt. Die Abmessungen der Ampullen betragen 14 mm für den Innendurchmesser, bei einer Wandstärke von 2,2 mm und einer ungefähren Länge von 16 cm. Um Feuchtigkeitsreste von den Edukten vern zu halten, wurden die Ampullen zunächst im Vakuum ausgeheizt und anschließend in der Argonatmosphäre eines Handschuhkastens mit den abgewogenen Substanzen befüllt. Zum Abschmelzen wurden die Ampullen von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt und erst dann evakuiert. So wurden Verluste des flüchtigen Iods verhindert. Die Mischungen wurden bei 300°C zusammenschmolzen und dann in ein Temperaturgefälle von 150 auf 140°C gebracht.

Nach einer Reaktionsdauer von etwa zwei Tagen bildeten sich in der Senke schwarze Plättchen und würfelförmige Kristalle. Schon bei einer geringfügig höheren Temperatur erschienen die Kristalle bereits etwas angeschmolzen mit abgerundeten Kanten und es schieden sich einige kleine, schwarze Tröpfchen ab, die beim Abkühlen glasartig erstarrten. Die Tantalverbindung war leichter zu erhalten, wenn man ein Ende der Ampulle an den Rand des unverschlossenen Röhrenofens legte. Dort schieden sich einige Flüssigkeitströpfchen ab, während das Produkt in der Mitte der Ampulle kristallisierte.

3.1.2 Strukturbestimmungen

Zur Bestimmung der Kristallstrukturen wurde ein plättchenförmiger Einkristall von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ mit der Abmessung $0,04 \times 0,43 \times 0,29 \text{ mm}^3$ und ein blockförmiger Kristall der Verbindung $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ der Abmessung $0,10 \times 0,13 \times 0,16 \text{ mm}^3$ in einem argongefüllten Handschuhkasten in zuvor ausgeheizte Glaskapillaren gefüllt. Filmaufnahmen zeigten monokline Gittersymmetrie (eine Spiegelebene) und die serielle Auslöschung $0k0$ mit $k = 2n$. Die Datensätze wurden über ein Diffraktometer mit Flächendetektor gesammelt. Die Raumgruppe $P2_1/m$ konnte in den anschließenden Verfeinerungsrechnungen bestätigt werden, zudem entspricht diese Raumgruppe auch derjenigen, in der auch die beiden Verbindungen $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{TaCl}_6]$ und $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{NbCl}_6]$ kristallisieren.



Eine Absorptionskorrektur der Datensätze erfolgte mit Hilfe des Programmes HABITUS⁵⁾. Dazu wurde ein vorgegebener Kristallhabitus zum besten Mittelungswert der symmetrieäquivalenten Reflexe verfeinert. Die Gütefaktoren der Mittelung verbesserten sich hierdurch von 16,4% auf 4,2% bei der Tantalverbindung und von 6,9% auf 4,0% für die Wolframverbindung. Alle relevanten Parameter der Messungen sind in den Tabellen 12 und 13 zusammengefasst. Die Verfeinerung beider Kristallstrukturen erfolgte mit Hilfe des Programmes SHELXL-93. Die Startwerte für die Lageparameter der Atome wurden der isotypen Verbindung $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{TaCl}_6]$ entnommen. Beide Strukturen konnten auf diese Weise zu befriedigenden Gütefaktoren verfeinert werden. Die Lageparameter der Atome und die Parameter des anisotropen Temperaturkoeffizienten sind in den Tabellen 14 und 15 zusammengefasst.

3.1.3 Diskussion der Strukturen

Die Verbindungen $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ bestehen aus einem Tellur-Iod-Polykation $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$, dessen Ladung durch einen $[\text{MCl}_6]^-$ -Oktaeder und ein Chloridion ausgeglichen wird. Abbildung 22 zeigt einen Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$. Die Kationen und $[\text{MCl}_6]^-$ -Oktaeder sind vom jeweils

⁵⁾W. HERRENDORF, H. BÄRNIGHAUSEN; *Universität Gießen & Universität Karlsruhe* (1993-1998)

Tabelle 12: Kristallographische Daten der Verbindung (Te₆I₂)[WCl₆]Cl.

Summenformel	Cl ₇ I ₂ Te ₆ W	
Gitterkonstanten	$a = 826,2(5) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1599,4(7) \text{ pm}$	$\beta = 92,29(5)^\circ$
	$c = 752,4(4) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$993,45 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$	
Dichte (berechnet)	$4,852 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/m$	
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Meßbereich; Abtastung	bis $2\theta < 56,07^\circ$, Flächendetektor	
Zahl der gemessenen Reflexe	7422	
davon systematisch ausgelöscht	15	
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{(\text{int})}$	2281; 3,89%	
Zahl der verfeinerten Parameter	83	
Verhältnis Reflexe : Parameter	27,5	
Absorptionkoeffizient	$\mu = 184,7 \text{ cm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung über 10 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von $R_{(\text{int})}$	
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 15,27\%$ $R(F) = 5,50\%$ $R(F) = 5,27\%$ für 2148 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$	
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+2,37 / -3,89	

a)
$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(W(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum(w(F_o^2)^2)}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$W = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0874 * P)^2 + 22,90 * P)^{-1}; \quad P = (\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} * F_c^2)$$

Tabelle 13: Kristallographische Daten der Verbindung (Te₆I₂)[TaCl₆]Cl.

Summenformel	Cl ₇ I ₂ TaTe ₆	
Gitterkonstanten	$a = 841,1(4) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1612,7(6) \text{ pm}$	$\beta = 92,49(4)^\circ$
	$c = 754,8(4) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1022,88 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$	
Dichte (berechnet)	$4,703 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/m$	
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Meßbereich; Abtastung	bis $2\theta < 56,22^\circ$, Flächendetektor	
Zahl der gemessenen Reflexe	9218	
davon systematisch ausgelöscht	18	
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{(\text{int})}$	2506; 4,23%	
Zahl der verfeinerten Parameter	83	
Verhältnis Reflexe : Parameter	30,2	
Absorptionkoeffizient	$\mu = 176,7 \text{ cm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung über 10 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von $R_{(\text{int})}$	
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 13,79\%$ $R(F) = 5,02\%$ $R(F) = 4,74\%$ für 2311 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$	
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+3,23 / -2,84	

a)
$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(W(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum(w(F_o^2)^2)}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$W = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0793 * P)^2 + 12,83 * P)^{-1}; \quad P = (\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} * F_c^2)$$

Tabelle 14: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B [10^4pm^2] der Atome von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ (oben) und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ (unten).

Atom	x	y	z	B_{eq}
W	0,97113(8)	0,75	0,45586(9)	2,19(3)
Te1	0,7387(1)	0,40548(5)	-0,0636(2)	2,69(3)
Te2	0,5555(2)	0,58729(5)	0,2726(2)	2,98(3)
Te3	0,6130(2)	0,42463(6)	0,2833(2)	3,14(3)
I	0,8256(2)	0,56559(8)	-0,1233(2)	4,85(4)
Cl1	0,5729(7)	0,25	0,0128(7)	3,24(8)
Cl2	1,2513(6)	0,75	0,4048(8)	3,40(9)
Cl3	0,9740(5)	0,8944(2)	0,4437(6)	3,54(7)
Cl4	0,7023(6)	0,75	0,5380(8)	3,40(9)
Cl5	0,8987(8)	0,75	0,1586(7)	3,8(1)
Cl6	1,0450(8)	0,75	0,7560(7)	3,63(9)
Ta	0,97280(7)	0,75	0,45452(7)	2,41(2)
Te1	0,73638(8)	0,40604(4)	-0,06030(9)	2,94(2)
Te2	0,5538(1)	0,58734(4)	0,2705(1)	3,24(2)
Te3	0,6116(1)	0,42609(5)	0,2842(1)	3,39(2)
I	0,8237(2)	0,56466(6)	-0,1223(2)	4,52(3)
Cl1	0,5650(5)	0,25	0,0169(5)	2,97(6)
Cl2	1,2494(5)	0,75	0,4042(7)	3,70(7)
Cl3	0,9764(4)	0,8944(2)	0,4411(5)	3,85(6)
Cl4	0,7077(5)	0,75	0,5398(6)	3,73(7)
Cl5	0,8963(7)	0,75	0,1558(5)	4,34(9)
Cl6	1,0488(6)	0,75	0,7585(5)	4,03(8)

Tabelle 15: Koeffizienten U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ (oben) und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ (unten) [pm^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W	349(4)	217(4)	268(5)	0	10(3)	0
Te1	361(5)	275(5)	387(6)	47(3)	19(4)	0(3)
Te2	468(6)	275(5)	385(6)	-8(4)	-54(4)	-54(3)
Te3	485(6)	306(5)	399(6)	57(4)	-33(4)	29(4)
I	567(7)	552(7)	722(9)	-66(5)	20(6)	59(6)
Cl1	553(26)	160(16)	502(27)	0	17(21)	0
Cl2	385(23)	384(23)	517(29)	0	98(20)	0
Cl3	579(21)	218(14)	545(22)	-15(13)	13(16)	10(13)
Cl4	380(22)	390(23)	522(29)	0	86(20)	0
Cl5	728(35)	432(26)	268(23)	0	-34(22)	0
Cl6	612(30)	486(27)	290(24)	0	-39(21)	0
Ta	384(4)	261(3)	272(3)	0	33(2)	0
Te1	392(4)	330(4)	395(4)	46(3)	26(3)	-1(3)
Te2	481(5)	349(4)	397(4)	-11(3)	-37(3)	-62(3)
Te3	503(5)	382(4)	400(4)	61(3)	-20(3)	37(3)
I	539(6)	510(5)	668(6)	-70(4)	37(4)	62(4)
Cl1	553(20)	108(12)	460(18)	0	-53(15)	0
Cl2	414(20)	420(19)	580(23)	0	135(17)	0
Cl3	634(19)	270(12)	561(17)	-7(11)	52(14)	8(11)
Cl4	407(20)	450(20)	570(23)	0	104(17)	0
Cl5	865(35)	497(23)	270(17)	0	-36(18)	0
Cl6	659(27)	557(23)	296(17)	0	-21(16)	0

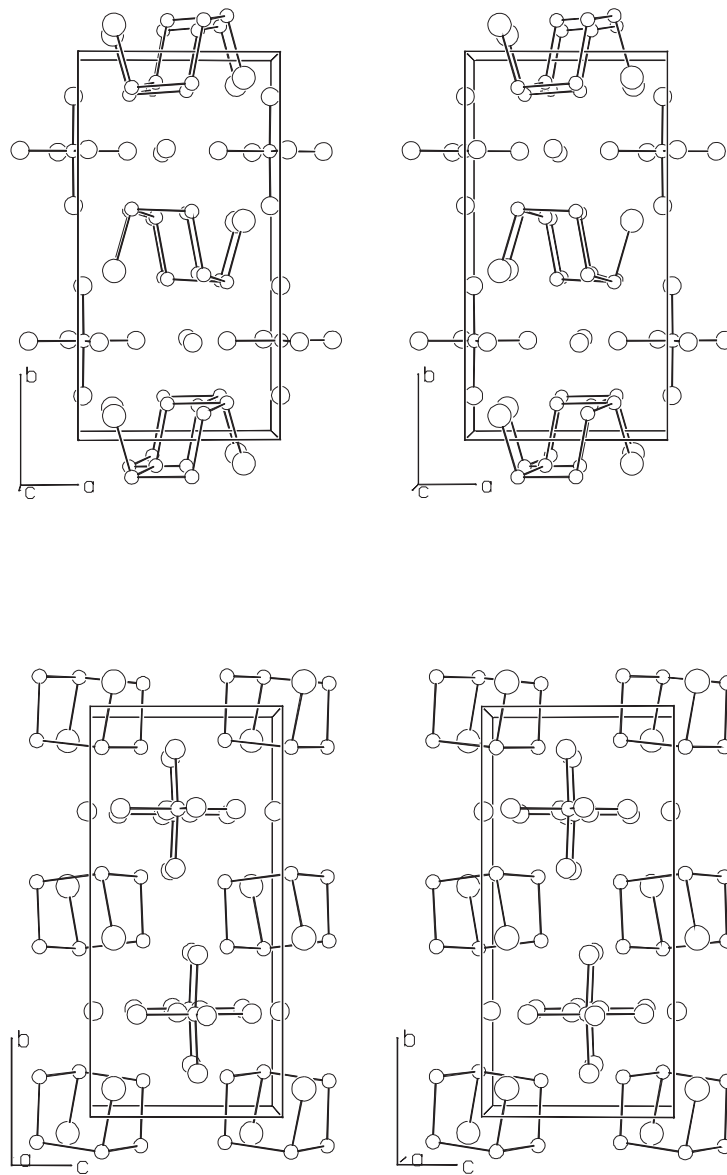


Abbildung 22: Die Elementarzelle von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ in zwei stereoskopischen Darstellungen. Oben ein Blick auf die ab -Ebene, unten ein Blick auf die bc -Ebene. $[\text{TaCl}_6]^-$ -Oktaeder und $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Ion koordinieren sich gegenseitig in Form verzerrter Würfel, die Chloridionen sind zwischen jeweils zwei $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Ionen lokalisiert.

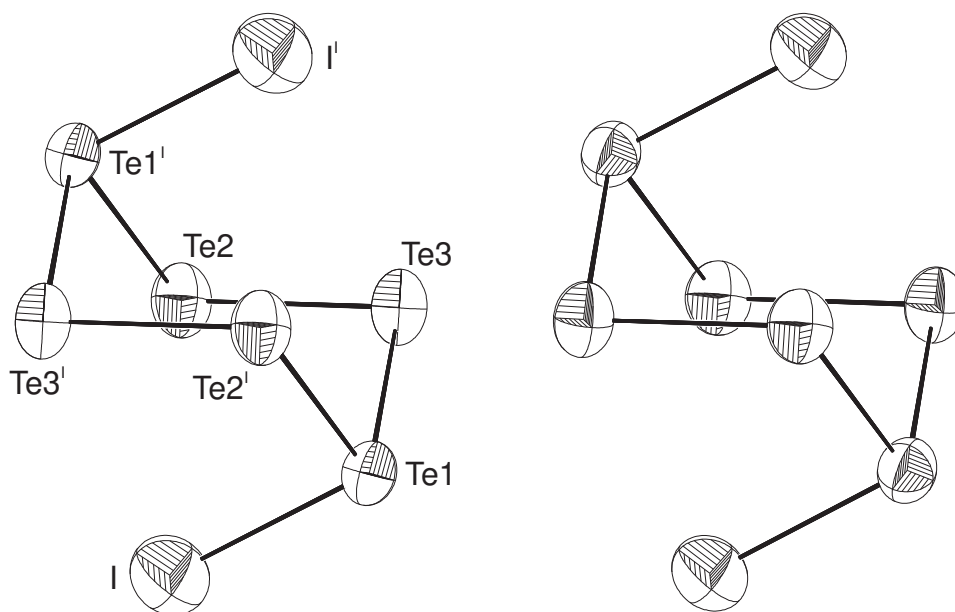


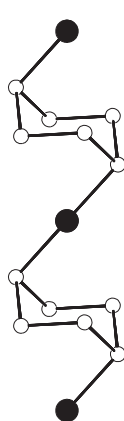
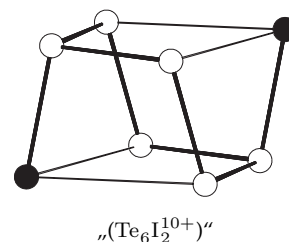
Abbildung 23: Das $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation in den zwei Verbindungen $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ (links) und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ (rechts), dargestellt mit Ellipsoiden der thermischen Auslenkung. Das Ion hat die eigensymmetrie $\bar{1}$. Die Bezeichnung der Atome ist für beide Verbindungen gleich.

anderen Ion in Form verzerrter Würfel umgeben, ähnlich der Koordination der Ionen in CsCl . Entlang der b -Achse liegen die Chloridionen zwischen den $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kationen. Die gleiche Darstellung erhält man für die isotype Wolframverbindung, die daher nicht ebenfalls abgebildet wurde. Im weiteren angegebene Bindungslängen und -winkel beziehen sich, solange nicht anders bezeichnet, auf die Tantalverbindung.

Grundgerüst des Kations ist ein aus Telluratomen aufgebauter sechsgliedriger Ring in Sesselkonformation. An zwei gegenüberliegenden Telluratomen ist jeweils ein Iodatom *endo*-ständig gebunden, so daß sie über der Ebene der verbleibenden vier Telluratome stehen (Abbildung 23). Betrachtet man die Bindungslängen im Tellurring so findet man mit einer Länge von 264,7 pm (264,5 pm für die Wolframverbindung) zwei sehr kurze Bindungen zwischen Te_2 und Te_3 und vier längere, mit $2 \times 285,5$ pm und $2 \times 286,5$ pm (284,4 pm und 286,4 pm für die Wolframverbindung). Die Bindungen $\text{Te}_1\text{—I}$ sind verglichen mit den Te—I -Bindungen in den Telluriodiden relativ kurz. Sie liegen mit 270,8 pm (270,2 pm) fast genau bei der Summe der Kovalenzradien von 269 pm. Entsprechende Bindungen in den bekannten Telluri-

odiden sind fast ausnahmslos länger. Sie betragen 308,4 pm in $\text{Te}_2\text{I}^{6)}$, 274,0 pm in $\alpha\text{-TeI}^{3)}$ und 268,4 pm in $\beta\text{-TeI}_4^{7)}$. Noch kürzer ist der Abstand mit 267,0 pm nur noch im $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$.

Innerhalb des Kations kommt es zu weiteren Te-I-Abständen unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 435 pm. Sie sind mit 381,2(3) pm und 383,0(3) pm (377,6(3) pm und 380,8(3) pm) aber deutlich länger als die kurze Te1—I-Bindung. Berücksichtigt man bei der Betrachtung alle diese kurzen Abstände zwischen den Atomen des Kations, so erinnert das $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation an einen verzerrten Würfel. In einem fiktiven $\text{Te}_6\text{I}_2^{10+}$ -Kation wären alle diese Bindungen vorhanden. Durch das Hinzufügen von acht Elektronen, zwei für jede zu spaltende Bindung, erhält man das $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation.



Man kennt ein dem $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ analoges Teilchen auch aus der Chemie des Selens. In der Verbindung $(\text{Se}_6\text{I}_2)(\text{AsF}_6)_2 \cdot 2 \text{SO}_2^{8)}$ liegt ein Se_6 -Ring mit gebundenem Iod in der gleichen Konformation vor. Auch hier sind die Anionen oktaedrische Halogenometallate. Ein weiteres Selenpolykation, das ebenfalls große Ähnlichkeit mit dem hier beschriebenen $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation aufweist, ist ${}^1[\text{Se}_6\text{I}^+]$. Man kennt es aus den Verbindungen ${}^1[\text{Se}_6\text{I}^+](\text{AsF}_6)^{8)}$, ${}^1[\text{Se}_6\text{I}^+](\text{SbF}_6)^{8)}$, die durch Umsetzungen in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur in verschlossenen Gefäßen erhalten wurden, und ${}^1[\text{Se}_6\text{I}^+](\text{WCl}_6)^{9)}$. Es handelt sich hierbei um ein polymeres Teilchen, das ebenfalls Selen-Sechsringe in Sesselkonformation enthält, hier jedoch verbrücken die *endo*-ständigen Iodatome zu einem weiteren Se_6 -Ring. Von diesem polymeren Kation ist bislang keine telluranaloge Verbindung bekannt.

Auch bei diesen Selenverbindungen kommt es zur Ausbildung von kurzen und langen Bindungen im Ring. Diese unterschiedlichen Bindungslängen wurden von PASSMORE *et al.*⁸⁾ über die Mesomeriemöglichkeiten des Kations erklärt. Wegen der großen Ähnlichkeit zur Tellurverbindung kann man ihre Betrachtungen auch auf das $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation anwenden. Abbildung 24 zeigt mögliche mesomere Grenz-

⁶⁾R. KNIEP, D. MOOTZ, A. RABENAU; *Z. anorg. allg. Chem.* **422** (1976) 17–38

⁷⁾R. KNIEP, H. J. BEISTER; *Z. Naturforsch* **43b** (1988) 966–980

⁸⁾W. A. SHANTA NANDANA, J. PASSMORE, P. S. WHITE, C.-M. WONG; *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3320–3328

⁹⁾J. BECK, T. MARSCHALL; *Z. Krist.* **210** (1995) 265–268

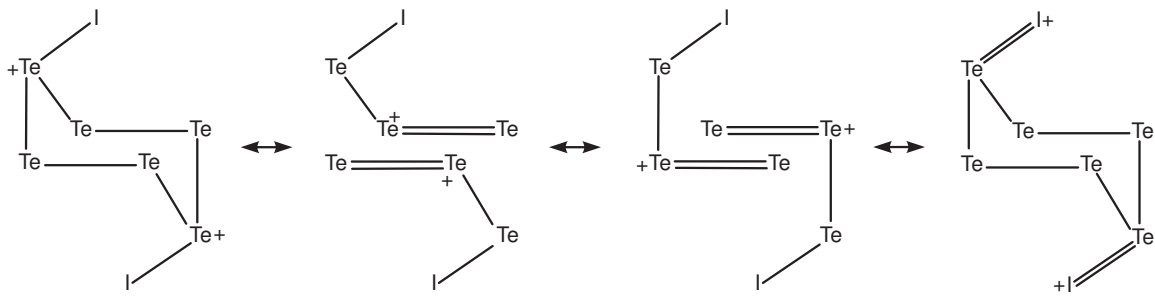


Abbildung 24: Mesomere Grenzstrukturen des $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kations. Die positive Ladung ist über alle Atome verteilt. Zwei Bindungen zeigen partiellen Doppelbindungscharakter.

zustände des $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kations. Zwischen jeweils zwei Telluratomen, die keine Bindung zu Iod aufweisen, besteht ein partieller Doppelbindungscharakter, während die Bindungen zu den mit Iod verknüpften Telluratomen in einigen Grenzstrukturen nicht mehr vorhanden sind. Dieses Bild spiegelt sich in den gefundenen Abständen wieder. Die positive Ladung des Kations ist über all seine Atome, auch die Iodatome, verteilt.

Um die enge Verwandtschaft zwischen den $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kationen in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ und dem Kation in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$ zu zeigen, sind in Tabelle 16 die Bindungslängen und -winkel in all diesen Kationen aufgelistet. Es zeigen sich nur sehr geringe Längenunterschiede in vergleichbaren Bindungen. Die größten Abweichungen zeigt sich in den, im Vergleich zu $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$ verkürzten Bindungen $\text{Te}_2\text{—Te}_3$ und den etwas gelängten $\text{Te}_1\text{—I}$ -Bindungen. Die Bindungswinkel in den Kationen weichen stärker voneinander ab. Die größte Differenz beträgt etwa 2° , was aber immer noch gering ist, wenn man bedenkt, daß dies nur einer kleinen Verzerrung entspricht. Solch kleine Unterschiede sind auch zu erwarten, wenn man berücksichtigt, daß die Koordination des Kations in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ deutlich verschieden ist.

