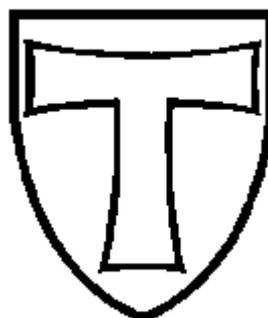


**UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON CHALKOGEN-
POLYKATION-HEXACHLOROZIRKONATEN UND -HAFNATEN:**

**DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG NEUER
DISKRETER UND POLYMERER CHALKOGEN-POLYKATIONEN**

**INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)
DER JUSTUS - LIEBIG - UNIVERSITÄT GIESSEN
FACHBEREICH CHEMIE**



vorgelegt von

Diplom-Chemiker Alexander Baumann

Gießen 1998

Dekan: Prof. Dr. W. Laqua

1. Referent: Prof. Dr. J. Beck

2. Referent: Prof. Dr. R. Gruehn

Tag der mündlichen Prüfung: 22.01.1999

FÜR FRIEDRIKE

INHALTSVERZEICHNIS:

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
0 Problemstellung	1
Literatur	7
Teil A: Verbindungen mit diskreten, molekularen Chalkogen-Polykationen ..	9
1 Einleitung	9
Literatur	14
2 Darstellung und Charakterisierung von $(\text{Te}_{6,50}\text{Se}_{1,50})[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$	17
2.1 Darstellung.....	17
2.2 Bestimmung der Kristallstrukturen.....	19
2.3 Diskussion der Strukturen.....	26
Literatur	51
3 Darstellung und Charakterisierung von $(\text{Te}_{5,27}\text{Se}_{2,73})[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_{4,98}\text{Se}_{3,02})[\text{HfCl}_6]$	31
3.1 Darstellung.....	31
3.2 Bestimmung der Kristallstrukturen.....	33
3.3 Diskussion der Strukturen.....	40
3.4 Das Problem der Se/Te-Mischbesetzung	44
3.5 Abschließender Vergleich der cyclischen E_8^{2+} -Ionen.....	47
Literatur	51
Teil B: Verbindungen mit kettenförmigen Chalkogen-Polykationen	52
4 Einleitung	52
Literatur	56
5 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$	57
5.1 Darstellung.....	57
5.2 Bestimmung der Kristallstrukturen.....	59
5.3 Diskussion der Strukturen.....	66
5.4 Bandstrukturrechnung an $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$	73
Literatur	97

6 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$	77
6.1 Darstellung	77
6.2 Bestimmung der Kristallstrukturen.....	78
6.3 Diskussion der Strukturen.....	85
6.4 Bandstrukturechnung an $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$	93
Literatur	97
7 Zusammenfassung und Ausblick	99
Literatur	109
8 Anhang	110
8.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen	110
8.2 Geräte und präparative Methoden.....	112
8.3 Verwendete Rechner und Rechenprogramme	114
8.4 Verwendete Formeln.....	115

ABBILDUNGSVERZEICHNIS:

<i>Abb. 0.1:</i> Das Dimer $[\{W(CO)_5(Se_2)\}_2]^{2+}$ in $[\{W(CO)_5(Se_2)\}_2][AsF_6]_2$ (links) sowie die Ionen $[Mo(CO)_4(Te_3)]^{2+}$ in $[Mo(CO)_4(Te_3)][SbF_6]_2$ (Mitte) und $[FeW(CO)_8(Se_2)]^{2+}$ in $[FeW(CO)_8(Se_2)][SbF_6]_2$	2
<i>Abb. 0.2:</i> Das $[Ph_2Se_6]^{2+}$ -Ion in $[Ph_2Se_6][AsF_6]_2 \cdot SO_2$	3
<i>Abb. 1.1:</i> Die Ionen Te_4^{2+} in $Te_4[Al_2Cl_7]_2$, Te_6^{2+} in $Te_6[WOC_4]_2$ und Te_6^{4+} in $Te_6[AsF_6]_4 \cdot 2AsF_3$	9
<i>Abb. 1.2:</i> Das Ion Te_8^{2+} in $Te_8[ReCl_6]$, $Te_8[WCl_6]_2$ und $(Te_6)(Te_8)[WCl_6]_4$	10
<i>Abb. 1.3:</i> Vergleich der Konformation eines Te_8 -Moleküls in Cs_3Te_{22} mit der endo-exo-Konformation des Te_8^{2+} -Ringes in $Te_8[ReCl_6]$ und der Käfigstruktur des S_4N_4	11
<i>Abb. 1.4:</i> Die Ionen Te_8^{4+} in $Te_8[VOCl_4]_2$ und „ $(Te_4S_4)^{2+}$ “ in $(Te_4S_4)[AsF_6]_2 \cdot SO_2$	12
<i>Abb. 1.5:</i> Die Ionen Se_{10}^{2+} in $Se_{10}[SbF_6]_2$ und $(Te_2Se_8)^{2+}$ in $(Te_2Se_8)[AsF_6]_2 \cdot SO_2$	12
<i>Abb. 1.6:</i> Die Ionen S_{19}^{2+} in $S_{19}[AsF_6]_2$ und Se_{17}^{2+} in $Se_{17}[WCl_6]_2$	13
<i>Abb. 2.1:</i> Vergleich der Elementarzellen von $Te_8[HfCl_6]$ und $Te_4[HfCl_6]$	26
<i>Abb. 2.2:</i> Die beiden $[MCl_6]^{2-}$ -Ionen in $(Te_{6,5}Se_{1,5})[ZrCl_6]$ und $Te_8[HfCl_6]$	27
<i>Abb. 2.3:</i> Die Ionen $(Te_{6,50}Se_{1,50})^{2+}$ in $(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl_6]$ und Te_8^{2+} in $Te_8[HfCl_6]$	28
<i>Abb. 2.4:</i> Vergleich der Assoziierung benachbarter polykationischer Ringe in $Te_8[HfCl_6]$ und $Te_8[WCl_6]_2$	30
<i>Abb. 3.1:</i> Die Elementarzelle von $(Te_5Se_3)[HfCl_6]$	40
<i>Abb. 3.2:</i> Das Ion $[MCl_6]^{2-}$ in $(Te_5Se_3)[ZrCl_6]$ und $(Te_5Se_3)[HfCl_6]$	41
<i>Abb. 3.3:</i> Die Ionen $(Te_{5,27}Se_{2,73})^{2+}$ in $(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl_6]$ und $(Te_{4,98}Se_{3,02})^{2+}$ in $(Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl_6]$	42
<i>Abb. 3.4:</i> Die Strukturen der bekannten E_8^{2+} -Ionen mit endo-exo-Konformation.	49
<i>Abb. 4.1:</i> Die Strukturen der bekannten eindimensional-unendlichen ${}_n^1(E_m^{2+})$ -Ionen.	53
<i>Abb. 4.2:</i> Die Ionen ${}_n^1(Te_7^{2+})$ in $Te_7[WOB_4]Br$ und $Te_7[Be_2Cl_6]$ sowie ${}_n^1(Te_{10}^{2+})$ in $(Te_4)(Te_{10})[Bi_4Cl_{16}]$	54
<i>Abb. 4.3:</i> Ausschnitt aus der kationischen Teilstruktur in $(Te_2)_5[BiBr_4]_2$	54
<i>Abb. 4.4:</i> Das Ion ${}_n^1(Se_9^{2+})$ in $Se_9[MoOCl_4]_2$	54

<i>Abb. 5.1:</i> Die Elementarzelle von $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$	66
<i>Abb. 5.2:</i> Das Ion $[\text{MCl}_6]^{2-}$ in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$	67
<i>Abb. 5.3:</i> Das Ion ${}^1_n(\text{Te}_6^{2+})$ in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$	68
<i>Abb. 5.4:</i> Größerer Ausschnitt aus der polymeren ${}^1_n(\text{Te}_6^{2+})$ -Kette in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$	68
<i>Abb. 5.5:</i> Koordination einer Te_7 -Einheit in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ durch umgebende Cl-Atome.....	71
<i>Abb. 5.6:</i> Vergleich der Elementarzellen von $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ und $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$	72
<i>Abb. 5.7:</i> Blick entlang der kationischen Kette in $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ und $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$	72
<i>Abb. 5.8:</i> Die Bandstruktur von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$	74
<i>Abb. 5.9:</i> Die Gesamt-DOS von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$	75
<i>Abb. 5.10:</i> Vergleich der Gesamt-DOS mit den projizierten DOS für Te, Zr und Cl in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$	75
<i>Abb. 5.11:</i> Vergleich der COOP-Kurven für die vier Te–Te-Bindungen in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$	76
<i>Abb. 6.1:</i> Die Elementarzelle von $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$	85
<i>Abb. 6.2:</i> Das Ion $[\text{MCl}_6]^{2-}$ in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$	86
<i>Abb. 6.3:</i> Das Ion ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$	87
<i>Abb. 6.4:</i> Größerer Ausschnitt aus der polymeren ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ -Kette in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$	88
<i>Abb. 6.5:</i> Vergleich des kondensierten Se_{12} -Ringes in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ mit dem molekularen Se_{12} -Ring in $\{(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{11,72}\text{Se}_{1,28}]\}_2[\text{Se}_{12}]$	89
<i>Abb. 6.6:</i> Koordination einer Se_{12} -Einheit in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ durch umgebende Cl-Atome.....	91
<i>Abb. 6.7:</i> Die Bandstruktur von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$	94
<i>Abb. 6.8:</i> Die Gesamt-DOS von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$	95
<i>Abb. 6.9:</i> Vergleich der Gesamt-DOS mit den projizierten DOS für Se, Zr und Cl in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$	95
<i>Abb. 6.10:</i> Vergleich der COOP-Kurven für die sechs Se–Se-Bindungen in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$	96
<i>Abb. 7.1:</i> Reaktionsschema im ternären System (Se, Te) / (Zr, Hf) / Cl.	102
<i>Abb. 7.2:</i> Vergleich der Anordnung von kationischen und anionischen Ketten in $\text{E}_{24}[\text{MoOCl}_4]_6$, $\text{Se}_9[\text{MoOCl}_4]_2$ und $(\text{Te}_{3,15}\text{Se}_{4,85})[\text{WOCl}_4]_2$	107
<i>Abb. 7.3:</i> Die Ionen ${}^1_n(\text{E}_{24}^{6+})$ und ${}^1_n\{([\text{MoOCl}_4]^-)_6\}$ in $\text{E}_{24}[\text{MoOCl}_4]_6$	108

TABELLENVERZEICHNIS:

<i>Tab. 0:</i>	Zusammenstellung der vor Beginn dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen im ternären System (Se, Te) / (Zr, Hf) / Cl.	6
<i>Tab. 2.1:</i>	Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$	20
<i>Tab. 2.2:</i>	Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$	21
<i>Tab. 2.3:</i>	Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten B der Atome in $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$	22
<i>Tab. 2.4:</i>	Koeffizienten U^{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$	23
<i>Tab. 2.5:</i>	Ausgewählte Atomabstände in $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$	24
<i>Tab. 2.6:</i>	Ausgewählte Winkel in $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$	25
<i>Tab. 3.1:</i>	Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{ZrCl}_6]$	34
<i>Tab. 3.2:</i>	Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{HfCl}_6]$	35
<i>Tab. 3.3:</i>	Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten B der Atome in $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{HfCl}_6]$	36
<i>Tab. 3.4:</i>	Koeffizienten U^{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{HfCl}_6]$	37
<i>Tab. 3.5:</i>	Ausgewählte Atomabstände in $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{HfCl}_6]$	38
<i>Tab. 3.6:</i>	Ausgewählte Winkel in $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{HfCl}_6]$	39
<i>Tab. 3.7:</i>	Besetzung der Chalkogen-lagen in $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{HfCl}_6]$, $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$ mit Te-Atomen in Prozent.	44
<i>Tab. 3.8:</i>	Vergleich der experimentell ermittelten Bindungslängen in $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{HfCl}_6]$, $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$ mit berechneten Bindungslängen.	46
<i>Tab. 3.9:</i>	Relative Ladungsverteilung im Te_8^{2+} -Ion in $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$	47
<i>Tab. 3.10:</i>	Vergleich der bekannten E_8^{2+} -Ionen mit endo-exo-Konformation.	50

<i>Tab. 5.1:</i> Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$	60
<i>Tab. 5.2:</i> Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$	61
<i>Tab. 5.3:</i> Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten B der Atome in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$	62
<i>Tab. 5.4:</i> Koeffizienten U^{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$	63
<i>Tab. 5.5:</i> Ausgewählte Atomabstände in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$	64
<i>Tab. 5.6:</i> Ausgewählte Winkel in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$	65
<i>Tab. 5.7:</i> Vergleich der Bindungslängen in den bekannten eindimensional-unendlichen Tellur-Polykationen.....	69
<i>Tab. 5.8:</i> In den eH-Rechnungen verwendete STO-Funktionen.	73
<i>Tab. 5.9:</i> Relative Ladungsverteilung im ${}^1_n(\text{Te}_6^{2+})$ -Ion in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$	76
<i>Tab. 6.1:</i> Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$	79
<i>Tab. 6.2:</i> Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$	80
<i>Tab. 6.3:</i> Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten B der Atome in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$	81
<i>Tab. 6.4:</i> Koeffizienten U^{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$	82
<i>Tab. 6.5:</i> Ausgewählte Atomabstände in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$	83
<i>Tab. 6.6:</i> Ausgewählte Winkel in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$	84
<i>Tab. 6.7:</i> Vergleich der Bindungslängen in unterschiedlich aufgebauten Se-Polykationen.	92
<i>Tab. 6.8:</i> Relative Ladungsverteilung im ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ -Ion in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$	96

<i>Tab. 7.1:</i> Zusammenstellung der nach Beendigung dieser Arbeit bekannten Polykation-Verbindungen im ternären System (Se, Te) / (Zr, Hf) / Cl.....	101
<i>Tab. 7.2:</i> Vorläufige kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $E_{24}[\text{MoOCl}_4]_6$	104
<i>Tab. 7.3:</i> Vorläufige Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten B der Atome in $E_{24}[\text{MoOCl}_4]_6$ sowie Besetzung der Chalkogen-Lagen mit Tellur und Selen in Prozent.....	105

0 Problemstellung

Die Existenz von positiv geladenen Clustern der Chalkogene wurde bereits lange vermutet, konnte mittels Röntgenstrukturanalyse aber erstmals 1962 bestätigt werden. Damals gelang BARTLETT durch die Reaktion von O_2 mit PtF_6 die Isolierung der Verbindung $O_2[PtF_6]$, welche das Dioxygenyl-Ion O_2^{2+} enthält ^[1, 2]. Kristalline Substanzen mit entsprechenden Vertretern der höheren Homologen erhielten dann Anfang der 70er Jahre CORBETT durch Komproportionierung von elementarem Selen beziehungsweise Tellur mit dem jeweiligen Tetrachlorid in Anwesenheit der LEWIS-Säure $AlCl_4$ ^[3, 4] und GILLESPIE durch direkte Oxidation der elementaren Chalkogene in Oleum oder in stark LEWIS-sauren Lösungen der Fluoride AsF_5 und SbF_5 in flüssigem HF oder SO_2 ^[5, 6, 7].

Inzwischen ist eine große Zahl an Verbindungen mit homo- und heteronuklearen Chalkogen-Polykationen synthetisiert und strukturell charakterisiert worden. Faszinierend ist dabei vor allem die Formenvielfalt der erhaltenen Spezies. Sie reicht von einfach gebauten, diskreten Mono- und Bicyclen wie E_4^{2+} ($E = S, Se, Te, S/Se, Se/Te$), E_6^{2+} ($E = Te, S/Te, Se/Te$) und E_8^{2+} ($E = S, Se, Te, S/Te, Se/Te$) über positiv geladene Ketten wie ${}^1_n(Te_4^{2+})$, ${}^1_n(Te_8^{2+})$ und ${}^1_n(Te_{10}^{2+})$ bis zu komplexen Netzwerken der Chalkogen-Atome.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Vielfalt zu den höheren Homologen hin zunimmt, im Gegensatz zu der Zahl der Elementmodifikationen. Während nämlich eine ganze Reihe Schwefel-Allotrope bekannt sind, konnte von Tellur bisher nur eine Form isoliert werden, in der helicale Ketten vorliegen. Allerdings wurde inzwischen auch ein diskreter, cyclischer Tellur-Achtring gefunden. Er wird in der Verbindung Cs_3Te_{22} jedoch durch große Cs-Atome koordiniert und dadurch möglicherweise stabilisiert. Dies läßt vermuten, daß eine aus Tellur-Ringen bestehende Elementmodifikation thermodynamisch instabil ist.

Im Gegensatz zu den zahlreichen Darstellungsreaktionen war über die chemische Reaktivität der Chalkogen-Polykationen bis vor wenigen Jahren nichts bekannt. Erste Untersuchungen in diese Richtung unternahmen ROZIÈRE und GILLESPIE in den Jahren 1985 bis 1987. Dabei gelangten sie durch die Umsetzung von Tetrachalkogenfluoroarsenaten und -antimonaten mit Metallcarbonylen zu einer neuen Verbindungsklasse.

So entsteht bei der Umsetzung von $\text{Se}_4[\text{AsF}_6]_2$ mit Wolframhexacarbonyl in flüssigem SO_2 $[\{\text{W}(\text{CO})_5(\text{Se}_2)\}_2][\text{AsF}_6]_2$ ^[8]. Im kationischen Bestandteil ist jeweils eine Carbonylgruppe des $[\text{W}(\text{CO})_6]$ durch eine Se_2 -Hantel substituiert. Zwei dieser $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Se}_2)]$ -Einheiten sind über lange Se–Se-Wechselwirkungen zu einem Dimer assoziiert; die vier Se-Atome bilden dabei ein Rechteck (Abbildung 0.1). Entsprechend gelangt man zum isotypen Hexafluoroantimonat $[\{\text{W}(\text{CO})_5(\text{Se}_2)\}_2][\text{SbF}_6]_2$ ^[9], wenn man $\text{Se}_4[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ anstelle von $\text{Se}_4[\text{AsF}_6]_2$ einsetzt.

Eine weitere interessante Struktur bildet sich bei der Reaktion von $\text{Te}_4[\text{Sb}_9\text{F}_{35}]$ mit Molybdänhexacarbonyl in flüssigem SO_2 . Man erhält $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Te}_3)][\text{SbF}_6]_2$ ^[10], in dem zwei Carbonylgruppen des $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ durch einen Te_3 -Ring ersetzt sind. Zusammen mit dem Mo-Zentralatom bildet dieser ein MoTe_3 -Tetraeder (Abbildung 0.1). Isotyp dazu ist $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{Te}_3)][\text{SbF}_6]_2$ ^[11], das bei der Umsetzung von $\text{Te}_4[\text{SbF}_6]_2$ mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$ in einem SO_2/AsF_3 -Gemisch entsteht.

Ist zusätzlich Dieisennonacarbonyl vorhanden, so erhält man aus $\text{Se}_4[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ und $[\text{W}(\text{CO})_6]$ $[\text{FeW}(\text{CO})_8(\text{Se}_2)][\text{SbF}_6]_2$ ^[10, 12]. Im zweikernigen Kation sind eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - und eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe direkt miteinander verbunden. Die zentrale Fe–W-Bindung ist durch eine zu ihr orthogonal stehende Se_2 -Hantel überbrückt; die vier Atome bilden hier also ebenfalls ein Tetraeder (Abbildung 0.1).

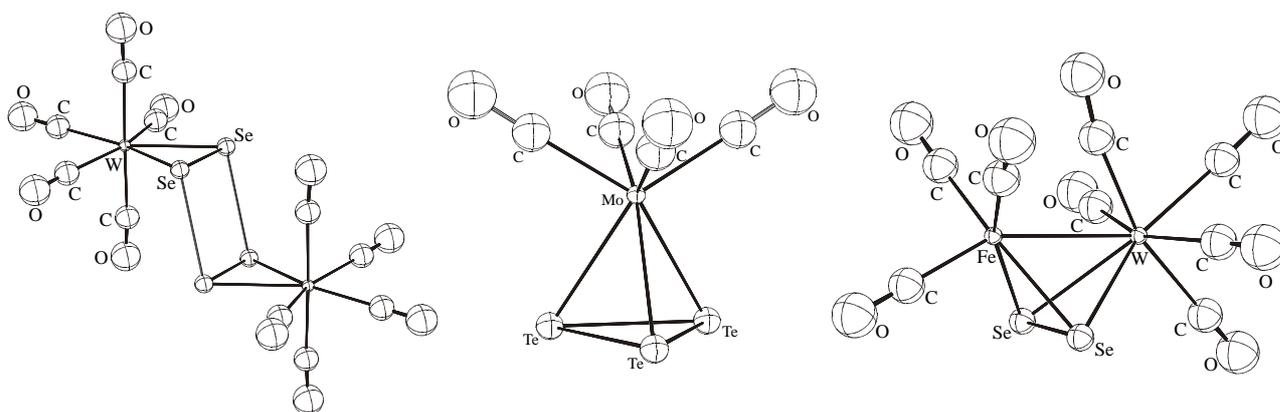


Abb. 0.1: Das Dimer $[\{\text{W}(\text{CO})_5(\text{Se}_2)\}_2]^{2+}$ in $[\{\text{W}(\text{CO})_5(\text{Se}_2)\}_2][\text{AsF}_6]_2$ (links) sowie die Ionen $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Te}_3)]^{2+}$ in $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Te}_3)][\text{SbF}_6]_2$ (Mitte) und $[\text{FeW}(\text{CO})_8(\text{Se}_2)]^{2+}$ in $[\text{FeW}(\text{CO})_8(\text{Se}_2)][\text{SbF}_6]_2$.

Neben den Umsetzungen der Chalkogen-Polykationen mit Metallcarbonylen ist auch eine mit Diphenyldiselenid, $\text{H}_5\text{C}_6\text{-Se-Se-C}_6\text{H}_5$ (Ph_2Se_2), beschrieben worden. GILLESPIE erhielt 1987 aus $\text{Se}_4[\text{AsF}_6]_2$ und Ph_2Se_2 die Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Se}_6)[\text{AsF}_6]_2 \cdot \text{SO}_2$ [13]. Sie enthält einen Se_6 -Ring mit Wannenkonformation, der durch den formalen Einschub einer Se_2 -Brücke in den planaren Se_4^{2+} -Ring gebildet wird (Abbildung 0.2).

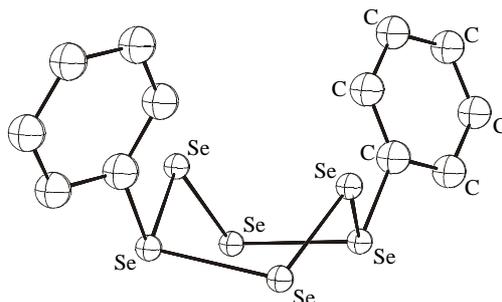
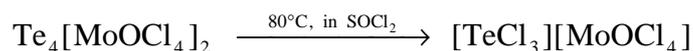


Abb. 0.2: Das $[\text{Ph}_2\text{Se}_6]^{2+}$ -Ion in $[\text{Ph}_2\text{Se}_6][\text{AsF}_6]_2 \cdot \text{SO}_2$. Die H-Atome der Phenyl-Ringe wurden weggelassen.

Alle genannten Reaktionen wurden in Lösungsmitteln ausgeführt, in denen sich sowohl die Fluoroarsenate beziehungsweise -antimonate als auch die Metallcarbonyle relativ gut lösen. Die kationischen Vierringe bleiben in Lösung größtenteils erhalten und können daher mit den Metallatomen der Carbonyle leicht reagieren.

Anders verhält es sich mit den Chloro- und Oxochlorometallaten der Chalkogene. Für sie konnte bisher kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden. Entweder bleiben die Substanzen ungelöst, oder das Lösungsmittel wirkt selbst als Reagens. So findet beispielsweise bei dem Versuch, $\text{Se}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ und $\text{Te}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ in Thionylchlorid, SOCl_2 , zu lösen, schon bei relativ niedrigen Temperaturen eine selektive Chlorierung statt [14]:



Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Reaktionsvermögens einiger ausgewählter Chalkogenpolykation-Chlorometallate. Aus dem angeführten Grund konnten keine Umsetzungen in Lösung durchgeführt werden, sondern nur solche unter den Bedingungen des

chemischen Transportes. Dabei zeigte sich jedoch schnell, daß Reaktionen der Chlorometalate mit den Metallcarbonylen an den deutlich niedrigeren Dampfdrücken letzterer scheiterten. Nachdem bei der Synthese von $\text{Te}_4[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ ^[15] ein noch unbekanntes Nebenprodukt erhalten wurde, schienen die elementaren Chalkogene als Reaktionspartner eine interessante Alternative zu sein. Im Falle des Schwefels zeigten sich dabei jedoch ähnliche Probleme wie bei den Carbonylen: Das Pulver sublimierte in den kälteren Ampullenteil, ohne daß eine Reaktion stattfand. Im Gegensatz dazu führten die Umsetzungen mit Selen und Tellur in der Tat zur Bildung neuer Phasen mit größeren Polykationen als in den Ausgangsstoffen. Ob dabei jedoch ein Angriff des Kations im Sinne einer Reaktion in der Gasphase stattfindet oder aber eine vollständige Neubildung des Kations bei der Abscheidung aus der Gasphase erfolgt, läßt sich nicht feststellen.