Das Hexachlorometallat-Ion liegt als leicht verzerrtes Oktaeder vor (Abbildung 25). Es wird aus fünf symmetrieunabhängigen Chloratomen gebildet. Vier der Chloratome und das Metallatom selbst liegen auf einer Spiegelebene. Ober- und unterhalb der Spiegelebene liegt das fünfte Chloratom, Cl_3 , nicht exakt senkrecht über dem Metallatom. Der Winkel $\text{Cl}_3\text{—M—Cl}_3^{\text{X}}$ liegt bei $174,8(2)^\circ$ ($175,3(2)^\circ$ in der Wolf-

Tabelle 16: Vergleich der Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in den bekannten Verbindungen mit $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kationen. Die Bezeichnung der Te-Atome folgt der Nummerierung in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$. Für die Verbindung $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$ sind daher die entsprechenden Bindungslängen und -winkel angegeben.

	$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$
Te2–Te3	264,5(2)	264,7(2)	267,0
Te1–Te3	284,4(2)	286,5(2)	286,1
Te1–Te2 ^I	286,4(2)	285,5(2)	284,2
Te–I	270,2(2)	270,8(2)	267,0
Te2 ^I –Te1–Te3	99,59(6)	99,34(5)	97,50
Te1 ^I –Te2–Te3	101,85(4)	102,10(3)	102,87
Te1–Te3–Te2	98,54(4)	98,58(3)	99,49
I–Te1–Te3	99,13(5)	99,39(4)	100,12
I–Te1–Te2 ^I	95,53(4)	95,77(4)	99,33

Tabelle 17: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in den MCl_6 -Oktaedern von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$.

	$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$
M–Cl2	236,1(5)	237,4(5)
M–Cl3	231,1(4)	233,2(3)
M–Cl4	233,0(5)	234,8(5)
M–Cl5	229,2(5)	231,8(5)
M–Cl6	231,5(5)	235,5(5)
Cl2–M–Cl5	93,5(2)	94,4(2)
Cl2–M–Cl6	86,4(2)	86,0(2)
Cl4–M–Cl5	92,6(3)	92,3(2)
Cl4–M–Cl6	87,6(2)	87,4(2)

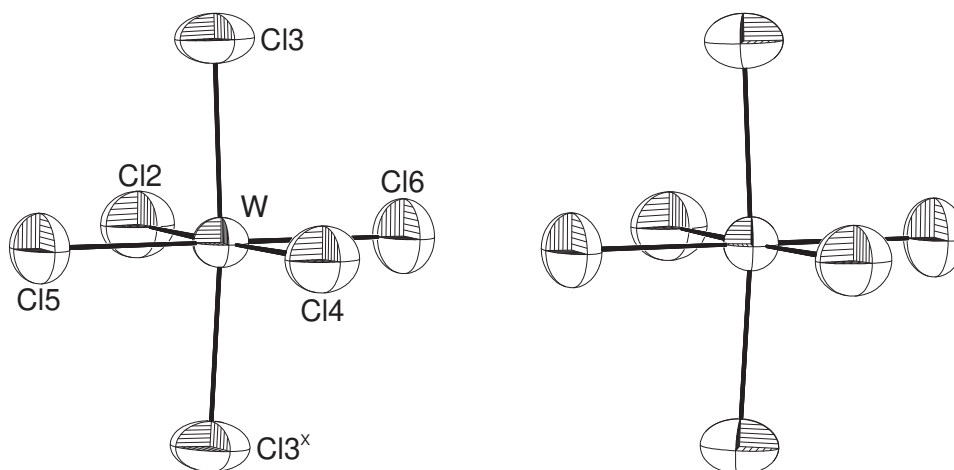


Abbildung 25: Das oktaedrische Halogenometallat-Ion in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ (links) und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ (rechts). Die Bezeichnung der Atome ist für beide Strukturen gleich.

ramverbindung). Die Abstände liegen zwischen 231,8 und 237,4 pm (229,2 und 236,1 pm). Im Mittel beträgt der Abstand 234,3 pm für das $[\text{TaCl}_6]^-$ -Oktaeder und 232,0 pm für das $[\text{WCl}_6]^-$ -Oktaeder. Die Bindungslängen in der Wolframverbindung sind also im Vergleich zum neutralen WCl_6 (227,0 pm¹⁰⁾ gelangt, wie man dies für Wolfram in der Oxidationsstufe +5 erwarten sollte. Die mittleren Abstände stimmen gut mit den in anderen Verbindungen für diese Anionen gefundenen Abständen überein (234,1 in $\text{Te}_4(\text{TaCl}_6)_2$ ¹¹⁾, 232,6 in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$ und 232,1 pm in ${}^\infty[\text{Se}_6\text{I}][\text{WCl}_6]$). Alle wichtigen Abstände und Winkel innerhalb des Anions sind in Tabelle 17 zusammengetragen.

Zwischen dem $[\text{MCl}_6]^-$ -Anion und dem $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kation kommt es zu zahlreichen koordinativen Wechselwirkungen innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von Tellur und Chlor von 400 pm. Die kürzesten Abstände liegen hier bei 353,0(3) pm (351,1(4) pm). Abbildung 26 zeigt eine stereoskopische Ansicht der Koordination der Kationen durch Cl-Atome umgebender Anionen unter Berücksichtigung aller Kation-Anion-Wechselwirkungen innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Die Abstände sind zur Verdeutlichung auf einer Skala abgetragen.

¹⁰⁾J. C. TAYLOR, P. W. WILSON; *Acta. Cryst.* **B30** (1974) 1216-1220

¹¹⁾J. BECK, G. BOCK; *Z. Naturforsch.* **119** (1996) 126

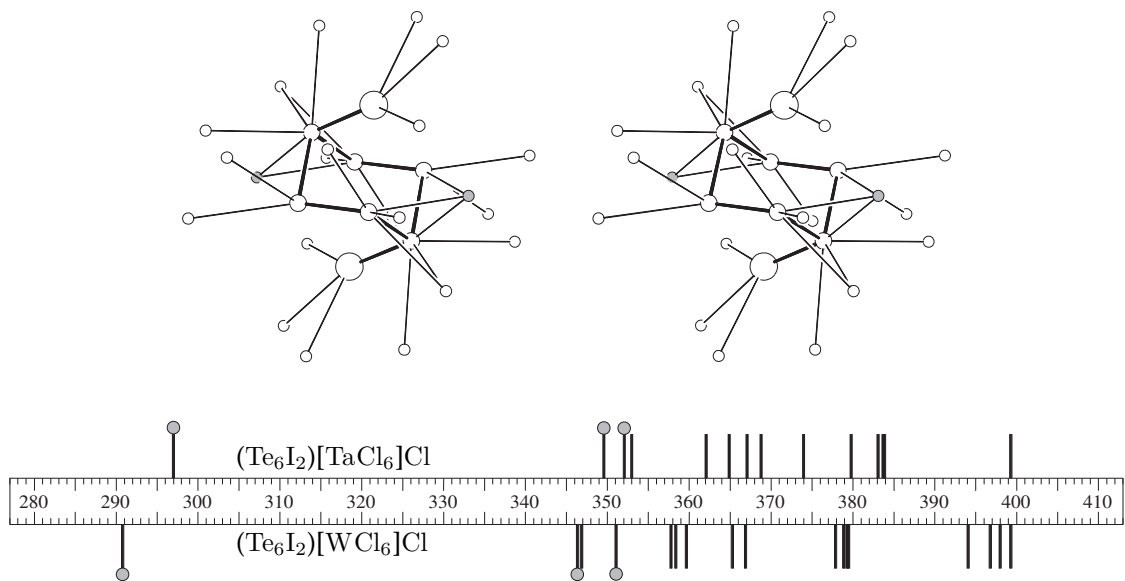


Abbildung 26: Alle Wechselwirkungen des Kations in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ mit Chloridionen innerhalb der van-der-Waals-Radien von Tellur und Chlor von 400 pm. Die mittelgroßen Kugeln im Ring sind Telluratome, große Kugeln sind Iodatome, graue Kugeln repräsentieren das diskrete Chloridion. Unten: Graphische Auftragung aller Abstände zwischen Chloridionen und Atomen des Kations bis zu einem Te—Cl-Abstand von 400 pm. Oben für $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ unten für $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$.

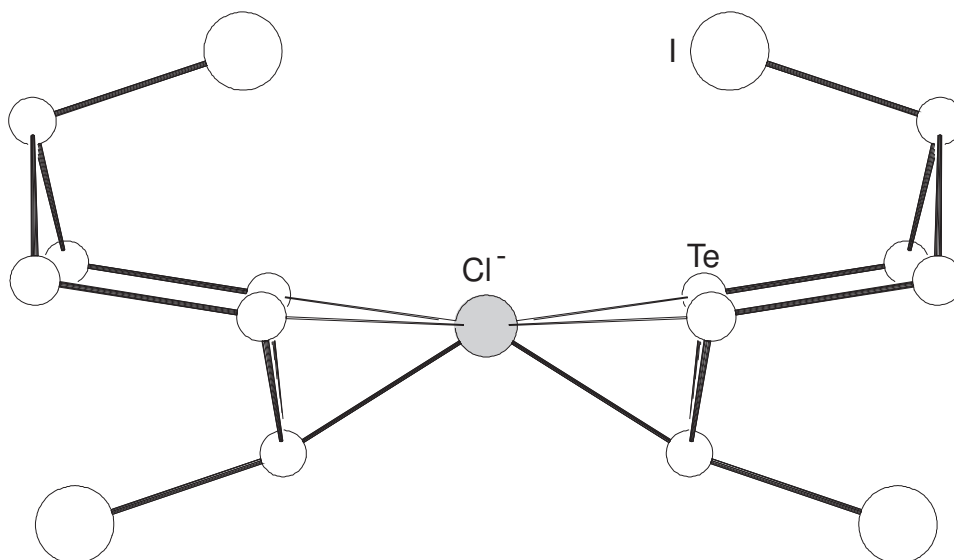


Abbildung 27: Koordination des diskreten Chloridions in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ durch zwei $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kationen.

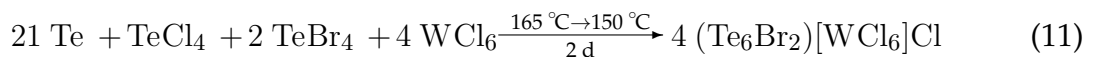
Zu den kürzesten Abständen zwischen Anion und Kation kommt es zwischen dem diskreten Chloridion und Te1. Die Abstände betragen hier nur 297,0(3) pm (290,7(4) in der Wolframverbindung). Weitere kurze Abstände unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radius bestehen zu Te3 mit 349,6(3) pm und Te2 mit 352,1(3) pm (346,4(4) und 351,1(4)). Abbildung 27 zeigt die gegenseitige Koordination von freiem Chlorid und Tellurpolykation. Das Anion ist verzerrt trigonal-prismatisch von sechs Te-Atomen umgeben.

3.2 Das neue $\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ -Kation in der Verbindung $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$

Nach der erfolgreichen Synthese der im letzten Kapitel beschriebenen Substanzen $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ lag es nahe, neben den bestehenden Kationen $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ und $\text{Te}_6\text{Cl}_2^{2+}$ auch die Synthese des bislang noch nicht beschriebenen $\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ zu versuchen. Da sowohl das schwerere als auch das leichtere Homologe des Broms dieses Kation in isotypen Verbindungen bilden, sollte auch mit Brom eine Verbindung dieser Zusammensetzung darstellbar sein.

3.2.1 Darstellung von $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$

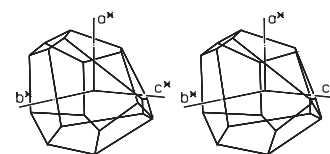
Angestrebt war die Synthese der Verbindung $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$. Hierzu wurden Tellur, Wolframhexachlorid, Tellurtetrachlorid und -bromid zur Reaktion gebracht.



Zur Umsetzung nach Reaktionsgleichung (11) wurden 247 mg Te, 25 mg TeCl_4 , 82 mg TeBr_4 und 146 mg WCl_6 eingesetzt. Die Ausgangsverbindungen wurden unter der Schutzgasatmosphäre eines Handschuhkastens in eine getrocknete Duranglas-Ampulle eingefüllt. Um letzte Feuchtigkeitsreste zu beseitigen wurde die Ampulle zuvor im Vakuum einer Ölpumpe ausgeheizt. Nach dem Abschmelzen der Ampulle unter Vakuum wurde das Substanzgemenge 24 h bei 300°C zusammengesmolzen. Der Schmelzkuchen zeigte nach dem Abkühlen eine schwarze Farbe. Büschelig verwachsene, kleine schwarze Nadeln wuchsen auf der Oberfläche. Hierbei handelt es sich möglicherweise um Te_2Br . Danach erfolgte eine Transportreaktion in einem Temperaturgefälle von 165°C auf 150°C . Hierzu wurde die Ampulle in einen horizontal liegenden Röhrenofen gelegt, so daß das Substanzgemisch in der wärmeren Mitte des Ofens lag. Nach einer Reaktionsdauer von ein bis zwei Tagen lagen im kälteren Teil der Ampulle größere schwarze Kristalle neben abgeschiedenem TeBr_4 , erkennbar an seiner orangenen Farbe, vor. Die schwarzen Kristalle waren teilweise blockförmig, teilweise vielflächig und oft mit dem in der Senke abgeschiedenen TeBr_4 verwachsen.

3.2.2 Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde ein Einkristall der Verbindung $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ mit einer Abmessung von $0,20 \times 0,15 \times 0,15 \text{ mm}^3$ unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einem argongefüllten Handschuhkasten in eine Glaskapillare abgefüllt. Die Kapillare mit einem Durchmesser von 0,3 mm wurde zuvor im Vakuum ausgeheizt. Präzessionsaufnahmen zeigten monokline Gittersymmetrie und die Gitterkonstanten wiesen auf Isotypie zu den bisher beschriebenen $\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$ -Verbindungen hin. Der Datensatz wurde über ein Diffraktometer mit Flächendetektor gesammelt. Die gefundenen Auslöschungsbedingungen ($0k0$ mit $k = 2n$) bei monokliner Gittersymmetrie, stimmen mit der Raumgruppe $P2_1/m$, die auch bei den anderen Verbindungen mit $\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$ -Kation gefunden wurde, überein. Die Parameter der Messung sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.



angenäherter Kristallhabitus
stereoskopische Darstellung

Eine Absorptionskorrektur des erhaltenen Datensatzes wurde mit Hilfe des Programmes HABITUS¹²⁾ durchgeführt. Hierzu wurde eine vorgegebene Kristallgestalt zum besten Mittelungswert symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert. Der Gütefaktor der Mittelung verbesserte sich hierdurch von 7,6% auf 4,0%. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte über das Programm SHELXL-93. Hierzu wurden die Lageparameter der Atome von $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{TaCl}_6]$ übernommen und mehreren Verfeinerungszyklen unterworfen. Die Kristallstruktur konnte so mit guten Gütefaktoren bestimmt werden. Die Restelektronendichte in der Struktur liegt bei maximal +1,0 und minimal $-1,1 e/10^6 \text{ pm}^3$, ist also sehr ausgewogen und vergleichsweise niedrig. In Tabelle 19 sind die gefundenen Lageparameter der Atome aufgeführt, Tabelle 20 zeigt die Parameter des anisotropen Temperaturkoeffizienten.

3.2.3 Diskussion der Struktur

$(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ ist isotyp zu den anderen Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{Te}_6\text{X}_2)[\text{MCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}; \text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}$) und enthält das bisher noch nicht bekannte $\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ -Kation. Auf Grund der Isotypie zu den bereits besprochenen Ver-

¹²⁾W. HERRENDORF, H. BÄRNIGHAUSEN; *Universität Gießen & Universität Karlsruhe* (1993-1998)

Tabelle 18: Kristallographische Daten der Verbindung (Te₆Br₂)[WCl₆]Cl.

Summenformel	Br ₂ Cl ₇ Te ₆ W
Gitterkonstanten	$a = 808,5(8)$ pm $b = 1607,3(2)$ pm $\beta = 91,450(9)^\circ$ $c = 752,50(7)$ pm
Zellvolumen	$977,54 \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$4,679$ g·cm ⁻³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073$ pm
Diffraktometer	Stoe IPDS
Meßbereich	bis $2\theta < 55,88^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	8699
davon systematisch ausgelöscht	18
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{(int)}$	2355; 3,97%
Zahl der verfeinerten Parameter	83
Verhältnis Reflexe : Parameter	28,4
Absorptionkoeffizient	$\mu = 205,5$ cm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung über 10 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von $R_{(int)}$
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 5,91\%$ $R(F) = 2,78\%$ $R(F) = 2,38\%$ für 2133 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6$ pm ³]	+1,01 / -1,11

a)
$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(W(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum(w(F_o^2)^2)}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$W = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0324 * P)^2 + 1,45 * P)^{-1}; \quad P = (\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} * F_c^2)$$

Tabelle 19: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B [10^4pm^2] der Atome von $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$.

Atom	x	y	z	B_{eq}
W	0,96292(3)	0,75	0,46190(4)	1,765(7)
Te1	0,74438(4)	0,40603(2)	-0,06584(5)	2,329(8)
Te2	0,55485(5)	0,58651(2)	0,27250(5)	2,566(8)
Te3	0,61186(5)	0,42419(2)	0,28197(5)	2,692(8)
Br1	0,82634(8)	0,55885(5)	-0,1190(1)	3,89(2)
Cl1	0,5745(2)	0,25	0,0121(2)	3,02(4)
Cl2	1,2490(3)	0,75	0,4101(3)	2,91(4)
Cl3	0,9647(2)	0,89435(8)	0,4478(3)	2,98(3)
Cl4	0,6871(3)	0,75	0,5435(3)	3,00(4)
Cl5	0,8936(3)	0,75	0,1643(3)	3,18(4)
Cl6	1,0340(3)	0,75	0,7608(3)	3,49(4)

Tabelle 20: Koeffizienten U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ [pm^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W	270(2)	201(2)	200(2)	0	10,7(9)	0
Te1	311(2)	254(2)	320(2)	37(2)	18(2)	3(2)
Te2	415(2)	234(2)	322(2)	-9(2)	-52(2)	-44(2)
Te3	428(2)	259(2)	334(3)	48(2)	-24(2)	31(2)
Br1	418(4)	528(4)	532(5)	-56(3)	5(3)	50(3)
Cl1	523(8)	188(6)	439(9)	0	31(6)	0
Cl2	301(9)	356(10)	453(12)	0	65(8)	0
Cl3	484(8)	199(6)	449(9)	-9(5)	9(6)	-8(5)
Cl4	300(9)	377(10)	470(12)	0	101(8)	0
Cl5	596(13)	415(11)	198(9)	0	-33(8)	0
Cl6	598(13)	526(12)	199(10)	0	-34(8)	0

Tabelle 21: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in der Verbindung $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$. Darunter: Symmetrieeoperationen zur Erzeugung der benötigten Atome.

Atome	Abstand	Atome	Winkel
W—Cl2	235,5(3)	Cl3–W–Cl3(VI)	174,68(8)
W—Cl3	232,2(2)	Cl2–W–Cl5	93,16(8)
W—Cl4	232,8(3)	Cl2–W–Cl6	86,54(9)
W—Cl5	229,5(2)	Cl4–W–Cl5	92,62(9)
W—Cl6	230,1(2)	Cl4–W–Cl6	87,68(9)
Te2—Te3	265,0(1)	Te1(I)–Te2–Te3	101,60(2)
Te1—Te3	286,8(1)	Te2–Te3–Te1	98,30(2)
Te1—Te2(I)	284,5(3)	Te3–Te1–Te2(I)	99,34(5)
Te1—Br	257,8(1)	Te3–Te1–Br	98,51(2)
Te2—Br	374,4(2)	Te2(I)–Te1–Br	95,36(2)
Te3—Br(I)	373,0(3)		
I	$-x+1, -y+1, -z$	VI	$x, -y+3/2, z$

bindungen, soll in diesem Kapitel hauptsächlich auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede des $\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ -Kations im Vergleich zu seinen Iod- und Chlorhomologen eingegangen werden.

Tabelle 21 enthält die wichtigsten Abstände und Winkel in $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$. Die im Kation vorliegenden Abstände und Winkel sind denen der Chlor- und Iodhomologen sehr ähnlich. Zur besseren Übersicht sind diese Daten in Tabelle 22 im Vergleich mit den Bindungslängen und -winkeln der anderen Kationen zusammengetragen.

Die größte Abweichung entsprechender Bindungen im Te_6 -Ring beträgt 1,2 pm für die Bindung Te1—Te3. Auch die Bindungswinkel sind fast identisch. Hier beträgt die größte Abweichung etwa 2° für den Winkel X–Te1–Te3. Die Unterschiede manifestieren sich also fast ausschließlich in den Tellur-Halogen-Bindungen. Die Bindungen zu den *endo*-ständigen Halogenatomen entsprechen recht genau der Summe der Kovalenzradien der Atome. Die Bindung Te1—I beträgt 270 pm, das entspricht fast exakt der Summe der Kovalenzradien von 269 pm. Bei der Bindung

Tabelle 22: Vergleich der Bindungslängen [pm] und -winkel [°] unterschiedlicher $\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$ -Kationen. Die aufgelisteten Daten entstammen den Verbindungen $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$, $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{TaCl}_6]$.

	$\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$	$\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$	$\text{Te}_6\text{Cl}_2^{2+}$
Te2–Te3	264,5(2)	265,0(1)	264,3(1)
Te1–Te3	286,4(2)	286,8(1)	285,2(1)
Te1–Te2(I)	284,4(2)	284,5(3)	284,0(1)
Te1—X	270,2(2)	257,8(1)	236,2(1)
Te1—Cl1	290,7(4)	292,6(1)	281,6(1)
Te2(I)–Te1–Te3	99,59(6)	99,34(5)	97,75(3)
Te1(I)–Te2–Te3	101,85(4)	101,60(2)	101,80(1)
Te1–Te3–Te2	98,54(4)	98,30(2)	98,86(1)
X–Te1–Te3	99,13(5)	98,51(2)	97,19(3)
X–Te1–Te2(I)	95,53(4)	95,36(2)	95,14(3)

Te1—Br ist die Summe der Kovalenzradien von 250 pm mit 258 pm um 8 pm überschritten. Die Bindung Te1—Cl weicht, mit einer Länge von 236 pm, wiederum nur 1 pm von der Summe der Kovalenzradien von 235 pm ab.

Die Bindungslängen zu den diskreten Halogenidionen, in allen Fällen Cl^- , weisen eine größere Varianz auf, vor allem in Vergleich mit $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{TaCl}_6]$. Hier beträgt die Differenz zwischen $\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ und $\text{Te}_6\text{Cl}_2^{2+}$ immerhin 11 pm.

Eine Möglichkeit, die unterschiedlichen Bindungslängen zu erklären, wäre die Besetzung der Lage des freien Halogenidions mit einem höheren Anteil von Brom bzw. Iod in $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$, was von einer Bindungsverlängerung begleitet wäre. Eine Betrachtung des isotropen Auslenkungsparameters der diskreten Chloridionen gibt aber keine Anzeichen für eine statistische Besetzung mit den schwereren Halogenen. Die Werte liegen bei 2,85 in $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{TaCl}_6]$ und 3,13 in $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{NbCl}_6]$. In $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ beträgt der Wert 3,0 und in der Iodverbindung $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ liegt er bei 3,24 (alle Angaben in 10^4pm^2). Dies ist in allen Fällen das 1,1- bis 1,2-fache des Mittels der isotropen Temperaturfaktoren der Telluratome. Eine Teilbesetzung der Halogenlage mit Brom oder Iod ist auf

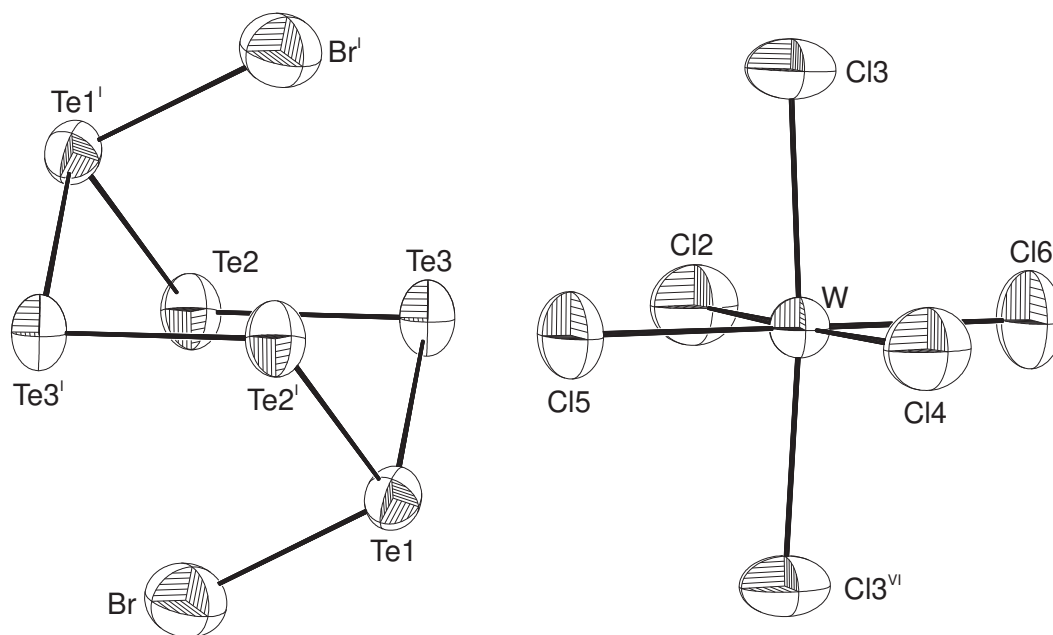


Abbildung 28: Das $\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ -Kation und das $[\text{WCl}_6]^-$ -Anion in der Verbindung $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$.

Grund dieser Resultate zwar nicht auszuschließen, die Einkristall-Strukturanalyse gibt aber auch keinen Hinweis darauf.

Abbildung 28 zeigt eine graphische Darstellung des $\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ -Kations und des $[\text{WCl}_6]^-$ -Anions mit anisotropen Schwingungsellipsoiden. Das oktaedrische Anion zeigt die gleiche, leichte Deformation wie sie auch schon in den anderen Verbindungen dieses Typs beobachtet wurde. Der mittlere Bindungsabstand stimmt mit 232 pm genau mit dem in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ gefundenen überein. Auch sonst zeigen sich keine bemerkenswerten Unterschiede zwischen den Anionen.

Die für Vergleiche an Stelle des $(\text{Te}_6\text{Cl}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ besser geeignete Verbindung $(\text{Te}_6\text{Cl}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ konnte leider nicht an Einkristallen untersucht werden. Bestimmungen der Gitterkonstanten legen zwar Isotypie nahe, die Einkristalle waren aber von schlechter Qualität und zersetzten sich auch nach dem Abschmelzen in argongefüllten Glaskapillaren innerhalb kurzer Zeit. Eine weitere Verbindung die das neue $\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ -Kation enthält ist $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$. Auch hier wurden bislang keine Einkristall-Strukturanalysen durchgeführt, weil die erhaltenen Einkristalle von schlechter Qualität waren. Eine Bestimmung der Gitterkonstanten zeigte aber auch in diesem Fall Werte, die auf Isotypie schließen lassen. Tabelle 23 zeigt eine

Tabelle 23: Die bekannten Verbindungen mit dem $\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$ -Kation. Von den mit (†) markierten Verbindungen sind keine Einkristalldaten verfügbar, die ermittelten Gitterkonstanten legen aber Isotypie nahe.

	Cl	Br	I
W	$(\text{Te}_6\text{Cl}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}^\dagger$	$(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$
Ta	$(\text{Te}_6\text{Cl}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	$(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}^\dagger$	$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$
Nb	$(\text{Te}_6\text{Cl}_2)[\text{NbCl}_6]\text{Cl}$		

Tabelle 24: Vergleich der Gitterkonstanten [pm], des monoklinen Winkels [°] und des Elementarzellvolumens [10^6 pm^3] der Verbindungen mit dem $\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$ -Kation.

Verbindung	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	V
$(\text{Te}_6\text{Cl}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}^\dagger$	796,1(7)	1593,0(9)	759,5(6)	90,07(6)	963,19
$(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	808,5(8)	1607,3(2)	752,50(7)	91,450(9)	977,56
$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	826,2(5)	1599,4(7)	752,4(4)	92,29(5)	993,45
$(\text{Te}_6\text{Cl}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	796,1(2)	1596,8(4)	761,8(3)	90,36(3)	968,39
$(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}^\dagger$	813,5(5)	1609,0(8)	758,4(5)	91,53(6)	992,33
$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	841,1(4)	1612,7(6)	754,8(4)	92,49(4)	1022,88
$(\text{Te}_6\text{Cl}_2)[\text{NbCl}_6]\text{Cl}$	793,3(1)	1594,2(3)	757,9(1)	90,45(1)	958,47

Auflistung aller bisher bekannten Verbindungen des $(\text{Te}_6\text{X}_2)[\text{MCl}_6]\text{Cl}$ -Typs, in Tabelle 24 sind ihre Gitterkonstanten und das Elementarzellvolumen aufgeführt. Die Zellparameter der mit einem (†) gekennzeichneten Verbindungen wurden ebenfalls mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers mit Flächendetektor gemessen. Die Kristallqualität erwies sich aber im Fall von $(\text{Te}_6\text{Cl}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ nicht als ausreichend für eine Strukturlösung. Die Kristalle von $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ zeigten eine Verzwilligung, daher wurde von dieser Verbindung kein Datensatz gesammelt.

Vergleicht man die Gitterkonstanten der Verbindungen mit jeweils gleichem Hexachlorometallat-Ion, so erkennt man für die Tantalverbindungen einen stetigen Gang aller Gitterkonstanten. Von $(\text{Te}_6\text{Cl}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ über die Bromverbindung zu $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ wird die *c*-Achse immer kürzer, alle anderen Achsen und der monokline Winkel werden größer. In den Wolframverbindungen zeigt sich ähnliches

Verhalten, lediglich bei $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ setzt sich der regelmäßige Gang der Achslängen nicht fort. Die c -Achse hat die gleiche Länge wie die der Bromverbindung, die b -Achse ist sogar kürzer. Das Elementarzellvolumen der Iodverbindung liegt dennoch um etwa $16 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ über dem der Bromverbindung. Die Volumenvergrößerung fällt bei den Tantalverbindungen aber wesentlich deutlicher aus. Hier steigt das Volumen von $(\text{Te}_6\text{Cl}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ zu $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ um gut $54 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, was in etwa der zu erwartenden Volumenzunahme von $80 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ für den Austausch von vier Cl^- -Ionen durch vier I^- -Ionen entspricht.

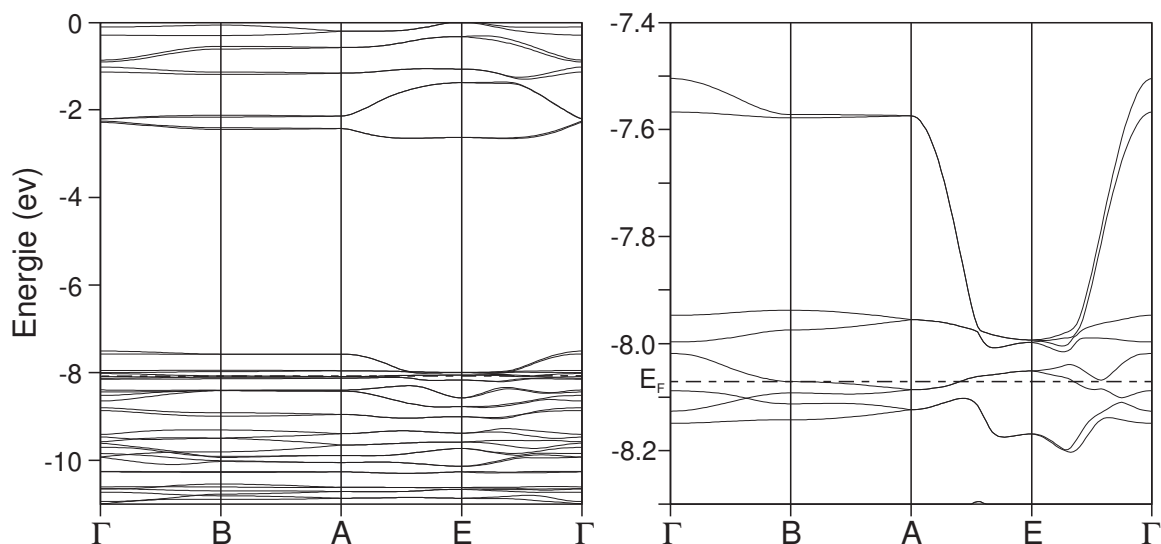


Abbildung 29: Die berechnete Bandstruktur der Verbindung $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$. Links in einem Bereich zwischen -11 eV und 0 eV, rechts eine Ausschnittsvergrößerung um das Fermi-niveau.

3.3 Bandstrukturrechnungen am Te_6X_2^+ -Kation

Um die getroffenen Aussagen über die Bindungsverhältnisse in den beschriebenen Kationen zu belegen, wurden Rechnungen nach dem Extended-Hückel-Verfahren durchgeführt. Die in den Rechnungen verwendeten Parameter sind im Anhang aufgelistet. Die Rechnungen wurden mit 80 K-Punkten der Patterson-Symmetrie $P2/m$ durchgeführt. Die Zahl der für die Betrachtung aneinandergfügten Elementarzellen betrug $5 \times 5 \times 5$. Die asymmetrische Einheit wurde, entsprechend der Patterson Symmetrie, nach einer modifizierten Darstellung von RAMIREZ und BÖHM¹³⁾ gewählt. In ihrem Artikel verwenden sie die Aufstellung nach dem monoklinen Winkel γ , die auf dem monoklinen Winkel β umgestellt wurde.

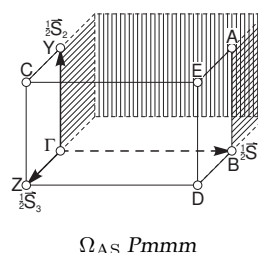


Abbildung 29 zeigt die berechnete Bandstruktur von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$. Direkt um das Fermi-niveau, bei einer Energie von $-8,07$ eV, verlaufen mehrere Bänder, die in Richtung \overline{AE} und $\overline{E\Gamma}$ auch das Fermi-niveau schneiden. Erst daran schließt sich eine Bandlücke von etwa 5 eV an, bevor bei $-3,5$ eV weitere Bänder einsetzen. Für die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen erwartet man metalli-

¹³⁾R. RAMIREZ, M. C. BÖHM; *Int. J. Quantum Chem.* **34** (1988) 571–594

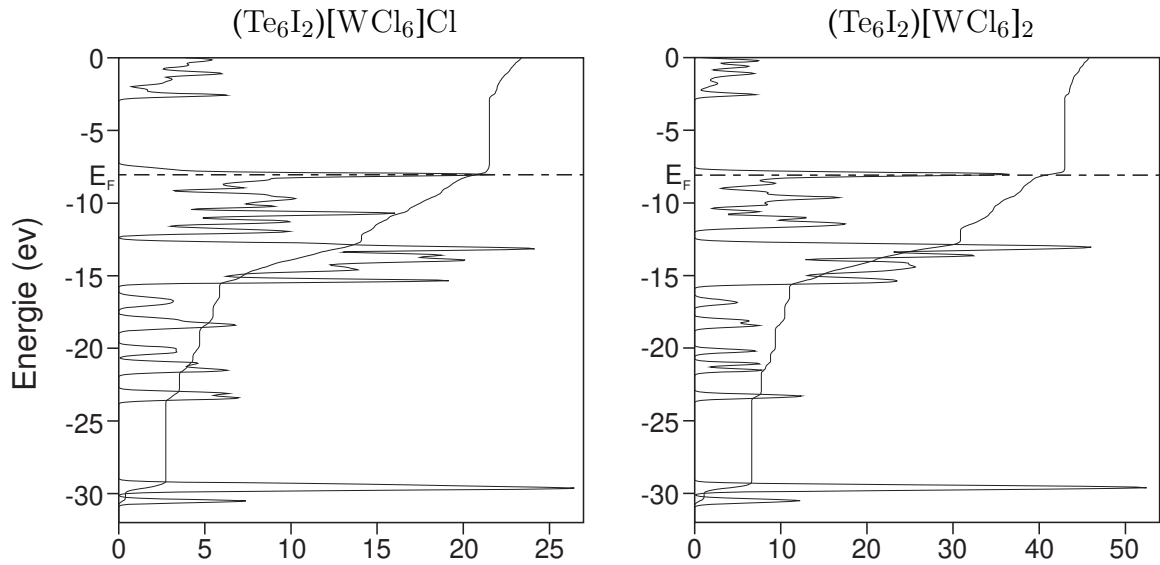


Abbildung 30: Berechnete Zustandsdichte (DOS) in den beiden Verbindungen $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$. Deutlich ist die Ähnlichkeit beider Verbindungen zu erkennen.

sche Leitfähigkeit, die zudem Richtungsabhängig ist. Für nicht zu sehr von 90° verschiedene monokline Winkel gilt: $\vec{\Gamma\text{B}} \equiv a, \vec{\text{B}\text{A}} \equiv b, \vec{\text{A}\text{E}} \equiv c, \vec{\text{E}\text{I}} \equiv \text{Raumdiagonale}$.

Die am Fermi-niveau vorhandene Elektronendichte ist auch in der Darstellung der Zustandsdichte (Density of States, DOS) gut zu sehen (Abbildung 30). Im Vergleich der Diagramme zeigt sich ein weiteres mal die große Ähnlichkeit zu der von BECK dargestellten Verbindung $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$. Das Fermi-niveau in dieser Verbindung liegt bei $-8,10 \text{ eV}$, also nur um $0,03 \text{ eV}$ niedriger als in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$. Die Lage der Maxima der Dichtekurve stimmen sehr gut überein. Die Absolutwerte sind in der Verbindung $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$ größer, was auf die erhöhte Zahl der Kristallorbitale in der größeren Elementarzelle zurückzuführen ist.

Interessant ist der Vergleich dieser Daten mit der berechneten Bandstruktur und der Zustandsdichte von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ (Abbildung 31). Trotz der Isotypie der beiden Verbindungen gelangt man für die Tantalverbindung zu anderen Aussagen für die Leitfähigkeit. Die Bandstruktur zeigt keine Bänder die das Fermi-Niveau schneiden. Eine Bandlücke von $1,04 \text{ eV}$ liegt zwischen ihnen und den nächsthöheren Bändern, die dem Tantal zuzuschreiben sind. Nach den Aussage der Berechnungen handelt es sich bei dieser Verbindung nicht um ein Material mit me-

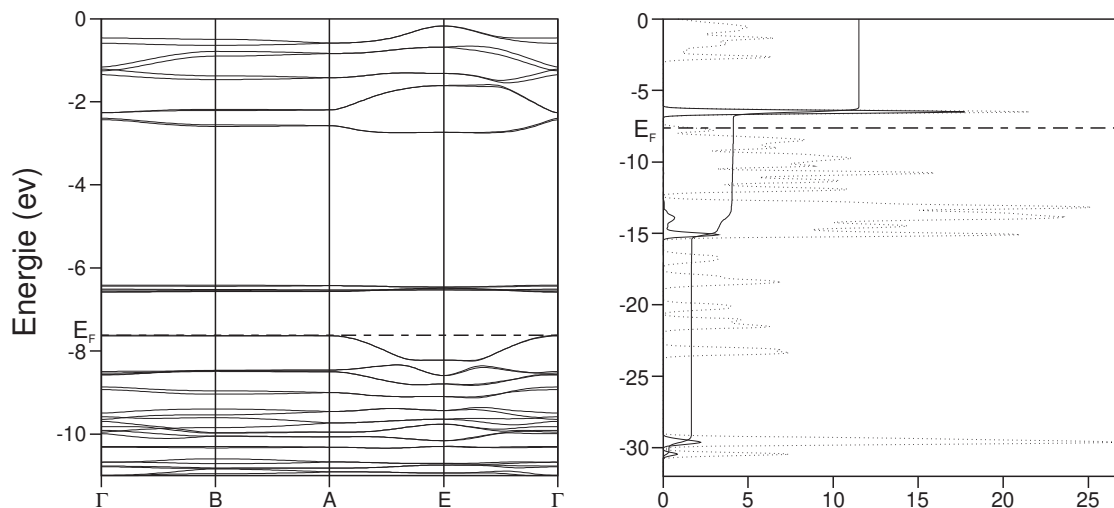


Abbildung 31: Bandstrukturrechnung und Diagramm der Zustandsdichte von $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$. Links ein Ausschnitt der Bandstruktur um das Fermienergielevel, rechts die Gesamtzustandsdichte (punktierte Linie) und der Anteil der Tantalatome daran (durchgezogene Linie). Die Zustandsdichte kurz oberhalb der Fermi-Energie entstammt antibindenden Ta-Cl-Orbitalen.

tallischer Leitfähigkeit sondern um einen Halbleiter. Eine genaue Betrachtung der Bänder zeigt, daß sowohl das Maximum des HOCO (Highest Occupied Crystal Orbital) als auch das Minimum des LUCO (Lowest Unoccupied Crystal Orbital) am Punkt Γ liegen. Es handelt sich also um einen direkten Halbleiter, dessen Übergänge vom Valenzband in das Leitungsband über Photonen anregbar sein sollten. Die Energie von 1,04 eV entspricht einer Wellenlänge von 1177 nm, sie liegt also im nahen Infrarotbereich. Diese Unterschiede der Tantalverbindung zu $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ sind vermutlich auf das Fehlen des ungepaarten Elektrons im $[\text{Ta}(\text{V})\text{Cl}_6]^-$ -Ion zurückzuführen, das in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ dem Wolframatom im $[\text{W}(\text{V})\text{Cl}_6]^-$ -Oktaeder entstammt.

Die Aussagen der Zustandsdichteberechnungen lassen sich weiter verfeinern, wenn man die Anteile einzelner Baugruppen an der Zustandsdichte des Gesamtsystems bestimmt. Hierzu wurden Anionen- und Kationenteil getrennt untersucht, aufgeteilt in das WCl_6 -Oktaeder, das diskrete Chloridion, den Te_6 -Ring und die Iodatome. Die Darstellung dieser Teil-DOS Funktionen ist in Abbildung 32 wiedergegeben. Wie schon bei den Verbindungen, die das Te_7 -Kation enthalten (Seite 43), kann man auch hier die Zustände am Fermienergielevel den $[\text{WCl}_6]^-$ - bzw. $[\text{WOCl}_4]^-$ -

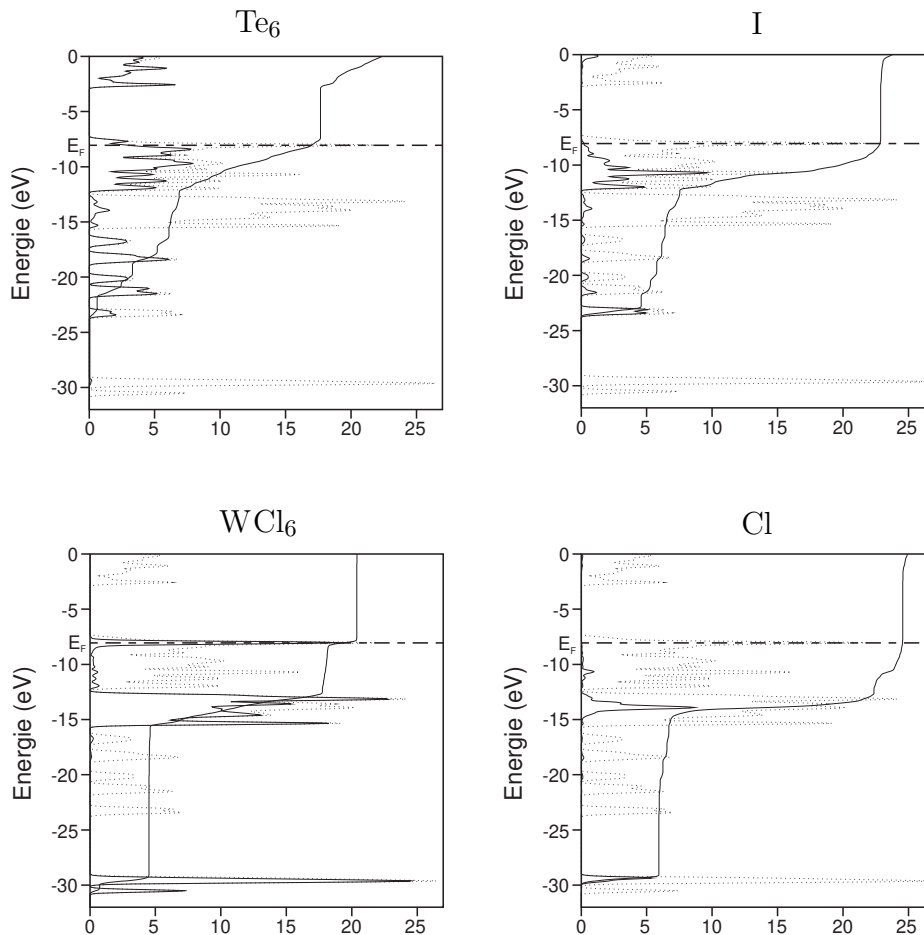


Abbildung 32: Berechneter Anteil der Zustandsdichte einzelner Teilstrukturen in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ an der Gesamtzustandsdichte. Punktiert eingezeichnet die Gesamtzustandsdichte (DOS). Die Zustandsdichte am Fermi-niveau entstammt anti-bindenden W-Cl-Orbitalen.

Ionen zuzuordnen. Sie entstammt antibindenden W-Cl-Orbitalen. Die scheinbar vorhandene Zustandsdichte der Telluratome am Fermi-Niveau ist ein Artefakt der Kurvenglättung. Der Te_6 -Ring besetzt Zustände kurz unter- und oberhalb der Fermi-Energie. Der Beitrag des $[\text{WCl}_6]^-$ -Ions an der Zustandsdichte ist größtenteils auf schmale Energiebänder beschränkt, wie dies für ein Molekül ohne Valenzisomerie zu erwarten ist.