Als Edukte wurden die relativ einfach in größeren Mengen herzustellenden Verbindungen $\text{Se}_4[\text{ZrCl}_6]$, $\text{Se}_4[\text{HfCl}_6]$, $\text{Te}_4[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ und $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$ ^[15] ausgewählt. Sie bilden sich gemäß der erstmals von CORBETT angewandten Methode, nämlich durch die Reaktion eines Chalkogens mit seinem jeweiligen Tetrachlorid in Anwesenheit einer LEWIS-Säure, in diesem Fall ZrCl_4 beziehungsweise HfCl_4 .

Durch den Einsatz von drei dieser vier Substanzen * konnte zum einen die Reaktion der selenhaltigen Vertreter mit einem Überschuß an Selen beziehungsweise des tellurhaltigen Vertreters mit einem Überschuß an Tellur untersucht werden, zum anderen aber auch, ob sich bei der Umsetzung der selenhaltigen Verbindungen mit Tellur und umgekehrt der tellurhaltigen Verbindung mit Selen gemischte Polykationen bilden.

Ein Blick auf die bereits vor Beginn dieser Arbeit charakterisierten Phasen im ternären System (Se, Te) / (Zr, Hf) / Cl (Tabelle 0) zeigt, daß dort innerhalb kurzer Zeit eine ganze Reihe interessanter Verbindungen gefunden wurden. So gelang im Jahre 1994 TROYANOV, RYBAKOV und FOKINA die Isolierung von $[\text{TeCl}_3]_2[\text{ZrCl}_6]$ und $[\text{TeCl}_3]_2[\text{HfCl}_6]$ ^[16], die jeweils aus oktaedrischen Hexachlorometallat-Anionen und trigonal-pyramidalen TeCl_3^+ -Ionen aufgebaut sind; beide Baueinheiten sind über sekundäre Te–Cl-Bindungen miteinander verknüpft.

* Die Synthese von $\text{Te}_4[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ konnte unter den angegebenen Bedingungen nicht reproduziert werden. Jedenfalls konnte die Existenz des gewünschten Produktes in den untersuchten Proben röntgenographisch nicht bestätigt werden.

Die entsprechenden selenhaltigen Vertreter $[\text{SeCl}_3]_2[\text{ZrCl}_6]$ und $[\text{SeCl}_3]_2[\text{HfCl}_6]$ ^[15] konnte SCHLITT dann zwei Jahre später synthetisieren. Sie unterscheiden sich von den zuvor genannten Substanzen lediglich durch die Anordnung der beiden Ionensorten. Gleiches gilt für die Verbindungen $[\text{TeCl}_3]_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ und $[\text{TeCl}_3]_2[\text{Hf}_2\text{Cl}_{10}]$ ^[15], die aber darüber hinaus $[\text{M}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Oktaederdoppel anstelle der einfachen $[\text{MCl}_6]^{2-}$ -Oktaeder enthalten.

Wiederum SCHLITT war es, dem die Darstellung der ersten Verbindungen mit Chalkogen-Polykationen und Chlorometallaten von Elementen der vierten Nebengruppe gelang. Es handelte sich dabei um $\text{Se}_4[\text{ZrCl}_6]$, $\text{Se}_4[\text{HfCl}_6]$, $\text{Te}_4[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ und $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$. Sie bestehen aus zweifach negativ geladenen Anionen, die von nahezu quadratisch-planaren, kationischen Chalkogen-Vierringen im Motiv einfacher AB-Strukturen umgeben sind. Zwischen den beiden Baueinheiten treten dabei nur schwache Wechselwirkungen auf.

Daß gerade in einem so eingehend untersuchten System weitere Phasen mit Chalkogen-Polykationen charakterisiert werden konnten, ist – abgesehen von der oben erwähnten zufälligen Entdeckung eines Nebenproduktes – vermutlich zwei Umständen zu verdanken: Zum einen handelt es sich bei ZrCl_4 und HfCl_4 um starke LEWIS-Säuren, zum anderen gehen sie bei der LEWIS-Säure-Base-Reaktion in diskrete, ein- oder zweikernige Dianionen über. Die zum Ladungsausgleich erforderlichen beiden positiven Ladungen können dabei nicht nur durch die Oxidation eines ungeladenen Chalkogen-Ringes zu einem aromatischen System mit $(4n + 2)$ π -Elektronen aufgebracht werden, sondern auch durch den Einbau dreifach gebundener Chalkogen-Atome in die kationische Teilstruktur; letztere tragen nach dem ZINTL-KLEMM-Konzept jeweils eine positive Ladung.

Die Einteilung der vorliegenden Arbeit beruht nicht nur auf den oben erwähnten Syntheseüberlegungen, sondern spiegelt auch die Struktur der erhaltenen Polykationen wider. So werden in den Kapitel 2 und 3 jeweils zwei isotype Verbindungen vorgestellt, die allesamt einen diskreten kationischen Ring enthalten. Zuvor wird in Kapitel 1 ein Überblick über alle bisher bekannten molekularen Chalkogen-Polykationen gegeben. Auf die entsprechenden polymeren Spezies wird in Kapitel 4 eingegangen, gefolgt von den Kapiteln 5 und 6, in denen zwei neue Vertreter dieser Gruppe besprochen werden. In Kapitel 7 schließlich wird von Versuchen berichtet, die beschriebene Synthesestrategie auf andere Systeme zu übertragen.

Tab. 0: Zusammenstellung der vor Beginn dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen im ternären System (Se, Te) / (Zr, Hf) / Cl.

	<i>a</i> [pm]	<i>b</i> [pm]	<i>c</i> [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]	Volumen [10 ⁶ pm ³]	Raum- gruppe
[SeCl ₃] ₂ [ZrCl ₆] ^[15]	1165,7	1287,2	2180,2	90	90	90	3271,3	<i>F dd2</i>
[SeCl ₃] ₂ [HfCl ₆] ^[15]	1162,9	1285,0	2178,2	90	90	90	3255,0	<i>F dd2</i>
[TeCl ₃] ₂ [ZrCl ₆] ^[16]	1131,8	1131,8	7090,9	90	90	120	7866,3	<i>R $\bar{3}c$</i>
[TeCl ₃] ₂ [HfCl ₆] ^[16]	1130,6	1130,6	7089,1	90	90	120	7847,7	<i>R $\bar{3}c$</i>
[TeCl ₃] ₂ [Zr ₂ Cl ₁₀] ^[15]	1510,8	1297,2	1185,6	90	90	90	2323,5	<i>P bca</i>
[TeCl ₃] ₂ [Hf ₂ Cl ₁₀] ^[15]	1508,8	1298,6	1183,5	90	90	90	2318,7	<i>P bca</i>
Se ₄ [ZrCl ₆] ^[15]	1089,6	1089,6	1041,0	90	90	90	1235,9	<i>P 4₂/ncm</i>
Se ₄ [HfCl ₆] ^[15]	1088,4	1088,4	1040,9	90	90	90	1233,1	<i>P 4₂/ncm</i>
Te ₄ [Zr ₂ Cl ₁₀] ^[15]	959,7	1068,2	982,3	90	96,6	90	1000,6	<i>I 2/m</i>
Te ₄ [HfCl ₆] ^[15]	677,6	683,3	788,0	73,9	75,7	84,7	339,7	<i>P $\bar{1}$</i>

LITERATUR:

- [1] N. Bartlett, D. H. Lohmann, „Dioxygenyl Hexafluoroplatinate(V) $O_2^+[PtF_6]^-$ “, *Proc. Chem. Soc.* **1962** (1962), 115
- [2] N. Bartlett, D. H. Lohmann, „Fluorides of the Noble Metals. Part II. Dioxygenyl Hexafluoroplatinate(V), $O_2^+[PtF_6]^-$ “, *J. Chem. Soc.* **1962** (1962), 5253
- [3] R. K. McMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, „The Crystal Structure of Octaselenium(2+) Tetrachloroaluminate, $Se_8^{2+}(AlCl_4^-)_2$ “, *Inorg. Chem.* **10** (1971), 1749
- [4] Th. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, „The Crystal Structures of Tetratellurium(2+) Tetrachloroaluminate and Heptachlorodialuminate, $Te_4^{2+}(AlCl_4^-)_2$ and $Te_4^{2+}(Al_2Cl_7^-)_2$ “, *Inorg. Chem.* **11** (1972), 357
- [5] I. D. Brown, D. B. Crump, R. J. Gillespie, „The Crystal Structure of Tetraselenium Bis(hydrogen disulfate)“, *Inorg. Chem.* **10** (1971), 2319
- [6] C. G. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, „Polyatomic Cations of Sulfur. II. The Crystal Structure of Octasulfur Bis(hexafluoroarsenate), $S_8[AsF_6]_2$ “, *Inorg. Chem.* **10** (1971), 2781
- [7] P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, P. K. Ummat, „Polyatomic Cations of Sulfur, Selenium, and Tellurium“, *Inorg. Synth.* **15** (1974), 213
- [8] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, „Preparation and Structure of $[W_2(CO)_{10}Se_4][AsF_6]_2$ and Related Compounds“, *Inorg. Chem.* **25** (1986), 2057
- [9] C. Belin, Th. Makani, J. Rozière, „Synthesis and X-Ray Crystal Structure of the Hexafluoroantimonate Salt of the Dimeric Tungsten Pentacarbonyl Diselenyl Cation $W_2(CO)_{10}Se_4^{2+}$ “, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985** (1985), 118
- [10] A. Seigneurin, Th. Makani, D. J. Jones, J. Rozière, „Reactions of Main Group Homopoly-nuclear Cations with Transition-metal Carbonyls. Stabilisation of $\mu-Se_2^{2+}$ and $\eta^3-Te_3^{2+}$ Dicationic Ligands and Crystal Structures of $[Mo(Te_3)(CO)_4][SbF_6]_2$ and $[FeW(Se_2)(CO)_8][SbF_6]_2$ “, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987** (1987), 2111
- [11] R. Faggiani, R. J. Gillespie, Ch. Campana, J. W. Kolis, „The Preparation and Structure of $[W(CO)_4(\eta^3-Te_3)][SbF_6]_2$ containing the First Three-membered Chalcogen Ring“, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987** (1987), 485

- [12] D. J. Jones, Th. Makani, J. Rozière, „*The Reaction of Main Group Polynuclear Cations with Transition Metal Carbonyls: Synthesis and Crystal Structure of $[FeW(CO)_8Se_2](SbF_6)_2$* “, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986** (1986), 1275
- [13] R. Faggiani, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, „*Preparation and Structure of Diphenyl Hexaselenium Bis(hexafluoroarsenate) Sulphur Dioxide $[Ph_2Se_6][AsF_6]_2 \cdot SO_2$* “, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987** (1987), 592
- [14] A. Baumann, *Diplomarbeit*, Universität Gießen 1997;
A. Baumann, J. Beck, „*Darstellung und Kristallstruktur von β - $[SeCl_3][MoOCl_4]$* “, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **624** (1998), 1725
- [15] K.-J. Schlitt, *Dissertation*, Universität Gießen 1996;
J. Beck, K.-J. Schlitt, „*Chalcogen Polycations with Mononuclear Divalent Anions from Chalcogen Subhalides and Tetrachlorides of Zr and Hf: Syntheses and Crystal Structures of $Se_4(MCl_6)$ ($M = Zr, Hf$) and $Te_4(HfCl_6)$* “, *Chem. Ber.* **128** (1995), 763
- [16] S. I. Troyanov, V. B. Rybakov, Z. A. Fokina, „*Synthesis and X-Ray Structural Study of Bis(trichlorotellurium(IV))hexachlorozirconate(IV) (hafnate(IV)) $(TeCl_3)_2(MCl_6)$ ($M = Zr, Hf$)*“, *Zhurnal Neorganicheski Khimii* **39** (1994), 370

Teil A: Verbindungen mit diskreten, molekularen Chalkogen-Polykationen

1 Einleitung

Die kleinsten bekannten Chalkogen-Polykationen sind die quadratisch-planar aufgebauten Ionen S_4^{2+} , Se_4^{2+} , Te_4^{2+} sowie die entsprechenden gemischten Vertreter E_4^{2+} mit $E = S/Se$ und Se/Te , bei denen eine Delokalisierung der Ladung zu beobachten ist (Abbildung 1.1). Sie werden in Verbindungen wie beispielsweise $S_4[Sb_2F_4][Sb_2F_5][SbF_6]_5$ ^[1], $Se_4[HS_2O_7]_2$ ^[2] und $Te_4[Al_2Cl_7]_2$ ^[3] durch diskrete oder verknüpfte Halogenometallat-Anionen stabilisiert.

Die nächstgrößeren Vertreter sind die in Form verzerrter trigonaler Prismen vorliegenden Ionen Te_6^{2+} , $(Te_{6-x}S_x)^{2+}$ und $(Te_{6-x}Se_x)^{2+}$, die unter anderem in $Te_6[WOCl_4]_2$ ^[4] beziehungsweise $(Te_3S_3)[AsF_6]_2$ und $(Te_2Se_4)[MF_6]_2$ ($M = As, Sb$) ^[5] gefunden wurden, sowie das von seiner Struktur her ähnliche, aber höher geladene Ion Te_6^{4+} in $Te_6[AsF_6]_4 \cdot 2AsF_3$ und $Te_6[AsF_6]_4 \cdot 2SO_2$ ^[6, 7] (Abbildung 1.1).

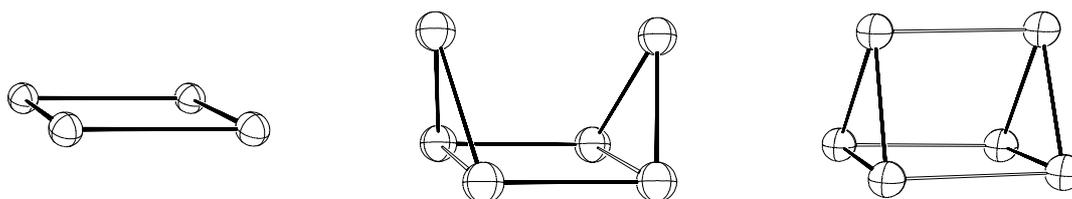


Abb. 1.1: Die Ionen Te_4^{2+} in $Te_4[Al_2Cl_7]_2$ (links), Te_6^{2+} in $Te_6[WOCl_4]_2$ (Mitte) und Te_6^{4+} in $Te_6[AsF_6]_4 \cdot 2AsF_3$ (rechts). Schwache Bindungen sind durch leere Bindungsstäbe dargestellt.

Die achtatomigen Spezies weisen eine große strukturelle Vielfalt auf. So sind die Ionen S_8^{2+} in $S_8[AsF_6]_2$ ^[8] und $S_8[Sb_3F_{14}][SbF_6]$ ^[11] sowie Se_8^{2+} in $Se_8[AlCl_4]_2$ ^[9], $(Te_6)(Se_8)[AsF_6]_6 \cdot SO_2$ ^[10] und $Se_8[Bi_4Cl_{14}]$ ^[11] ausschließlich in einer monocyclischen Form bekannt, in welcher der ovale Achtring eine endo-exo-Konformation einnimmt. Den gleichen Aufbau weist Te_8^{2+} in

$\text{Te}_8[\text{ReCl}_6]$ ^[12] auf. Dagegen haben $(\text{Te}_2\text{Se}_6)^{2+}$ in $(\text{Te}_2\text{Se}_6)(\text{Te}_2\text{Se}_8)[\text{AsF}_6]_4 \cdot 2\text{SO}_2$ ^[13] und Te_8^{2+} in $(\text{Te}_6)(\text{Te}_8)[\text{MCl}_6]_4$ ($M = \text{Nb}, \text{W}$) ^[14] eine dem Bicyclo[2.2.2]octan analoge Struktur, während Te_8^{2+} in $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_2$ ^[15] aus zwei kondensierten Fünfringen mit Briefumschlagkonformation besteht (Abbildung 1.2).

Neben den drei hier erwähnten Isomeren tritt das Te_8^{2+} -Ion auch in Form einer eindimensional-unendlichen Kette auf, von der wiederum zwei verschiedene Vertreter bekannt sind (siehe dazu Teil B dieser Arbeit).

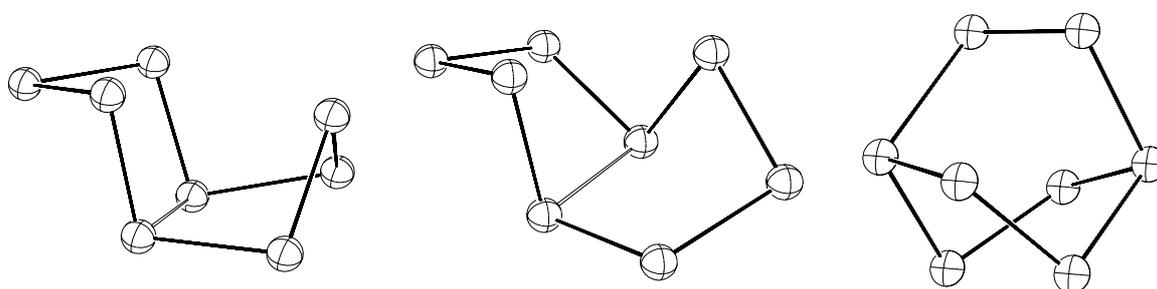


Abb. 1.2: Das Ion Te_8^{2+} in $\text{Te}_8[\text{ReCl}_6]$ (links), $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_2$ (Mitte) und $(\text{Te}_6)(\text{Te}_8)[\text{WCl}_6]_4$ (rechts). Schwache Bindungen sind durch leere Bindungsstäbe dargestellt.

Die für die homonuklearen Ionen S_8^{2+} , Se_8^{2+} und Te_8^{2+} energetisch günstige endo-exo-Konformation hat annähernd C_3 -Eigensymmetrie ^[16]. Sie leitet sich von den kronenförmigen Elementstrukturen (mit idealisierter D_{4d} -Eigensymmetrie) in Cyclooctaschwefel ^[17] und rotem Selen ^[18] beziehungsweise vom ungeladenen Te_8 -Ring in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ ^[19] durch das Entfernen von zwei Elektronen unter Umklappen eines Atoms aus der exo- in die endo-Position und gleichzeitiger Deformation des Ringes zu einem Oval ab. Durch das formale Entfernen von zwei weiteren Valenzelektronen gelangt man zur Käfigstruktur (mit idealisierter D_{2d} -Eigensymmetrie) des S_4N_4 ^[20] (Abbildung 1.3).

Ein weiteres, allerdings höher geladenes achttatomiges Chalkogen-Polykation ist Te_8^{4+} in $\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$ ^[21], das jedoch nicht die aufgrund der 44 Valenzelektronen erwartete Käfigstruktur des S_4N_4 , sondern die Form eines an zwei Kanten geöffneten Würfels einnimmt (Abbildung 1.4).

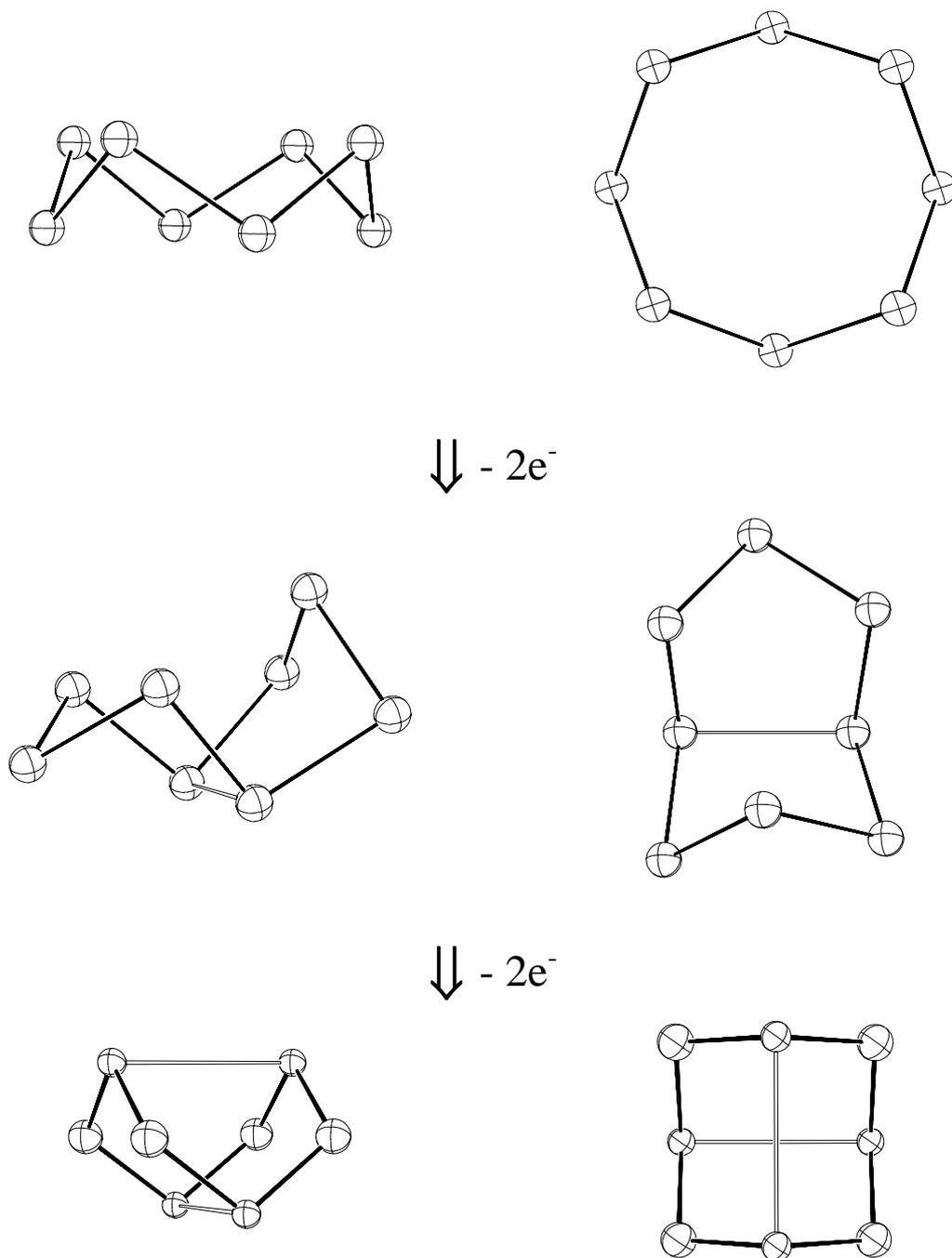


Abb. 1.3: Vergleich der Konformation eines Te_8 -Moleküls in Cs_3Te_{22} (oben) mit der endo-exo-Konformation des Te_8^{2+} -Ringes in $Te_8[ReCl_6]$ (Mitte) und der Käfigstruktur des S_4N_4 (unten), in der Schwefel-Atome die dreifach koordinierten Positionen besetzen. Schwache Bindungen sind durch leere Bindungsstäbe dargestellt. Rechts ist jeweils eine Projektion senkrecht zu diesen schwachen Bindungen wiedergegeben.

Im Gegensatz dazu weist das Ion „ $(\text{Te}_4\text{S}_4)^{2+}$ “ in $(\text{Te}_4\text{S}_4)[\text{AsF}_6]_2 \cdot \text{SO}_2$ [22] zwar die besagte Käfigstruktur auf, dürfte diese aber eigentlich aufgrund seiner beiden im Vergleich zu S_4N_4 zusätzlichen Valenzelektronen nicht einnehmen. Wahrscheinlich befindet sich auf einer der vier Tellur-Positionen ein fehlgeordnetes Zinn-Atom. Nach dem ZINTL-KLEMM-Konzept würde dieses bei einer dreifachen Koordination zwei negative Ladungen tragen, was dann für ein $(\text{Te}_3\text{SnS}_4)^{2+}$ -Ion zu der erwarteten Zahl von 46 Valenzelektronen führen würde.



Abb. 1.4: Die Ionen Te_8^{4+} in $\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$ (links) und „ $(\text{Te}_4\text{S}_4)^{2+}$ “ in $(\text{Te}_4\text{S}_4)[\text{AsF}_6]_2 \cdot \text{SO}_2$ (rechts), in dem Tellur-Atome die dreifach koordinierten Positionen besetzen.