Anders zeigt sich hier die Verteilung der Zustandsdichte bei den Kationen. Sowohl im Tellurring als auch in den an ihn gebundenen Iodatomen sind die Zustände über einen großen Bereich verteilt. Besonders deutlich wird dies an dem stetigen Ansteigen der Integralkurve. Ein großer Teil der Zustände liegt in einem etwa 4 eV

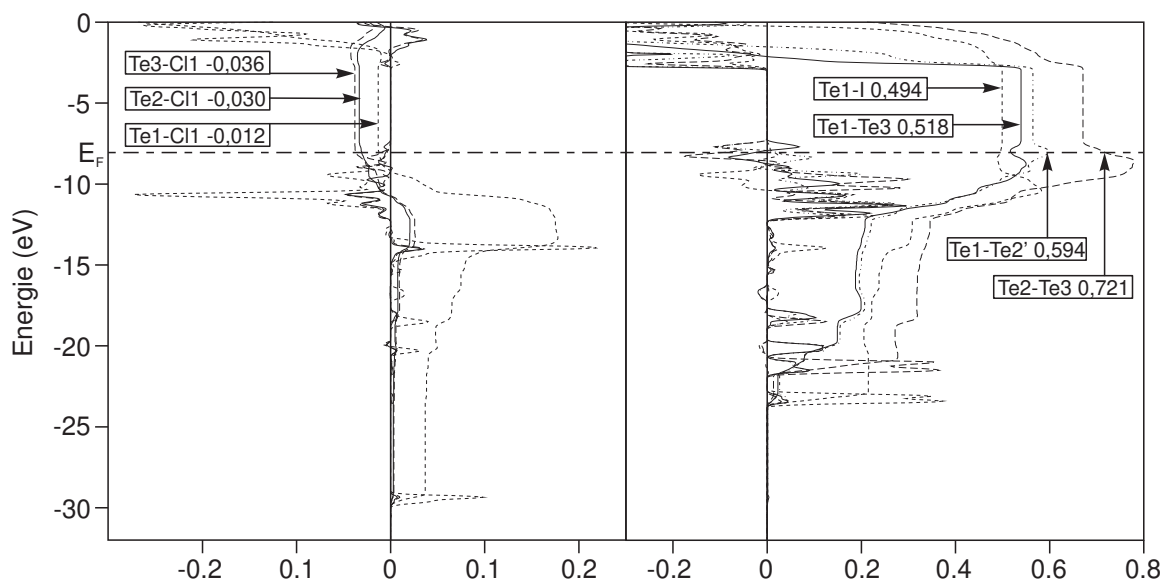


Abbildung 33: Kristallorbital-Überlappungspopulation (COOP) ausgewählter Bindungen in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$. Links die Bindungen des einzelnen Chloratoms zu Tellur, rechts die Te-Te-Bindungen im Te_6 -Ring.

breiten Streifen unterhalb des Fermineaus.

Diese, über einen weiten Bereich verteilten Energiezustände, sprechen für das vorhandensein von Delokalisation im kationischen Strukturgerüst, die bereits an Hand von Grenzstrukturen auf Seite 57 beschrieben wurden. Auch die Berechnungen der Bindungsverhältnisse über eine Kristallorbital-Überlappungspopulationsanalyse (COOP) entspricht dem dort beschriebenen Zustand.

Abbildung 33 zeigt die berechneten Bindungsstärken innerhalb des $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Kations und zwischen den Telluratomen und dem freien Chloridion. Innerhalb des Tellurringes korrelieren die Bindungsstärken mit den Bindungslängen. Die stärkste Bindung ist die zentrale Bindung $\text{Te}_2\text{—Te}_3$. Die zwei anderen Te-Te-Bindungen sind etwas schwächer und liegen dicht beieinander. Fast die gleiche Bindungsstärke weist die Te-I-Bindung auf.

Weiterhin bestätigen die Extended-Hückel-Rechnungen die bisherige Beschreibung des Chloridions als „freies“ Anion. Alle Bindungen zu den benachbarten Telluratomen haben leicht antibindenden Charakter. Auch die berechnete Ladung (Tabelle 25) liegt mit $-0,85$ sehr hoch und spricht für ein nicht kovalent gebundenes Chloridion. Auch in den anderen Verbindungen, die ein solches Chloridion

Tabelle 25: Ladungsverteilung innerhalb der Verbindungen mit dem $\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$ -Kation, nach Extended-Hückel-Rechnungen. Oben zur Übersicht die Ladung der Ionen, unten die Ladung der einzelnen Atome des Kations.

	$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$	$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$	$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$	$(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$
$\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$	+2,84	+3,24	+1,86	+3,06
$[\text{MCl}_6]^-$	-1,42	-2,39	-0,99	-2,22
Cl^-	—	-0,85	-0,88	-0,84
Te1	+1,28	+1,36	+1,19	+1,51
Te2	+0,21	+0,38	+0,02	+0,39
Te3	+0,16	+0,16	+0,01	+0,13
X	-0,21	-0,28	-0,29	-0,50

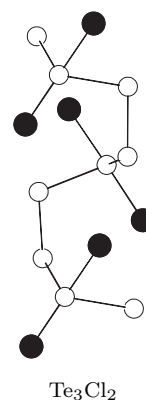
enthalten, liegt die Ladung des Ions im gleichen Bereich. Die beiden unterschiedlichen Sorten von Halogenatomen, „freies“ Chlorid und an den Ring gebundenes Iod, unterscheiden sich also stark voneinander. Dies bestätigt die experimentellen Ergebnisse zu Anfang dieses Abschnittes.

Größer sind die Unterschiede der Ladung der Kationen. In den wolframhaltigen Verbindungen liegt sie für $\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$ zwischen +2,84 und +3,24, in $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ beträgt die Ladung des Kations nur +1,86. Betrachtet man die sehr unterschiedlichen berechneten Ladungen der Wolfram- und Tantalionen bleibt aber die Frage offen, ob die erhaltenen Absolutwerte der Tantalverbindung mit denen der Wolframverbindungen verglichen werden dürfen. Hier ist von großer Wichtigkeit, daß die für die Beschreibung der Atome verwendeten Parameter untereinander konsistent sind. Kleine Abweichungen bei den Parametern der Orbitalbeschreibung verändern hier die Absolutwerte, so daß vor allem sehr ähnliche Verbindungen wie $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]_2$ miteinander verglichen werden sollten.

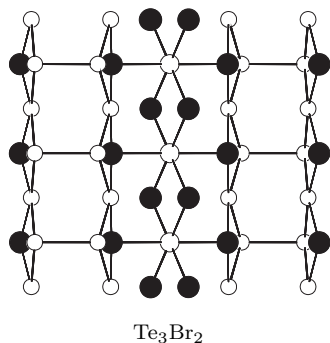
4 $\text{TeBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$, ein neues Tellursubhalogenid

Die Zahl der bislang bekannten Halogenide des Tellurs ist im Vergleich zur Zahl der Halogenide seiner Homologen Schwefel und Selen recht groß. Vor allem chalkogenreiche Halogenide mit Bindungen zwischen den Chalkogenatomen werden fast ausschließlich von Tellur gebildet. Niedervalente Halogenide des Selens und Schwefels sind die bei Raumtemperatur flüssigen, molekularen Verbindungen Se_2X_2 und S_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Alle Halogene bilden mit Tellur binäre Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung. Die höchstmögliche Oxidationsstufe des Tellurs von +6 wird aber nur im Fluorid TeF_6 erreicht¹⁾. Chlor bildet mit Tellur drei bei Raumtemperatur beständige Halogenide: das chlorreiche TeCl_4 ²⁾ und die tellurreichen, auch als Subhalogenide bezeichneten Verbindungen Te_3Cl_2 und Te_2Cl ³⁾. Te_3Cl_2 wird aus unendlichen Ketten von Telluratomen aufgebaut. Sie sind spiralig gedreht, ähnlich der Anordnung der Atome in elementarem Tellur. Jedes dritte Telluratom bindet zwei Chloratome im



Abstand von 250,1 pm und 253,6 pm. Die Te-Te-Bindungen weisen abwechselnd längere und kürzere Bindungslängen auf. Te_2Cl ist isotyp zu dem weiter unten beschriebenen Te_2I . Allerdings ist Te_2Cl metastabil.



Drei verschiedene Tellurbromide sind bekannt. Es bildet das mit dem Chlorid isotype Tetrabromid TeBr_4 ²⁾ und das — im Gegensatz zum Chlorid — thermodynamisch stabile Subbromid Te_2Br ³⁾. Erst in jüngster Zeit wurde das Tellursubbromid Te_3Br_2 ⁴⁾ hergestellt. Trotz der analogen Zusammensetzung ähnelt die Struktur nicht der von Te_3Cl_2 sondern eher derjenigen von Te_2Br . Die dort

enthaltenen, bromverbrückten, kondensierten Te_6 -Ringe in Boot-Konfiguration liegen auch hier vor. Jeweils zwei dieser Stränge sind hier aber über eine TeBr_2 -Kette miteinander verknüpft.

¹⁾L. S. BARTELL, B. M. POWELL; *Molecular Physics* **75** (1992) 689–698

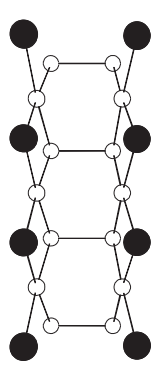
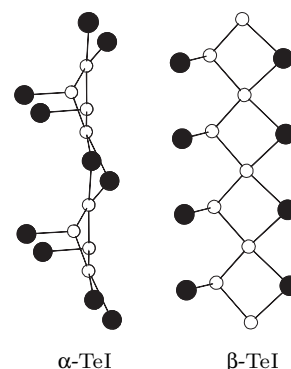
²⁾B. BUSS, B. KREBS; *Inorg. Chem.* **10** (1971) 2795–2800

³⁾R. KNIEP, D. MOOTZ, A. RABENAU; *Z. anorg. allg. Chem.* **422** (1976) 17–38

⁴⁾A. STANKOWSKI; *Dissertation*, Universität Gießen (1997)

Noch vielfältiger zeigt sich die Gruppe der Telluriodide. Man kennt neun strukturell charakterisierte Verbindungen mit drei unterschiedlichen Zusammensetzungen. Es existieren allein fünf Modifikationen von TeI_4 ⁵⁾. Vier der Modifikationen enthalten Te_4I_{16} -Einheiten, die sich nur durch ihre Anordnung im Kristallgitter unterscheiden. ϵ - TeI_4 unterscheidet sich von den anderen durch seine cubanartig verknüpfte Te_4I_{16} -Einheit, wie man sie auch in TeBr_4 und TeCl_4 findet.

Von TeI ⁶⁾ existieren zwei Modifikationen. α - TeI enthält gewellte Vierringe aus Telluratomen, die über zwei Iodbrücken mit benachbarten Tellurringen verknüpft sind. Die nicht verbrückenden Telluratome binden je ein weiteres Iodat. In der Struktur von β - TeI gibt es Zickzack-Ketten von Telluratomen. Je ein Iodat verbrückt ein Telluratom mit dessen vorletzten und übernächsten Nachbaratom. Die dazwischenliegenden Telluratome gehen mit jeweils einem weiteren Iodat eine Bindung ein. In größerem Abstand kommt es noch zu weiteren koordinierenden Wechselwirkungen der Telluratome mit Iodatomen benachbarter Stränge.



Te_2I

Ein noch tellurreicheres Iodid ist das mit dem Bromid isotype Te_2I^3 . Es enthält eine doppelte Zickzack-Kette von Tellur mit einer etwas längeren Bindung zwischen jedem zweiten Telluratom benachbarter Ketten. Man erhält so eine Kette aus kondensierten Te-Sechsringen in Wannenkongformation. Eine weitere Verbindung ist $(\text{Te}_2)_2(\text{I}_2)^7$, bei dem es sich um eine Intercalationsverbindung handelt. Zwischen Schichten aus parallel zueinander angeordneten Te_2 -Hanteln liegen Schichten aus Iodmolekülen. Diese Verbindung enthält aber variable

Mengen Wasserstoff in Form von Iodwasserstoff und man kann die Verbindung daher nur bedingt in die Gruppe der Iodide einreihen. Von den Telluriodiden sind nur δ - TeI_4 und α - TeI thermodynamisch stabil. Hinzu kommen die bei Raumtemperatur nicht beständigen Halogenide TeX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Sie stellen bei Transportreaktionen wichtige Gasphasenspezies dar und sind massenspektroskopisch

⁵⁾R. KNIEP, H. J. BEISTER; *Z. Naturforsch* **43b** (1988) 966–980

⁶⁾R. KNIEP, D. MOOTZ, A. RABENAU; *Z. anorg. allg. Chem.* **422** (1976) 17–38

⁷⁾R. KNIEP, H. J. BEISTER; *Angew. Chem.* **97** (1985) 399–400

und über Elektronenbeugung eindeutig nachgewiesen⁸⁾⁹⁾.

Die Darstellung der Chloride und Bromide erfolgt am einfachsten über Gasphasentransport oder Reaktionen der stöchiometrisch eingesetzten Elemente durch Aufschmelzen und Tempern. Die Iodide lassen sich bevorzugt durch Hydrothermalsynthese in sauren Medien wie konzentrierter Iodwasserstoffsäure¹⁰⁾, teilweise aber auch über Gasphasentransport darstellen.

Mit der im folgenden beschriebenen Verbindung konnte ein neues Subhalogenid des Tellurs über den Weg des Gasphasentransportes hergestellt und über Einkristall-Strukturuntersuchungen charakterisiert werden. Es enthält Tellur formal in der Oxidationsstufe +1 und ist nicht isotyp zu einer der bisher bekannten Tellurhalogenide. Zahlreiche Te-Te-Bindungen lassen den Vergleich mit den oben beschriebenen Subhalogeniden zu. Eine Ladungsbetrachtung über mesomere Grenzstrukturen und Rechnungen nach der Extended-Hückel-Methode ergänzen die Beschreibung der Struktur.

⁸⁾W. GREYER; *Ann. Phys* **26** (1936)

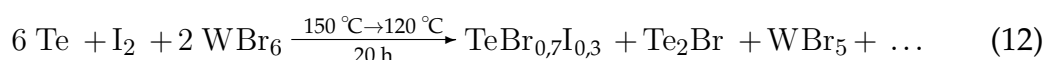
⁹⁾M. T. ROGERS, R. A. SPURR; *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 1950–1959

¹⁰⁾A. RABENAU, H. RAU; *Inorg. Syntheses* **14** (1973) 160

4.1 Darstellung der Verbindung

Zur Übersichtlichkeit wird im weiteren Text die neue Substanz nur als TeBr bezeichnet, obwohl dadurch der nicht vernachlässigbare Iodgehalt, ohne den diese Substanz möglicherweise gar nicht existent wäre, nicht berücksichtigt wird.

Die Darstellung von TeBr war keine gezielte Reaktion zur Synthese eines neuen Tellurhalogenids, sondern TeBr entstand, in sehr geringer Ausbeute, als Nebenprodukt einer Umsetzung von Te und I mit WBr₆.



Ziel dieser Reaktion war die Verbindung (Te₆I₂)[WBr₆]₂, die als Homologes der bereits bekannten Verbindung (Te₆I₂)[WCl₆]₂¹¹⁾, an Stelle des Chlorids, das größere [WBr₆]⁻-Ion enthalten sollte.

Zur Durchführung der Reaktion wurden 273 mg Te, 91 mg I und 237 mg WBr₆ in einer unter Vakuum ausgeheizten Duranglasampulle mit einem Innendurchmesser von 14 mm, einer Wandstärke von 2,2 mm und einer Länge von etwa 16 cm abgefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Der Reaktionsansatz entspricht in seinem molaren Verhältnis der Eduktseite von Gleichung (12).

Die Ampulle wurde in einen Röhrenofen überführt und bei 250 °C fünf Stunden getempert, wobei das Substanzgemenge im kälteren, äußeren Teil des Ofens lag. Danach wurde die Ampulle umgedreht und bei einem Temperaturgefälle von 150 auf 120 °C etwa 20 Stunden belassen. Nach der Reaktionszeit befanden sich in der Senke schwarze Plättchen aus Te₂Br sowie einige schwarze Kristalle mit ähnlichem Habitus auf der Quellenseite. Diese konnten als das hier beschriebene, neue Tellurhalogenid identifiziert werden.

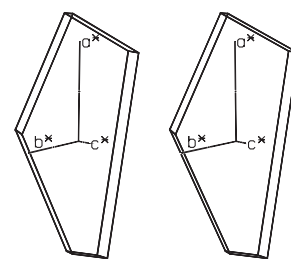
Das erhoffte Produkt (Te₆I₂)[WBr₆]₂ konnte bei dieser Reaktion jedoch nicht beobachtet werden. Anders als WCl₆ zersetzt sich WBr₆ bereits bei diesen vergleichsweise niedrigen Temperaturen merklich und wirkt als mildes Bromierungsmittel für das Tellur. Versuche, das neue Halogenid nur aus Tellur und Brom bzw. Tellur, Brom und Iod darzustellen waren nicht erfolgreich. Aber auch die Synthese

¹¹⁾J. BECK; *Chem. Ber.* **128** (1995) 23–27

nach Reaktionsgleichung (12) erwies sich als nicht reproduzierbar. Eine Schwierigkeit bestand in der Ähnlichkeit der Kristalle zu Te_2Br . Alle ausgesuchten Einkristalle der folgenden Ansätze erwiesen sich als Te_2Br , daher konnten nur zwei Einkristalle dieser Verbindung in Markröhrchen abgefüllt und röntgenographisch untersucht werden.

4.2 Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein Einkristall mit der Form eines unregelmäßigen, fünfseitigen Plättchens der Abmessung $0,05 \times 0,36 \times 0,50 \text{ mm}^3$ in einem argongefüllten Handschuhkasten in ein Markröhrchen von 0,5 mm Durchmesser gefüllt. Zur Beseitigung von Feuchtigkeitsresten wurde das Markröhrchen zuvor unter Vakuum ausgeheizt. Filmaufnahmen zeigten keine Spiegelebenen und eine höchste Symmetrie von $\bar{1}$ konnte durch die Messung auf einem Röntgendiffraktometer mit Flächendetektor bestätigt werden. Im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung konnte die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ bestätigt werden. Die weiteren Parameter der Messung sind in Tabelle 26 zusammengefaßt.



angenäherter Kristallhabitus
stereoskopische Darstellung

Eine Absorptionskorrektur des Datensatzes wurde auf Grundlage von 23 ausgewählten Reflexen, die mit dem Vierkreisdiffraktometer jeweils über einen Ψ -Bereich von 360° vermessen wurden, angefertigt. Dazu wurde eine Kristallbeschreibung über 7 Flächen durch das Programm HABITUS¹²⁾ zum besten Mittelungswert der Ψ -Daten optimiert.

Die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte über das Programm SHELXS-86. Mit den Direkten Methoden konnte ein Strukturvorschlag erarbeitet werden, aus dem vier Telluratome in die Verfeinerungsrechnung mit dem Programm SHELXL-93 übernommen werden konnten. Aus Differenzfourier-Karten konnten sukzessive die restlichen Atome entnommen werden, die zunächst alle mit Te besetzt wurden. Auf Grund der Umgebung und der Größe der isotropen Schwingungsparameter wurden einige Lagen dann mit Br besetzt. Bei einer Restelektronendichte von etwa $4,5 e/10^6 \text{ pm}^3$ waren keine weiteren Atome mehr auffindbar.

¹²⁾W. HERRENDORF, H. BÄRNIGHAUSEN; *Universität Gießen & Universität Karlsruhe* (1993-1998)

Tabelle 26: Kristallographische Daten der Verbindung TeBr.

Summenformel	Br _{4,14} I _{1,86} Te ₆	
Gitterkonstanten	$a = 757,9(5) \text{ pm}$	$\alpha = 100,22(6)^\circ$
	$b = 923,5(7) \text{ pm}$	$\beta = 97,35(6)^\circ$
	$c = 1268(1) \text{ pm}$	$\gamma = 95,67(5)^\circ$
Zellvolumen	$859,50 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$	
Dichte (berechnet)	$5,149 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Meßbereich	$11,30^\circ < 2\theta < 55,99^\circ$	
Zahl der gemessenen Reflexe	6233	
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{(\text{int})}$	3700; 2,17%	
Zahl der verfeinerten Parameter	115	
Verhältnis Reflexe : Parameter	32,2	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 229,8 \text{ cm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung über 8 Flächen, Optimierung der Flächen über 23 Ψ -abgetastete Reflexe	
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 8,40\%$ $R(F) = 3,82\%$ $R(F) = 3,12\%$ für 3266 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$	
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+0,93 / -1,31	

a) $wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(W(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(W(F_o^2))^2}}$; $R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$
 $W = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0369 * P)^2 + 7,99 * P)^{-1}$; $P = (\frac{1}{3} (\text{Max.}(0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} * F_c^2)$

Tabelle 27: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B [10^4pm^2] der Atome von TeBr.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Te1	-0,13052(7)	0,78435(5)	0,22403(4)	2,13(1)
Te2	-0,06524(7)	0,68779(5)	0,43782(4)	2,18(1)
Te3	0,01154(7)	0,41666(5)	0,34237(4)	2,09(1)
Te4	0,37659(7)	0,51838(5)	0,34700(4)	2,25(1)
Te5	0,53687(7)	0,29435(5)	0,41624(4)	2,23(2)
Te6	0,41092(7)	0,08276(5)	0,20673(4)	2,18(1)
Br1/I1	0,1447(1)	0,67821(7)	0,12784(6)	3,24(3)
Br2/I2	-0,3564(2)	0,5507(2)	0,12960(8)	3,98(4)
Br3/I3	-0,3965(2)	0,92124(9)	0,35851(8)	3,28(3)
Br4/I4	0,1099(2)	1,04555(9)	0,33973(8)	3,08(3)
Br5/I5	0,2058(2)	0,2336(1)	0,09065(7)	3,89(3)
Br6/I6	0,6983(2)	0,13111(8)	0,11060(7)	3,49(3)

Tabelle 28: Prozentualer Anteil der Besetzung der Halogenlagen in TeBr durch Brom und Iod, gerundet, ohne Nachkommastellen.

Lage	Br	I	Lage	Br	I
Br1/I1	36	64	Br4/I4	98	2
Br2/I2	81	19	Br5/I5	65	35
Br3/I3	82	18	Br6/I6	51	49
Im Mittel über alle Lagen				69	31

Tabelle 29: Koeffizienten U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von TeBr [pm^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	267(3)	253(3)	306(3)	45(2)	31(2)	94(2)
Te2	274(3)	215(3)	351(3)	72(2)	55(2)	59(2)
Te3	277(3)	236(3)	270(3)	70(2)	10(2)	20(2)
Te4	298(3)	246(3)	318(3)	50(2)	51(2)	56(2)
Te5	240(3)	239(3)	361(3)	45(2)	34(2)	37(2)
Te6	279(3)	229(3)	299(3)	38(2)	26(2)	3(2)
Br1/I1	387(5)	398(4)	475(5)	101(3)	104(3)	109(3)
Br2/I2	459(7)	509(6)	478(6)	-144(4)	100(4)	9(4)
Br3/I3	432(6)	400(5)	504(6)	211(4)	139(4)	196(4)
Br4/I4	360(6)	298(5)	471(6)	-23(3)	100(4)	-27(4)
Br5/I5	615(7)	533(6)	372(5)	262(4)	62(4)	97(4)
Br6/I6	406(6)	431(5)	467(5)	25(3)	110(4)	9(4)

Eine Verfeinerung nur mit Tellur und Brom brachte annehmbare Gütefaktoren von 15,2% für wR_2 und 5,0% für R_1 . Da jedoch eine Fehlbesetzung der Halogenlagen mit Iod nicht auszuschließen war, wurden Brom und Iod nebeneinander auf der gleichen Lage verfeinert (EADP und EXYZ Instruktionen des Programms SHELXL-93). Die R-Werte änderten sich hierdurch zu 8,4% für wR_2 und 3,1% für R_1 . Die Restelektronendichte sank von $4,1 e/10^6 \text{pm}^3$ auf $0,9 e/10^6 \text{pm}^3$. Die hieraus erhaltene Besetzung der einzelnen Lagen mit Brom und Iod ist Tabelle 28 zu entnehmen. Die Lageparameter der Atome in TeBr sind in Tabelle 27, die Parameter des anisotropen Temperaturkoeffizienten in Tabelle 29 aufgeführt.