Aus zehn Chalkogen-Atomen sind die beiden bicyclischen Ionen Se_{10}^{2+} und $(\text{Te}_x\text{Se}_{10-x})^{2+}$ aufgebaut. Ersteres kommt in $\text{Se}_{10}[\text{SbF}_6]_2$ [23], $\text{Se}_{10}[\text{SO}_3\text{F}]_2$ [24], $\text{Se}_{10}[\text{TaCl}_6]_2$ [14] und $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_5\text{Cl}_{17}]$ [11] vor, von letzterem sind die Fluoroarsenate $(\text{Te}_2\text{Se}_8)[\text{AsF}_6]_2 \cdot \text{SO}_2$ und $(\text{Te}_{3,7}\text{Se}_{6,3})[\text{AsF}_6]_2$ [25] sowie $(\text{Te}_2\text{Se}_8)[\text{AsF}_6]_2$, $(\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{5,5})[\text{AsF}_6]_2$ und $(\text{Te}_2\text{Se}_6)(\text{Te}_2\text{Se}_8)[\text{AsF}_6]_4 \cdot 2\text{SO}_2$ [13] bekannt (Abbildung 1.5).

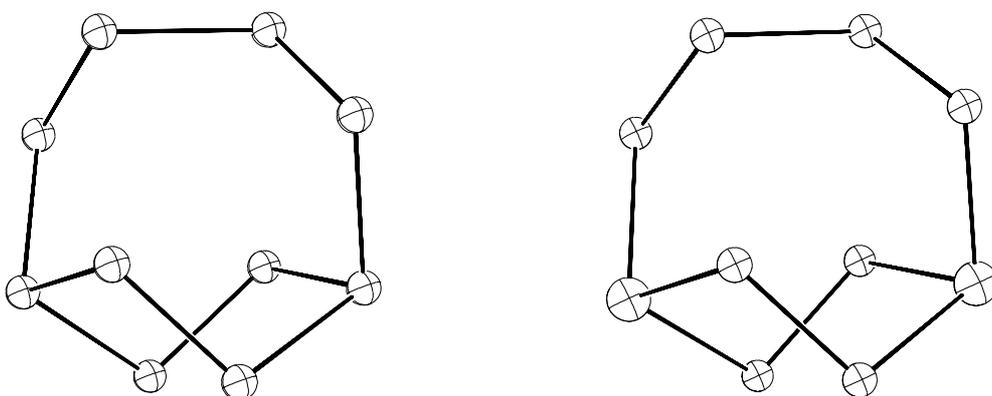


Abb. 1.5: Die Ionen Se_{10}^{2+} in $\text{Se}_{10}[\text{SbF}_6]_2$ (links) und $(\text{Te}_2\text{Se}_8)^{2+}$ in $(\text{Te}_2\text{Se}_8)[\text{AsF}_6]_2 \cdot \text{SO}_2$ (rechts). Im heteronuklearen Kation besetzen Tellur-Atome geordnet die beiden dreifach koordinierten Positionen.

Alle bisher aufgeführten Spezies enthalten eine gerade Zahl an Chalkogen-Atomen. Und in der Tat konnte bis heute kein cyclisches Polykation mit einer ungeraden Atomzahl isoliert werden. Diese Beschränkung wurde erst durch polymere Isomere, in denen einzelne Ringe über Brückenatome miteinander verknüpft sind, aufgehoben (siehe dazu Teil B dieser Arbeit). Einen Übergang zwischen diesen beiden Extremen stellen die bis heute größten bekannten Ionen S_{19}^{2+} in $S_{19}[AsF_6]_2$ ^[26] und $S_{19}[SbF_6]_2$ ^[1] sowie Se_{17}^{2+} in $Se_{17}[WCl_6]_2$ ^[27], $Se_{17}[NbCl_6]_2$ und $Se_{17}[TaBr_6]_2$ ^[28] dar. Sie enthalten zwar auch Ringe, diese sind jedoch über eine Brücke miteinander verbunden (Abbildung 1.6).

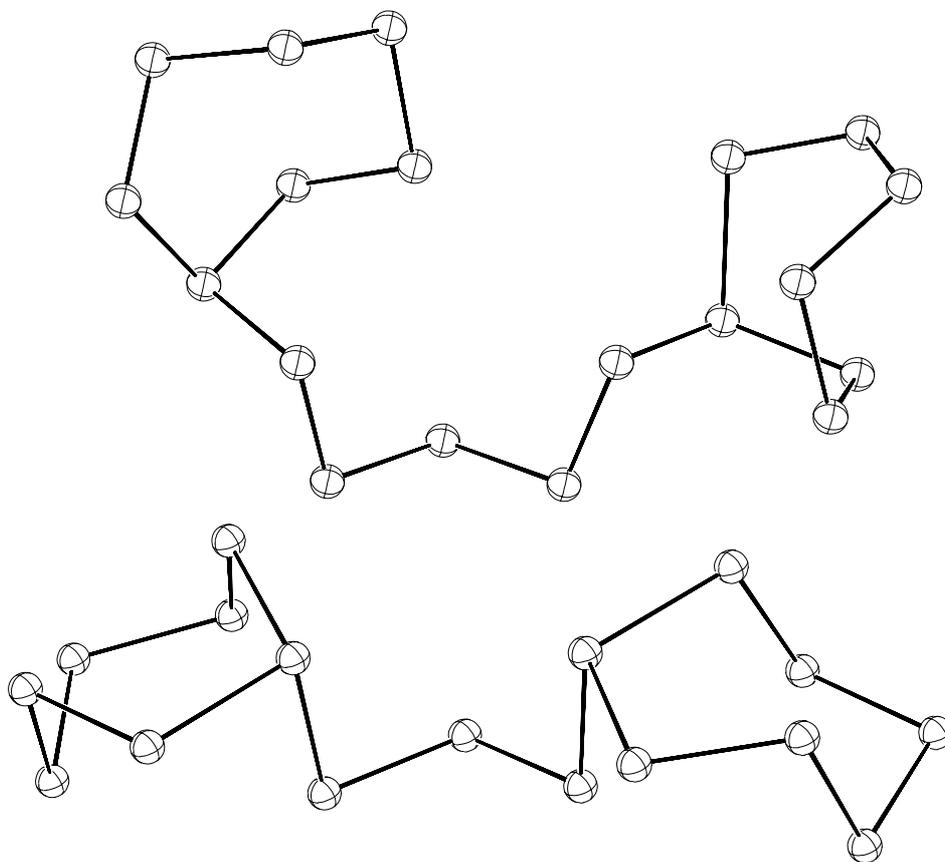


Abb. 1.6: Die Ionen S_{19}^{2+} in $S_{19}[AsF_6]_2$ (oben) und Se_{17}^{2+} in $Se_{17}[WCl_6]_2$ (unten).

In den beiden folgenden Kapiteln werden Verbindungen vorgestellt, die das monocyclische E_8^{2+} -Ion enthalten. Im Unterschied zu den oben angeführten homonuklearen Vertretern handelt es sich bei ihnen jedoch in drei von vier Fällen um gemischte Se/Te-Spezies. Sie werden stets durch oktaedrisch aufgebaute Dianionen stabilisiert.

LITERATUR:

- [1] R. Faggiani, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, J. E. Vekris, „Structures of Nonadecasulfur(2+) Bis[hexafluoro antimonate(1-)] $S_{19}(SbF_6)_2$, Octasulfur(2+) Di- μ -fluorododecafluoro-triantimonate(1-) $S_8(Sb_3F_{14})(SbF_6)$, and Tetrasulfur(2+) Di- μ -fluorodifluoro-diantimony(2+) μ -Fluoro-tetrafluorodiantimony(1+) Pentakis[hexafluoroantimonate(1-)] $S_4(Sb_2F_4)(Sb_2F_5)(SbF_6)_5$ “, *Acta Crystallogr.* **C45** (1989), 1847
- [2] I. D. Brown, D. B. Crump, R. J. Gillespie, „The Crystal Structure of Tetraselenium Bis(hydrogen disulfate)“, *Inorg. Chem.* **10** (1971), 2319
- [3] Th. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, „The Crystal Structures of Tetratellurium(2+) Tetrachloroaluminate and Heptachlorodialuminate, $Te_4^{2+}(AlCl_4^-)_2$ and $Te_4^{2+}(Al_2Cl_7^-)_2$ “, *Inorg. Chem.* **11** (1972), 357
- [4] J. Beck, „Tellurium Polycations by Oxidation of Tellurium with Tungsten Halides – Syntheses and Crystal Structures of $Te_6(WOCl_4)_2$ and $Te_6I_2(WCl_6)_2$ “, *Chem. Ber.* **128** (1995), 23
- [5] R. J. Gillespie, W. Luk, E. Maharajh, D. R. Slim, „Preparation and Crystal Structures of $Te_3S_3(AsF_6)_2$, $Te_2Se_4(SbF_6)_2$, and $Te_2Se_4(AsF_6)_2$ “, *Inorg. Chem.* **16** (1977), 892
- [6] R. J. Gillespie, W. Luk, D. R. Slim, „X-Ray Crystal Structure of $Te_6(AsF_6)_4 \cdot 2AsF_3$. A New Trigonal Prismatic Cluster Cation Te_6^{4+} “, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976** (1976), 791
- [7] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W. Luk, D. R. Slim, „Preparation, Spectroscopic Properties, and Crystal Structures of $Te_6(AsF_6)_4 \cdot 2AsF_3$ and $Te_6(AsF_6)_4 \cdot 2SO_2$: A New Trigonal-Prismatic Cluster Cation, Te_6^{4+} “, *Inorg. Chem.* **18** (1979), 3086
- [8] C. G. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, „Polyatomic Cations of Sulfur. II. The Crystal Structure of Octasulfur Bis(hexafluoroarsenate), $S_8[AsF_6]_2$ “, *Inorg. Chem.* **10** (1971), 2781
- [9] R. K. McMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, „The Crystal Structure of Octaselenium(2+) Tetrachloroaluminate, $Se_8^{2+}(AlCl_4^-)_2$ “, *Inorg. Chem.* **10** (1971), 1749
- [10] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, „Hexatellurium Octaselenium Hexakis(hexafluoroarsenate) Sulfur Dioxide“, *Acta Crystallogr.* **C44** (1988), 405
- [11] T. Hilbert, *Teil der geplanten Dissertation*

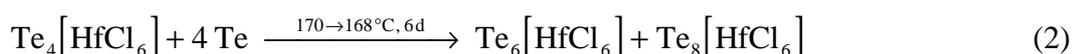
- [12] K. Müller-Buschbaum, *Dissertation*, Universität Gießen 1998;
J. Beck, K. Müller-Buschbaum, „*Synthesis and Crystal Structure of $Te_8[ReCl_6]$,
Containing the Heavy Homologue Te_8^{2+} of the Chalcogen Polycations S_8^{2+} and Se_8^{2+} “,
Z. Anorg. Allg. Chem. **623** (1997), 409*
- [13] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, „*Preparation and Crystal Structures
of $(Te_2Se_8)(AsF_6)_2$, $(Te_{4,5}Se_{5,5})(AsF_6)_2$, and $(Te_2Se_6)(Te_2Se_8)(AsF_6)_4(SO_2)_2$ “,
Inorg. Chem. **26** (1987), 1476*
- [14] A. Fischer, *Dissertation*, Universität Gießen 1996
- [15] J. Beck, „ *Te_8^{2+} , ein neues Tellur-Polykation“*, *Angew. Chem.* **102** (1990), 301
- [16] R. C. Burns, R. J. Gillespie, J. A. Barnes, M. J. McGlinchey, „*Molecular Orbital Investigation
of the Structure of Some Polyatomic Cations and Anions of the Main-Group Elements“*,
Inorg. Chem. **21** (1982), 799
- [17] S. J. Rettig, J. Trotter, „*Refinement of the Structure of Orthorhombic Sulfur, α - S_8 “*,
Acta Crystallogr. **C43** (1987), 2260
- [18] O. Foss, V. Janickis, „*Crystal Structure of γ -Monoclinic Selenium“*,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1980** (1980), 624
- [19] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, „*Isolierte kronenförmige Te_8 -Ringe in Cs_3Te_{22} “*,
Angew. Chem. **107** (1995), 490
- [20] M. L. DeLucia, P. Coppens, „*Crystal Structure of Tetrasulfur Tetranitride (S_4N_4) at 120 K“*,
Inorg. Chem. **17** (1978), 2336
- [21] G. Bock, *Dissertation*, Universität Gießen 1995;
J. Beck, G. Bock, „ *Te_8^{4+} , ein würfelförmiges Polykation in der Struktur von $Te_8(VOCl_4)_2$ “*,
Angew. Chem. **107** (1995), 2739
- [22] R. Faggiani, R. J. Gillespie, J. E. Vekris, „*X-Ray Diffraction Study of $Te_4S_4(AsF_6)_2 \cdot SO_2$;
an Electron-rich S_4N_4 -type Cage“*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988** (1988), 902
- [23] R. C. Burns, W. Chan, R. J. Gillespie, W. Luk, J. F. Sawyer, D. R. Slim,
„*Preparation and Characterization of $Se_{10}(AsF_6)_2$, $Se_{10}(SbF_6)_2$, and $Se_{10}(AlCl_4)_2$
and Crystal Structure of $Se_{10}(SbF_6)_2$ “*, *Inorg. Chem.* **19** (1980), 1432

- [24] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen,
„Decaselenium Bis(fluorosulfate)“, *Acta Crystallogr.* **C42** (1986), 13
- [25] P. Boldrini, I. D. Brown, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, W. Luk, D. R. Slim, J. E. Vekris,
„Preparation and Crystal Structures of Ditellurium Octaselenium Bis(hexafluoroarsenate)-
Sulfur Dioxide, $Te_2Se_8(AsF_6)_2 \cdot SO_2$, and “Tetratellurium Hexaselenium“
Bis(hexafluoroarsenate), $Te_{3.7}Se_{6.3}(AsF_6)_2$ “, *Inorg. Chem.* **15** (1976), 765
- [26] R. C. Burns, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, „Preparation and Crystal Structure of $S_{19}(AsF_6)_2$
and an ESR and Absorption Spectral Study of Solutions Containing the S_{19}^{2+} Cation
and Related Systems“, *Inorg. Chem.* **19** (1980), 1423
- [27] J. Wetterau, *Teil der geplanten Dissertation*;
J. Beck, J. Wetterau, „Chalcogen Polycations by Oxidation of Elemental Chalcogens
with Transition Metal Halides: Synthesis and Crystal Structure of $[Se_{17}][WCl_6]_2$ “,
Inorg. Chem. **34** (1995), 6202
- [28] A. Fischer, *Dissertation*, Universität Gießen 1996;
J. Beck, A. Fischer, „ $Se_{17}[NbCl_6]_2$ and $Se_{17}[TaBr_6]_2$ - zwei neue Vertreter des Strukturtyps
 $Se_{17}[MX_6]_2$ “, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **623** (1997), 780

2 Darstellung und Charakterisierung der beiden isotypen Verbindungen $(\text{Te}_{6,50}\text{Se}_{1,50})[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$

2.1 Darstellung von $(\text{Te}_{6,50}\text{Se}_{1,50})[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$

Die Synthese von $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$ war auf zwei Arten möglich. Bei der einen Variante komproportionierten 100 mg (0,78 mmol) Tellur und 19 mg (0,07 mmol) Tellurtetrachlorid zunächst zu einem Subchlorid, das anschließend im Sinne einer LEWIS-Säure-Base-Reaktion mit 46 mg (0,14 mmol) Hafniumtetrachlorid zum Produkt weiterreagierte (Reaktionsgleichung 1). Alternativ ließen sich 49 mg (0,05 mmol) $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$ ^[1] mit 27 mg (0,21 mmol) Tellur umsetzen (Reaktionsgleichung 2). Die Ausgangsstoffe wurden dazu unter Argon in 15 cm lange Glasampullen eingefüllt, die anschließend evakuiert und abgeschmolzen wurden. Der erste Ansatz wurde in einem horizontalen Rohrofen für 16 Tage in ein Temperaturgefälle von 220°C nach 205°C gebracht, der zweite für 6 Tage in die Mitte eines Trockenschrankes bei einer Temperatur von 170°C gelegt. In beiden Fällen wurden schwarz glänzende, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von unregelmäßigem Habitus erhalten.



Die isotype Verbindung $(\text{Te}_{6,50}\text{Se}_{1,50})[\text{ZrCl}_6]$ * wurde durch die Reaktion von 80 mg (0,11 mmol) $\text{Se}_4[\text{ZrCl}_6]$ ^[1] mit 68 mg (0,53 mmol) Tellur erhalten (Reaktionsgleichung 3). Dabei bildeten sich in einem Temperaturgefälle von 190°C nach 175°C innerhalb von 10 Tagen ebenfalls schwarz glänzende, feuchtigkeitsempfindliche, unregelmäßig gewachsene Kristalle.



* Im Folgenden wird die Näherungsformel $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$ gleichbedeutend verwendet.

Betrachtet man die molaren Verhältnisse (11 Te : 1 TeCl₄ : 2 HfCl₄) der in Reaktion 1 eingesetzten Edukte, so sollte man bei vollständiger Umsetzung eine Verbindung der Zusammensetzung „Te₆[HfCl₆]“ erwarten. Und in der Tat erhält man unter den angegebenen Bedingungen stets ein Gemenge aus Te₈[HfCl₆], Te₄[HfCl₆] und der letztgenannten Phase; sie wird in Kapitel 5 vorgestellt.

Bisher konnte noch kein Syntheseweg zu phasenreinem Te₈[HfCl₆] gefunden werden. Vielmehr läßt sich die Zusammensetzung des sich bildenden Produktgemenges weder durch das molare Verhältnis der Ausgangsstoffe – dieses ist von den Zusammensetzungen 19 / 1 / 2 bis 7 / 1 / 4 variabel – noch durch das Temperaturgefälle beeinflussen. In allen Fällen scheiden sich schwarze Kristalle von Te₆[HfCl₆] und Te₈[HfCl₆] an der kältesten Stelle der Ampulle ab, dunkelviolette Kristalle von Te₄[HfCl₆] in einem etwa 2°C wärmeren Bereich.

Unter mildereren Bedingungen, als sie für die Bildung des achtatomigen Ringes durch eine LEWIS-Säure-Base-Reaktion erforderlich sind, läuft die formale Ringerweiterung der polykationischen Vierringe in Se₄[ZrCl₆] und Te₄[HfCl₆] ab. Im Falle von Te₈[HfCl₆] genügt dazu ein minimales Temperaturgefälle vom heißeren Boden der Ampulle zu ihrer etwas kälteren Oberseite, das in einem Trockenschrank realisiert werden kann.

Eine Erklärung dafür, warum (Te_{6,5}Se_{1,5})[ZrCl₆] nur nach dieser zweiten Methode erhalten und warum eine Verbindung „Te₈[ZrCl₆]“ bisher nicht isoliert werden konnte, kann nicht gegeben werden. Allerdings ist eine unterschiedliche Reaktivität der aufgrund der Lanthanoiden-Kontraktion scheinbar so ähnlichen Elemente Zirkonium und Hafnium bereits von den beiden „Ausgangsverbindungen“ her bekannt: Während ZrCl₄ mit Te und TeCl₄ zu Te₄[Zr₂Cl₁₀] ^[1] reagiert, bildet HfCl₄ unter analogen Bedingungen die Verbindung Te₄[HfCl₆] ^[1].

2.2 Bestimmung der Kristallstrukturen

von $(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl_6]$ und $Te_8[HfCl_6]$

Für die Strukturanalyse geeignet erscheinende Kristalle von $(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl_6]$ und $Te_8[HfCl_6]$ wurden zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit unter Argon in Glaskapillaren eingeschlossen. Alle untersuchten Kristalle hatten eine glänzend schwarze Farbe.

Sowohl bei einem $0,19 \cdot 0,15 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$ großen Kristall von $(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl_6]$ als auch bei einem $0,23 \cdot 0,27 \cdot 0,19 \text{ mm}^3$ großen Kristall von $Te_8[HfCl_6]$ zeigten Filmsimulationen des Datensatzes ein triklinen Kristallsystem. Von den beiden möglichen Raumgruppen $P 1$ und $P \bar{1}$ der LAUE-Klasse $\bar{1}$ konnte in beiden Fällen im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung die zentrosymmetrische Raumgruppe $P \bar{1}$ bestätigt werden.

Die Ermittlung der Ortskoordinaten der Atome aus Intensitätsdaten erfolgte jeweils durch die Direkten Methoden^[2], die Verfeinerung gegen F^2 unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome nach dem least squares-Verfahren^[3].

Die Verfeinerung ergab für $(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl_6]$ bei einer Konsistenz der symmetrieäquivalenten Reflexe von $R_m = 7,2 \%$ zunächst Gütefaktoren von $R(|F|) = 6,7 \%$ und $wR(F^2) = 15,4 \%$. Durch eine numerische Absorptionskorrektur^[4], bei welcher der Kristall durch 18 Flächen beschrieben wurde, konnten die Gütefaktoren bei einem Wert von $R_m = 2,9 \%$ auf $R(|F|) = 3,4 \%$ und $wR(F^2) = 6,6 \%$ verbessert werden.

Zur Bestimmung des Se/Te-Verhältnisses im heteronuklearen Kation siehe Kapitel 3.4.

Für $Te_8[HfCl_6]$ wurden bei einer Konsistenz der symmetrieäquivalenten Reflexe von $R_m = 12,6 \%$ zunächst Gütefaktoren von $R(|F|) = 9,0 \%$ und $wR(F^2) = 22,0 \%$ erhalten. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur, bei welcher der Kristall durch 15 Flächen beschrieben wurde, ergaben sich bei einem Wert von $R_m = 5,5 \%$ Gütefaktoren von $R(|F|) = 3,4 \%$ und $wR(F^2) = 7,1 \%$.

Weitere Angaben zur Messung und Auswertung sind in den Tabellen 2.1 und 2.2 zusammengestellt. Die Tabellen 2.3 und 2.4 enthalten die Ortskoordinaten der Atome und die Koeffizienten des Temperaturfaktors, die Tabellen 2.5 und 2.6 die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel.

Tab. 2.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$.
Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Cl}_6 \text{Se}_{1,50(7)} \text{Te}_{6,50(7)} \text{Zr}$
Gitterkonstanten	$a = 697,7(1) \text{ pm}$ $\alpha = 104,29(2)^\circ$ $b = 858,0(2) \text{ pm}$ $\beta = 98,60(2)^\circ$ $c = 1674,8(2) \text{ pm}$ $\gamma = 94,30(2)^\circ$
Zellvolumen	$954,0(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P \bar{1}$ (Nr. 2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Kristallgröße; Dichte (berechnet)	$0,19 \text{ mm} \cdot 0,15 \text{ mm} \cdot 0,15 \text{ mm}; 4,36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Meßgerät; verwendete Röntgenstrahlung	STOE IPDS; Mo – K_{α} , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Meßtemperatur	293(2) K
Meßbereich; Plattenzahl; Belichtungszeit	$6,0^\circ < 2\theta < 55,9^\circ$; 270 mit $\Delta\phi = 0,7^\circ$; 17 min/Pl.
Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	5000 aus dem Beugungsbereich $6,0^\circ < 2\theta < 55,9^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	8459
Zahl der ausgelöschten Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_m	4143; 2,88 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	4143
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3495
Zahl der verfeinerten Parameter	147
Verhältnis Reflexe / Parameter	28
Extinktionskorrektur	keine
Absorptionskorrektur (HABITUS)	numerisch, basierend auf der Beschreibung des Kristalls durch 18 Flächen; $\mu = 140,0 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren	$R(F) = 3,39 \%$ für alle Reflexe $R(F) = 2,57 \%$ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR(F^2) = 6,59 \%$ für alle Reflexe
Wichtung	$a = 0,0393$ $b = 0$
maximale / minimale Restelektronendichte	$+ 1,66 / - 1,25 \text{ e}/10^6 \text{ pm}$

Tab. 2.2: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$.
Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Cl}_6 \text{Hf Te}_8$
Gitterkonstanten	$a = 698,5(1) \text{ pm}$ $\alpha = 104,20(2)^\circ$ $b = 862,4(1) \text{ pm}$ $\beta = 98,46(2)^\circ$ $c = 1692,7(2) \text{ pm}$ $\gamma = 94,12(2)^\circ$
Zellvolumen	$971,6(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P \bar{1}$ (Nr. 2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Kristallgröße; Dichte (berechnet)	$0,23 \text{ mm} \cdot 0,27 \text{ mm} \cdot 0,19 \text{ mm}; 4,83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Meßgerät; verwendete Röntgenstrahlung	STOE IPDS; Mo – K_{α} , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Meßtemperatur	293(2) K
Meßbereich; Plattenzahl; Belichtungszeit	$5,0^\circ < 2\theta < 55,9^\circ$; 270 mit $\Delta\phi = 0,7^\circ$; 10,5 min/Pl.
Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	5000 aus dem Beugungsbereich $5,0^\circ < 2\theta < 55,9^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	8571
Zahl der ausgelöschten Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_m	4212; 5,53 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	4212
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3772
Zahl der verfeinerten Parameter	140
Verhältnis Reflexe / Parameter	30
Extinktionskorrektur (SHELXL)	$x = 0,0033(2)$
Absorptionskorrektur (HABITUS)	numerisch, basierend auf der Beschreibung des Kristalls durch 15 Flächen; $\mu = 179,4 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren	$R(F) = 3,41 \%$ für alle Reflexe $R(F) = 2,89 \%$ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR(F^2) = 7,14 \%$ für alle Reflexe
Wichtung	$a = 0,0270$ $b = 2,2592$
maximale / minimale Restelektronendichte	$+ 2,15 / - 1,59 \text{ e}/10^6 \text{ pm}$

Tab. 2.3: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten B [10^4 pm^2] der Atome in $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$ (*kursiv*). Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Lage	x	y	z	B
E 1	<i>2i</i>	0,55259(5)	0,27184(4)	0,17625(2)	2,49(2)
<i>Te 1</i>		0,54975(6)	0,27172(6)	0,17553(3)	2,44(1)
E 2	<i>2i</i>	0,71546(5)	0,49803(5)	0,10589(3)	2,95(2)
<i>Te 2</i>		0,71415(6)	0,49513(7)	0,10490(3)	2,84(1)
E 3	<i>2i</i>	0,65923(7)	0,75567(5)	0,22671(3)	4,05(2)
<i>Te 3</i>		0,66056(9)	0,75643(7)	0,22389(4)	3,88(2)
E 4	<i>2i</i>	0,27898(8)	0,70586(6)	0,16680(4)	3,78(2)
<i>Te 4</i>		0,27137(8)	0,70870(7)	0,16451(3)	3,39(2)
E 5	<i>2i</i>	0,21201(5)	0,45258(4)	0,22694(3)	2,58(2)
<i>Te 5</i>		0,20860(6)	0,45130(6)	0,22792(3)	2,43(1)
E 6	<i>2i</i>	0,35567(6)	0,58023(5)	0,39012(3)	2,90(2)
<i>Te 6</i>		0,35725(7)	0,58276(6)	0,39182(3)	2,56(1)
E 7	<i>2i</i>	0,45553(5)	0,28650(4)	0,39793(2)	2,45(2)
<i>Te 7</i>		0,45385(6)	0,28499(5)	0,39873(3)	2,26(1)
E 8	<i>2i</i>	0,77070(6)	0,34169(7)	0,32815(3)	3,84(2)
<i>Te 8</i>		0,77303(7)	0,33737(9)	0,32745(3)	3,67(2)
Zr 1	<i>1a</i>	0	0	0	2,18(2)
<i>Hf 1</i>					1,94(1)
Zr 2	<i>1b</i>	0	0	$\frac{1}{2}$	1,75(2)
<i>Hf 2</i>					1,71(1)
Cl 11	<i>2i</i>	0,1711(3)	0,2741(2)	0,0186(1)	3,18(3)
		0,1667(3)	0,2706(3)	0,0174(2)	2,81(3)
Cl 12	<i>2i</i>	0,3134(2)	-0,1097(2)	0,0221(2)	3,34(3)
		0,3127(3)	-0,1061(3)	0,0221(2)	2,96(3)
Cl 13	<i>2i</i>	-0,0010(3)	0,0585(2)	0,1505(1)	3,55(3)
		-0,0022(3)	0,0573(3)	0,1479(2)	3,13(3)
Cl 21	<i>2i</i>	0,0653(2)	0,2835(2)	0,4910(1)	2,88(3)
		0,0599(3)	0,2808(2)	0,4910(2)	2,58(3)
Cl 22	<i>2i</i>	0,3373(2)	0,0191(2)	0,5732(2)	3,39(3)
		0,3340(3)	0,0222(3)	0,5729(2)	3,04(3)
Cl 23	<i>2i</i>	0,1038(3)	-0,0980(2)	0,3645(2)	3,54(3)
		0,1081(3)	-0,0944(3)	0,3674(2)	3,25(4)

Tab. 2.4: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$ (*kursiv*). Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
E 1	361(2)	329(2)	262(3)	57(2)	67(2)	72(2)
<i>Te 1</i>	<i>351(3)</i>	<i>322(3)</i>	<i>259(3)</i>	<i>41(2)</i>	<i>63(2)</i>	<i>77(2)</i>
E 2	317(3)	512(3)	336(3)	47(2)	87(2)	175(2)
<i>Te 2</i>	<i>305(3)</i>	<i>508(4)</i>	<i>310(3)</i>	<i>30(2)</i>	<i>77(2)</i>	<i>175(2)</i>
E 3	610(4)	375(3)	496(4)	-138(2)	85(3)	75(2)
<i>Te 3</i>	<i>563(4)</i>	<i>378(4)</i>	<i>476(4)</i>	<i>-153(3)</i>	<i>79(3)</i>	<i>69(3)</i>
E 4	612(4)	416(3)	519(5)	188(3)	227(3)	213(3)
<i>Te 4</i>	<i>550(3)</i>	<i>402(4)</i>	<i>433(3)</i>	<i>166(3)</i>	<i>150(3)</i>	<i>218(3)</i>
E 5	270(2)	373(3)	337(3)	32(2)	25(2)	109(2)
<i>Te 5</i>	<i>253(2)</i>	<i>354(3)</i>	<i>319(3)</i>	<i>1(2)</i>	<i>17(2)</i>	<i>122(2)</i>
E 6	454(3)	368(3)	343(4)	116(2)	120(2)	158(2)
<i>Te 6</i>	<i>421(3)</i>	<i>297(3)</i>	<i>302(3)</i>	<i>90(2)</i>	<i>105(2)</i>	<i>107(2)</i>
E 7	364(2)	302(2)	304(3)	82(2)	101(2)	114(2)
<i>Te 7</i>	<i>329(3)</i>	<i>293(3)</i>	<i>271(3)</i>	<i>52(2)</i>	<i>84(2)</i>	<i>117(2)</i>
E 8	319(3)	871(5)	323(4)	74(3)	88(2)	236(3)
<i>Te 8</i>	<i>256(3)</i>	<i>891(5)</i>	<i>304(3)</i>	<i>78(3)</i>	<i>62(2)</i>	<i>248(3)</i>
Zr 1	303(4)	278(4)	243(5)	-26(3)	73(3)	62(3)
<i>Hf 1</i>	<i>273(2)</i>	<i>231(2)</i>	<i>234(2)</i>	<i>-22(2)</i>	<i>57(2)</i>	<i>71(2)</i>
Zr 2	223(3)	215(3)	240(4)	54(3)	61(3)	63(3)
<i>Hf 2</i>	<i>210(2)</i>	<i>217(2)</i>	<i>237(2)</i>	<i>37(2)</i>	<i>54(2)</i>	<i>73(2)</i>
Cl 11	479(8)	342(7)	368(9)	-113(6)	48(6)	117(6)
	<i>427(9)</i>	<i>293(9)</i>	<i>334(9)</i>	<i>-100(7)</i>	<i>31(7)</i>	<i>114(7)</i>
Cl 12	355(7)	489(8)	476(10)	75(6)	125(6)	179(7)
	<i>309(8)</i>	<i>409(10)</i>	<i>457(10)</i>	<i>53(7)</i>	<i>118(7)</i>	<i>175(8)</i>
Cl 13	638(10)	446(8)	274(9)	-2(7)	146(7)	94(6)
	<i>560(11)</i>	<i>372(10)</i>	<i>265(8)</i>	<i>-5(8)</i>	<i>138(8)</i>	<i>78(7)</i>
Cl 21	431(7)	252(6)	432(9)	37(5)	83(6)	125(6)
	<i>362(8)</i>	<i>258(9)</i>	<i>382(9)</i>	<i>14(6)</i>	<i>78(7)</i>	<i>117(7)</i>
Cl 22	290(6)	383(7)	586(11)	65(5)	-5(6)	109(7)
	<i>257(7)</i>	<i>337(10)</i>	<i>530(11)</i>	<i>37(7)</i>	<i>-24(7)</i>	<i>102(8)</i>
Cl 23	571(9)	454(8)	369(10)	144(7)	238(7)	78(6)
	<i>524(10)</i>	<i>404(10)</i>	<i>348(10)</i>	<i>104(8)</i>	<i>207(9)</i>	<i>82(8)</i>

Tab. 2.5: Ausgewählte Atomabstände [pm] in $(Te_{6,5}Se_{1,5})[ZrCl_6]$ und $Te_8[HfCl_6]$ (*kursiv*).

Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

	Abstand		Abstand
E 1 - E 2	276,5(1)	Zr 1 - Cl 11	248,2(1)
<i>Te 1 - Te 2</i>	<i>277,1(1)</i>	<i>Hf 1 - Cl 11</i>	<i>246,2(2)</i>
E 2 - E 3	270,1(1)	Zr 1 - Cl 12	245,8(1)
<i>Te 2 - Te 3</i>	<i>271,9(1)</i>	<i>Hf 1 - Cl 12</i>	<i>244,2(2)</i>
E 3 - E 4	265,5(1)	Zr 1 - Cl 13	244,7(2)
<i>Te 3 - Te 4</i>	<i>272,1(1)</i>	<i>Hf 1 - Cl 13</i>	<i>243,2(2)</i>
E 4 - E 5	265,0(1)	Zr 2 - Cl 21	248,6(1)
<i>Te 4 - Te 5</i>	<i>272,8(1)</i>	<i>Hf 2 - Cl 21</i>	<i>247,3(2)</i>
E 5 - E 6	268,6(1)	Zr 2 - Cl 22	245,9(1)
<i>Te 5 - Te 6</i>	<i>273,9(1)</i>	<i>Hf 2 - Cl 22</i>	<i>244,5(2)</i>
E 6 - E 7	269,3(1)	Zr 2 - Cl 23	245,4(2)
<i>Te 6 - Te 7</i>	<i>272,7(1)</i>	<i>Hf 2 - Cl 23</i>	<i>244,2(2)</i>
E 7 - E 8	270,4(1)		
<i>Te 7 - Te 8</i>	<i>274,7(1)</i>		
E 8 - E 1	266,5(1)		
<i>Te 8 - Te 1</i>	<i>271,0(1)</i>		
E 1 - E 5	304,6(1)		
<i>Te 1 - Te 5</i>	<i>305,6(1)</i>		

kürzester Abstand zwischen benachbarten Ringen

E 6 - E 7 ^{III} / E 7 - E 6 ^{III}	346,6(1)
<i>Te 6 - Te 7^{III} / Te 7 - Te 6^{III}</i>	<i>346,9(1)</i>

stärkste Kation-Anion-Wechselwirkungen

E 7 - Cl 22 ^{IV}	319,1(2)
<i>Te 7 - Cl 22^{IV}</i>	<i>322,8(2)</i>
E 4 - Cl 12 ^V	323,3(2)
<i>Te 4 - Cl 12^V</i>	<i>323,6(2)</i>

Symmetrieoperationen

III	1 - x	1 - y	1 - z
IV	1 - x	-y	1 - z
V	x	1 + y	z

Tab. 2.6: Ausgewählte Winkel [°] in $(Te_{6,5}Se_{1,5})[ZrCl_6]$ und $Te_8[HfCl_6]$ (*kursiv*).

Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

	Winkel		Winkel
E 8 - E 1 - E 2	102,43(2)	Cl 11 - Zr 1 - Cl 12	90,92(5)
<i>Te 8 - Te 1 - Te 2</i>	<i>102,81(3)</i>	<i>Cl 11 - Hf 1 - Cl 12</i>	<i>90,74(6)</i>
E 1 - E 2 - E 3	94,53(2)	Cl 11 - Zr 1 - Cl 13	90,36(5)
<i>Te 1 - Te 2 - Te 3</i>	<i>95,12(2)</i>	<i>Cl 11 - Hf 1 - Cl 13</i>	<i>90,63(6)</i>
E 2 - E 3 - E 4	89,98(3)	Cl 12 - Zr 1 - Cl 13	89,25(6)
<i>Te 2 - Te 3 - Te 4</i>	<i>90,03(3)</i>	<i>Cl 12 - Hf 1 - Cl 13</i>	<i>89,17(7)</i>
E 3 - E 4 - E 5	94,96(3)	Cl 21 - Zr 2 - Cl 22	89,13(5)
<i>Te 3 - Te 4 - Te 5</i>	<i>93,91(3)</i>	<i>Cl 21 - Hf 2 - Cl 22</i>	<i>89,15(6)</i>
E 4 - E 5 - E 6	100,85(2)	Cl 21 - Zr 2 - Cl 23	89,75(5)
<i>Te 4 - Te 5 - Te 6</i>	<i>101,07(2)</i>	<i>Cl 21 - Hf 2 - Cl 23</i>	<i>89,65(6)</i>
E 5 - E 6 - E 7	88,32(2)	Cl 22 - Zr 2 - Cl 23	90,61(6)
<i>Te 5 - Te 6 - Te 7</i>	<i>87,48(2)</i>	<i>Cl 22 - Hf 2 - Cl 23</i>	<i>90,51(7)</i>
E 6 - E 7 - E 8	89,31(2)		
<i>Te 6 - Te 7 - Te 8</i>	<i>89,24(2)</i>		
E 7 - E 8 - E 1	91,52(2)		
<i>Te 7 - Te 8 - Te 1</i>	<i>91,50(2)</i>		
E 5 - E 1 - E 2	96,79(2)		
<i>Te 5 - Te 1 - Te 2</i>	<i>97,77(2)</i>		
E 5 - E 1 - E 8	96,97(2)		
<i>Te 5 - Te 1 - Te 8</i>	<i>97,20(2)</i>		
E 1 - E 5 - E 4	98,91(2)		
<i>Te 1 - Te 5 - Te 4</i>	<i>98,72(2)</i>		
E 1 - E 5 - E 6	99,03(2)		
<i>Te 1 - Te 5 - Te 6</i>	<i>99,33(2)</i>		

2.3 Diskussion der Strukturen von $(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl_6]$ und $Te_8[HfCl_6]$

Die beiden isotyp kristallisierenden Verbindungen $(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl_6]$ und $Te_8[HfCl_6]$ sind jeweils aus ringförmigen E_8^{2+} - und oktaedrischen $[MCl_6]^{2-}$ -Ionen aufgebaut. Kationen und Anionen sind dabei im Motiv einer stark verzerrten CsCl-Struktur angeordnet (Abbildung 2.1).

Die große Ähnlichkeit zur Struktur von $Te_4[HfCl_6]$ wird deutlich, wenn man dessen Elementarzelle in Richtung der x -Achse verdoppelt. Während der Schwerpunkt des Te_4 -Ringes in $Te_4[HfCl_6]$ jedoch auf der speziellen Lage $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ liegt, sind die Schwerpunkte der E_8 -Ringe in $(Te_{6,5}Se_{1,5})[ZrCl_6]$ und $Te_8[HfCl_6]$ geringfügig aus dem Zentrum der halbierten Elementarzelle verschoben (0,500, 0,487, 0,252 beziehungsweise 0,499, 0,486, 0,252).

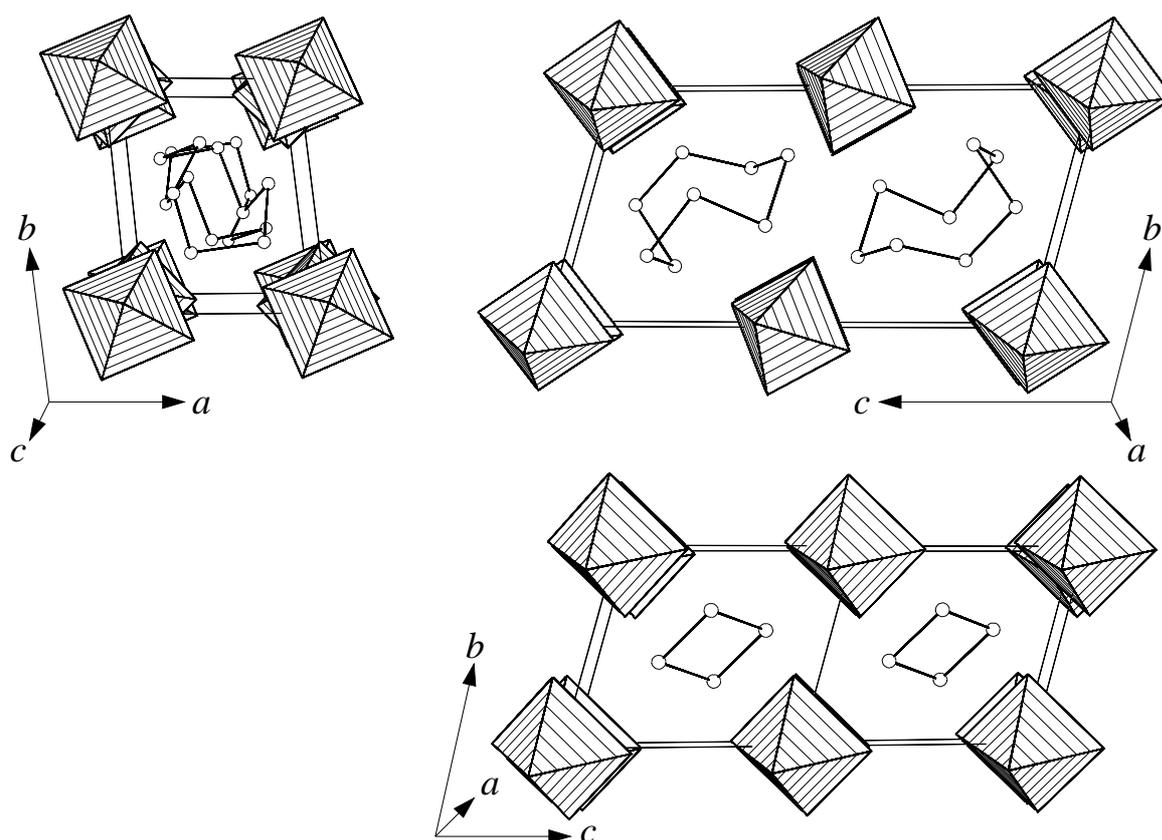
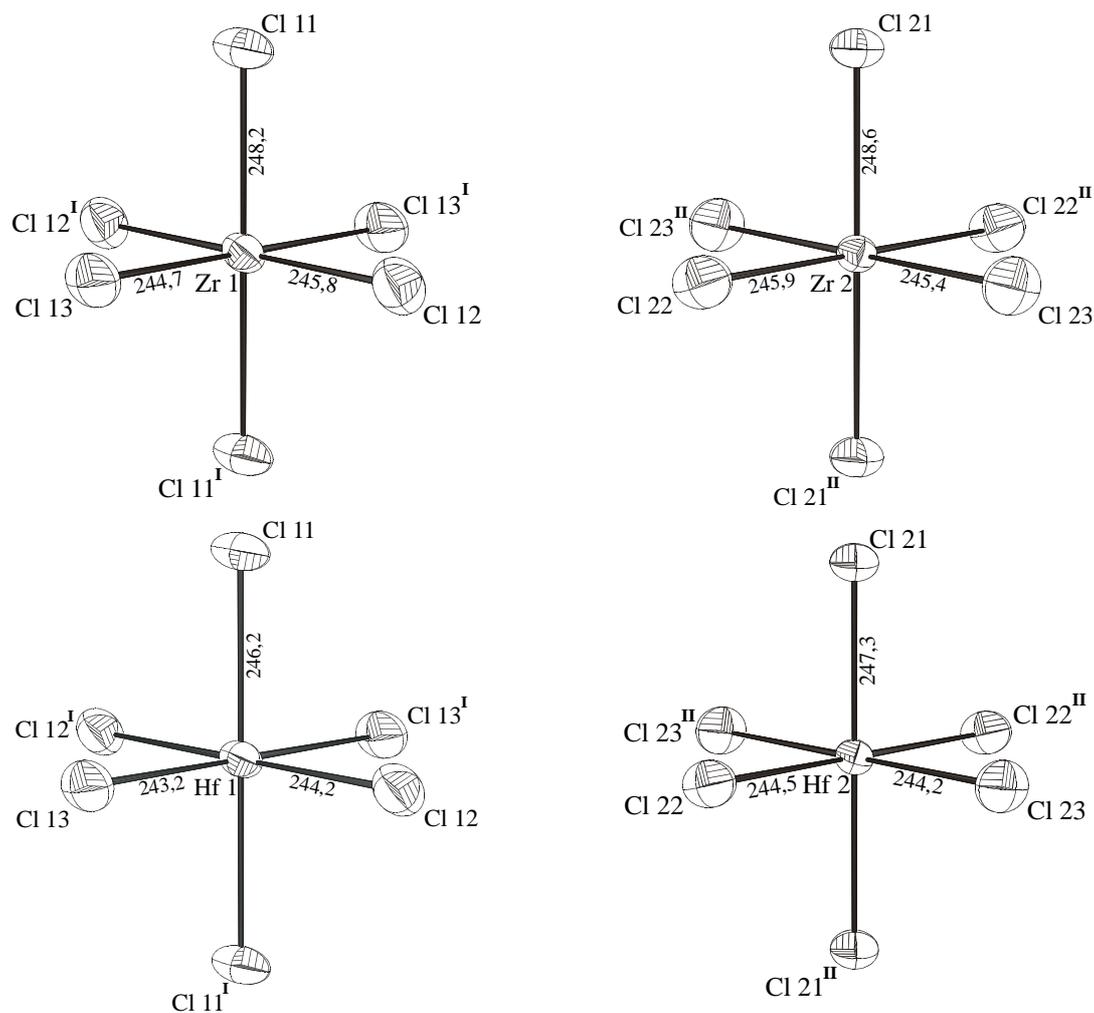


Abb. 2.1: Vergleich der Elementarzelle von $Te_8[HfCl_6]$ in einem Blick entlang $[00\bar{1}]$ (oben links) beziehungsweise $[\bar{1}00]$ (oben rechts) mit der in c -Richtung verdoppelten Elementarzelle von $Te_4[HfCl_6]$ in einem Blick entlang $[100]$ (unten rechts). $[HfCl_6]^{2-}$ -Ionen sind schraffiert, Te-Atome als Kugeln dargestellt.

Die kristallographisch unabhängigen $[\text{MCl}_6]^{2-}$ -Ionen haben alle die Eigensymmetrie C_i mit den Metallatomen auf den Inversionszentren (Abbildung 2.2). Ihre Bindungswinkel weichen mit Werten zwischen $89,1^\circ$ und $90,9^\circ$ nur wenig von dem eines regulären Oktaeders ab. Die mittleren M–Cl-Abstände von 246,4 pm in $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$ und 244,9 pm in $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$ sind vergleichbar mit denjenigen diskreter $[\text{MCl}_6]^{2-}$ -Oktaeder in anderen Verbindungen.



Symmetrieoperationen

I	$-x$	$-y$	$-z$
II	$-x$	$-y$	$1-z$

Abb. 2.2: Die beiden $[\text{MCl}_6]^{2-}$ -Ionen in $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$ (oben) und $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$ (unten). Bindungslängen sind in pm angegeben. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Die in Abbildung 2.3 dargestellten Ionen $(Te_{6,50}Se_{1,50})^{2+}$ und Te_8^{2+} nehmen eine endo-exo-Konformation mit annähernd C_s -Eigensymmetrie ein und sind damit isostrukturell zu den Homologen S_8^{2+} und Se_8^{2+} zum Te_8^{2+} -Ion in $Te_8[ReCl_6]$ (vergleiche dazu Kapitel 1).

Die mittlere Bindungslänge im Te_8^{2+} -Ring entspricht mit 273,3 pm ziemlich genau derjenigen einer kovalenten Te–Te-Einfachbindung (274 pm^[5]) und stimmt gut mit den Werten in $Te_8[WCl_6]_2$ (275,2 pm) und $Te_8[ReCl_6]$ (272,5 pm) überein. Im $(Te_{6,50}Se_{1,50})^{2+}$ -Ion findet sich wegen des Selen-Anteils auf allen acht Atomlagen mit 269,0 pm erwartungsgemäß ein etwas kleinerer Wert. Die Ermittlung der Zusammensetzung dieses heteronuklearen Polykations und ein Vergleich der einzelnen Bindungslängen mit Erwartungswerten wird in Kapitel 3.4 beschrieben.