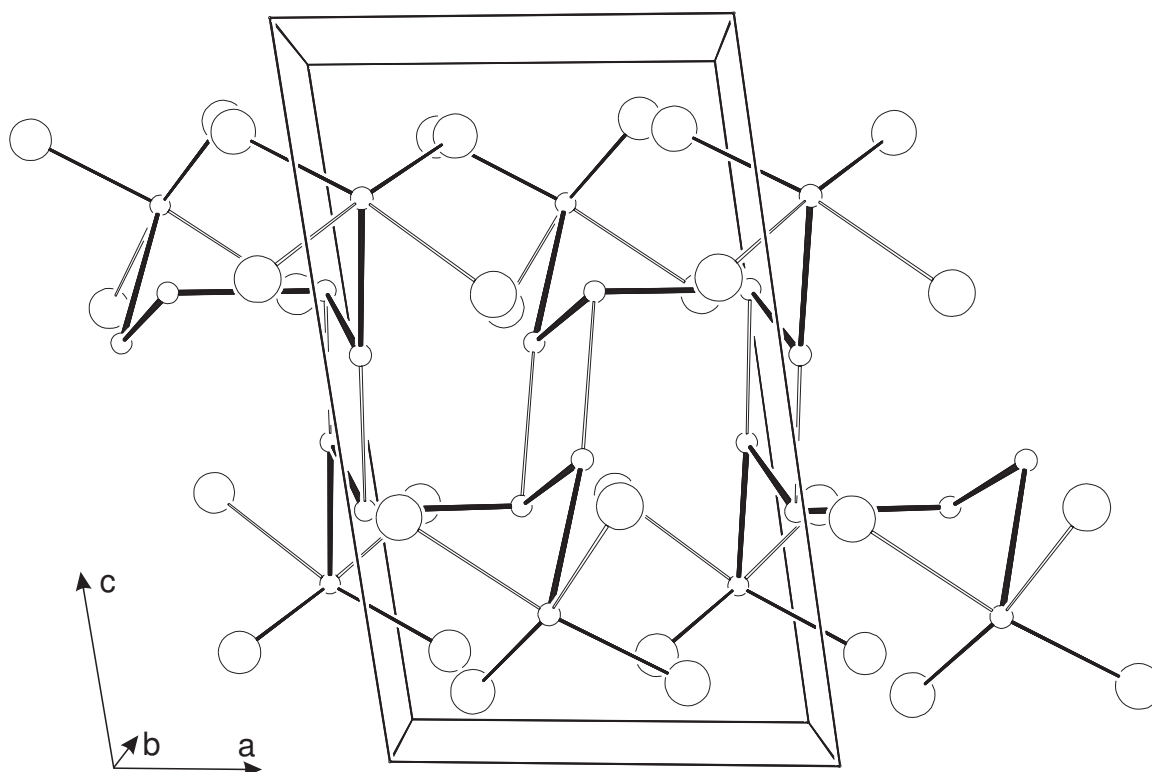


Abbildung 34: Blick auf die ac -Ebene der Elementarzelle von TeBr . Die kleinen Kreise stellen Telluratome dar, die großen Kreise stehen für die Halogenatome.

4.3 Diskussion der Struktur

Abbildung 34 zeigt einen perspektivischen Blick entlang der b -Achse der triklinen Elementarzelle von TeBr . Die dreidimensionale Struktur von TeBr wird aus Einheiten aufgebaut, die aus einer Kette von sechs Telluratomen besteht. Die endständigen Atome sind annähernd quadratisch-planar von Bromatomen koordiniert (Abbildung 35). Aus einer „Least Squares“-Ebene durch die vier umgebenden Bromatome steht das zentrale Telluratom nur 7,6 pm hervor.

Die Abstände innerhalb der Tellurkette liegen zwischen 271,9 pm und 299,8 pm, hierbei wechseln sich kürzere und längere Abstände ab. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tabelle 30 aufgelistet.

Die hier gefundenen Abstände innerhalb der Tellurkette liegen im Rahmen der Abstände, die man für Te-Te -Bindungen in den anderen Tellur-Subhalogeniden findet. In der geschraubten Kette von Te_3Cl_2 liegen die Abstände zwischen den

Tabelle 30: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] der Verbindung TeBr.

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Te1—Te2	299,8(3)	Te1–Te2–Te3	92,11(7)
Te2—Te3	273,2(2)	Te2–Te3–Te4	92,17(6)
Te3—Te4	282,2(2)	Te3–Te4–Te5	101,10(6)
Te4—Te5	271,9(2)	Te4–Te5–Te6	93,10(7)
Te5—Te6	298,8(3)	Te2–Te1–Br1	100,83(6)
Te2—Te3(I)	309,9(2)	Te2–Te1–Br2	95,09(7)
Te3—Te2(I)	309,9(2)	Te2–Te1–Br3	73,96(6)
Te4—Te5(III)	314,1(3)	Te2–Te1–Br4	82,65(7)
Te5—Te4(III)	314,1(3)	Br1–Te1–Br2	92,73(7)
Te1—Br1	272,6(2)	Br2–Te1–Br3	93,96(7)
Te1—Br2	261,7(2)	Br3–Te1–Br4	83,15(7)
Te1—Br3	303,1(2)	Br4–Te1–Br1	90,03(7)
Te1—Br4	291,3(3)	Te5–Te6–Br5	104,12(7)
Te6—Br5	266,4(2)	Te5–Te6–Br6	98,14(7)
Te6—Br6	266,6(2)	Te5–Te6–Br3(VI)	71,88(7)
Te6—Br3(VI)	296,5(2)	Te5–Te6–Br4(VII)	75,63(6)
Te6—Br4(VII)	303,3(2)	Br5–Te6–Br6	94,98(6)
I	$-x, -y+1, -z+1$	Br6–Te6–Br3(VI)	92,62(6)
III	$-x+1, -y+1, -z+1$	Br3(VI)–Te–Br4(VII)	83,92(6)
IV	$x-1, y+1, z$	Br4(VII)–Te–Br5	88,25(6)
V	$x, y+1, z$	Te1–Br3–Te6(IV)	101,74(6)
VI	$x+1, y-1, z$	Te1–Br4–Te6(V)	106,46(6)
VII	$x, y-1, z$		

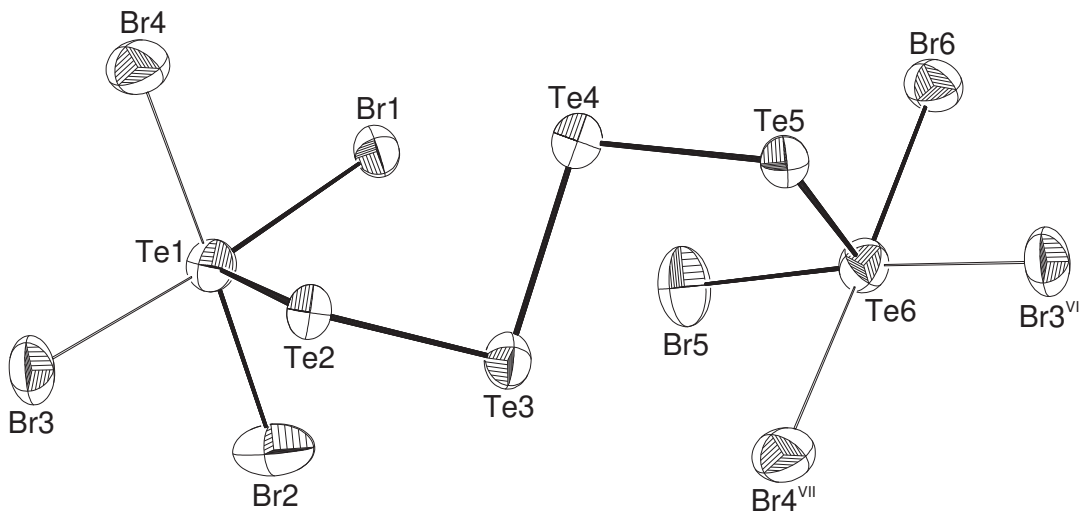


Abbildung 35: Die grundlegende Baueinheit in TeBr. Diese Einheit verknüpft jeweils zwei weitere zu unendlichen Ketten entlang der kristallographischen a -Achse.

Telluratomen zwischen 267,0 pm und 286,1 pm, in der doppelten Zickzack-Kette von Te_2Br zwischen 280,8 und 291,9 pm, in der Kette von β -TeI bei 290,9 pm und in den Tellur-Vierringen von α -TeI liegen die Abstände zwischen 278,6 und 292,8 pm. Einzig die langen Bindungen in TeBr zwischen Te1—Te2 mit 299,8 pm und Te5—Te6 mit 298,8 pm heben sich von den üblicherweise gefundenen Bindungslängen ab. Dennoch liegen die Abstände deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 440 pm. Diese verlängerten Bindungen wie auch die alternierenden Abstände innerhalb der Kette können gut mit dem Modell in Einklang gebracht werden, welches man aus der Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen ableiten kann (Abbildung 36).

Die Grenzstrukturen auf der linken Seite der Abbildung gehen von verbrückenden Bindungen der Bromatome Br3 und Br4 aus. Dadurch wird die Formulierung einer positiven Ladung an den Kettenenden Te1 und Te6 und einer negative Ladung an Te3 und Te4 notwendig, die dann jeweils fünf Elektronenpaare haben. Diese Grenzstrukturen weisen somit eine ungünstige Ladungsverteilung auf. Wahrscheinlicher ist die Mesomerie zwischen den drei rechts abgebildeten Grenzstrukturen. Hier liegen die Bromatome Br3 und Br4 als freie Ionen vor, mit nur elektrostatischer Wechselwirkung zu Te1 bzw. Te6. Eine positive Ladung ist entweder am Kettenende (Te1, Te6) oder an den Telluratomen Te3 und Te4 vorzufinden. Zusätz-

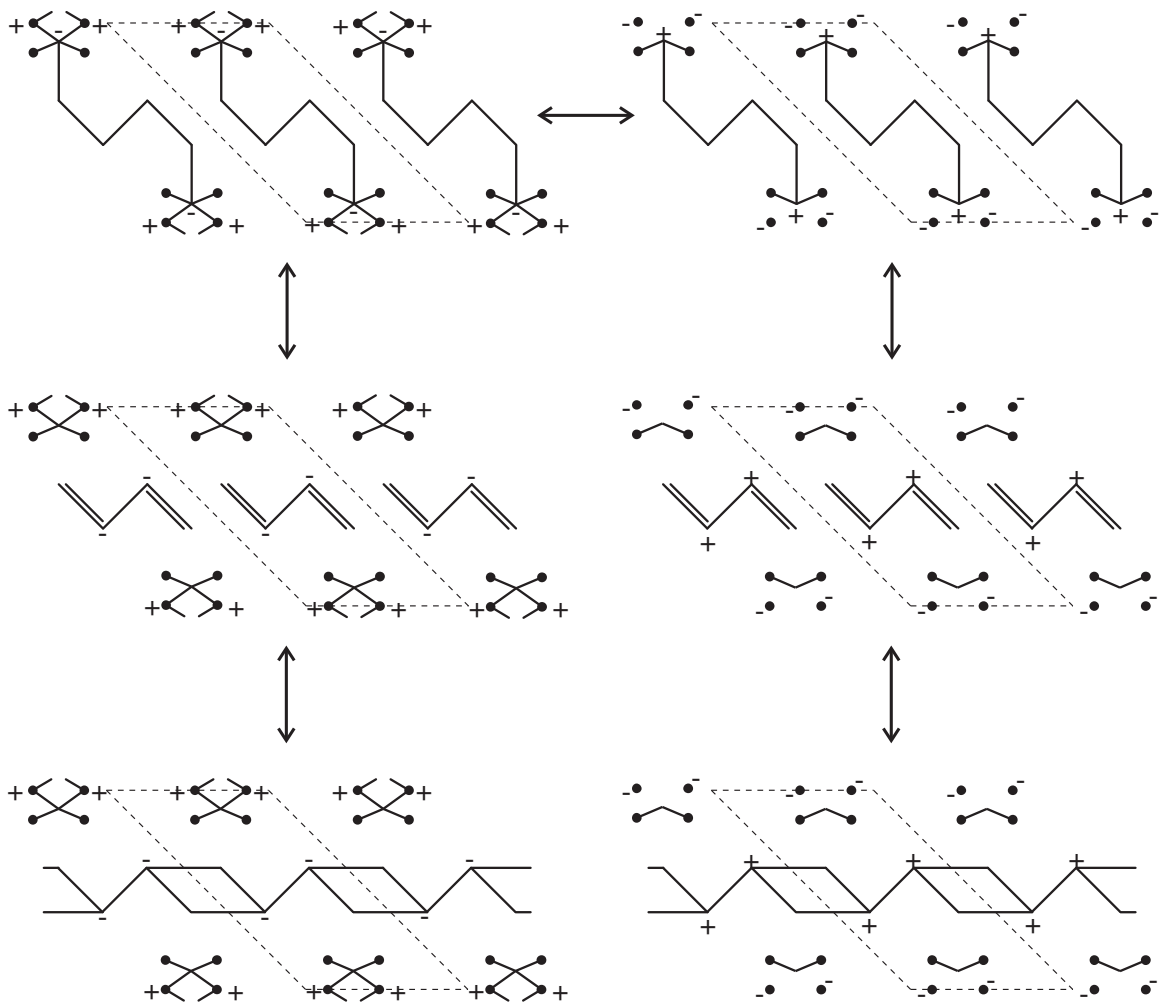


Abbildung 36: Mesomere Grenzstrukturen der Ladungsverteilung in TeBr. Links unter Annahme verbrückender Te-Br-Te-Bindungen, rechts unter Annahme freier Halogenid-Ionen. Die punktiert gezeichneten Kästen umschließen jeweils eine asymmetrische Einheit.

lich kommt es zu Bindungen zwischen benachbarten Monomeren. Brom erhält somit als elektronegativerer Partner eine negative Ladung, das Tellurgerüst eine zweifach positive.

Bei beiden aufgezeigten Mesomeriemöglichkeiten gibt es Doppelbindungsanteile in den Bindungen der benachbarten Atome Te2—Te3 und Te4—Te5. Dies sind in TeBr die Bindungen mit den kürzesten Te-Te-Abständen von 271,9 und 273,2 pm. Die anderen Te-Te-Bindungen sind mindestens 9 pm länger (Te3—Te4). Am längsten sind die äußeren Bindungen zu Te1 und Te6, außerdem die verbrückenden

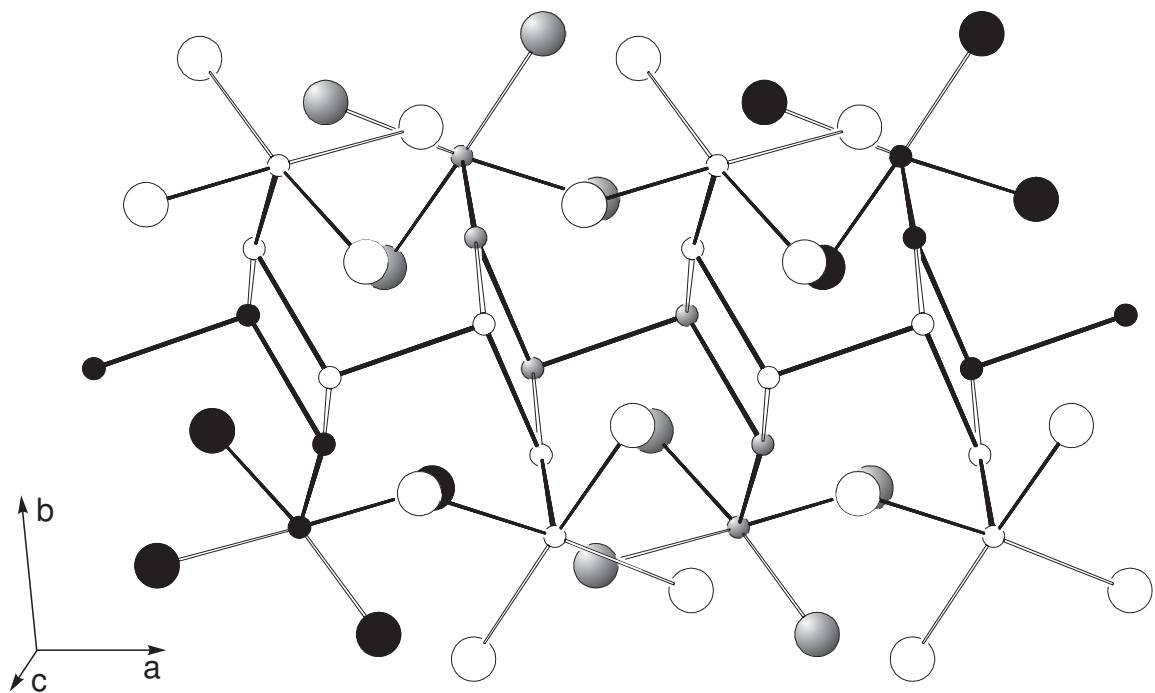


Abbildung 37: Verknüpfung einzelner Monomere zu Strängen. Einzelne Monomere sind in unterschiedlicher Schattierung dargestellt um die Verknüpfung zu verdeutlichen. Telluratome sind durch kleine Kugeln dargestellt, Halogenatome durch große. Die Bindungen zwischen Monomeren sind dünn eingezeichnet.

Bindungen Te3—Te2(I) und Te4—Te5(III) , durch welche die einzelne Monomere zu eindimensional unendlichen Strängen entlang der kristallographischen a -Achse verknüpft werden (Abbildung 37). Aus den mesomeren Grenzstrukturen läßt sich eine Bindungsordnung < 1 für diese langen Bindungen ableiten.

Senkrecht hierzu sieht man Kanäle, die aus den inneren Telluratomen (Te2 - Te5) gebildet werden (Abbildung 38). Diese verbrückenden Te-Te-Bindungen sind mit 309,9 und 314,1 pm um 10,1 bzw. 14,3 pm länger als die Bindungen in der Kette. Betrachtet man nur die Abstände zwischen den inneren vier Telluratomen des Monomers, die die Verknüpfung des Stranges ausmachen, sind die verbrückenden Bindungen sogar um 27,7 bzw. 31,9 pm länger. Zur besseren Übersicht sind alle wichtigen Abstände der Verbindung TeBr in Abbildung 39 auch graphisch aufgetragen. Man erkennt deutlich die kürzeren Abstände innerhalb der Kette, zwei Abstände kurz unterhalb 300 pm zu den halogenkoordinierten Telluratomen und zwei längere Bindungen, die die einzelnen Monomere verknüpfen.

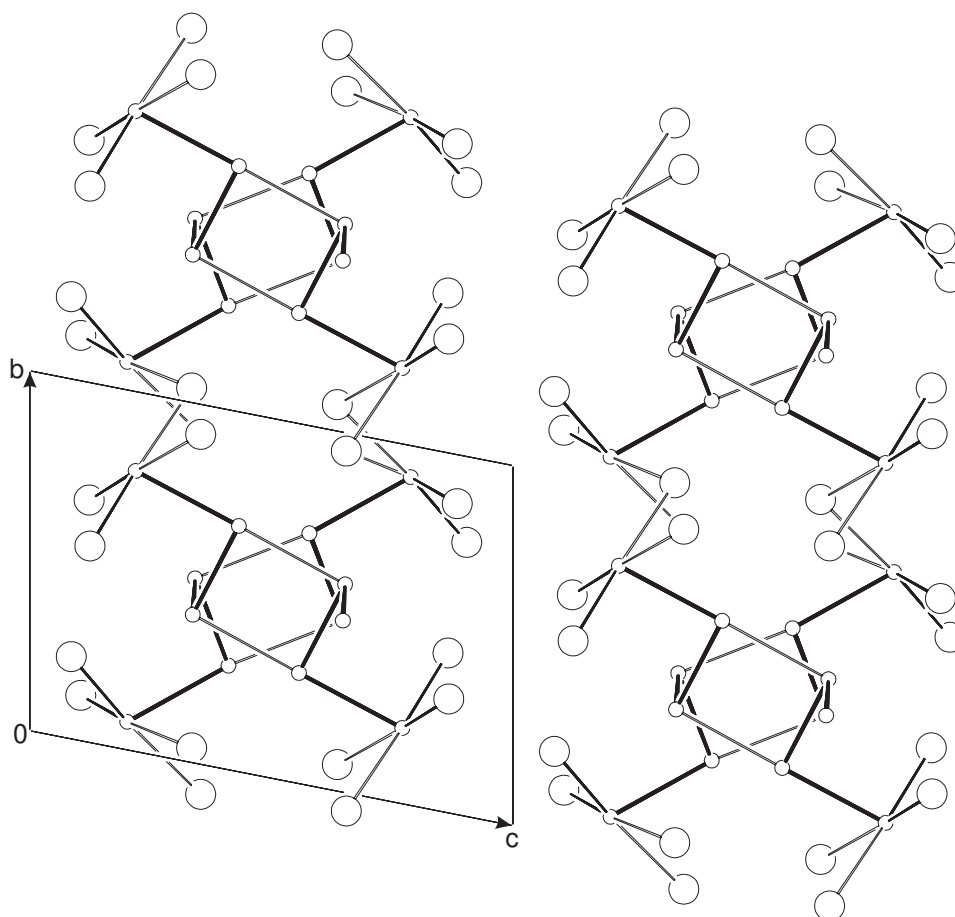


Abbildung 38: Blick entlang der a -Achse auf vier Kanäle. In b -Richtung verknüpfen Halogenatome benachbarte Stränge zu Schichten. Diese liegen in c -Richtung lose aneinander, da sie durch doppelte Halogenlagen voneinander getrennt sind.

Die Tellur-Brom-Abstände teilen sich in zwei Bereiche auf. Kurze Abstände zeigen die Bindungen Te1—Br1 mit 272,6 pm, Te1—Br2 mit 261,7 pm, Te6—Br5 mit 266,4 pm und Te6—Br6 mit 266,2 pm. Diese Abstände sind etwas kürzer als die Bindungen im quadratisch-planaren TeBr_4^{2-} -Anion¹³⁾ — sie liegen dort bei 275,3 pm — aber doch deutlich länger als die Te-Br-Bindungen in TeBr_2 , das als Neutralmolekül in der Gasphase nachgewiesen werden konnte¹⁴⁾. Dort beträgt die Bindungslänge 251 pm. Vergleichbare Werte für Bindungslängen von Tellur zu Halogenlagen mit hohem Iodanteil in TeBr , findet man z.B. in β -TeI mit 274,2 pm und α -TeI mit ebenfalls 274,2 pm und 274,0 pm. Die längere Bindung Te1—Br1 (272,6 pm)

¹³⁾S. POHL, W. SAAK; *Z. Naturforsch.* **40** (1985) 251–257

¹⁴⁾M. T. ROGERS, R. A. SPURR; *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 1950–1959

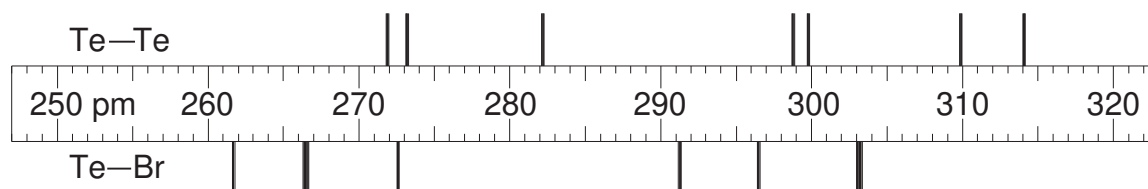


Abbildung 39: Graphische Darstellung der kurzen Te-Te- und Te-Br-Abstände [pm] in der Struktur von TeBr.

läßt sich so gut mit dem erhöhten Iodanteil von 64% auf der Lage Br1 in Einklang bringen.

Längere Te-Br Abstände findet man zu den Atomen Br3 und Br4. Hier findet man mit 18% und 2% gleichzeitig auch den geringsten Iodanteil aller Halogenlagen. Br3 und Br4 verbrücken ein endständiges Telluratom mit zwei weiteren endständigen Telluratomen benachbarter Ketten. Die kürzesten Abstände von den Bromatomen Br3 und Br4 zu benachbarten Telluratomen sind mindestens 20 pm länger als Te-Br-Abstände zu den anderen Halogenatomen. Sie liegen bei 296,5 und 303,1 pm für Br3 und 291,3 und 303,3 pm bei Br4. Die Verbrückung der Telluratome über Bromatome erfolgt nicht linear, sondern schließt einen Winkel von $101,74^\circ$ bzw $106,46^\circ$ ein. Dies unterscheidet diese Anordnung vom $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ -Ion in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2(\text{Te}_2\text{I}_6)^{15)}$, welches planar aufgebaut ist. Man findet dort Abstände von 280,1 pm für die kürzeste terminale Bindung und 306,1 pm für die kürzeste verbrückende Bindung. Wie für eine reine Te-I-Bindung zu erwarten, sind diese Abstände damit etwas länger als die Te-Br-Bindungen (mit geringem Iodanteil) in TeBr.

Durch diese Verbrückung einzelner Stränge über gemeinsame Halogenatome erhält man Schichten von Strängen. Die kürzesten Abstände von einem Telluratom einer Schicht zu einem Halogenatom der benachbarten Schicht beträgt 392,9 pm. Beide halogenkoordinierten Telluratome (Te1 und Te6) haben jeweils zwei koordinierende Wechselwirkungen bis 410 pm zu Halogenatomen der Nachbarschicht. Diese liegen nur knapp wenig unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 435 pm. Die Schichten sind also nur sehr schwach aneinander gebunden.

Auch die vier inneren Telluratome (Te2 - Te5) werden durch die umgebenen Halogenatome koordiniert. Hier kommt es aber nicht zu starken Wechselwirkungen.

¹⁵⁾K. ERPENSTEIN; *Dissertation*, Universität Münster (1986)

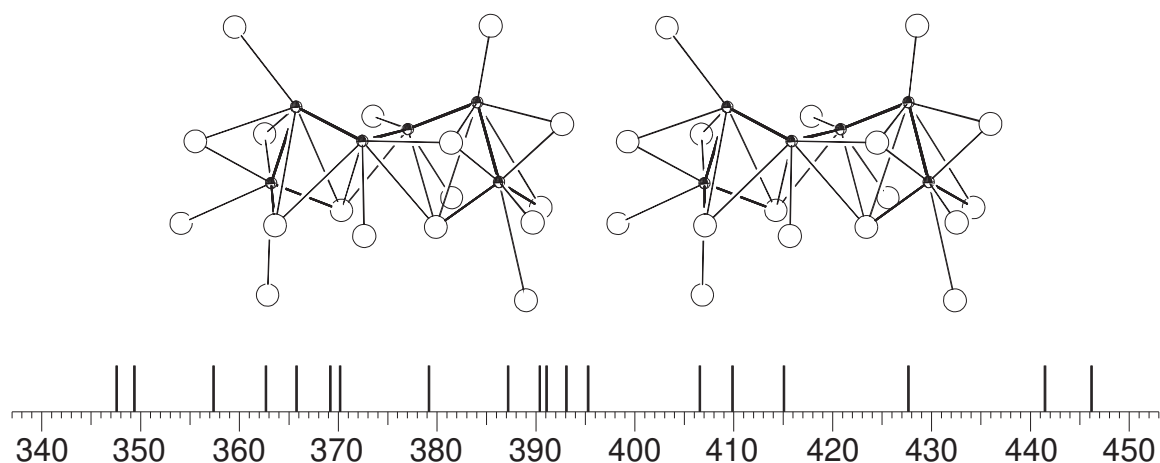


Abbildung 40: Stereoskopische Darstellung der Koordination der Telluratome in TeBr durch Bromatome bis zu einem Abstand von 450 pm. Unten: Graphische Darstellung der koordinierenden Te-Br-Abstände [pm] in TeBr.

Der kürzeste Abstand beträgt 347,6 pm. Es folgen kontinuierlich weitere Abstände, die, zur besseren Übersicht, auch graphisch dargestellt sind (Abbildung 40).

Zusammenfassend kann man die Formel TeBr für diese Verbindung aus zwei unterschiedlichen Richtungen ableiten. Ausgehend von einer ladungsneutralen, molekularen Schreibweise, die von einem verknüpften Monomer als asymmetrische Einheit ausgeht erhält man aus der Niggli-Schreibweise: $\text{Te}_6\text{Br}_4\text{Br}_{4/2} \Rightarrow \text{Te}_6\text{Br}_6 \Rightarrow \text{TeBr}$.

Die zweite Möglichkeit der Ableitung geht stärker auf die Aussagen der Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen über die Bindungsverhältnisse ein. Sie stellt den ionischen Charakter in den Vordergrund und spiegelt eine ionische mesomere Grenzstruktur wider, wie sie bereits in

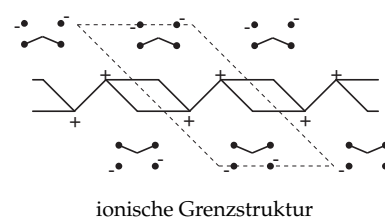


Tabelle 36 (Seite 88) unten rechts dargestellt ist. Trennt man die Bindungselektronen zwischen Te und Br im Sinne einer ionischen Grenzstruktur und berücksichtigt man den polymeren Charakter der kationischen Teilstruktur ein so erhält man die Formel $\infty^1[\text{Te}_4^{2+}](\text{Br}^-)_2 \cdot (\text{TeBr}_2)_2$.

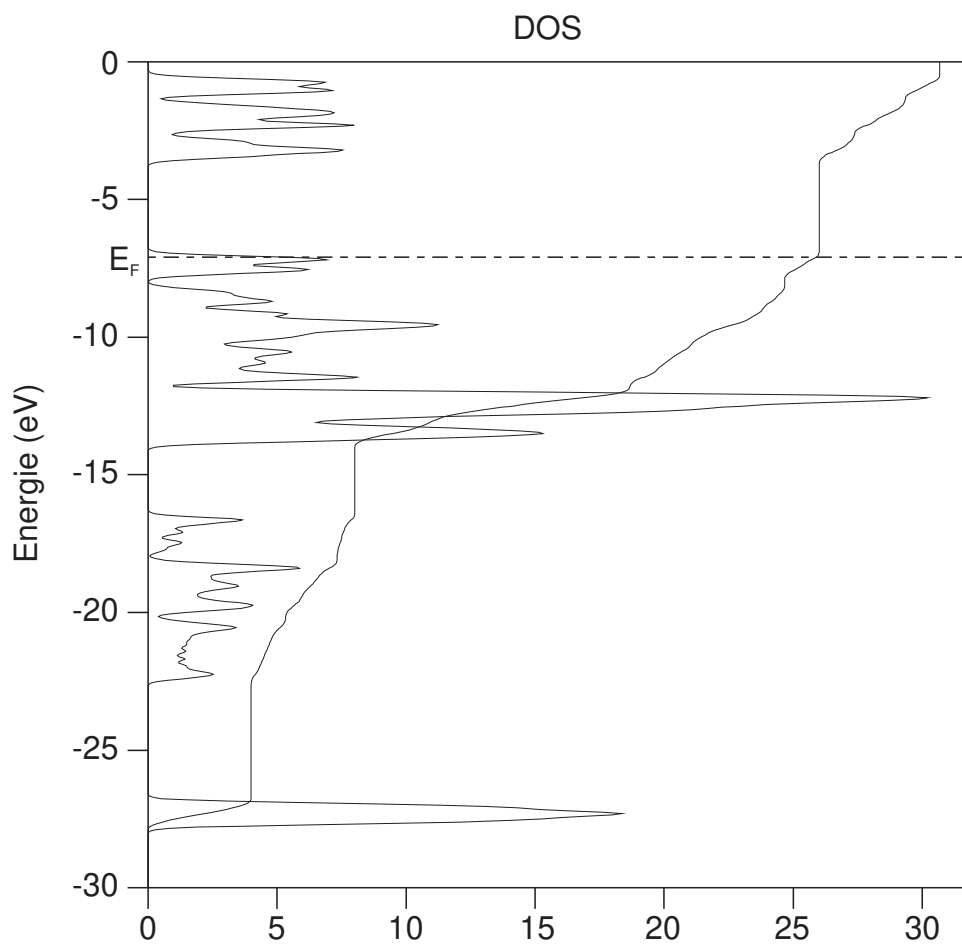
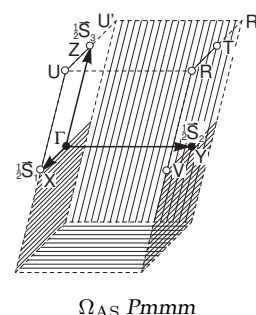


Abbildung 41: Gesamtzustandsdichte (DOS) der Kristallorbitale in TeBr.

4.4 Bandstrukturrechnungen an $\text{TeBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse und Ladungen in TeBr wurden Rechnungen nach der Extended-Hückel Methode durchgeführt. Die hierfür verwendeten Parameter für die Atomorbitale sind in Tabelle 33 auf Seite 101 im Anhang aufgeführt. Die asymmetrische Einheit (Ω_{AS}) wurde entsprechend der Vorgaben von RAMIREZ und BÖHM gewählt¹⁶⁾. Da im triklinen Kristallsystem die Vorzugsrichtungen des reziproken Raums nicht mit den Achsen der Elementarzelle zusammenfallen werden im folgenden Vektoren im reziproken Raum zur Angabe von Richtungen im reziproken Raum verwendet.



In etwa gelten jedoch — für nicht zu sehr von 90° verschiedene triklin Winkel —

¹⁶⁾R. RAMIREZ, M. C. BÖHM; *Int. J. Quantum Chem.* **34** (1988) 571–594

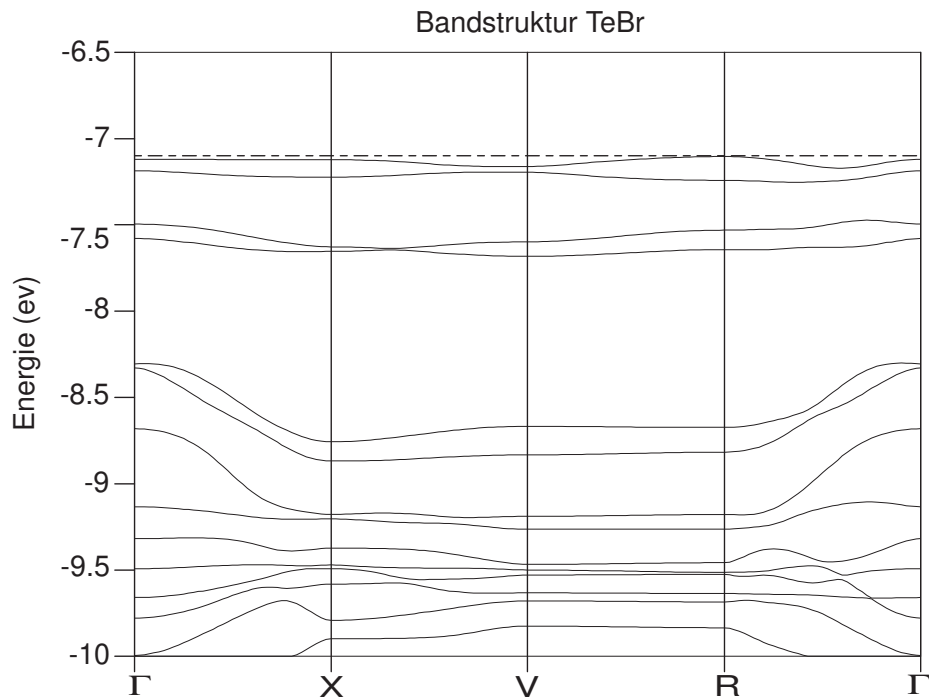


Abbildung 42: Bandstruktur von TeBr. Ausschnitt um das Fermi-Niveau.

für die Richtungen im realen Raum: $\vec{\Gamma X} \equiv a$, $\vec{XV} \equiv b$, $\vec{VR} \equiv c$, $\vec{R\Gamma} \equiv$ Raumdiagonale. Betrachtet man sich die Gesamtzustandsdichte der Kristallorbitale in Abbildung 41, so erkennt man alle Anzeichen eines Halbleiters. Das Fermi-Niveau, die Energie des höchsten besetzten Orbitals, liegt bei $-7,1$ eV, daran schließt sich eine breitere Bandlücke von $3,6$ eV an. Die scheinbar am Fermi-Niveau vorhandene, geringe Restelektronendichte ist ein Artefakt der Kurvenglättung. Das Halbleiterverhalten sagt auch das Ergebnis der Bandstrukturrechnung an TeBr voraus. Abbildung 42 zeigt die errechnete Bandstruktur entlang der drei Vorzugsrichtungen im reziproken Raum und entlang der (reziproken) Raumdiagonalen. In dieser Abbildung ist der zur Beurteilung wichtige Bereich um das Fermi-Niveau vergrößert dargestellt. Keines der Bänder schneidet das Fermi-Niveau. Sie laufen über den ganzen Bereich sehr flach. Auch dies spricht nicht für eine hohe Elektronendelokalisation in TeBr. Die Rechnungen wurden mit bis zu 112 K-Punkten¹⁷⁾ durchgeführt. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Ergebnisse auch bei größeren K-Punktsätzen konsistent bleiben. Um die Auswirkung der Teilbesetzung mit Iod auf die Berechnungen zu

¹⁷⁾Die K-Punkte (Knotenpunkte) wurden der jeweiligen Pattersonsymmetrie entsprechend gewählt. Sie wurden mit Hilfe des Programmes KP, das im Anhang beschrieben wird berechnet.

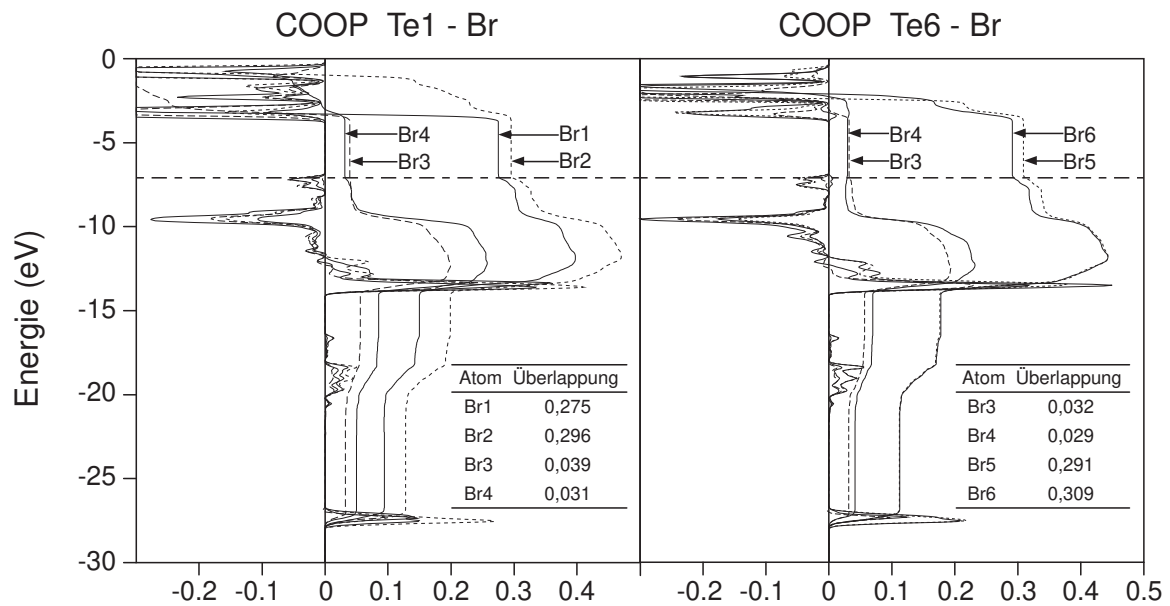


Abbildung 43: COOP der Tellur-Brom-Bindungen in TeBr. Deutlich erkennbar sind die Unterschiede in der Bindungsstärke der terminalen (starken) und der verbrückenden (schwachen) Tellur-Brom Bindungen.

untersuchen wurden alle Rechnungen auch mit einer angenommenen Besetzung von 100% Iod auf allen Lagen durchgeführt. Hierbei zeigte sich keine gravierende Veränderung der Ergebnisse. Auch in den weiteren Berechnungen zur Ladungsverteilung und der Ermittlung der Bindungsstärken blieben die Grundaussagen bei beiden Rechnungen gleich, lediglich die Absolutwerte differierten etwas. Alle hier beschriebenen und dargestellten Rechnungen wurden mit 100% Brom auf allen Lagen und 112 K-Punkten durchgeführt.

Interessant für die Bindungsverhältnisse in TeBr sind die Ergebnisse der Untersuchung der Kristallorbital-Überlappungspopulationen (COOP) der Te-Te- und Te-Br-Bindungen. In Abbildung 43 sind die Überlappungspopulationen aller Bindungen, die Te1 und Te6 zu Brom ausbilden, dargestellt. Man erkennt deutlich zwei getrennte Bereiche. Die Überlappung der kurzen Bindungen Te1—Br1, Te1—Br2, Te6—Br5 und Te6—Br6 liegen mit etwa 0,3 dicht beieinander. Davon heben sich die Bindungen zu den Bromatomen Br3 und Br4 deutlich ab. Mit etwa 0,03 liegen sie nur bei einem Zehntel der Überlappung der kurzen Te-Te-Bindungen. Dies legt das bereits bei der Diskussion der Mesomerie vermutete Vorliegen „freier“ Halogenatome ohne Bindung zu Tellur nahe.

Tabelle 31: Ladungsverteilung in TeBr. Die Werte entstammen der Rechnung nach Extended-Hückel Methoden.

Atome	Ladung	Atome	Ladung
Te1	1,548	Br1	-0,609
Te2	0,071	Br2	-0,578
Te3	0,303	Br3	-0,758
Te4	0,250	Br4	-0,738
Te5	0,099	Br5	-0,582
Te6	1,566	Br6	-0,572

Entsprechend zeigen die Berechnungen zur Ladungsverteilung (Tabelle 31) negative Ladung an allen Halogenatomen und positive Ladung an den Telluratomen, besonders an Te1 und Te6, aber auch an Te3 und Te4, was an Hand der Mesomeriemöglichkeiten in der Kette vorhergesagt werden konnte (Abbildung 36 auf Seite 88). Ebenso zeigen die Bromatome Br3 und Br4 eine höhere negative Ladung als die anderen vier Bromatome, was auch anhand der Mesomeriemöglichkeiten zu erwarten war.

Das im letzten Kapitel entworfene Mesomeriemodell findet sich auch in den Berechnungen der Bindungsverhältnisse in der Tellurkette wieder (Abbildung 44). Die größte Orbitalüberlappung findet sich in den kurzen Bindungen Te2—Te3 und Te4—Te5. Nur wenig schwächer ist die Bindung Te3—Te4. Die längeren Bindungen zu den endständigen Atomen Te1 und Te6 sind deutlich schwächer als die inneren drei Bindungen. Abgesetzt hiervon stehen die verbrückenden Bindungen zu benachbarten Te₆-Einheiten die, wie schon die Länge dieser Bindungen von 310 pm und 314 pm zeigen, besonders schwach sind.

Ein weiteres Indiz für die Mesomerie im Te-Gerüst erhält man bei Betrachtung der nach Halogen und Telluratomen getrennten Zustandsdichten (Abbildung 45). Die Maxima der Zustandsdichte an den Halogenatomen sind relativ scharf begrenzt. Man sieht dies besonders deutlich am stufenweisen Ansteigen der integrierten Kurve. Im Gegensatz hierzu steigt die Integration über die Zustandsdichte an den Telluratomen kontinuierlich an. Diese über einen größeren Bereich „verschmierten“ Zustände sprechen für Delokalisation im Te-Gerüst.

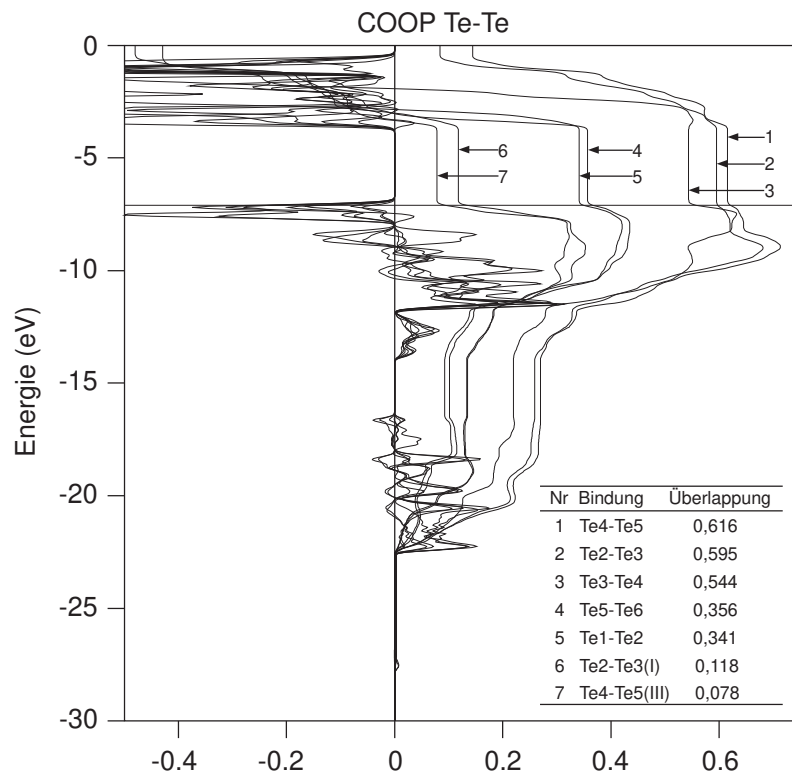


Abbildung 44: COOP der Tellur-Tellur-Bindungen in TeBr. Erkennbar sind drei Bereiche der Bindungsstärke, die mit den Bindungslängen korrelieren.