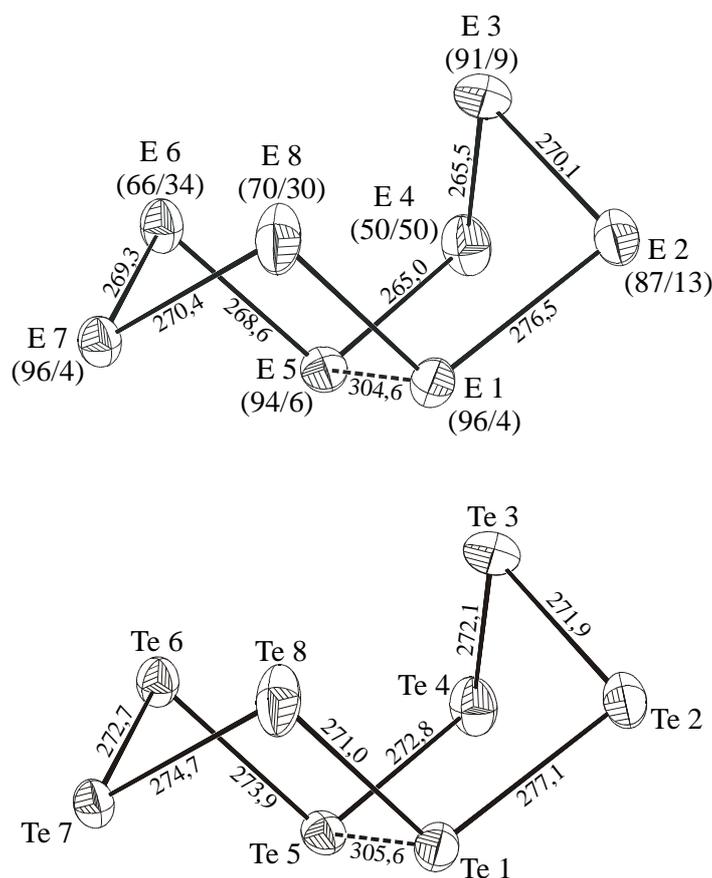


Abb. 2.3: Die Ionen $(Te_{6,50}Se_{1,50})^{2+}$ in $(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl_6]$ (oben) und Te_8^{2+} in $Te_8[HfCl_6]$ (unten). Bindungslängen sind in pm, Besetzungen (Te/Se) in Prozent angegeben. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Der transannulare Abstand zwischen den beiden Brückenkopf-Atomen E1 und E5 ist mit 305,6 pm in Te_8^{2+} beziehungsweise 304,6 pm in $(Te_{6,50}Se_{1,50})^{2+}$ einerseits deutlich länger als eine kovalente Einfachbindung (274 pm für eine reine Te–Te-Bindung beziehungsweise 266,5 pm für eine entsprechend dem Te/Se-Verhältnis im $(Te_{6,50}Se_{1,50})^{2+}$ -Ion gewichtete E–E-Bindung), andererseits jedoch auch beträchtlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (440 pm für einen Te–Te-Abstand beziehungsweise 432,5 pm für den gewichteten E–E-Abstand^[5]). Ähnlich schwache Bindungen treten mit Werten von 306 pm und 313 pm beispielsweise entlang der Prismenkanten im trigonal-prismatischen Te_6^{4+} -Ion in $Te_6[AsF_6]_4 \cdot 2AsF_3$ ^[6] auf, in dem an jedem Tellur-Atom im Mittel eine Ladung von $+\frac{2}{3}$ lokalisiert ist. Gegenüber dem isostrukturellen Kation in $Te_8[ReCl_6]$ (mit einem transannularen Abstand von 315,3 pm) ist die Tendenz zur Ausbildung einer Bindung zwischen den beiden Brückenkopf-Atomen erhöht, im Vergleich zum bicyclischen Te_8^{2+} -Ion in $Te_8[WCl_6]_2$ (299,3 pm) etwas geringer ausgeprägt. Die beiden anderen transannularen Abstände E2–E4 und E6–E8 sind jeweils deutlich länger (siehe dazu Abbildung 3.4 und Tabelle 3.10).

Die Winkel in den polykationischen Ringen weisen mit Werten zwischen $87,5^\circ$ und $102,8^\circ$ die typische Verringerung gegenüber dem Winkel in der Elementstruktur des Tellurs ($103,1^\circ$ ^[7]) auf. Dabei sind die beiden Winkel an den Brückenkopf-Positionen erwartungsgemäß am größten, die Winkel an den exo- beziehungsweise endo-ständigen Atomen – mit Ausnahme desjenigen an Atom E6 – am kleinsten.

Die Kation-Anion-Wechselwirkungen in $Te_8[HfCl_6]$ sind mit 322,8 pm und 323,6 pm (entsprechend 319,1 pm und 323,3 pm in $(Te_{6,5}Se_{1,5})[ZrCl_6]$, dort allerdings von Atomen mit Tellur-Unterbesetzung ausgehend) ebenfalls weniger stark ausgeprägt als in $Te_8[WCl_6]_2$ (316,5 pm).

Das „freie“, exo-ständige Atom E7 weist nicht nur einen kurzen Abstand zu einem Cl-Atom auf, sondern bildet mit 347 pm auch die stärkste Bindung zu einem Atom des benachbarten Polykations aus. Sie ist damit wiederum etwas schwächer als in $Te_8[WCl_6]_2$ (342,4 pm), jedoch deutlich kürzer als der van der Waals-Abstand. Ihre Länge ist vergleichbar mit dem Te–Te-Abstand zweiter Ordnung im Element (349,1 pm^[7]). Die nächstlängere intermolekulare Wechselwirkung ist mit über 385 pm bereits deutlich länger.

Während man bei Berücksichtigung der schwachen Te–Te-Bindungen in $Te_8[WCl_6]_2$ einen gewellten, polymeren $\frac{1}{n}(Te_8^{2+})$ -Strang erhält, lagern sich in $Te_8[HfCl_6]$ je zwei Achtringe zu $(Te_8^{2+})_2$ -Dimeren zusammen (Abbildung 2.4).

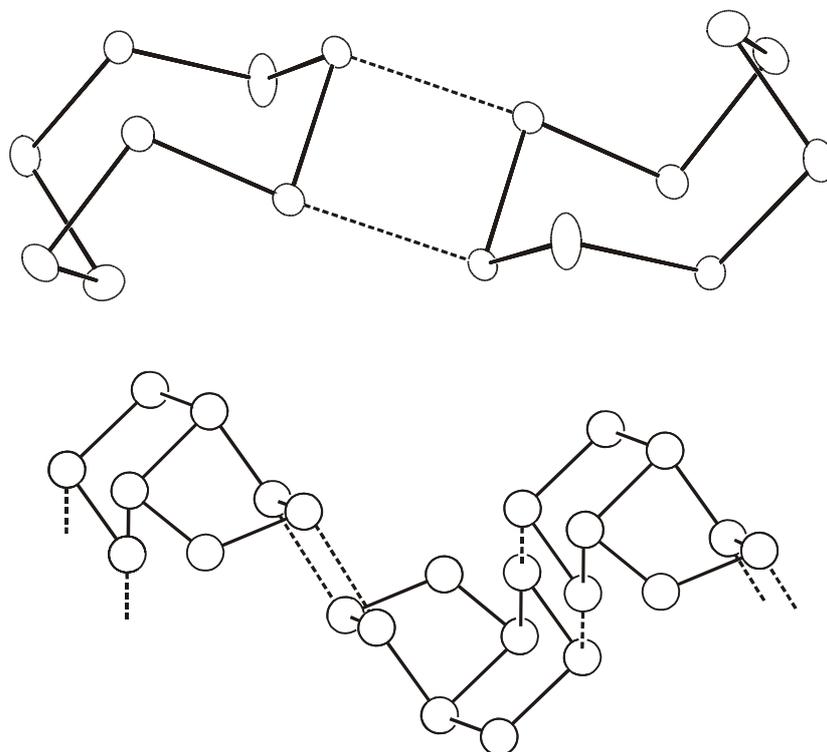
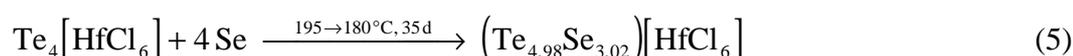


Abb. 2.4: Vergleich der Assoziierung benachbarter polykationischer Ringe in $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$ (oben) und $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_2$ (unten). Schwache intermolekulare Bindungen sind gestrichelt gezeichnet, schwache intramolekulare Bindungen wurden weggelassen.

3 Darstellung und Charakterisierung der beiden isotypen Verbindungen $(\text{Te}_{5,27}\text{Se}_{2,73})[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_{4,98}\text{Se}_{3,02})[\text{HfCl}_6]$

3.1 Darstellung von $(\text{Te}_{5,27}\text{Se}_{2,73})[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_{4,98}\text{Se}_{3,02})[\text{HfCl}_6]$

Analog zu der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen zweiten Variante wurden die beiden Verbindungen $(\text{Te}_{5,27}\text{Se}_{2,73})[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_{4,98}\text{Se}_{3,02})[\text{HfCl}_6]$ * durch eine formale Ringerweiterung erhalten. Dazu wurden 62 mg (0,10 mmol) $\text{Se}_4[\text{ZrCl}_6]$ [1] mit 51 mg (0,40 mmol) Te (Reaktionsgleichung 4) beziehungsweise 100 mg (0,11 mmol) $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$ [1] mit 36 mg (0,46 mmol) Se (Reaktionsgleichung 5) umgesetzt. Die Ausgangsstoffe wurden jeweils unter Argon in 15 cm lange Glasampullen eingefüllt, die anschließend evakuiert und abgeschmolzen wurden. Innerhalb von 14 beziehungsweise 35 Tagen bildeten sich in einem Temperaturgefälle von 195°C nach 180°C schwarz glänzende, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von unregelmäßiger Form.



$(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{HfCl}_6]$ wurde unter den gleichen Bedingungen auch durch die Reaktion von 100 mg (0,14 mmol) $\text{Se}_4[\text{HfCl}_6]$ [1] mit 71 mg (0,56 mmol) Te (Reaktionsgleichung 6) erhalten.



Ab welchem Se/Te-Verhältnis der Übergang in die trikline „Modifikation“, die im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, erfolgt, konnte nicht geklärt werden. Im Falle der beiden Zirko-

* Im Folgenden werden die Näherungsformeln $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{HfCl}_6]$ gleichbedeutend verwendet.

** Die genaue Zusammensetzung des Kations kann in diesem Fall nicht angegeben werden, da nur die Gitterkonstanten der Verbindung bestimmt wurden.

nate bleibt jedoch festzuhalten, daß bereits die Zunahme des Tellur-Gehaltes von 66% im $(\text{Te}_{5,27}\text{Se}_{2,73})^{2+}$ -Ion auf 81% im $(\text{Te}_{6,50}\text{Se}_{1,50})^{2+}$ -Ion für einen Strukturwechsel ausreicht. Da sich beide Substanzen unter gleichen Bedingungen bilden und außerdem die molaren Verhältnisse der Edukte recht variabel sind, bleibt zu vermuten, daß sich jeweils Gemenge von Verbindungen mit etwas unterschiedlich zusammengesetzten Polykationen abscheiden. Dies konnte jedoch experimentell nicht bestätigt werden.

3.2 Bestimmung der Kristallstrukturen

von $(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl_6]$ und $(Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl_6]$

Für die Strukturanalyse geeignet erscheinende Kristalle von $(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl_6]$ und $(Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl_6]$ wurden zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit unter Argon in Glaskapillaren eingeschlossen. Alle untersuchten Kristalle hatten eine glänzend schwarze Farbe.

Sowohl bei einem $0,19 \cdot 0,15 \cdot 0,49 \text{ mm}^3$ großen Kristall von $(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl_6]$ als auch bei einem $0,23 \cdot 0,15 \cdot 0,38 \text{ mm}^3$ großen Kristall von $(Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl_6]$ zeigten Filmsimulationen des Datensatzes ein monoklines Kristallsystem. Aufgrund der zonalen Auslöschungsbedingung $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ sowie den seriellen Auslöschungsbedingungen $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$ und $00l$ nur vorhanden für $l = 2n$ gelangt man zur LAUE-Klasse $2/m$ mit der einzigen möglichen Raumgruppe $P 2_1/c$. Diese konnte für beide Verbindungen im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung bestätigt werden.

Die Ermittlung der Ortskoordinaten der Atome aus Intensitätsdaten erfolgte jeweils durch die Direkten Methoden^[2], die Verfeinerung gegen F^2 unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome nach dem least squares-Verfahren^[3].

Die Verfeinerung ergab für $(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl_6]$ bei einer Konsistenz der symmetrieäquivalenten Reflexe von $R_m = 7,6 \%$ zunächst Gütefaktoren von $R(|F|) = 3,7 \%$ und $wR(F^2) = 7,0 \%$. Durch eine numerische Absorptionskorrektur^[4], bei welcher der Kristall durch 11 Flächen beschrieben wurde, konnten die Gütefaktoren bei einem Wert von $R_m = 4,5 \%$ auf $R(|F|) = 3,5 \%$ und $wR(F^2) = 6,2 \%$ verbessert werden.

Für $(Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl_6]$ wurden bei einer Konsistenz der symmetrieäquivalenten Reflexe von $R_m = 17,7 \%$ zunächst Gütefaktoren von $R(|F|) = 8,8 \%$ und $wR(F^2) = 19,6 \%$ erhalten. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur, bei welcher der Kristall durch 13 Flächen beschrieben wurde, ergaben sich bei einem Wert von $R_m = 4,4 \%$ Gütefaktoren von $R(|F|) = 5,4 \%$ und $wR(F^2) = 5,3 \%$.

Weitere Angaben zur Messung und Auswertung sind in den Tabellen 3.1 und 3.2 zusammengestellt. Die Tabellen 3.3 und 3.4 enthalten die Ortskoordinaten der Atome und die Koeffizienten des Temperaturfaktors, die Tabellen 3.5 und 3.6 die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel.

Tab. 3.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{ZrCl}_6]$.
Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Cl}_6 \text{Se}_{2,73(4)} \text{Te}_{5,27(4)} \text{Zr}$
Gitterkonstanten	$a = 1140,6(1) \text{ pm}$ $b = 1159,9(1) \text{ pm} \quad \beta = 110,10(1)^\circ$ $c = 1498,1(1) \text{ pm}$
Zellvolumen	$1861,3(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P 2_1/c$ (Nr. 14)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Kristallgröße; Dichte (berechnet)	$0,19 \text{ mm} \cdot 0,15 \text{ mm} \cdot 0,49 \text{ mm}; 4,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Meßgerät; verwendete Röntgenstrahlung	STOE IPDS; Mo – K_{α} , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Meßtemperatur	293(2) K
Meßbereich; Plattenzahl; Belichtungszeit	$5,2^\circ < 2\theta < 55,8^\circ$; 240 mit $\Delta\phi = 0,8^\circ$; 6 min/Pl.
Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	5000 aus dem Beugungsbereich $5,2^\circ < 2\theta < 55,8^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	16879
Zahl der ausgelöschten Reflexe	361
davon Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$	1
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_m	4141; 4,51 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	4141
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3485
Zahl der verfeinerten Parameter	141
Verhältnis Reflexe / Parameter	29
Extinktionskorrektur	keine
Absorptionskorrektur (HABITUS)	numerisch, basierend auf der Beschreibung des Kristalls durch 11 Flächen; $\mu = 148,7 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren	$R(F) = 3,48 \%$ für alle Reflexe $R(F) = 2,63 \%$ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR(F^2) = 6,24 \%$ für alle Reflexe
Wichtung	$a = 0,0324 \quad b = 2,8648$
maximale / minimale Restelektronendichte	$+ 1,13 / - 0,97 \text{ e}/10^6 \text{ pm}$

Tab. 3.2: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $(Te_5Se_3)[HfCl_6]$.
Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$Cl_6 Hf Se_{3,02(3)} Te_{4,98(3)}$
Gitterkonstanten	$a = 1136,6(8) \text{ pm}$ $b = 1158,8(7) \text{ pm} \quad \beta = 110,08(5)^\circ$ $c = 1490,7(9) \text{ pm}$
Zellvolumen	$1844(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P 2_1/c$ (Nr. 14)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Kristallgröße; Dichte (berechnet)	$0,23 \text{ mm} \cdot 0,15 \text{ mm} \cdot 0,38 \text{ mm}; 4,56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Meßgerät; verwendete Röntgenstrahlung	STOE AED2; Mo – K_{α} , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Meßtemperatur	$293(2) \text{ K}$
Meßbereich; Abtastung	$3,5^\circ < 2\theta < 60,0^\circ$; $\omega/2\theta$ -scan
Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	82 aus dem Beugungsbereich $22,0^\circ < 2\theta < 25,1^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	11133
Zahl der ausgelöschten Reflexe	260
davon Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$	1
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_m	5380; 4,40 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	5371
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4085
Zahl der verfeinerten Parameter	142
Verhältnis Reflexe / Parameter	38
Extinktionskorrektur (SHELXL)	$x = 0,00035(2)$
Absorptionskorrektur (HABITUS)	numerisch, basierend auf der Beschreibung des Kristalls durch 13 Flächen; $\mu = 201,6 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren	$R(F) = 5,43 \text{ %}$ für alle Reflexe $R(F) = 2,95 \text{ %}$ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR(F^2) = 5,27 \text{ %}$ für alle Reflexe
Wichtung	$a = 0,0110 \quad b = 0$
maximale / minimale Restelektronendichte	$+ 1,30 / - 0,91 \text{ e}/10^6 \text{ pm}$

Tab. 3.3: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten B [10^4 pm^2] der Atome in $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{HfCl}_6]$ (*kursiv*). Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Lage	x	y	z	B
Te 1	4e	0,80476(3)	0,15280(3)	0,55031(3)	2,07(1)
		<i>0,80435(4)</i>	<i>0,15281(3)</i>	<i>0,54911(3)</i>	<i>2,03(1)</i>
E 2	4e	0,73289(4)	-0,01761(3)	0,64979(3)	2,58(2)
		<i>0,73309(5)</i>	<i>-0,01657(4)</i>	<i>0,65003(3)</i>	<i>2,56(2)</i>
E 3	4e	0,62543(4)	0,13431(4)	0,73126(3)	2,72(2)
		<i>0,62593(5)</i>	<i>0,13599(4)</i>	<i>0,73097(3)</i>	<i>2,65(2)</i>
E 4	4e	0,83964(5)	0,21143(5)	0,83369(4)	3,11(2)
		<i>0,83770(6)</i>	<i>0,21361(6)</i>	<i>0,83152(4)</i>	<i>3,00(2)</i>
Te 5	4e	0,87290(3)	0,33902(3)	0,69979(3)	2,47(1)
		<i>0,87273(4)</i>	<i>0,33912(4)</i>	<i>0,69898(3)</i>	<i>2,43(1)</i>
E 6	4e	0,65640(6)	0,44781(4)	0,64332(4)	3,17(2)
		<i>0,65943(7)</i>	<i>0,44642(5)</i>	<i>0,64208(4)</i>	<i>3,14(2)</i>
E 7	4e	0,64768(4)	0,43688(3)	0,46572(3)	2,49(2)
		<i>0,64784(4)</i>	<i>0,43718(4)</i>	<i>0,46495(3)</i>	<i>2,44(2)</i>
Se 8	4e	0,58836(5)	0,22532(4)	0,46223(5)	2,61(2)
		<i>0,58793(6)</i>	<i>0,22579(5)</i>	<i>0,46145(5)</i>	<i>2,60(2)</i>
Zr <i>Hf</i>	4e	0,20658(4)	0,21390(4)	0,59859(4)	1,80(1)
		<i>0,20637(2)</i>	<i>0,21436(2)</i>	<i>0,59779(2)</i>	<i>1,78(1)</i>
Cl 1	4e	0,0651(2)	0,1156(2)	0,4557(2)	2,64(3)
		<i>0,0653(2)</i>	<i>0,1155(2)</i>	<i>0,4558(2)</i>	<i>2,50(3)</i>
Cl 2	4e	0,3353(2)	0,0358(2)	0,6328(2)	2,94(3)
		<i>0,3355(2)</i>	<i>0,0378(2)</i>	<i>0,6327(2)</i>	<i>2,86(3)</i>
Cl 3	4e	0,0881(2)	0,1366(2)	0,6980(2)	3,10(3)
		<i>0,0894(2)</i>	<i>0,1376(2)</i>	<i>0,6978(2)</i>	<i>2,97(3)</i>
Cl 4	4e	0,0720(2)	0,3821(2)	0,5702(2)	3,34(3)
		<i>0,0714(2)</i>	<i>0,3813(2)</i>	<i>0,5689(2)</i>	<i>3,21(4)</i>
Cl 5	4e	0,3646(2)	0,3013(2)	0,7374(2)	4,15(4)
		<i>0,3637(2)</i>	<i>0,3030(2)</i>	<i>0,7354(2)</i>	<i>4,02(4)</i>
Cl 6	4e	0,3142(2)	0,2918(2)	0,4965(2)	3,77(4)
		<i>0,3133(2)</i>	<i>0,2916(2)</i>	<i>0,4951(2)</i>	<i>3,62(4)</i>

Tab. 3.4: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{HfCl}_6]$ (*kursiv*). Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Te 1	271(2)	284(2)	259(3)	53(2)	127(2)	27(2)
	275(2)	273(2)	247(2)	52(2)	121(2)	25(2)
E 2	415(3)	280(2)	315(3)	13(2)	164(2)	13(2)
	417(3)	281(3)	301(3)	12(2)	160(2)	11(2)
E 3	384(3)	376(3)	308(3)	-77(2)	166(2)	-25(2)
	389(3)	348(3)	300(3)	-72(3)	156(3)	-25(2)
E 4	424(4)	498(4)	283(4)	-116(3)	150(3)	-85(3)
	412(4)	483(4)	258(3)	-108(3)	130(3)	-72(3)
Te 5	274(2)	361(2)	298(3)	-69(2)	88(2)	-31(2)
	283(3)	350(3)	283(2)	-78(2)	86(2)	-35(2)
E 6	575(4)	316(3)	283(4)	4(2)	109(3)	-18(2)
	577(5)	314(4)	280(4)	23(3)	119(3)	-16(3)
E 7	371(3)	298(2)	284(3)	60(2)	125(2)	4(2)
	368(3)	283(3)	277(3)	52(2)	114(2)	0(2)
Se 8	259(3)	289(3)	377(4)	16(2)	25(3)	-53(3)
	258(4)	276(3)	383(4)	8(3)	19(3)	-51(3)
Zr	204(3)	218(2)	259(3)	12(2)	77(2)	-18(2)
Hf	212(2)	209(2)	252(2)	17(1)	73(1)	-16(1)
Cl 1	290(7)	355(7)	311(9)	8(5)	41(6)	-57(6)
	272(8)	332(8)	304(8)	12(7)	42(7)	-47(7)
Cl 2	375(8)	311(6)	376(9)	120(5)	60(6)	-36(6)
	375(9)	287(8)	360(8)	121(7)	43(7)	-24(7)
Cl 3	330(8)	495(8)	383(10)	82(6)	163(6)	148(7)
	333(9)	465(10)	361(8)	79(8)	156(7)	136(8)
Cl 4	472(9)	330(7)	521(11)	174(6)	238(8)	104(6)
	444(10)	321(8)	500(10)	159(8)	222(9)	102(8)
Cl 5	335(8)	580(10)	543(12)	73(7)	-1(7)	-315(9)
	354(10)	537(11)	526(11)	43(9)	11(9)	-291(10)
Cl 6	546(10)	371(8)	684(13)	-65(7)	429(9)	-13(7)
	540(11)	351(9)	644(12)	-53(9)	408(10)	-14(9)

Tab. 3.5: Ausgewählte Atomabstände [pm] in $(Te_5Se_3)[ZrCl_6]$ und $(Te_5Se_3)[HfCl_6]$ (*kursiv*).
Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

	Abstand		Abstand
Te 1 - E 2	276,4(1)	Zr - Cl 1	247,3(1)
	275,8(2)	<i>Hf - Cl 1</i>	245,6(2)
E 2 - E 3	266,9(1)	Zr - Cl 2	248,4(1)
	266,0(1)	<i>Hf - Cl 2</i>	246,7(2)
E 3 - E 4	255,9(1)	Zr - Cl 3	249,6(2)
	252,4(2)	<i>Hf - Cl 3</i>	247,9(2)
E 4 - Te 5	262,3(1)	Zr - Cl 4	242,8(1)
	259,2(1)	<i>Hf - Cl 4</i>	241,4(2)
Te5 - E 6	264,0(1)	Zr - Cl 5	245,4(2)
	259,4(2)	<i>Hf - Cl 5</i>	243,8(2)
E 6 - E 7	263,1(1)	Zr - Cl 6	244,0(2)
	260,0(2)	<i>Hf - Cl 6</i>	242,8(2)
E 7 - Se 8	254,1(1)		
	253,8(2)		
Se 8 - Te 1	251,1(1)		
	250,3(2)		
Te 1 - Te 5	301,5(1)		
	301,1(1)		

kürzeste Abstände zwischen benachbarten Ringen

E 3 - E 7 ^I / E 7 - E 3 ^{II}	353,1(1)
	351,4(2)
E 6 - E 7 ^{III} / E 7 - E 6 ^{III}	354,9(1)
	356,9(3)

stärkste Kation-Anion-Wechselwirkung

E 2 - Cl 5 ^{IV}	313,0(2)
	312,8(2)

Symmetrieoperationen

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

Tab. 3.6: Ausgewählte Winkel [°] in $(Te_5Se_3)[ZrCl_6]$ und $(Te_5Se_3)[HfCl_6]$ (*kursiv*).

Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

	Winkel		Winkel
Se 8 - Te 1 - E 2	95,90(2)	Cl 1 - Zr - Cl 2	87,64(5)
	<i>96,04(5)</i>	<i>Cl 1 - Hf - Cl 2</i>	<i>87,71(7)</i>
Te 1 - E 2 - E 3	92,42(2)	Cl 1 - Zr - Cl 3	91,43(6)
	<i>92,32(5)</i>	<i>Cl 1 - Hf - Cl 3</i>	<i>91,42(7)</i>
E 2 - E 3 - E 4	90,63(2)	Cl 1 - Zr - Cl 4	91,90(6)
	<i>90,83(5)</i>	<i>Cl 1 - Hf - Cl 4</i>	<i>91,89(7)</i>
E 3 - E 4 - Te 5	95,62(2)	Cl 1 - Zr - Cl 5	174,16(5)
	<i>96,43(5)</i>	<i>Cl 1 - Hf - Cl 5</i>	<i>174,26(6)</i>
E 4 - Te 5 - E 6	98,60(2)	Cl 1 - Zr - Cl 6	86,98(6)
	<i>98,47(5)</i>	<i>Cl 1 - Hf - Cl 6</i>	<i>87,05(8)</i>
Te 5 - E 6 - E 7	90,41(2)	Cl 2 - Zr - Cl 3	88,92(5)
	<i>91,61(5)</i>	<i>Cl 2 - Hf - Cl 3</i>	<i>88,80(7)</i>
E 6 - E 7 - Se 8	89,12(2)	Cl 2 - Zr - Cl 4	176,25(6)
	<i>88,87(3)</i>	<i>Cl 2 - Hf - Cl 4</i>	<i>176,22(6)</i>
E 7 - Se 8 - Te 1	96,08(2)	Cl 2 - Zr - Cl 5	87,64(5)
	<i>96,13(4)</i>	<i>Cl 2 - Hf - Cl 5</i>	<i>87,75(7)</i>
Te 5 - Te 1 - E 2	99,23(2)	Cl 2 - Zr - Cl 6	92,75(6)
	<i>98,91(5)</i>	<i>Cl 2 - Hf - Cl 6</i>	<i>92,77(7)</i>
Te 5 - Te 1 - Se 8	96,10(2)	Cl 3 - Zr - Cl 4	87,37(5)
	<i>95,87(5)</i>	<i>Cl 3 - Hf - Cl 4</i>	<i>87,46(7)</i>
Te 1 - Te 5 - E 4	95,49(2)	Cl 3 - Zr - Cl 5	91,92(7)
	<i>95,46(5)</i>	<i>Cl 3 - Hf - Cl 5</i>	<i>91,99(8)</i>
Te 1 - Te 5 - E 6	97,49(2)	Cl 3 - Zr - Cl 6	177,65(6)
	<i>97,29(5)</i>	<i>Cl 3 - Hf - Cl 6</i>	<i>177,77(6)</i>
		Cl 4 - Zr - Cl 5	93,03(6)
		<i>Cl 4 - Hf - Cl 5</i>	<i>92,87(8)</i>
		Cl 4 - Zr - Cl 6	90,94(6)
		<i>Cl 4 - Hf - Cl 6</i>	<i>90,96(7)</i>
		Cl 5 - Zr - Cl 6	89,81(7)
		<i>Cl 5 - Hf - Cl 6</i>	<i>89,66(9)</i>

3.3 Diskussion der Strukturen

von $(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl_6]$ und $(Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl_6]$

Ebenso wie die im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Verbindungen $(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl_6]$ und $Te_8[HfCl_6]$ bestehen die Strukturen von $(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl_6]$ und $(Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl_6]$ jeweils aus diskreten polykationischen E_8^{2+} -Ringen und oktaedrischen $[MCl_6]^{2-}$ -Ionen. Wie Abbildung 3.1 zu entnehmen ist, sind die Ionen dabei jedoch nicht im Motiv einer einfachen AB-Struktur, sondern kolumnen- beziehungsweise schichtartig angeordnet.

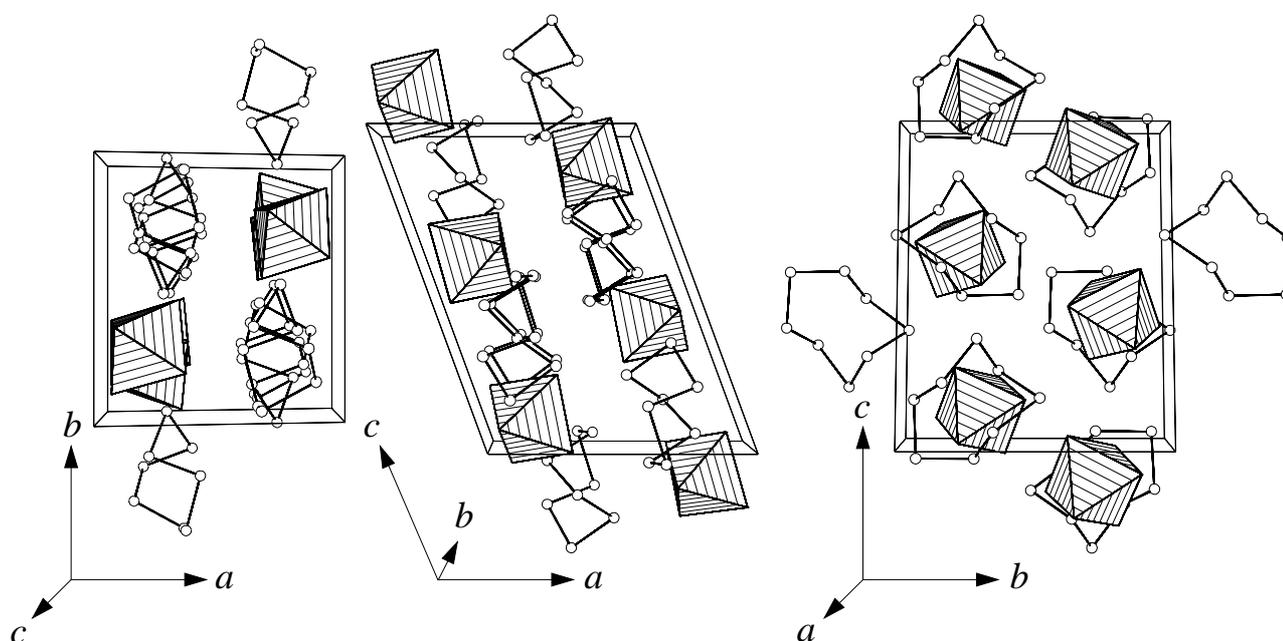


Abb. 3.1: Die Elementarzelle von $(Te_5Se_3)[HfCl_6]$ in einem Blick entlang $[00\bar{1}]$ (links), $[010]$ (Mitte) und $[\bar{1}00]$ (rechts). $[HfCl_6]^{2-}$ -Ionen sind schraffiert, Chalkogen-Atome als Kugeln dargestellt.

Weder die Schwerpunkte der Achtringe noch die Zentren der Oktaeder liegen hier auf speziellen Lagen. Daher weisen die beiden in Abbildung 3.2 gezeigten $[MCl_6]^{2-}$ -Ionen auch keine Eigensymmetrie auf. Sie sind mit Bindungslängen von 241,4 pm bis 249,6 pm und Winkeln von $87,0^\circ$ bis $93,0^\circ$ deutlich weniger regulär oktaedrisch aufgebaut als die entsprechenden Anionen in $(Te_{6,5}Se_{1,5})[ZrCl_6]$ beziehungsweise $Te_8[HfCl_6]$.

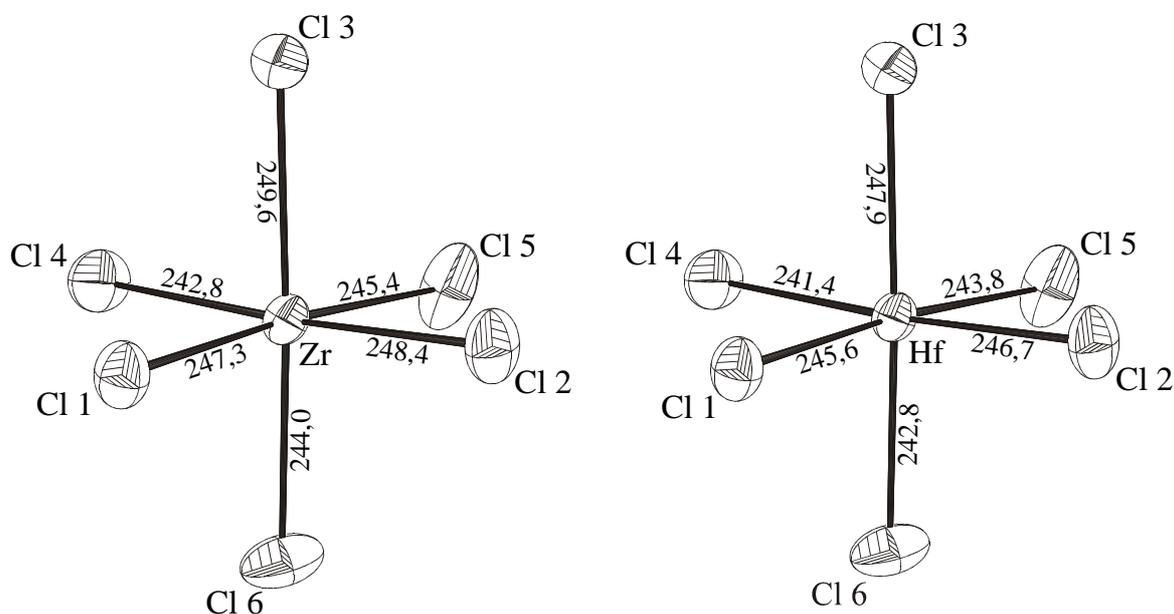


Abb. 3.2: Das Ion $[MCl_6]^{2-}$ in $(Te_5Se_3)[ZrCl_6]$ (links) und $(Te_5Se_3)[HfCl_6]$ (rechts). Bindungslängen sind in pm angegeben. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Auch in $(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl_6]$ und $(Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl_6]$ weisen die beiden Ionen $(Te_{5,27}Se_{2,73})^{2+}$ beziehungsweise $(Te_{4,98}Se_{3,02})^{2+}$ die in Kapitel 1 näher beschriebene endo-exo-Konformation auf (Abbildung 3.3). Die gegenüber dem $(Te_{6,50}Se_{1,50})^{2+}$ -Ion in $(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl_6]$ verringerten mittleren Bindungslängen von 261,7 pm beziehungsweise 259,6 pm stehen dabei im Einklang mit dem höheren Anteil an Selen (siehe dazu Tabelle 3.8).

Mit Werten von 301,5 pm in $(Te_5Se_3)[ZrCl_6]$ beziehungsweise von 301,1 pm in $(Te_5Se_3)[HfCl_6]$ ist der transannuläre Abstand zwischen den beiden dreifach gebundenen Atomen E1 und E5 kürzer als in $(Te_{6,5}Se_{1,5})[ZrCl_6]$ und $Te_8[HfCl_6]$ und kommt damit dem kürzesten bekannten Wert von 299,3 pm in $Te_8[WCl_6]_2$ sehr nahe. Die beiden Achtringe lassen sich also durchaus als Bicyclen auffassen (vergleiche dazu Kapitel 3.5).

Die Varianz der Bindungswinkel in den Achtringen ist mit Werten zwischen $88,9^\circ$ und $98,6^\circ$ etwas geringer als diejenige in $(Te_{6,50}Se_{1,50})^{2+}$ und Te_8^{2+} ($87,5^\circ$ bis $102,8^\circ$). Auch hier ist der Winkel am exo-ständigen Atom jeweils der kleinste. Die Winkel an den beiden Brückenkopf-Atomen sind dagegen nicht deutlich größer als die übrigen Winkel.

Während die Bindungslängen in den beiden Ringen aufgrund der unterschiedlichen Besetzung der Atomlagen mit Selen- und Tellur-Atomen bis zu 4,6 pm voneinander abweichen, ist die Differenz bei den Winkeln mit maximal $1,2^\circ$ eher gering. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die hier realisierte gefaltete Form nicht nur für die beiden homonuklearen Polykationen Se_8^{2+} und Te_8^{2+} , sondern auch für die heteronuklearen Vertreter eine stabile Konformation ist.

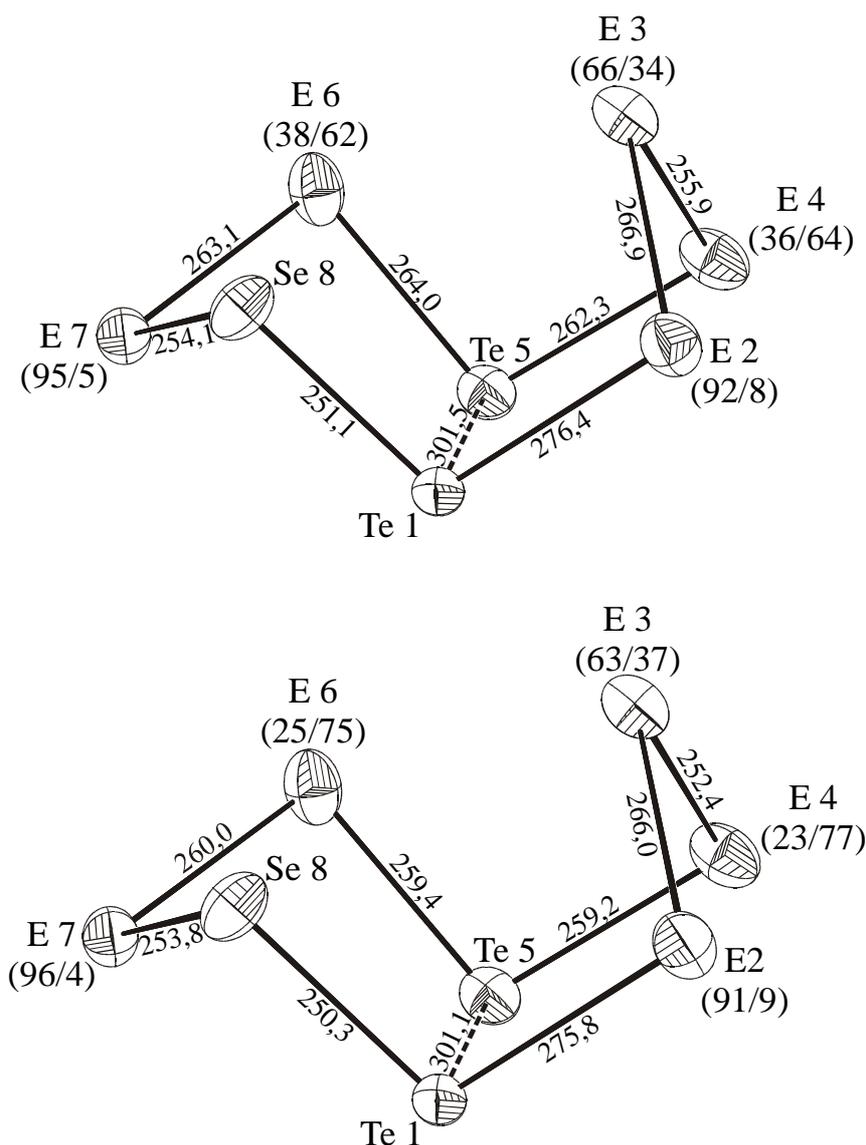


Abb. 3.3: Die Ionen $(Te_{5,27}Se_{2,73})^{2+}$ in $(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl_6]$ (oben) und $(Te_{4,98}Se_{3,02})^{2+}$ in $(Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl_6]$ (unten). Bindungslängen sind in pm, Besetzungen (Te/Se) in Prozent angegeben. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Die kürzesten Abstände zwischen Kationen und Anionen liegen mit 313,0 pm in $(Te_5Se_3)[ZrCl_6]$ und 312,8 pm in $(Te_5Se_3)[HfCl_6]$ (ausgehend vom Atom E2 mit einer Tellur-Besetzung von 92% beziehungsweise 91%) deutlich unter den van der Waals - Abständen von 380 pm für eine Se–Cl-Bindung beziehungsweise 400 pm für eine Te–Cl-Bindung ^[5]. Mit diesen starken interionischen Wechselwirkungen läßt sich die relativ große Verzerrung der oktaedrischen Anionen verstehen.

Während bei Berücksichtigung der kürzesten intermolekularen Abstände die Kationen in $(Te_{6,5}Se_{1,5})[ZrCl_6]$ und $Te_8[HfCl_6]$ $(Te_8^{2+})_2$ -Paare beziehungsweise in $Te_8[WCl_6]_2$ gewellte $^1_n(Te_8^{2+})$ -Stränge bilden, können sie in $(Te_5Se_3)[MCl_6]$ ($M = Zr, Hf$) bei Abständen von über 350 pm als voneinander isoliert angesehen werden. Dies gilt um so mehr, als die betroffenen Atome teilweise eine beträchtliche Te-Unterbesetzung aufweisen.

3.4 Das Problem der Se/Te-Mischbesetzung

Die Zusammensetzung der heteronuklearen E_8^{2+} -Ionen wurde durch Freigabe der Besetzungsfaktoren bei der Strukturverfeinerung berechnet. Danach sind im Ion $(\text{Te}_{6,50}\text{Se}_{1,50})^{2+}$ auf allen acht und in den Ionen $(\text{Te}_{5,27}\text{Se}_{2,73})^{2+}$ und $(\text{Te}_{4,98}\text{Se}_{3,02})^{2+}$ auf fünf der acht Positionen Selen- und Tellur-Atome zu verschiedenen Anteilen statistisch verteilt. In den beiden letztgenannten Spezies sind demnach drei Atomlagen ausschließlich entweder mit Selen oder mit Tellur besetzt (Tabelle 3.7). Im Falle dieser beiden Ionen – die eine sehr ähnliche Se/Te-Verteilung aufweisen – entspricht es dabei den Erwartungen, daß gerade die beiden dreibindigen und damit nach dem ZINTL-KLEMM-Konzept formal einfach positiv geladenen Positionen reine Tellur-Lagen darstellen. Eine Erklärung dafür, warum die entsprechenden Positionen im Ion $(\text{Te}_{6,50}\text{Se}_{1,50})^{2+}$ einen zwar geringen, aber dennoch vorhandenen Selen-Anteil aufweisen, kann nicht gegeben werden.

Tab. 3.7: Besetzung der Chalkogen-Lagen in $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{HfCl}_6]$, $(\text{Te}_5\text{Se}_3)[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{Te}_{6,5}\text{Se}_{1,5})[\text{ZrCl}_6]$ mit Te-Atomen in Prozent. Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atomlage	$(\text{Te}_{4,98}\text{Se}_{3,02})[\text{HfCl}_6]$	$(\text{Te}_{5,27}\text{Se}_{2,73})[\text{ZrCl}_6]$	$(\text{Te}_{6,50}\text{Se}_{1,50})[\text{ZrCl}_6]$
1	100	100 [98,8(9)] *	95,8(9)
2	90,7(5)	92,0(7)	87,4(9)
3	63,1(5)	65,6(7)	91(10)
4	22,7(6)	36,2(7)	49,8(9)
5	100	100 [98,2(9)] *	94,1(9)
6	25,2(6)	38,4(7)	65,7(8)
7	96,2(6)	94,8(7)	96,2(9)
8	0 [1,8(5)] *	0 [1,0(8)] *	70,3(9)

* Die Besetzung der gekennzeichneten Positionen konnte verfeinert werden. Nimmt man jedoch die dreifache Standardabweichung als Maß für die Genauigkeit der Verfeinerung, so sind die Positionen jeweils vollständig von einer Atomsorte besetzt. Diese „Näherung“ hat keinerlei Auswirkung auf Bindungslängen und -winkel.

Inwieweit das berechnete Besetzungsverhältnis von Se- und Te-Atomen mit den experimentell ermittelten Bindungslängen in Einklang steht, läßt sich durch folgende Überlegung aufzeigen: Die Länge einer kovalenten Se–Se-Einfachbindung beträgt 234 pm, diejenige einer kovalenten Te–Te-Einfachbindung 274 pm^[5]. Der Anstieg der Bindungslänge muß also durch den zunehmenden Gehalt an Tellur zustande kommen. Korreliert man nun die Länge einer beliebigen Bindung $E_n - E_{n+1}$ mit den in Tabelle 3.7 aufgeführten Werten für die Besetzung $B(E_n)$ der beiden Atomlagen E_n und E_{n+1} mit Tellur (in %), so erhält man für eine reine Te–Te-Bindung folgende Beziehung:

$$274 \text{ pm} = 234 \text{ pm} + x \text{ pm} \cdot \frac{100 + 100}{2}$$

Daraus ergibt sich für den Faktor x ein Wert von 0,4 und für die Gleichung zur Berechnung der Bindungslängen folgende Form:

$$L_{\text{ber}} = 234 \text{ pm} + 0,4 \text{ pm} \cdot \frac{B(E_n) + B(E_{n+1})}{2} \quad (\text{I})$$

Der Vergleich zeigt, daß in allen drei Kationen die experimentell ermittelten mit den berechneten Bindungslängen recht gut übereinstimmen (Tabelle 3.8). Dies trifft insbesondere auf die mittleren Bindungslängen \bar{M} zu, während individuelle Bindungen teilweise größere Abweichungen zeigen.

Die Position E1 weist eine charakteristische Besonderheit auf: Während nämlich die Bindung E1–E2 durchgängig zu lang ist, ist die Bindung E1–E8 in allen drei Fällen zu kurz. Anders ausgedrückt, für eine größere Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den Erwartungswerten müßte das Atom E1 etwas in Richtung von Atom E2 verschoben sein. Die Koordination von Atom E1 liefert indes keinen Hinweis für eine Erklärung dieses Phänomens.

Die verwendete Beziehung (I) zwischen Besetzungsfaktoren und experimentell gefundenen Abständen ist eine modifizierte Form der ursprünglichen Gleichung:

$$L_{\text{ber}} = 226 \text{ pm} + 0,4 \text{ pm} \cdot \frac{B(E_n) + B(E_{n+1})}{2} \quad (\text{II})$$

Sie wurde für cyclische E_4^{2+} -Ionen aufgestellt, wobei sinnvollerweise von den Randwerten 226 pm (für die Se–Se-Bindung im Se_4^{2+} -Ion) und 266 pm (für die Te–Te-Bindung im Te_4^{2+} -Ion) ausgegangen wurde^[8].

Vergleicht man die E_4^{2+} -Ringe mit den E_8^{2+} -Ionen, so ist es jedoch nicht verwunderlich, daß Gleichung (II) die Bindungslängen für die letzteren Spezies nur ungenügend voraussagt: Während nämlich jedes Atom in einem E_4^{2+} -Ring die formale Ladung $+1/2$ trägt, ist die Ladung in den Achtringen fast vollständig an den beiden dreifach gebundenen Positionen lokalisiert (Tabelle 3.9). Außerdem unterscheiden sich die Bindungslängen in den E_4^{2+} -Ringen aufgrund einer stets ähnlichen Koordination durch umgebende Anionen in verschiedenen Verbindungen nicht sehr voneinander.

Auch ein anderer Ansatz^[9], dem die mittlere Se–Se-Bindungslänge von 234,6 pm im Se_{17}^{2+} -Ion^[10] beziehungsweise die mittlere Te–Te-Bindungslänge von 278,1 pm im Te_7^{2+} -Ion^[11] zugrunde liegt, führt zu keinem besseren Ergebnis.

Tab. 3.8: Vergleich der experimentell ermittelten Bindungslängen L_{exp} in $(Te_5Se_3)[HfCl_6]$, $(Te_5Se_3)[ZrCl_6]$ und $(Te_{6,5}Se_{1,5})[ZrCl_6]$ mit den unter Verwendung von Gleichung (I) berechneten Bindungslängen L_{ber} . Δ gibt die Differenz zwischen beiden Werten an, \bar{M} ist der Mittelwert aller acht Bindungen. Alle Werte sind in pm angegeben.

Bindung	$(Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl_6]$			$(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl_6]$			$(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl_6]$		
	L_{exp}	L_{ber}	Δ	L_{exp}	L_{ber}	Δ	L_{exp}	L_{ber}	Δ
1 - 2	275,8	272,1	3,7	276,4	272,5	3,9	276,5	270,6	5,9
2 - 3	266,0	264,8	1,2	266,9	265,6	1,3	270,1	269,7	0,4
3 - 4	252,4	251,2	1,2	255,9	254,4	1,5	265,5	262,1	3,4
4 - 5	259,2	258,5	0,7	262,3	261,3	1,0	265,0	262,8	2,2
5 - 6	259,4	259,0	0,4	264,0	261,7	2,3	268,6	266,0	2,6
6 - 7	260,0	258,3	1,7	263,1	260,7	2,4	269,3	266,4	2,9
7 - 8	253,8	253,2	0,6	254,1	253,0	1,1	270,4	267,3	3,1
8 - 1	250,3	254,0	-3,7	251,1	254,0	-2,9	266,5	267,2	-0,7
\bar{M}	259,6	258,9	0,7	261,7	260,4	1,3	269,0	266,5	-2,5

Tab. 3.9: Relative Ladungsverteilung im Te_8^{2+} -Ion in $Te_8[HfCl_6]$, die mit dem Programm YAeHMOP berechnet wurde. Die verwendeten STO-Funktionen sind in Tabelle 5.8 angegeben.

Atomlage	Ladung [e^-]
Te 1	+ 0,882
Te 2	+ 0,030
Te 3	+ 0,043
Te 4	+ 0,040
Te 5	+ 0,895
Te 6	+ 0,036
Te 7	+ 0,046
Te 8	+ 0,029

3.5 Abschließender Vergleich der cyclischen E_8^{2+} -Ionen

Abbildung 3.4 enthält eine Zusammenstellung, Tabelle 3.10 einen Vergleich aller bisher bekannten E_8^{2+} -Ionen mit endo-exo-Konformation. Um die Zunahme des bicyclischen Charakters aufzuzeigen, wurde zusätzlich das Te_8^{2+} -Ion mit Briefumschlagkonformation in $Te_8[WCl_6]_2$ (siehe Abbildung 1.2) berücksichtigt. Im Falle der heteronuklearen Polykationen wurden die kovalenten Einfachbindungslängen und die van der Waals - Abstände entsprechend ihrer Zusammensetzung berechnet.

Daß sich die neuen Vertreter gut in die Reihe der bekannten Spezies einfügen, sollen die folgenden Betrachtungen zeigen: Die Bindungslängen in den Achtringen variieren zum Teil recht deutlich. Allerdings sind die Unterschiede zwischen den Mittelwerten \bar{M} und \bar{E} in den geladenen Spezies beziehungsweise den ungeladenen Ringen in den Elementmodifikationen nur gering; sie werden mit zunehmendem Tellur-Gehalt etwas größer. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß es sich bei dem Te_8 -Ring um keine Elementmodifikation handelt;

Wechselwirkungen mit den Cs-Atomen in Cs_3Te_{22} könnten daher Auswirkungen auf die Te–Te-Abstände haben. Eine analoge Tendenz zeigt der Vergleich $\Delta(\bar{M})$ der mittleren Bindungslängen \bar{M} mit den van der Waals - Abständen vdW.

In allen Spezies weisen die Bindungswinkel eine charakteristische Verkleinerung im Vergleich zu denjenigen in den Elementstrukturen auf, die jedoch bei den höheren Homologen weniger stark ausgeprägt ist. Alle Werte entsprechen jedoch den Erwartungen: Die kleinsten Winkel sind an den endo- beziehungsweise exo-ständigen Atomen 3 und 7 zu finden, die größten an den beiden Brückenkopf-Atomen 1 und 5. Mit Ausnahme von Te_8^{2+} in $Te_8[WCl_6]_2$ weichen alle E_8^{2+} -Ionen nur wenig von der C_s -Eigensymmetrie ab.

Die Achtringe werden durch drei transannulare Wechselwirkungen zusammengeschnürt: eine zwischen den beiden Brückenkopf-Atomen 1 und 5, eine zwischen den beiden an das endo-ständige Atom 3 gebundenen Atomen 2 und 4 und eine zwischen den beiden an das exo-ständige Atom 7 gebundenen Atomen 6 und 8. Alle Abstände 1–5 sind dabei – mit Ausnahme des Abstandes 2–4 in einem der beiden kristallographisch unabhängigen S_8^{2+} -Ionen in $S_8[AsF_6]_2$ – zum Teil deutlich kürzer als die beiden anderen Wechselwirkungen.

Der zentrale transannulare Abstand T_{1-5} im E_8^{2+} -Ring wird sowohl im Vergleich zum entsprechenden Abstand T im neutralen E_8 -Ring als auch im Vergleich zum van der Waals - Abstand vdW zu den höheren Homologen hin kürzer, was beides einer Zunahme des bicyclischen Charakters entspricht. Inwieweit jedoch die Kationen in $E_8[MCl_6]_2$ ($E = Se, Te; M = Zr, Hf$) als Bicyclen aufgefaßt werden können, läßt sich nicht eindeutig beantworten: Ihre transannulare Bindung ist nur um 2-6 pm länger als diejenige im bicyclischen Te_8^{2+} -Ion in $Te_8[WCl_6]_2$, aber immerhin um 10-14 pm kürzer als jene im isostrukturellen Te_8^{2+} -Ion in $Te_8[ReCl_6]$. Insgesamt läßt sich also nur festhalten, daß sich die neuen Vertreter gut in die vorhandene Reihe einfügen.

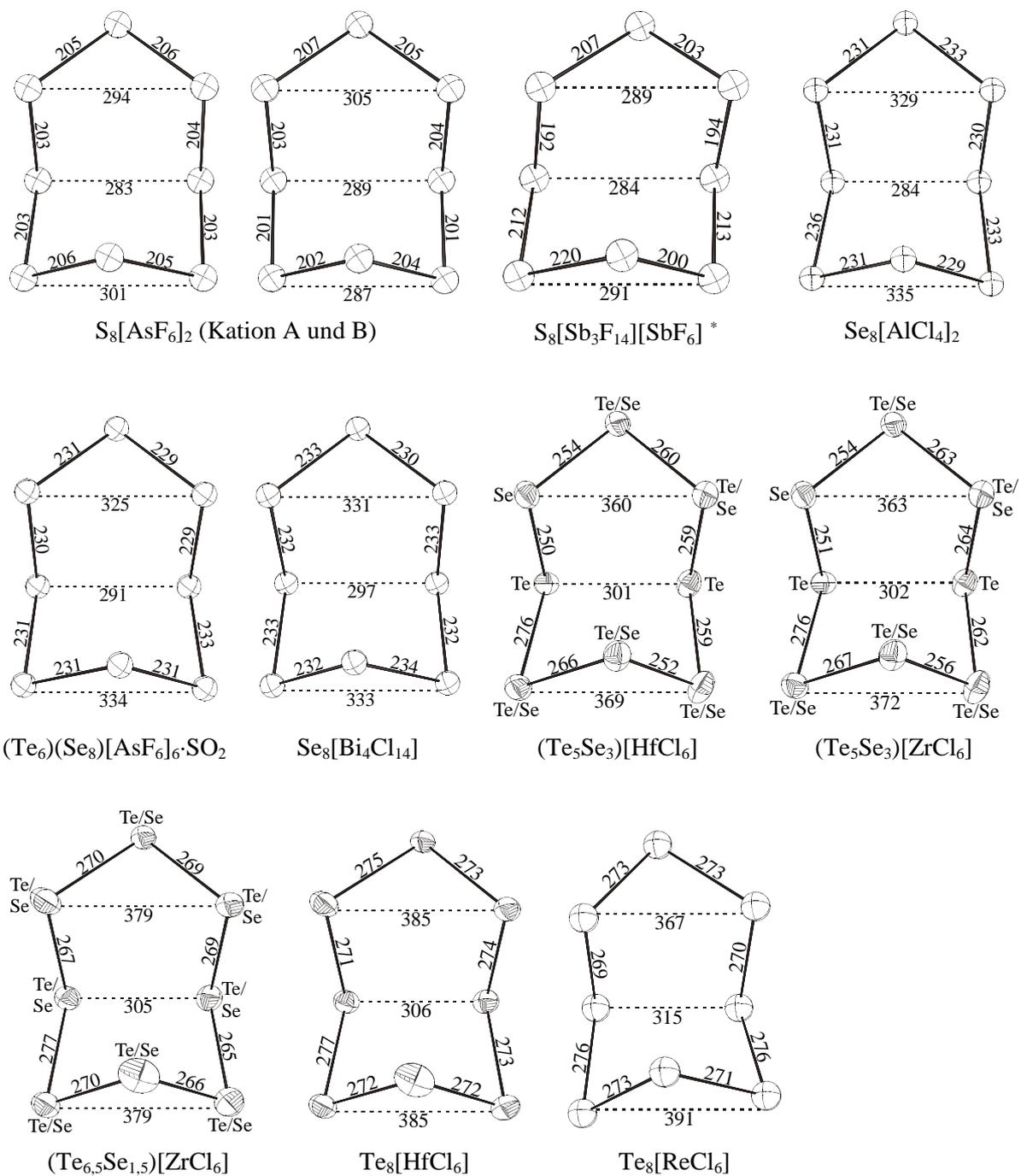
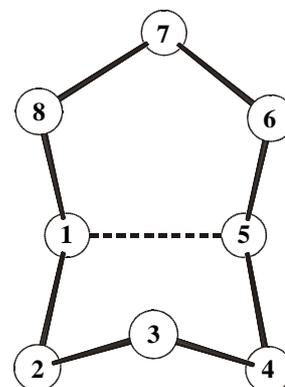


Abb. 3.4: Die Strukturen der bekannten E_8^{2+} -Ionen mit endo-exo-Konformation. Bindungslängen (gerundet) sind in pm angegeben.

* Die Bindungslängen wurden anhand der veröffentlichten Atomkoordinaten ermittelt. Sie stimmen nicht mit den in der Literaturstelle (*Acta Crystallogr.* **C45** (1989), 1847) angegebenen überein.

Tab. 3.10: Vergleich der bekannten E_8^{2+} -Ionen mit endo-exo-Konformation.

- \bar{M} : mittlerer Abstand E–E im E_8^{2+} -Ring;
 T_{1-5} : transanularer Abstand 1–5 im E_8^{2+} -Ring;
 T_{2-4} : transanularer Abstand 2–4 im E_8^{2+} -Ring;
 T_{6-8} : transanularer Abstand 6–8 im E_8^{2+} -Ring;
 $W_{\text{Brücke}}$: Winkel an den beiden Brückenkopf-Atomen 1 und 5;
 W_{endo} : Winkel am endo-ständigen Atom 3;
 W_{exo} : Winkel am exo-ständigen Atom 7;
 \bar{E} : (gewichteter) mittlerer Abstand E–E im E_8 -Ring;
 T : kürzester transanularer Abstand im E_8 -Ring;
 $\Delta_T(T_{1-5})$: Änderung von T gegenüber T_{1-5} ;
 vdW : van der Waals - Abstand E–E nach Pauling;
 $\Delta(\bar{M})$: Änderung von vdW gegenüber \bar{M} ;
 $\Delta(T_{1-5})$: Änderung von vdW gegenüber T_{1-5} .



[pm] bzw. [°]	$S_8[AsF_6]_2$ Kation A / B		$S_8[Sb_3F_{14}]$ [SbF ₆]	Se_8 [AlCl ₄] ₂	$(Te_6)(Se_8)$ [AsF ₆] ₆ SO ₂	Se_8 [Bi ₄ Cl ₁₄]	$(Te_{4,98}Se_{3,02})(Te_{5,27}Se_{2,73})(Te_{6,50}Se_{1,50})$ [HfCl ₆]	[ZrCl ₆]	[ZrCl ₆]	Te_8 [HfCl ₆]	Te_8 [ReCl ₆]	Te_8 [WCl ₆] ₂
\bar{M}	204,3	203,3	205,0	231,8	230,6	232,3	259,6	261,7	269,0	273,3	272,5	275,2
T_{1-5}	283,2	288,9	284,2	284	290,5	296,5	301,1	301,5	304,6	305,6	315,3	299,3
T_{2-4}	301,0	286,6	291,3	335	334,4	332,8	369,3	371,8	378,6	384,7	390,5	-
T_{6-8}	294,2	305,3	289,2	329	325,2	331,4	359,8	363,0	379,3	384,5	366,6	-
$W_{\text{Brücke}}$	104,3/ 104,5	103,9/ 104,2	91,3/ 92,1	98,9/ 103,6	102,3/ 102,4	102,7/ 102,5	96,0/ 98,5	95,9/ 98,6	102,4/ 100,9	102,8/ 101,1	96,2/ 100,0	-
W_{endo}	94,3	89,7	87,8	93,3	92,7	91,2	90,8	90,6	90,0	90,0	91,7	-
W_{exo}	91,5	95,8	89,5	89,8	90,0	91,3	88,9	89,1	89,3	89,2	84,4	-
\bar{E}	204,5	204,5	204,5	233,4	233,4	233,4	262,6 *	264,3 *	271,5 *	280,3	280,3	280,3
T	468	468	468	518	518	518	604	604	604	604	604	604
$\Delta_T(T_{1-5})$	- 39%	- 38%	- 39%	- 45%	- 44%	- 43%	- 50%	- 50%	- 50%	- 49%	- 48%	- 50%
vdW	370	370	370	400	400	400	424,9 *	426,4 *	432,5 *	440	440	440
$\Delta(\bar{M})$	- 45%	- 45%	- 45%	- 42%	- 42%	- 42%	- 39%	- 39%	- 38%	- 38%	- 38%	- 37%
$\Delta(T_{1-5})$	- 23%	- 22%	- 23%	- 29%	- 27%	- 26%	- 29%	- 29%	- 30%	- 31%	- 28%	- 32%

* Die Werte wurden entsprechend der Zusammensetzung des Kations berechnet.

LITERATUR:

- [1] K.-J. Schlitt, *Dissertation*, Universität Gießen 1996;
J. Beck, K.-J. Schlitt, „Chalcogen Polycations with Mononuclear Divalent Anions from Chalcogen Subhalides and Tetrachlorides of Zr and Hf: Syntheses and Crystal Structures of $Se_4(MCl_6)$ ($M = Zr, Hf$) and $Te_4(HfCl_6)$ “, *Chem. Ber.* **128** (1995), 763
- [2] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen 1986
- [3] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen 1993
- [4] W. Herrendorf, *HABITUS, Dissertation*, Universität Karlsruhe 1993
- [5] L. Pauling, „Die Natur der chemischen Bindung“, VCH, Weinheim 1968
„The Nature of the Chemical Bond“, Cornell University Press, Ithaca 1960
- [6] R. J. Gillespie, W. Luk, D. R. Slim, „X-Ray Crystal Structure of $Te_6(AsF_6)_4 \cdot 2AsF_3$. A New Trigonal Prismatic Cluster Cation Te_6^{4+} “, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976** (1976), 791
- [7] C. Adenis, V. Langer, O. Lindqvist, „Reinvestigation of the Structure of Tellurium“, *Acta Crystallogr.* **C45** (1989), 941
- [8] P. Boldrini, I. D. Brown, M. J. Collins, R. J. Gillespie, E. Maharajh, D. R. Slim, J. F. Sawyer, „Preparation and Crystal Structures of $(Te_2Se_2)(Sb_3F_{14})(SbF_6)$ Containing the *trans*- $Te_2Se_2^{2+}$ Cation and $(Te_{3.0}Se_{1.0})(Sb_3F_{14})(SbF_6)$ Containing a Disordered Mixture of the Cations Te_3Se^{2+} , Te_4^{2+} , and $Te_2Se_2^{2+}$ “, *Inorg. Chem.* **24** (1985), 4302
- [9] Th. Schlörb, *Dissertation*, Universität Gießen 1997
- [10] J. Wetterau, *Teil der geplanten Dissertation*;
J. Beck, J. Wetterau, „Chalcogen Polycations by Oxidation of Elemental Chalcogens with Transition Metal Halides: Synthesis and Crystal Structure of $[Se_{17}][WCl_6]_2$ “, *Inorg. Chem.* **34** (1995), 6202
- [11] G. W. Drake, G. L. Schimek, J. W. Kolis, „The Poly(heptatellurium) Dication: A New Twist“, *Inorg. Chem.* **35** (1996), 1740

Teil B: Verbindungen mit kettenförmigen Chalkogen-Polykationen

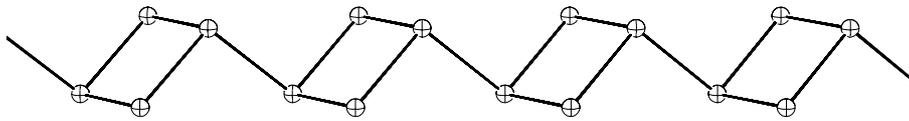
4 Einleitung

Neben den in Teil A vorgestellten Verbindungen mit diskreten, molekularen Chalkogen-Polykationen gibt es auch eine Reihe von Substanzen mit eindimensional-unendlichen, ketten- und strangförmigen Spezies.

Eine Möglichkeit ist dabei die Verknüpfung einzelner Ringe durch überbrückende Atome. In diesen Strukturen sind nur die Brückenkopf-Atome dreifach gebunden und tragen nach dem ZINTL-KLEMM-Konzept formal jeweils eine positive Ladung; alle anderen Atome bilden Bindungen zu zwei Nachbaratomen aus und sind formal ungeladen. Unterteilt man die polymere Kette in einzelne „Monomere“, so ist jedes von ihnen zweifach positiv geladen. Bekannte Vertreter dieser Gruppe sind die Ionen in $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]$ (in diesem Fall das ${}^1_n(\text{Te}_4^{2+})$ -Ion) und $\text{Te}_8[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ ^[1], $(\text{Te}_3\text{Se}_4)[\text{WOCl}_4]_2$ und $(\text{Te}_{3,15}\text{Se}_{4,85})[\text{WOCl}_4]_2$ ^[2], $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ ^[3] sowie $\text{Te}_8[\text{U}_2\text{Br}_{10}]$ ^[4] (Abbildung 4.1).

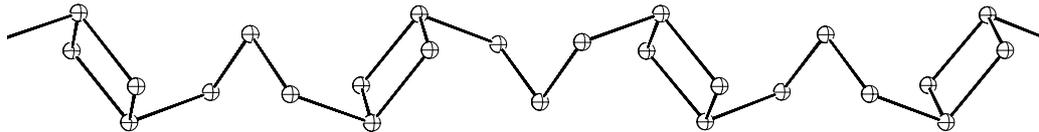
Bei einer anderen Verknüpfungsmöglichkeit werden zusätzlich vierfach gebundene Chalkogen-Atome eingebaut; an ihnen sind formal zwei negative Ladungen lokalisiert. Beispiele hierfür sind die ${}^1_n(\text{Te}_7^{2+})$ -Ionen in $\text{Te}_7[\text{WOBBr}_4]\text{Br}$ ^[5], $\text{Te}_7[\text{WOCl}_4]\text{Cl}$ ^[6] und $\text{Te}_7[\text{NbOX}_4]\text{X}$ (X = Cl, Br) ^[7] beziehungsweise in $\text{Te}_7[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ ^[4] sowie das ${}^1_n(\text{Te}_{10}^{2+})$ -Ion in $\text{Te}_{10}[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$ und $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]$ ^[1] (Abbildung 4.2). Diese Gruppe ist jedoch nicht Gegenstand der folgenden Betrachtungen. Gleiches gilt für die Verbindungen $(\text{Te}_4)_4[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]$ und $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$ ^[1] mit noch komplizierter aufgebauten, kationischen Chalkogen-Gerüsten (Abbildung 4.3).

Eine Besonderheit stellen die beiden isotypen Verbindungen $\text{Se}_9[\text{MoOCl}_4]_2$ und $\text{Se}_9[\text{NbOCl}_4]_2$ ^[8] dar, die sich keiner der angeführten Gruppen zuordnen lassen. Sie enthalten schraubenförmig gebaute ${}^1_n(\text{Se}_9^{2+})$ -Ionen mit ausschließlich zweibindigen Se-Atomen. Die positiven Ladungen sind in ihnen entlang der Kette delokalisiert (Abbildung 4.4).



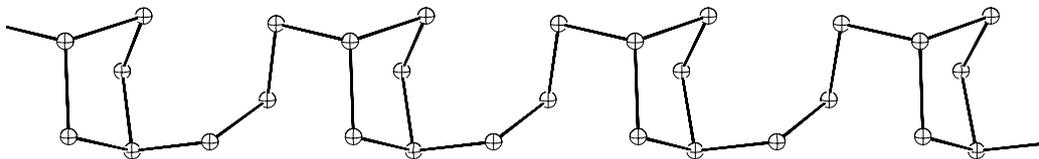
${}^1_n(\text{Te}_4^{2+})$ in $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]$

$4^{1,3} - 0$



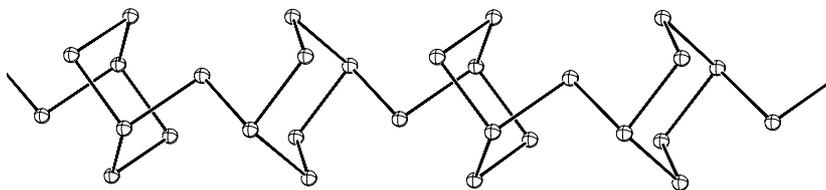
${}^1_n(\text{E}_7^{2+})$ in $(\text{Te}_3\text{Se}_4)[\text{WOCl}_4]_2$

$4^{1,3} - 3$



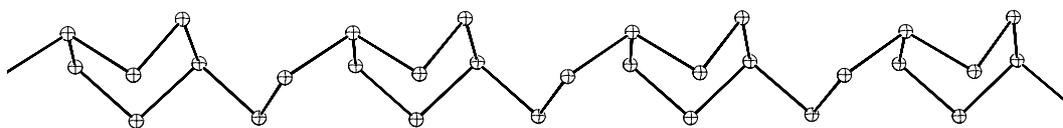
${}^1_n(\text{E}_8^{2+})$ in $(\text{Te}_{3,15}\text{Se}_{4,85})[\text{WOCl}_4]_2$

$5^{1,3} - 3$



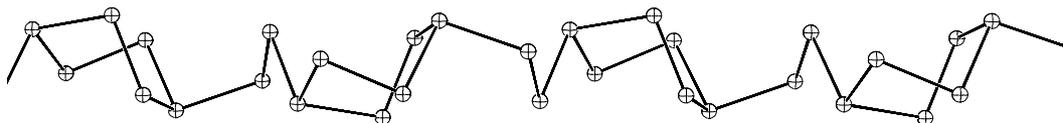
${}^1_n(\text{Te}_7^{2+})$ in $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$

$6^{1,4} - 1$



${}^1_n(\text{Te}_8^{2+})$ in $\text{Te}_8[\text{U}_2\text{Br}_{10}]$

$6^{1,4} - 2$



${}^1_n(\text{Te}_8^{2+})$ in $\text{Te}_8[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$

$6^{1,4} - 2$

Abb. 4.1: Die Strukturen der bekannten eindimensional-unendlichen ${}^1_n(\text{E}_m^{2+})$ -Ionen.

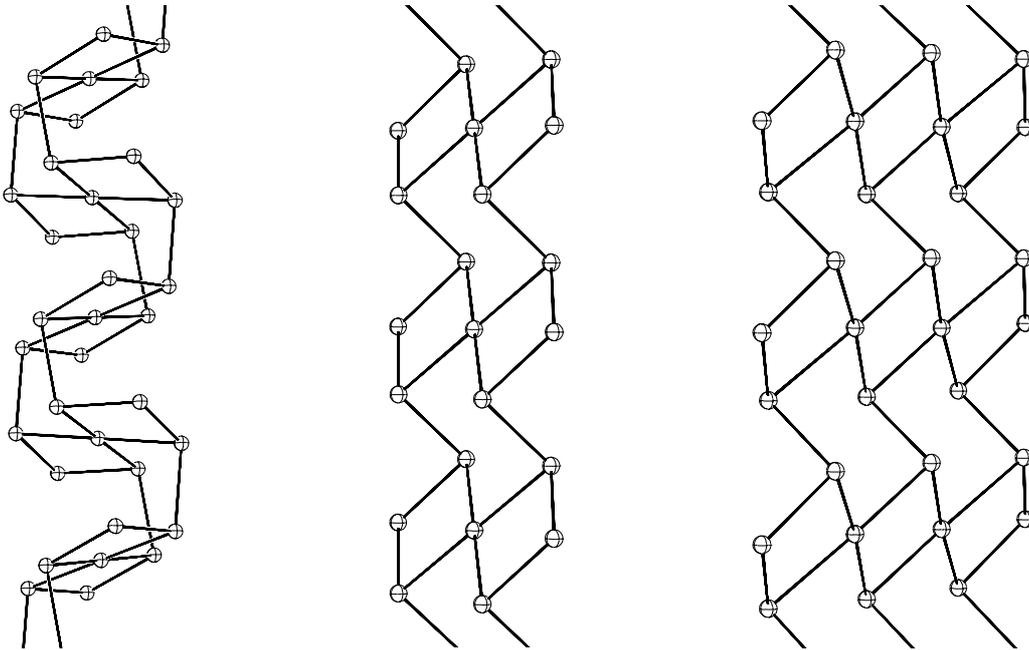


Abb. 4.2: Die Ionen ${}^1_n(\text{Te}_7^{2+})$ in $\text{Te}_7[\text{WOBr}_4]\text{Br}$ (links) und $\text{Te}_7[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ (Mitte) sowie ${}^1_n(\text{Te}_{10}^{2+})$ in $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]$ (rechts).