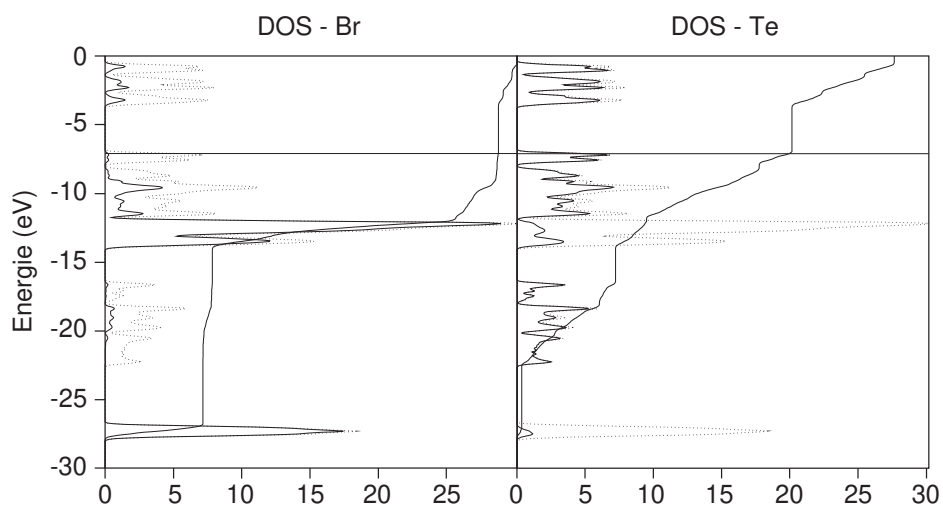


Abbildung 45: Anteilige Zustandsdichte von Brom und Tellur. Die Energieniveaus für Tellur sind, anders als bei Brom, über einen breiten Energiebereich verteilt, was die ausgedehnten Bindungen im Bereich der Te-Atome andeutet. Punktiert eingezeichnet ist die Gesamtsumme der Zustände.

5 Zusammenfassung

Mit den Verbindungen $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ und $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$ konnten zwei neue Vertreter der $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Familie dargestellt werden. $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ konnte Aufschluß darüber geben, welches Strukturelement für die Ausbildung zweier unterschiedlicher Strukturen innerhalb dieser Struktur-Familie verantwortlich ist. $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ kristallisiert, wie die anderen Vertreter dieses Strukturtyps, in der Raumgruppe *Pcca* mit den Gitterkonstanten $a = 2587$ pm, $b = 823,1$ pm, $c = 784,1$ pm. Obwohl die Summenformel sich kaum von der des $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ unterscheidet, kristallisiert $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{Br}$ dennoch in der Struktur von $(\text{Te}_7)[\text{WOBr}_4]\text{Br}$. Dadurch ließ sich klären, daß das „freie“ Halogenidion für die Ausprägung der jeweiligen Struktur verantwortlich ist.

$(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$, enthält auf der Position der diskreten Halogenidionen erstmals ein Iodidion. Es kristallisiert in der Raumgruppe *Bmcm* (Nicht-Standardaufstellung von *Cmma*), mit den Gitterkonstanten $a = 2546$ pm, $b = 842,4$ pm, $c = 795,6$ pm. Diese Raumgruppe läßt durch die höhere Symmetrie keine Strukturvarianten zu; die Verbindung stellt den gruppentheoretischen Aristotyp der $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Familie dar, aus dem sich in direkter Obergruppe-Untergruppe-Beziehung die niedersymmetrischen Verbindungen ableiten lassen. Extended-Hückel-Rechnungen zeigen keine bindenden Wechselwirkungen zwischen dem Tellur-Polykation und den Halogenidionen.

$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$, $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ sind neue Vertreter von Verbindungen mit dem $\text{Te}_6\text{X}_2^{2+}$ -Kation, erstmals auch mit dem bislang unbekanntem $\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ -Kation. Durch sie wurde die Interpretation der von G. BOCK synthetisierten Verbindung $(\text{Te}_6\text{Cl}_3)[\text{TaCl}_6]$ revidiert und das Vorliegen eines nicht-polymeren Kations $\text{Te}_6\text{Cl}_2^{2+}$ festgestellt. Extended-Hückel-Rechnungen zeigten antibindende Wechselwirkungen zwischen Tellur und den eingelagerten, diskreten Chloridionen.

$(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/m* mit den Gitterkonstanten $a = 826,5$ pm, $b = 1599,4$ pm, $c = 752,4$ pm, $\beta = 92,29^\circ$. $(\text{Te}_6\text{I}_2)[\text{TaCl}_6]\text{Cl}$ kristallisiert in der gleichen Raumgruppe mit den Gitterkonstanten $a = 841,1$ pm, $b = 1612,7$ pm, $c = 754,8$ pm, $\beta = 92,49^\circ$. $(\text{Te}_6\text{Br}_2)[\text{WCl}_6]\text{Cl}$ ist

mit den vorhergehenden isotyp. Die Gitterkonstanten betragen $a = 808,5$ pm, $b = 1607,3$ pm, $c = 752,5$ pm, $\beta = 91,45^\circ$.

Ein neues Tellurhalogenid konnte mit $\text{TeBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ hergestellt werden. Ketten von sechs Telluratomen sind über etwas längere Te-Te-Bindungen zu unendlichen Strängen verknüpft. Diese Stränge werden über verbrückende Bromatome zu Schichten verknüpft. Ein solches Verknüpfungsmuster ist in keiner bislang bekannten binären Tellur-Halogenverbindung aufgetreten. TeBr kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten: $a = 757,9$ pm, $b = 923,5$ pm, $c = 1268$ pm, $\alpha = 100,22^\circ$, $\beta = 97,35^\circ$, $\gamma = 95,67^\circ$.

Besonders interessant für weitere Untersuchungen sind die $(\text{Te}_7)[\text{MOX}_4]\text{X}'$ -Verbindungen, vor allem jene, deren Metalloxidhalogenid-Stränge fehlgeordnet sind. Dies sind bislang die Verbindungen $(\text{Te}_7)[\text{WOCl}_4]\text{I}$ und $(\text{Te}_7)[\text{NbOCl}_4]\text{Cl}$. Beide sollten als „schaltbares Dielektrikum“ nutzbar sein. Die zwei möglichen Laufrichtungen der $[\text{MOX}_4]^-$ -Stränge sind, durch die Fehlordnung nachgewiesen, möglich. Die Ausrichtung eines einzelnen Stranges ist durch den gesamten Kristall, abgesehen von Baufehlern, die gleiche, da sonst extrem kurze W–O–W Bindungen auftreten würden. Um die Laufrichtung des MOX_4 -Stranges umzukehren, muß das Metallatom durch die Ebene seiner vier gebundenen Halogenatome treten. Beide Ausrichtungen sind im Kristall also durch eine Energiebarriere getrennt. Könnte man in einem elektrischen Feld die Laufrichtung aller Stränge von der statistischen Verteilung zu einer parallelen Orientierung bringen, so würde man auch die Materialeigenschaften (optische, elektrische Eigenschaften) Materials ändern. Die Verbindung würde dann von einer zentrischen, in eine azentrische Struktur gebracht, die, durch die Energiebarriere getrennt, auch ohne das erzeugende Feld beständig sein sollte.

A Tabellen Anhang

Tabelle 32: Ionenradien (R_I)^a [pm], Kovalentradien (R_K)^b [pm], van-der-Waals-Radien (R_{vdW})^{c-e} [pm] und Elektronegativitäten (EN)^{d-e} ausgewählter Elemente.

Element	R_I	R_K	R_{vdW}	EN
Nb	69(+5)	134	—	1,60
Ta	68(+5)	136	—	1,50
W	62(+6)	138	—	2,36
Cl	181(-1)	99	180	3,16
Br	196(-1)	114	195	2,96
I	220(-1)	133	215	2,66
O	140(-2)	73	151	3,44
S	184(-2)	102	185	2,58
Se	195(-2)	117	200	2,55
Te	221(-2)	136	220	2,10

^aA. F. HOLLEMANN, E. WIBERG; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, 91. – 100. Auflage **1985** 524–533

^bL. E. SUTTON (ED.); *Table of interatomic distances and configuration in molecules and ions*, Chemical Society, London, Supplement 1956-1959, Special publication 18 **1965**

^cL. PAULING; *Die Natur der Chemischen Bindung* Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage **1968**

^dJ. E. HUHEEY, E. A. KEITER, R. L. KEITER; *Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity* (ISBN 0-06-042995-X) Harper Collins, New York, 4th edition **1993**

^eW. W. PORTERFIELD; *Inorganic chemistry, a unified approach* Addison Wesley Publishing Co. **1984**

^fA. M. JAMES, M. P. LORD; *Macmillan's Chemical and Physical Data* Macmillan, London, UK **1992**

Tabelle 33: STO-Parameter (Slater Type Orbitals) der Atome für die Extended-Hückel Rechnungen.

Diese Daten wurden aus unterschiedlichen Quellen^{a,b} von E. MÜLLER zusammengestellt. Sie sind im Programmpaket YAeHMOP 2.1 enthalten und wurden ohne weitere Änderungen übernommen.

Atom	Orbital	$H_{ii}(\text{eV})$	ζ_1	ζ_2	C_1	C_2
O	2s	-34,024	2,1920	0	1	0
	2p	-16,768	2,0180	0	1	0
Cl	3s	-29,196	2,2500	0	1	0
	3p	-13,780	1,9000	0	1	0
Br	4s	-27,013	2,5880	0	1	0
	4p	-12,438	2,1310	0	1	0
I	5s	-22,344	2,6260	0	1	0
	5p	-10,971	2,1980	0	1	0
Te	5s	-19,122	2,4700	0	1	0
	5p	-9,540	2,0360	0	1	0
Nb	5s	-5,923	1,4030	0	1	0
	5p	-3,757	1,1860	0	1	0
	4d	-10,001	2,9550	1,3330	0,6860	0,4620
Ta	6s	-5,979	1,6580	0	1	0
	6p	-3,757	1,4170	0	1	0
	5d	-9,569	3,4780	1,6060	0,6740	0,4960
W	6s	-6,196	1,7110	0	1	0
	6p	-3,836	1,4630	0	1	0
	5d	-10,963	3,6090	1,6830	0,7050	0,4560

^aP. PYYKKOE, L. L. LOHR JR.; *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1950–1959

^bN. J. FITZPATRICK, G. H. MURPHY; *Inorg. Chimica Acta* **111** (1986) 139–140

B Verwendete Ausgangsverbindungen

Tellur wurde von der Firma Fluka bezogen. Es lag laut Angaben des Herstellers in einer Reinheit von 99,999% vor. Da jedoch offensichtlich schwer schmelzbare Verunreinigungen vorhanden waren wurde das Pulver nachträglich durch Seigern in einer evakuierten Ampulle gereinigt. Um Reste von Wasser zu entfernen wurde das Tellurpulver vor dem Abschmelzen der Ampulle im Vakuum ausgeheizt. Das gereinigte Tellur wurde unter einer Schutzgasatmosphäre in einer Achatreibschale gepulvert und in ein trockenes Schraubgefäß abgefüllt.

Iod wurde von der Firma Merck in einer Reinheit von >99,5% (doppelt sublimiert reinst) bezogen. Um Feuchtigkeitsreste zu entfernen wurde das Jod mit P₂O₅ verrieben und in eine trockene Doppelampulle gefüllt. Durch gelindes Erwärmen der Mischung wurde das Iod in den zweiten Teil der Ampulle getrieben und dieser nach Beendigung der Reaktion durch Abschmelzen von dem verbleibenden P₂O₅ abgetrennt. Das getrocknete Iod wurde dann in einem Gefäß mit Schraubdeckel in der Argonatmosphäre des Handschuhkastens gelagert.

WOCl₄¹⁸⁾: Gut getrocknetes Na₂WO₄ und ein kleiner Überschuß bidestilliertes SOCl₂ wurden in einer ausgeheizten Apparatur, bestehend aus einem 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitung, Tropftrichter und Rückflußkühler zur Reaktion gebracht.



Nach dem Ausheizen der Apparatur wurde mit Argon gespült, das auch während der Reaktion als leichter Argon-Spülstrom eingestellt blieb. Nach ca. vier Stunden Kochen unter Rückfluß war die Reaktion beendet. Das überschüssige SOCl₂ wurde unter Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde unter Schutzgas in ein einseitig geschlossenes Glasrohr gefüllt, und im dynamischen Vakuum einer Ölpumpe von ebenfalls entstandenem NaCl absublimiert. Das gereinigte Produkt wurde in eine trockene Schraubampulle gefüllt und im argongefüllten Handschuhkasten gelagert.

¹⁸⁾BRAUER; *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie* Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Bd. III 1996

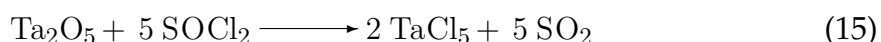
WOBr₄¹⁸⁾: Metallisches Wolfram (Merck, 99,5%) und WO₃ wurden mit einem kleinen Überschuß Brom in einem verschlossenem Glasrohr zur Reaktion gebracht.



Nach dem Einfüllen der Produkte in ein Glasrohr wurden diese von außen mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Ampulle wurde evakuiert und abgeschmolzen. Danach wurde der Inhalt langsam aufgetaut. In einem waagrecht aufgebauten Röhrenofen wurde die Seite der Ampulle mit den Feststoffen auf etwa 400°C erwärmt, während die andere Seite der Ampulle aus dem Ofen ragte, also Raumtemperatur hatte. Bereits jetzt sublimierte ein Teil des entstandenen WOBr₄ in den kälteren Bereich der Ampulle. Nachdem der größte Teil des Broms umgesetzt war, wurde die Ampulle in flüssigem Stickstoff eingefroren und unter Schutzgas geöffnet. Der Inhalt wurde in ein einseitig geschlossenes Glasrohr überführt und, wie schon bei der Synthese von WOCl₄ beschrieben, durch Sublimation bei 120–130°C gereinigt.

WCl₆¹⁸⁾: Die Synthese von WCl₆ erfolgte aus den Elementen. Wolfram wurde in einem unglasierten Porzellanschiffchen in einem Reaktionsrohr aus Quarzglas bei 1000°C im H₂-Strom erhitzt. Das Rohr war am Ende mit einem nach oben ragenden Knick versehen, um später das absublimierte WCl₆ dort zu sammeln. Die Reduktion erfolgte, um Reste von Wolframoxid vor der Umsetzung zum Metall zu reduzieren, da sonst größere Mengen an WOCl₄ gebildet werden. Nach zwei Stunden wurde Wasserstoff durch Argon ersetzt und die Temperatur auf 600°C gesenkt. Nach der vollständigen Verdrängung des Wasserstoffes wurde getrocknetes Chlor eingeleitet. Neben einer kleinen Menge von rotem WOCl₄ sublimierte schwarzes WCl₆ ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde Chlor durch Argon ersetzt und die Apparatur abgekühlt. Das entstandene WCl₆ wurde in eine trockene Ampulle mit Schraubdeckel abgefüllt.

TaCl₅¹⁸⁾: Durch Ausheizen gut getrocknetes Ta₂O₅ wird mit destilliertem SOCl₂ in einer geschlossenen Glasampulle umgesetzt.



Tantaloxid und ein kleiner Überschuß Thionylchlorid wurden in eine getrocknete Glasampulle gefüllt. Die Ampulle hatte einen Innendurchmesser von 20 mm und

war besonders dickwandig, um dem Druck des entstehenden SO_2 standzuhalten. Die Ampulle wurde von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt und unter Vakuum abgeschmolzen. Nach langsamen Auftauen wurde die Ampulle in einen Röhrenofen gelegt, so daß ein Ende der Ampulle aus dem Ofen herausragte. Das andere Ende mit dem Ta_2O_5 wurde im Ofen auf 230°C geheizt. Nach mehreren Stunden war ein großer Teil des Thionylchlorids verbraucht. Vor dem Öffnen der Ampulle wurde wieder mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um den Innendruck der Ampulle zu mindern. Das entstandene Produkt wurde in einem Handschuhkasten in eine trockene Glasampulle gefüllt und zur Reinigung noch einmal umsublimiert.

TeCl_4 ¹⁹⁾: Die Darstellung von TeCl_4 erfolgte aus den Elementen, durch Überleiten von Chlor über Tellur. Hierzu wurde gut getrocknetes Tellur in einem Porzellanschiffchen in ein Reaktionsrohr aus Quarz gegeben. Nach dem Ausheizen der ganzen Apparatur unter Vakuum wurde trockenes Chlor eingeleitet und das Tellur von außen mit einem Bunsenbrenner erwärmt. Nachdem das gesamte Tellur umgesetzt war, wurde das erkaltete, gelbe Produkt in Glasampullen zur Reinigung umsublimiert.

TeBr_4 ¹⁹⁾: Tellur und ein kleiner Überschuß Brom wurden in eine Glasampulle eingeschmolzen. Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur wurde das Ende mit dem Tellur in einem Röhrenofen im Verlauf mehrerer Stunden auf $300\text{--}350^\circ\text{C}$ erhitzt. Das andere Ende ragte aus dem Ofen heraus, um den Innendruck in der Ampulle gering zu halten. Nach Abschluß der Reaktion war fast das gesamte Brom umgesetzt und orangefarbene bis rote Kristalle waren in die Mitte der Ampulle gewandert. Das schon sehr reine Produkt wurde ohne weitere Reinigung in ein trockenes Gefäß mit Schraubdeckel abgefüllt.

Te_2Br ²⁰⁾: Die Synthese von Te_2Br erfolgte aus den Elementen. Zwei Teile Tellur wurden mit einem Teil Brom in einer trockenen Glasampulle umgesetzt. Nach dem Abreagieren des Broms mit Tellur bei $50\text{--}100^\circ\text{C}$ erfolgte eine Erwärmung der Edukte bis auf 300°C . Nach 24 Stunden erfolgte ein Transport bei einem Temperaturgefälle von 165 auf 140°C . Nach mehreren Tagen hatten sich schwarze Kristalle von Te_2Br etwa in der Mitte der Ampulle gebildet. Diese wurden in einem argon-

¹⁹⁾BRAUER; *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie* Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Bd. I 1981

²⁰⁾A. RABENAU, H. RAU, G. ROSENSTEIN; *Angew. Chem.* **82** (1970) 811

gefüllten Handschuhkasten in ein trockenes Gefäß mit Schraubdeckel umgefüllt.

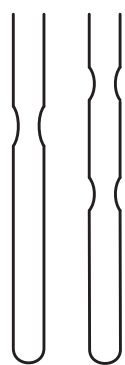
C Präparative Arbeitsmethodik

C.1 Arbeiten unter Schutzgas

Da sowohl viele der Ausgangsverbindungen als auch die meisten Produkte der Reaktionen empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und oft auch gegenüber Sauerstoff sind, wurden alle Arbeitsschritte, bei denen diese Substanzen gehandhabt wurden, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon verwendet. Zur Trocknung des Gases wurde das handelsübliche Argon (Schweißargon, Messer Griesheim, 99,996%) in mehreren Stufen getrocknet und von Sauerstoffresten befreit.

In zwei hintereinandergeschalteten U-Rohren durchströmte das Gas zunächst Kaliumhydroxid zur Entfernung von Wasser und CO_2 , dann getrocknetes Molsieb und schließlich auf keramisches Trägermaterial aufgebrachtes Phosphorpentoxid. Anschließend durchlief es ein Quarzrohr, welches mit Titanschwamm gefüllt war und durch einen Röhrenofen von außen auf etwa 800°C erwärmt wurde. Hier wurden letzte Reste von Sauerstoff an das Titan gebunden.

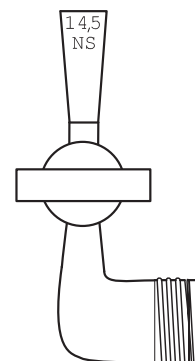
Das so gereinigte Gas gelangte anschließend in eine Apparatur, die es ermöglicht an mehreren Abgängen abwechselnd zu evakuieren und mit dem Inertgas zu fluten. An dieser Apparatur wurden alle Geräte vor der Benutzung evakuiert und, wenn möglich, ausgeheizt.



Die verwendeten Ampullen bestanden auf Grund der zumeist niedrigen Temperaturen, denen sie ausgesetzt waren und wegen der einfacheren Verarbeitungsmöglichkeit, aus Duranglas. Um eine genügende Stabilität zu erhalten, wurde ein dickwandiges Material gewählt, das auch einem erhöhten Innendruck standhalten sollte, falls bei Reaktionen gasförmige Nebenprodukte anfallen sollten. Die Wandstärken der Ampullen betragen 2,2 mm bei einem Innendurchmesser von 14 mm. Die Ampullen wurden aus Rohren selbst angefertigt, wobei nach etwa 16 cm eine Verjüngung angebracht wurde, um die Ampulle später einfacher abschmelzen zu können. Bei

Ampullen, die der Reinigung von Substanzen dienten, wurde häufig eine weitere Kammer vorgesehen, damit erhaltenes Produkt nach der Sublimation durch weiteres Abschmelzen von Verunreinigen abgetrennt werden konnte.

Um die Ampullen von Feuchtigkeitsresten zu befreien, wurden sie an der Vakuum-Apparatur evakuiert und mit einem Bunsenbrenner erwärmt. Hierzu wurden sie über einen Ansatz dicht mit der Apparatur verbunden. Der Ansatz besteht aus einer Quetschverbindung (Quick-Fit) und einer genormten 14,5 mm Hülse, die über einen Hahn abgesperrt werden kann. Diese Verbindung ist vakuumdicht und erspart das Ansetzen der Ampulle an Schliffe. Die ausgeheizte und evakuierte Ampulle wurde dann mit diesem Ansatz in einen argongefüllten Handschuhkasten überführt. Alternativ kann die Ampulle auch mit getrocknetem Argon gefüllt werden, vor dem Einschleusungsvorgang muß der Hahn an der Ampulle dann jedoch geöffnet werden, um keinen Überdruck entstehen zu lassen, wenn die Schleuse evakuiert wird.



Das Befüllen der Ampullen mit Substanzen erfolgte ausschließlich in einem Handschuhkasten, in dem sich auch eine Waage befand. Meßgeräte für den Wasser- und Sauerstoffgehalt erlaubten die Überprüfung der Güte des Schutzgases.

Das Abschmelzen der Ampullen erfolgte wieder an der Vakuum-Apparatur. Über den Ansatz wurde die Ampulle evakuiert und dann unter Vakuum an der dafür vorgesehenen Verjüngung abgeschmolzen. Waren flüchtige Substanzen in der Ampulle wie z.B. Iod, dann wurde der Ampulleninhalt vor dem Evakuieren von außen mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß kein Argon in der Ampulle kondensiert.

C.2 Durchführung der Transportreaktionen

Alle Transportreaktionen wurden in waagrecht aufgebauten Röhrenöfen mit einer Länge von 75–100 cm durchgeführt. Ihr nutzbarer Innedurchmesser betrug 50 mm. Ein Ende des Ofens war zu etwa einem Drittel mit Keramikvlies verschlossen. Üblicherweise wurde das natürliche Temperaturgefälle, von der wärmsten Stelle in der Mitte des Ofens, bis zu den kühleren Bereichen am Rand des Ofens genutzt,

das bei 200°C etwa 20°C betrug (Ampullenlänge etwa 16 cm). Waren kleinere Temperaturdifferenzen notwendig, wurden spezielle Zweizonen-Öfen verwendet, die zwei unterschiedlich regelbare Heizwicklungen hatten.

C.3 Behandlung der Einkristalle

Die Einkristalle wurden in einem argongefüllten Handschuhkasten ausgesucht. Die Güte der Kristalle wurde visuell mit Hilfe eines Mikroskops bestimmt. Da alle ausgesuchten Einkristalle undurchsichtig waren, konnte kein Polarisationsmikroskop eingesetzt werden. Die Einkristalle wurden mit Hilfe eines Glasfadens, der mit etwas perfluoriertem Fett (Kel-F 90) an der Spitze klebrig gemacht wurde, in getrocknete Glaskapillaren gefüllt. Die befüllten Kapillaren wurden mit Knetmasse verschlossen und außerhalb des Handschuhkastens abgeschmolzen.

Röntgenographische Untersuchungen erfolgten zunächst an Präzessions-Kameras (Bürger, Stoe). Bei ausreichender Qualität der Einkristalle erfolgte die Sammlung der Datensätze mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers mit Flächendetektor (Stoe IPDS).

D Verwendete Rechenprogramme

D.1 Extended-Hückel-Rechnungen

Alle Rechnungen nach Extended-Hückel-Methoden wurden mit dem Programm YAeHMOP 2.1²¹⁾ von G. A. LANDRUM durchgeführt. Die Zeichnungen von Bandstrukturen, DOS- und COOP-Diagrammen wurden mit Hilfe des Programmes VIEWKEL erstellt, das Teil des YAeHMOP 2.1-Paketes ist. Die Parameter der Atome entstammen einer Auflistung von E. MÜLLER nach Daten unterschiedlicher Quellen²²⁾²³⁾. Sie sind in Tabelle 33 aufgelistet und liegen dem Programmpaket bei.

²¹⁾G. A. LANDRUM; YAeHMOP; *Im WWW unter <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html>* (1995)

²²⁾P. PYYKKOE, L. L. LOHR JR.; *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1950–1959

²³⁾N. J. FITZPATRICK, G. H. MURPHY; *Inorg. Chimica Acta* **111** (1986) 139–140

Die Extended-Hückel-Rechnungen wurden auf einem Personal-Computer unter dem Betriebssystem LINUX 2.0 durchgeführt. Die Aufbereitung der Daten und Erstellung der Bilder erfolgte ebenfalls auf diesem Rechner.

D.2 Berechnung der K-Punkt-Sätze

Die für die Extended-Hückel-Rechnungen benötigten K-Punkt Sätze wurden mit einem eigens hierfür geschriebenen Programm berechnet. Die Vorschrift für die Erstellung der K-Punkt Sätze entstammt zwei Artikeln von RAMIREZ und BÖHM²⁴⁾²⁵⁾. Das Programm KP²⁶⁾ berücksichtigt die 24 Patterson-Symmetrien und erstellt K-Punkt Sätze mit unterschiedlich feiner Teilung der reziproken Zelle.

D.3 Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen erfolgte, sofern nicht anders angegeben, mit Hilfe des Programmes SHELXS-86²⁷⁾ auf einem Personal-Computer unter LINUX 2.0 oder einer IBM RS/6000 Workstation unter AIX. Die Strukturverfeinerung erfolgte mittels des Programmes SHELXL-93²⁸⁾ unter der gleichen Recherausstattung. Zelltransformationen und Umrechnungen von Datensätzen wurden mit dem Programm UMIND²⁹⁾ durchgeführt.

D.4 Aufbereitung der Bilder

Bilder von Strukturen wurden mit Hilfe des Programmes Ortep³⁰⁾ erstellt. Auch eine neuere Version dieses Programmes, Ortep-III³¹⁾ stand zur Verfügung. Eine Nachbearbeitung der Graphiken, für die Beschriftung der Atome oder das Anbringen

²⁴⁾R. RAMIREZ, M. C. BÖHM; *Int. J. Quantum Chem.* **34** (1988) 571–594

²⁵⁾R. RAMIREZ, M. C. BÖHM; *Int. J. Quantum Chem.* **30** (1986) 391–411

²⁶⁾T. MARSCHALL; *Justus-Liebig-Universität Gießen* (1996)

²⁷⁾G. M. SHELDRIK; *Universität Göttingen* (1986)

²⁸⁾G. M. SHELDRIK; *Universität Göttingen* (1993)

²⁹⁾R. HÜBENTHAL, R. HOPPE; *Justus-Liebig-Universität Gießen* (1991)

³⁰⁾C. K. JOHNSON; *Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA* (1971)

³¹⁾M. N. BURNETT, C. K. JOHNSON; *Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895* (1996)

von Füllmustern einiger Atome, erfolgte über das Programm CorelDraw 4.0. Abstandsskalen wurden mit dem Programm Skala³²⁾ erstellt. Die HPGL-Ausgabe des Programmes wurde dann mit CorelDraw 4.0 weiterverarbeitet. Alle Bilder wurden als Postscript-Dateien (Encapsulated Postscript) ausgegeben und in das L^AT_EX₂ ϵ -Dokument eingebunden.

D.5 Textverarbeitung

Zur Verarbeitung aller Texte und Graphiken stand das Programm L^AT_EX₂ ϵ ³³⁾ zur Verfügung. Folgende Änderungen oder Ergänzungen wurden verwendet: An Stelle der Standard-Zeichensätze wurde der Postscript-Zeichensatz Palatino verwendet. Das Einbinden von Postscriptbildern geschah mittels der Pakete EPSF und WRAPFIG. Zur Darstellung gedrehter Texte zur Bildbeschriftung wurde das Paket ROTATING verwendet. Chemische Formeln wurden mit Hilfe des Paketes CHEMSYM gesetzt.

³²⁾T. MARSCHALL; *Justus-Liebig-Universität Gießen* (1997)

³³⁾L. LAMPORT; *L^AT_EX – A Document Preparation System* Addison-Wesley Co., Inc., Reading, MA 1985

E Literaturverzeichnis alphabetisch

- J. BARR, R. J. GILLESPIE, R. KAPOOR, G. P. PEZ 1
J. Am. Chem. Soc. **90** (1968) 6855
- L. S. BARTELL, B. M. POWELL 77
 „Crystal structures of the low temperature phases of TeF_6 “
Molecular Physics **75** (1992) 689–698
- J. BECK 1
 „Synthese und Kristallstruktur von $(\text{Te}_4^{2+})(\text{WCl}_6^-)_2$ “
Z. Naturforsch. **45** (1990) 413–416
- J. BECK 2
 „Synthese und Kristallstruktur von $(\text{Te}_4^{2+})(\text{MoOCl}_4^-)_2$ “
Z. Naturforsch. **45** (1990) 1610–1614
- J. BECK 2, 3, 6, 44
 „Ein polymeres Tellur-Kation durch Oxidation von Tellur mit
 Wolframbromiden“
Angew. Chem. **103** (1991) 1149
- J. BECK 2
 „Tellurium cations by Lewis acid-base reactions: syntheses and crystal
 structures of $(\text{Te}_4^{2+})(\text{Zr}_2\text{Br}_{10}^{2-})$ and $(\text{TeBr}_3^+)(\text{Zr}_2\text{Br}_9^-)$ “
Chem. Ber. **124** (1991) 677–681
- J. BECK 3, 6, 18, 39
 „Über die Reaktion von Tellur mit Wolframhalogeniden: Synthese und
 Struktur von Te_7WOCl_5 , einer Verbindung mit einem polymeren
 Tellur-Kation“
Z. anorg. allg. Chem. **619** (1993) 237–242
- J. BECK, G. BOCK 9, 23
 „Tellur-Polykationen stabilisiert durch Nioboxidhalogenide: Synthese und
 Kristallstruktur von $\text{Te}_7\text{NbOBr}_5$ und $\text{Te}_7\text{NbOCl}_5$ “
Z. anorg. allg. Chem. **620** (1994) 1971–1975
- J. BECK 1
 „Eine zweite polymorphe Form von $(\text{Te}_4^{2+})(\text{WCl}_6^-)_2$ “
Z. Naturforsch. **49** (1994) 1159–1162
- J. BECK 2, 4, 46, 47, 80
 „Tellurium Polycations by Oxidation of Tellurium with Tungsten Halides –
 Syntheses and Crystal Structures of $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ and $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ “
Chem. Ber. **128** (1995) 23–27
- J. BECK, T. MARSCHALL 56
 „A polymeric (iodo)selenium cation in the structure of $\infty^1[\text{Se}_6\text{I}][\text{WCl}_6]$ “
Z. Krist. **210** (1995) 265–268

- J. BECK, K.-J. SCHLITT 2
 „Chalkogen polycations with mononuclear divalent anions from chalkogen subhalides and tetrachlorides of Zr and Hf: synthesis and crystal structures of $\text{Se}_4(\text{MCl}_6)$ (M= Zr, Hf) and $\text{Te}_4(\text{HfCl}_6)$ “
Chem. Ber. **128** (1995) 763–766
- J. BECK, A. FISCHER 4
 „ $\text{SeBr}_3(\text{AlBr}_4)$ und $\text{TeI}_3(\text{AlI}_4)$ — zwei weitere Vertreter des $\text{SCl}_3(\text{AlCl}_4)$ -Strukturtyps“
Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995) 1042–1046
- J. BECK, G. BOCK 2, 37
 „The prismatic (Te_6^{2+}) Ion in the Structure of $\text{Te}_6(\text{NbOCl}_4)_2$ “
Z. anorg. allg. Chem. **622** (1996) 823–828
- J. BECK, G. BOCK 2, 59
 „The $(\text{Te}_4)^{2+}$ polycation in the structures of $\text{Te}_4(\text{NbCl}_6)_2$, $\text{Te}_4(\text{TaCl}_6)_2$, $\text{Te}_4(\text{TaBr}_6)_2$ and $\text{Te}_4(\text{Ta}_2\text{OBr}_{10})$ “
Z. Naturforsch. **119** (1996) 126
- J. BECK 3
 „Rings, cages and chains — the rich structural chemistry of the polycationis of the chalkogens“
Coordination Chem. Rev. **163** (1997) 55–70
- J. BERNSTEIN, R. HOFFMANN 44
 „Darstellung und Kristallstruktur von Dicaesiumpentatellurid Cs_2Te_5 “
Inorg. Chem. **24** (1985) 4100
- H. C. BEVERLEY, M. J. COLLINS, R. J. GILLESPIE, J. F. SAWYER 4
 „Preparations, Raman Spectra, and Crystal Structures of $(\text{SbCl}_6)(\text{SbCl}_6)$, $(\text{SeCl}_3)(\text{SbCl}_6)$, $(\text{SBr}_{1,2}\text{Cl}_{1,8})(\text{SbCl}_6)$, $(\text{TeCl}_3)(\text{AlCl}_4)$ (Triclinic modification) $(\text{TeCl}_3)(\text{SbF}_6)$, $(\text{TeCl}_3)(\text{AsF}_6)$, and $(\text{TeF}_3)(\text{SO}_4)$ “
Inorg. Chem. **25** (1986) 777–788
- N. J. BJERRUM 1
Inorg. Chem. **9** (1970) 1965
- G. BOCK 3, 46
 „Tellurpolykationen stabilisiert durch Halogenometallate von Vanadium, Niob und Tantal“
Dissertation, Universität Gießen (1995)
- P. BÖTCHER, U. KRETSCHMANN 6
 „Darstellung und Kristallstruktur von Dicaesiumpentatellurid Cs_2Te_5 “
Z. Anorg. Allg. Chem. **491** (1982) 39–46
- P. BÖTCHER, U. KRETSCHMANN 6
 „Darstellung und Kristallstruktur von Dirubidiumpentatellurid Rb_2Te_5 “
J. Less Common Metals **95** (1983) 81–91

- BRAUER.....104
Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie Ferdinand Enke Verlag,
 Stuttgart, Bd. I **1981**
- BRAUER.....102
Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie Ferdinand Enke Verlag,
 Stuttgart, Bd. III **1996**
- M. N. BURNETT, C. K. JOHNSON.....108
 „ORTEP-III: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure
 Illustrations“
Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895 (1996)
- R. C. BURNS, R. J. GILLESPIE, W. C. LUK, D. R. SLIM 2
 „Preparation, Spectroscopic Properties, and Crystal Structures of $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_4 \cdot$
 $(\text{AsF}_3)_2$ and $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_4 \cdot (\text{SO}_2)_2$: A New Trigonal-Prismatic Cluster Cation,
 Te_6^{4+} “
Inorg. Chem. **18** (1979) 3086–3094
- B. BUSS, B. KREBS.....77
 „The crystal structure of tellurium tetrachloride“
Inorg. Chem. **10** (1971) 2795–2800
- G. CARDINAL, R. J. GILLESPIE, J. F. SAWYER, J. E. VEKRIS.....1
 „Charge-transfer interactions in the square-planar chalcogen cations, M_4^{2+} ,
 preparation and crystal structures of the compounds
 $(\text{Se}_4)(\text{Sb}_2\text{F}_4)(\text{Sb}_2\text{F}_5)(\text{SbF}_6)$, $(\text{Se}_4)(\text{AlCl}_4)$, and $(\text{Te}_4)(\text{SbF}_6)_2$ “
J. Chem. Soc. **1982** (1982) 765–779
- T. W. COUCH, D. A. LOKKEN, J. D. CORBETT 1
 „The crystal structures of tetratellurium(2+) tetrachloroaluminate and
 heptachlorodialuminate, $\text{Te}_4^{2+}(\text{AlCl}_4^-)_2$ and $\text{Te}_4^{2+}(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)_2$ “
Inorg. Chem. **11** (1972) 357–362
- G. W. DRAKE, G. L. SCHIMEK, J. W. KOLIS.....3
 „The Poly(heptatellurium)dication: A New Twist“
Inorg. Chem. **35** (1996) 1740
- A. J. EDWARDS, P. TAYLOR 4
 „Fluoride crystal structures. Part XXI.
 Trifluorotellurium(IV)- μ -fluoro-bis(pentafluoroantimonate(V))“
J. Chem. Soc. (Dalton Transactions) (1973) 2150–2153
- K. ERPENSTEIN.....91
Dissertation, Universität Münster (1986)
- A. FISCHER 3, 7
 „Gasphasentransport, Salzschnmelzen und nichtwäßrige Lösungsmittel —
 Neue Wege zu neuen Chalkogenpolykationen “
Dissertation, Universität Gießen (1996)

- N. J. FITZPATRICK, G. H. MURPHY 101, 107
Inorg. Chimica Acta **111** (1986) 139–140
- R. M. FRIEDMAN, J. D. CORBETT 5
 „On the Synthesis and Crystal Structure of Dodecabismuth
 Tetradecachloride, $\text{Bi}_{12}\text{Cl}_{14}$ “
Inorg. Chimica Acta **7** (1973) 525–527
- R. J. GILLESPIE 46
Molekülgeometrie Verlag Chemie, Weinheim **1975**
- N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW 1
Chemie der Elemente, VCH-Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, **1988** 976–1017
- W. GREYER 79
Ann. Phys **26** (1936)
- W. HERRENDORF, H. BÄRNIGHAUSEN 16, 30, 49, 63, 81
 „Habitus, Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung für die
 numerische Absorbtionskorrektur anhand geeigneter Ψ -abgetasteter
 Reflexe.“
Universität Gießen & Universität Karlsruhe (1993-1998)
- A. F. HOLLEMANN, E. WIBERG 1, 100
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, 91. – 100. Auflage **1985**
 524–533
- R. HÜBENTHAL, R. HOPPE 108
 „UMIND, Programm zur Transformation von Zellkonstanten, hkl-Indizes
 und Atomparametern bei Vorgabe einer Transformationsmatrix“
Justus-Liebig-Universität Gießen (1991)
- J. E. HUEHEEY, E. A. KEITER, R. L. KEITER 100
Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity (ISBN 0-06-042995-X)
 Harper Collins, New York, 4th edition **1993**
- A. M. JAMES, M. P. LORD 100
Macmillan's Chemical and Physical Data Macmillan, London, UK **1992**
- C. K. JOHNSON 108
 „ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program“
Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA (1971)
- M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, F. ALPINI 6
 „Tellurure de Gallium“
Acta. Cryst **B33** (1977) 2270–2272
- F. KLAIBER, W. PETTER, F. HULLIGER 6
 „The Structure Type of Re_2Te_5 , a New $(\text{M}_6\text{X}_{14})$ Cluster Compound“
J. Solid State Chem. **46** (1983) 112–120

- R. KNIEP, H. J. BEISTER 78
 „(Te₂)₂(I₂) – eine ungewöhnliche Intercalationsverbindung“
Angew. Chem. **97** (1985) 399–400
- R. KNIEP, H. J. BEISTER 56, 78
 „Polymorphie von Tellur(IV)-iodid“
Z. Naturforsch **43b** (1988) 966–980
- R. KNIEP, D. MOOTZ, A. RABENAU 5, 56, 77, 78
 „Zur Kenntnis der Subhalogenide des Tellurs“
Z. anorg. allg. Chem. **422** (1976) 17–38
- B. KREBS, M. HUCKE, C. J. BRENDEL 5
 „Struktur des Octabismut(2+)-Clusters in kristallinem Bi₈(AlCl₄)₂“
Angew. Chem. **94** (1982) 453
- B. KREBS, M. MUMMERT, C. J. BRENDEL 5
 „Characterization of the (Bi₅)³⁺ cluster cation: Preparation of single crystals,
 crystal and molecular structure of Bi₅(AlCl₄)₃“
J. Less Common Metals **116** (1986) 159–168
- L. LAMPORT 109
TEX – A Document Preparation System Addison-Wesley Co., Inc., Reading,
 MA **1985**
- G. A. LANDRUM; YAEHMOP 107
 „Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package (YAEHMOP)“
Im WWW unter <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html> (1995)
- S. POHL, W. SAAK 90
 „Tetrahalogenotellurate (II); Synthese und Kristallstruktur von Verbindungen
 mit den Ionen TeX₄ (X = Cl, Br, I)“
Z. Naturforsch. **40** (1985) 251–257
- T. MARSCHALL 108
 „KP, ein Programm zu Berechnung von K-Punkt Sätzen für
 Extended-Hückel-Rechnungen“
Justus-Liebig-Universität Gießen (1996)
- T. MARSCHALL 109
 „Skala, ein Programm zur graphischen Aufarbeitung von Abstandstabellen“
Justus-Liebig-Universität Gießen (1997)
- W. A. SHANTA NANDANA, J. PASSMORE, P. S. WHITE, C.-M. WONG 56
 „Preparation and X-ray Crystal Structure of 1,4-Diiodo-*cyclo*-hexaselenium-
 Bis(hexafluoroarsenate)-Bis(sulfur-dioxide), Se₆I₂(AsF₆)₂ · 2 SO₂, and
 (Se₆I)_n · n MF₆ (M = As, Sb) Containing the catena-Poly[*cyclo*hexaselenium-
 (1+)-4:1- μ -iodo] Cation“
Inorg. Chem. **28** (1989) 3320–3328

J. PASSMORE, E. K. RICHARDSON, T. K. WHIDDEN, P. S. WHITE.....	4
„The X-Ray crystal structures of $\text{SeBr}_3\text{SbF}_6$ and $\text{TeBr}_3\text{AsF}_6$ “	
<i>Can. J. Chem.</i> 58 (1980) 851–857	
L. PAULING.....	26, 100
<i>Die Natur der Chemischen Bindung</i> Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage 1968	
W. W. PORTERFIELD.....	100
<i>Inorganic chemistry, a unified approach</i> Addison Wesley Publishing Co. 1984	
P. PYYKKOE, L. L. LOHR JR.	101, 107
<i>Inorg. Chem.</i> 20 (1981) 1950–1959	
A. RABENAU, H. RAU.....	79
<i>Inorg. Syntheses</i> 14 (1973) 160	
A. RABENAU, H. RAU, G. ROSENSTEIN.....	104
<i>Angew. Chem.</i> 82 (1970) 811	
R. RAMIREZ, M. C. BÖHM.....	42, 71, 93, 108
„The Use of Symmetry In Reciprocal Space Integrations. Asymmetric Units and Weighting Factors for Numerical Integration Procedures in any Crystal Symmetry“	
<i>Int. J. Quantum Chem.</i> 34 (1988) 571–594	
R. RAMIREZ, M. C. BÖHM.....	108
„Simple Geometric Generation of Special Points in Brillouin-Zone Integrations. Two Dimensional Bravais Lattices.“	
<i>Int. J. Quantum Chem.</i> 30 (1986) 391–411	
M. T. ROGERS, R. A. SPURR.....	79, 90
<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 69 (1947) 1950–1959	
G. M. SHELDRICK.....	108
„SHELXS-86, A Program for Crystal Structure Determination“	
<i>Universität Göttingen</i> (1986)	
G. M. SHELDRICK.....	108
„SHELXL-93, A Program for Crystal Structure Refinement“	
<i>Universität Göttingen</i> (1993)	
A. STANKOWSKI.....	5, 77
„Bekannte und neue Varianten von Chalkogen-Polykationen stabilisiert durch Halogeno-Bismutate — Ein neues Tellursubbromid“	
<i>Dissertation, Universität Gießen</i> (1997)	
L. E. SUTTON (ED.).....	100
<i>Table of interatomic distances and configuration in molecules and ions</i> , Chemical Society, London, Supplement 1956-1959, Special publication 18 1965	

J. C. TAYLOR, P. W. WILSON	59
„The structure of beta tungsten hexachloride by powder neutron and x-ray diffraction“	
<i>Acta. Cryst.</i> B30 (1974) 1216-1220	
W. H. ZACHARIASEN	26
„Bond Lengths in Oxygen and Halogen Compounds of d and f Elements“	
<i>J. Less Common Metals</i> 62 (1978) 1-7	

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen experimentellen Untersuchungen habe ich in der Zeit von April 1993 bis September 1997 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Justus-Liebig-Universität Gießen unter der Leitung von Prof. Dr. J. Beck durchgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Beck, danke ich für das gestellte Thema, seine hilfreiche Unterstützung und lehrreiche Diskussionen.

Mein Dank gilt ebenfalls allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Beck, besonders meinen Laborkollegen Jörg Wetterau, Udo Neisel und Markus Kuhmann, sowie allen Teilnehmern der „Kaffeerunde“ für fachliche, computertechnische und ganz private Gespräche. Besonderen Dank auch an die wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter, Herrn Dr. Serafin, Herrn Dr. Herrendorf, Frau Grundmann, Herrn Koch und Herrn Rühl.

Eidesstattliche Erklärung

hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Gießen, im November 1998