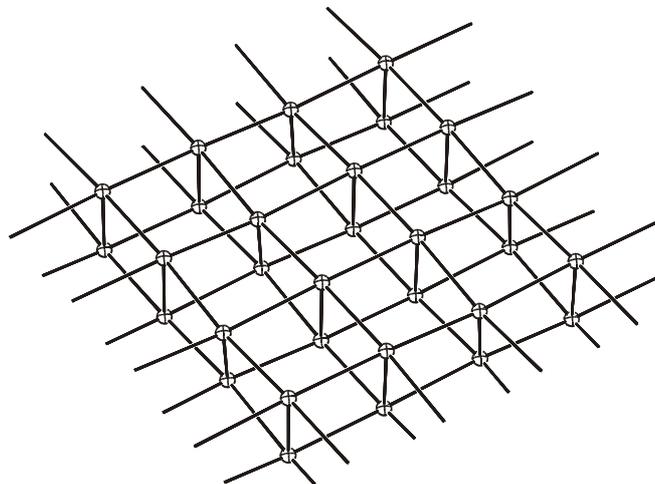


Abb. 4.3: Ausschnitt aus der kationischen Teilstruktur in $(\text{Te}_2)_5[\text{BiBr}_4]_2$.

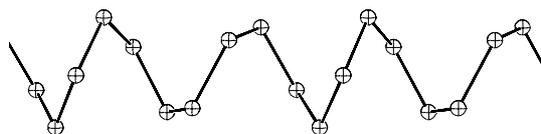


Abb. 4.4: Das Ion ${}^1_n(\text{Se}_9^{2+})$ in $\text{Se}_9[\text{MoOCl}_4]_2$.

Die Verbindungen $(\text{Te}_3\text{Se}_4)[\text{WOCl}_4]_2$ und $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ enthalten jeweils ${}^1_n(\text{E}_7^{2+})$ -Ionen, die sich jedoch – wie in Abbildung 4.1 zu erkennen ist – in ihrem Aufbau deutlich voneinander unterscheiden. Eine genauere Beschreibung ihrer Struktur ist nun möglich, indem man die Anzahl der Atome R im Ring und die Anzahl der Atome K in der die Ringe verbindenden Kette angibt. Die Positionen a,b der Brückenkopf-Atome im Ring werden zusätzlich als Exponenten von R angefügt. Damit lautet die allgemeine Formel: $\text{R}^{a,b} - \text{K}$.

Das ${}^1_n(\text{E}_7^{2+})$ -Ion in $(\text{Te}_3\text{Se}_4)[\text{WOCl}_4]_2$ erhält also die Spezifizierung $4^{1,3}-3$, das ${}^1_n(\text{Te}_7^{2+})$ -Ion in $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ die Spezifizierung $6^{1,4}-1$. Eine Zusammenstellung der Bezeichnungen für alle bisher bekannten Vertreter dieser Gruppe enthält Abbildung 4.1.

Die Nomenklatur versagt allerdings bei Ketten, die sich nur in der räumlichen Anordnung der Ringe oder Brücken in der Kette, nicht aber in ihrer Verknüpfung selbst voneinander unterscheiden. So ist beispielsweise der einzige Unterschied zwischen dem ${}^1_n(\text{Te}_8^{2+})$ -Ion in $\text{Te}_8[\text{U}_2\text{Br}_{10}]$ und demjenigen in $\text{Te}_8[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ die „Translationsperiode“ der Kette: Während in ersterem benachbarte Ringe zueinander translationsäquivalent sind, sind dies im zweiten Fall – bedingt durch eine 2_1 -Schraubenachse – erst die übernächsten Ringe.

In den folgenden beiden Kapiteln werden Verbindungen vorgestellt, die polymere ${}^1_n(\text{E}_m^{2+})$ -Ionen mit bisher unbekanntem Verknüpfungsmustern enthalten. Dabei handelt es sich zum einen um ein Kation, das in seinem Aufbau demjenigen in Abbildung 4.1 ähnelt, zum anderen um einen Vertreter, bei dem die oben eingeführte Nomenklatur an ihre Grenze stößt.

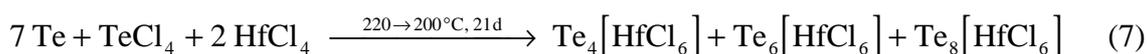
LITERATUR:

- [1] A. Stankowski, *Dissertation*, Universität Gießen 1997
- [2] Th. Schlörb, *Dissertation*, Universität Gießen 1997;
J. Beck, Th. Schlörb, „Polymers in Form of Linked Rings – A Novel Type of Structures for Chalcogen Polycations: The Crystal Structures of $(\text{Se}_{4.85}\text{Te}_{3.15})[\text{WOCl}_4]_2$ and $(\text{Se}_4\text{Te}_3)[\text{WOCl}_4]_2$ “, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **124 & 125** (1997), 305
- [3] G. W. Drake, G. L. Schimek, J. W. Kolis, „The Poly(heptatellurium) Dication: A New Twist“, *Inorg. Chem.* **35** (1996), 1740
- [4] A. Fischer, *Dissertation*, Universität Gießen 1996
- [5] J. Beck, „Ein polymeres Tellur-Kation durch Oxidation von Tellur mit Wolframbromiden“, *Angew. Chem.* **103** (1991), 1149
- [6] J. Beck, „Über die Reaktion von Tellur mit Wolframhalogeniden: Synthese und Struktur von Te_7WOCl_5 , einer Verbindung mit einem polymeren Tellur-Kation“, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **619** (1993), 237
- [7] G. Bock, *Dissertation*, Universität Gießen 1995;
J. Beck, G. Bock, „Tellur-Polykationen stabilisiert durch Nioboxidhalogenide: Synthese und Kristallstrukturen von $\text{Te}_7\text{NbOBr}_5$ und $\text{Te}_7\text{NbOCl}_5$ “, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **620** (1994), 1971
- [8] A. Fischer, *Dissertation*, Universität Gießen 1996;
Neubearbeitung durch J. Beck, A. Leiter, Gießen 1998

5 Darstellung und Charakterisierung der beiden isotypen Verbindungen $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$

5.1 Darstellung von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$

Im System Tellur / Hafnium / Chlor konnte neben der bereits bekannten Verbindung $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$ [1] und der in Kapitel 2 vorgestellten Verbindung $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$ eine dritte Phase mit der Zusammensetzung $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ isoliert werden. Analog den beiden anderen Phasen bildeten sich schwarz glänzende Kristalle durch Komproportionierung von 500 mg (3,92 mmol) Tellur und 151 mg (0,56 mmol) Tellurtetrachlorid und anschließender LEWIS-Säure-Base-Reaktion mit 359 mg (1,12 mmol) Hafniumtetrachlorid innerhalb von 3 Wochen in einem Temperaturgefälle von 220°C nach 200°C (Reaktionsgleichung 7). Durch die Umsetzung von 99 mg (0,78 mmol) Tellur mit 20 mg (0,07 mmol) Tellurtetrachlorid und 33 mg (0,14 mmol) Zirkoniumtetrachlorid wurden unter identischen Bedingungen ebenfalls schwarz glänzende Kristalle der isotypen Verbindung $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ erhalten (Reaktionsgleichung 8). Die Ausgangsstoffe wurden jeweils unter Argon in 15 cm lange Glasampullen eingefüllt, die anschließend evakuiert und abgeschmolzen wurden.



Die feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle waren stets von einem dichten „Pelz“ aus sehr feinen, goldglänzenden Nadelchen überzogen. Letztere konnten zwar mechanisch abgetrennt, jedoch aufgrund ihrer Biegsamkeit nicht weiter untersucht werden. Es könnte sich bei ihnen um ein Tellursubchlorid handeln.

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, bildet sich bei der Reaktion von Tellur mit TeCl_4 und HfCl_4 ein Gemenge, das sich zumindest aus den drei bisher charakterisierten Phasen $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$,

$\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ und $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$ zusammensetzt. Erstere kristallisiert in Form dunkelvioletter, letztere beiden als schwarz glänzende Kristalle. Eine visuelle Unterscheidung und Trennung ist daher nahezu ausgeschlossen. Inwieweit die Zusammensetzung des Gemenges vom molaren Verhältnis der Ausgangsstoffe abhängt, konnte nicht geklärt werden. Auch bleibt abzuwarten, ob eine weitere Phase mit einem noch höheren Tellur-Gehalt gefunden werden kann.

Im Unterschied zur Hafnium-Verbindung wird $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Offenbar handelt es sich hierbei um die deutlich bevorzugt gebildete Phase. Jedenfalls konnte im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen weder die Existenz möglicher neuer Phasen „ $\text{Te}_4[\text{ZrCl}_6]$ “ und „ $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$ “ nachgewiesen noch diejenige der beschriebenen Verbindung $\text{Te}_4[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ ^[1] bestätigt werden.

5.2 Bestimmung der Kristallstrukturen von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$

Für die Strukturanalyse geeignet erscheinende Kristalle von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ wurden zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit unter Argon in Glaskapillaren eingeschlossen. Alle untersuchten Kristalle hatten eine glänzend schwarze Farbe.

Sowohl bei einem $0,34 \cdot 0,30 \cdot 0,53 \text{ mm}^3$ großen Kristall von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ als auch bei einem $0,27 \cdot 0,30 \cdot 0,30 \text{ mm}^3$ großen Kristall von $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ zeigten Filmsimulationen des Datensatzes ein orthorhombisches Kristallsystem. Aufgrund der zonalen Auslöschungsbedingungen $0kl$ nur vorhanden für $k = 2n$ und $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ sowie den seriellen Auslöschungsbedingungen $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$ und $00l$ nur vorhanden für $l = 2n$ gelangt man zu den LAUE-Klassen $mm2$ und mmm mit den möglichen Raumgruppen $Pbc2_1$ beziehungsweise $Pbcm$. Letztere konnte für beide Verbindungen im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung bestätigt werden.

Die Ermittlung der Ortskoordinaten der Atome aus Intensitätsdaten erfolgte jeweils durch die Direkten Methoden^[2], die Verfeinerung gegen F^2 unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome nach dem least squares-Verfahren^[3].

Die Verfeinerung ergab für $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ bei einer Konsistenz der symmetrieäquivalenten Reflexe von $R_m = 11,7 \%$ zunächst Gütefaktoren von $R(|F|) = 3,2 \%$ und $wR(F^2) = 8,0 \%$. Durch eine numerische Absorptionskorrektur^[4], bei welcher der Kristall durch 15 Flächen beschrieben wurde, konnten die Gütefaktoren bei einem Wert von $R_m = 9,1 \%$ auf $R(|F|) = 2,9 \%$ und $wR(F^2) = 7,0 \%$ verbessert werden.

Für $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ wurden bei einer Konsistenz der symmetrieäquivalenten Reflexe von $R_m = 18,8 \%$ zunächst Gütefaktoren von $R(|F|) = 4,3 \%$ und $wR(F^2) = 10,2 \%$ erhalten. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur, bei welcher der Kristall durch 10 Flächen beschrieben wurde, ergaben sich bei einem Wert von $R_m = 11,7 \%$ Gütefaktoren von $R(|F|) = 3,9 \%$ und $wR(F^2) = 9,0 \%$.

Weitere Angaben zur Messung und Auswertung sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 zusammengestellt. Die Tabellen 5.3 und 5.4 enthalten die Ortskoordinaten der Atome und die Koeffizienten des Temperaturfaktors, die Tabellen 5.5 und 5.6 die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel.

Tab. 5.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$.
Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Cl}_6 \text{Te}_6 \text{Zr}$
Gitterkonstanten	$a = 1095,4(1) \text{ pm}$ $b = 1085,2(1) \text{ pm}$ $c = 1324,5(1) \text{ pm}$
Zellvolumen	$1574,4(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $P bcm$ (Nr. 57)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Kristallgröße; Dichte (berechnet)	$0,34 \text{ mm} \cdot 0,30 \text{ mm} \cdot 0,53 \text{ mm}; 4,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Meßgerät; verwendete Röntgenstrahlung	STOE IPDS; $\text{Mo} - \text{K}_{\alpha}$, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Meßtemperatur	293(2) K
Meßbereich; Plattenzahl; Belichtungszeit	$6,1^\circ < 2\theta < 56,0^\circ$; 190 mit $\Delta\phi = 1,0^\circ$; 3 min/Pl.
Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	5000 aus dem Beugungsbereich $6,1^\circ < 2\theta < 56,0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	14340
Zahl der ausgelöschten Reflexe	745
davon Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$	22
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_m	1980; 9,05 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	1980
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1903
Zahl der verfeinerten Parameter	67
Verhältnis Reflexe / Parameter	30
Extinktionskorrektur (SHELXL)	$x = 0,0051(2)$
Absorptionskorrektur (HABITUS)	numerisch, basierend auf der Beschreibung des Kristalls durch 15 Flächen; $\mu = 125,8 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren	$R(F) = 2,93 \%$ für alle Reflexe $R(F) = 2,78 \%$ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR(F^2) = 6,99 \%$ für alle Reflexe
Wichtung	$a = 0,0212$ $b = 1,0625$
maximale / minimale Restelektronendichte	$+ 1,08 / - 1,02 \text{ e}/10^6 \text{ pm}$

Tab. 5.2: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$.
Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Cl}_6 \text{Hf Te}_6$
Gitterkonstanten	$a = 1094,8(2) \text{ pm}$ $b = 1086,3(2) \text{ pm}$ $c = 1325,0(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$1575,8(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $P bcm$ (Nr. 57)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Kristallgröße; Dichte (berechnet)	$0,27 \text{ mm} \cdot 0,30 \text{ mm} \cdot 0,30 \text{ mm}; 4,88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Meßgerät; verwendete Röntgenstrahlung	STOE IPDS; $\text{Mo} - \text{K}_{\alpha}$, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Meßtemperatur	293(2) K
Meßbereich; Plattenzahl; Belichtungszeit	$10,3^\circ < 2\theta < 55,9^\circ$; 210 mit $\Delta\phi = 0,9^\circ$; 7,5 min/Pl.
Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	455 aus dem Beugungsbereich $10,3^\circ < 2\theta < 55,9^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	14058
Zahl der ausgelöschten Reflexe	783
davon Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$	34
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_m	1955; 11,69 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	1955
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1892
Zahl der verfeinerten Parameter	67
Verhältnis Reflexe / Parameter	29
Extinktionskorrektur (SHELXL)	$x = 0,0019(2)$
Absorptionskorrektur (HABITUS)	numerisch, basierend auf der Beschreibung des Kristalls durch 10 Flächen; $\mu = 184,9 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren	$R(F) = 3,91 \%$ für alle Reflexe $R(F) = 3,79 \%$ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR(F^2) = 8,99 \%$ für alle Reflexe
Wichtung	$a = 0,0338$ $b = 10,8203$
maximale / minimale Restelektronendichte	$+ 2,25 / - 3,39 \text{ e}/10^6 \text{ pm}$

Tab. 5.3: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten B [10^4 pm^2] der Atome in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ (*kursiv*). Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Lage	x	y	z	B
Te 1	8e	0,18058(3)	0,40191(3)	-0,10084(2)	1,83(1)
		<i>0,18047(4)</i>	<i>0,40210(4)</i>	<i>-0,10088(4)</i>	<i>1,49(2)</i>
Te 2	8e	0,38569(3)	0,37089(3)	0,02268(2)	1,91(1)
		<i>0,38545(4)</i>	<i>0,37088(4)</i>	<i>0,02304(4)</i>	<i>1,56(2)</i>
Te 3	4c	0,01882(4)	$\frac{1}{4}$	0	1,92(1)
		<i>0,01866(6)</i>			<i>1,57(2)</i>
Te 4	4d	0,26536(4)	0,23851(5)	$-\frac{1}{4}$	2,22(1)
		<i>0,26554(7)</i>	<i>0,23848(7)</i>		<i>1,86(2)</i>
Zr <i>Hf</i>	4d	0,73864(5)	0,20112(6)	$\frac{1}{4}$	1,37(2)
		<i>0,73876(3)</i>	<i>0,20099(3)</i>		<i>1,08(2)</i>
Cl 1	4d	0,5695(2)	0,0556(2)	$\frac{1}{4}$	2,58(3)
		<i>0,5698(3)</i>	<i>0,0569(3)</i>		<i>2,22(5)</i>
Cl 2	4d	0,9141(2)	0,3384(2)	$\frac{1}{4}$	2,03(3)
		<i>0,9134(3)</i>	<i>0,3379(3)</i>		<i>1,67(4)</i>
Cl 3	8e	0,6438(2)	0,3291(2)	0,1191(2)	2,89(3)
		<i>0,6443(2)</i>	<i>0,3283(2)</i>	<i>0,1201(2)</i>	<i>2,57(4)</i>
Cl 4	8e	0,8435(2)	0,0731(2)	0,3801(1)	2,70(3)
		<i>0,8432(2)</i>	<i>0,0735(2)</i>	<i>0,3796(2)</i>	<i>2,36(4)</i>

Tab. 5.4: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ (*kursiv*). Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Te 1	244(2)	241(2)	211(2)	26(2)	-8(1)	42(2)
	<i>215(3)</i>	<i>178(3)</i>	<i>171(3)</i>	<i>24(2)</i>	<i>-7(2)</i>	<i>42(2)</i>
Te 2	255(2)	217(2)	254(2)	-44(2)	-32(1)	-2(2)
	<i>224(3)</i>	<i>156(3)</i>	<i>214(3)</i>	<i>-44(2)</i>	<i>-32(2)</i>	<i>-3(2)</i>
Te 3	197(3)	340(3)	192(3)	0	0	11(2)
	<i>165(4)</i>	<i>281(4)</i>	<i>152(4)</i>			<i>13(3)</i>
Te 4	295(3)	327(3)	221(3)	-34(2)	0	0
	<i>256(4)</i>	<i>268(4)</i>	<i>183(4)</i>	<i>-31(3)</i>		
Zr	176(3)	179(3)	168(3)	-2(2)	0	0
Hf	<i>152(3)</i>	<i>127(2)</i>	<i>131(3)</i>	<i>-3(2)</i>		
Cl 1	255(8)	295(9)	429(10)	-85(7)	0	0
	<i>226(12)</i>	<i>232(12)</i>	<i>385(15)</i>	<i>-79(10)</i>		
Cl 2	244(7)	268(8)	261(8)	-77(6)	0	0
	<i>216(11)</i>	<i>210(11)</i>	<i>209(12)</i>	<i>-59(9)</i>		
Cl 3	359(7)	358(7)	380(7)	-22(6)	-145(6)	136(6)
	<i>323(10)</i>	<i>299(10)</i>	<i>354(11)</i>	<i>-30(8)</i>	<i>-153(9)</i>	<i>138(9)</i>
Cl 4	372(7)	295(7)	359(7)	-65(6)	-138(5)	117(6)
	<i>347(10)</i>	<i>240(9)</i>	<i>309(10)</i>	<i>-70(8)</i>	<i>-137(9)</i>	<i>114(9)</i>

Tab. 5.5: Ausgewählte Atomabstände [pm] in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ (*kursiv*).
Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

	Abstand		Abstand
Te 1 - Te 2	280,0(1)	Zr - Cl 1	243,4(2)
	<i>280,1(1)</i>	<i>Hf - Cl 1</i>	<i>242,3(3)</i>
Te 1 - Te 3	276,4(1)	Zr - Cl 2	243,1(2)
	<i>276,7(1)</i>	<i>Hf - Cl 2</i>	<i>242,2(2)</i>
Te 1 - Te 4	281,2(1)	Zr - Cl 3	245,3(1)
	<i>281,6(1)</i>	<i>Hf - Cl 3</i>	<i>243,8(2)</i>
Te 2 - Te 2 ^I	269,2(1)	Zr - Cl 4	249,4(1)
	<i>269,6(1)</i>	<i>Hf - Cl 4</i>	<i>248,5(2)</i>

kürzester Abstand zwischen benachbarten Ketten

Te 2 - Te 2 ^{IV}	380,6(1)
	<i>381,2(1)</i>

stärkste Kation-Anion-Wechselwirkungen

Te 2 - Cl 3 / Te 2 ^I - Cl 3 ^I	313,5(1)
	<i>314,6(2)</i>
Te 3 - Cl 4 ^V / Te 3 - Cl 4 ^{VI}	314,5(1)
	<i>314,8(2)</i>

Symmetrieoperationen

I	x	$\frac{1}{2} - y$	-z
IV	1 - x	1 - y	-z
V	-1 + x	$\frac{1}{2} - y$	$-\frac{1}{2} + z$
VI	-1 + x	y	$\frac{1}{2} - z$

Tab. 5.6: Ausgewählte Winkel [°] in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ (*kursiv*). Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

	Winkel		Winkel
Te 4 - Te 1 - Te 2	94,00(1)	Cl 1 - Zr - Cl 2	177,34(7)
	<i>94,01(2)</i>	<i>Cl 1 - Hf - Cl 2</i>	<i>177,63(9)</i>
Te 4 - Te 1 - Te 3	100,08(1)	Cl 1 - Zr - Cl 3	92,59(5)
	<i>100,01(2)</i>	<i>Cl 1 - Hf - Cl 3</i>	<i>92,44(7)</i>
Te 2 - Te 1 - Te 3	99,23(1)	Cl 1 - Zr - Cl 4	89,39(5)
	<i>99,06(2)</i>	<i>Cl 1 - Hf - Cl 4</i>	<i>89,49(7)</i>
Te 1 - Te 2 - Te 2 ^I	89,24(1)	Cl 2 - Zr - Cl 3	89,29(5)
	<i>89,15(2)</i>	<i>Cl 2 - Hf - Cl 3</i>	<i>89,24(7)</i>
Te 1 - Te 3 - Te 1 ^I	100,27(2)	Cl 2 - Zr - Cl 4	88,69(4)
	<i>100,37(3)</i>	<i>Cl 2 - Hf - Cl 4</i>	<i>88,80(6)</i>
Te 1 ^I - Te 4 ^I - Te 1 ^{II}	89,25(2)	Cl 3 - Zr - Cl 3 ^{III}	89,98(8)
	<i>89,12(3)</i>	<i>Cl 3 - Hf - Cl 3^{III}</i>	<i>89,8(2)</i>
		Cl 3 - Zr - Cl 4	177,62(5)
		<i>Cl 3 - Hf - Cl 4</i>	<i>177,71(7)</i>
		Cl 3 - Zr - Cl 4 ^{III}	91,25(5)
		<i>Cl 3 - Hf - Cl 4^{III}</i>	<i>91,32(8)</i>
		Cl 4 - Zr - Cl 4 ^{III}	87,45(7)
		<i>Cl 4 - Hf - Cl 4^{III}</i>	<i>87,5(2)</i>

Symmetrieoperationen

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

5.3 Diskussion der Strukturen von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$

Während die in den Kapiteln 2 und 3 vorgestellten Verbindungen $\text{E}_8[\text{MCl}_6]$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) jeweils aus der gleichen Anzahl diskreter Kationen und Anionen aufgebaut sind, treten in den Strukturen von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ neben diskreten $[\text{MCl}_6]^{2-}$ -Ionen neuartige (Te_6^{2+})-Ionen auf. Ihre polymere, kettenförmige Struktur unterscheidet sich deutlich von den bisher bekannten molekularen, trigonal-prismatisch aufgebauten Isomeren (siehe Abbildung 1.1). Aufgrund des eindimensional-unendlichen Charakters der kationischen Teilstruktur muß die Formel daher strenggenommen ${}^1_n(\text{Te}_6^{2+}) \cdot n([\text{MCl}_6]^{2-})$ lauten.

Die Ketten verlaufen in Richtung der kristallographischen c -Achse. Durch die parallel zu ihnen liegenden 2_1 -Schraubenachsen sind erst übernächste Ringe innerhalb dieser Ketten zueinander translationsäquivalent (Abbildungen 5.1 und 5.4). Die oktaedrischen Anionen sind parallel zu den Ketten gestapelt.

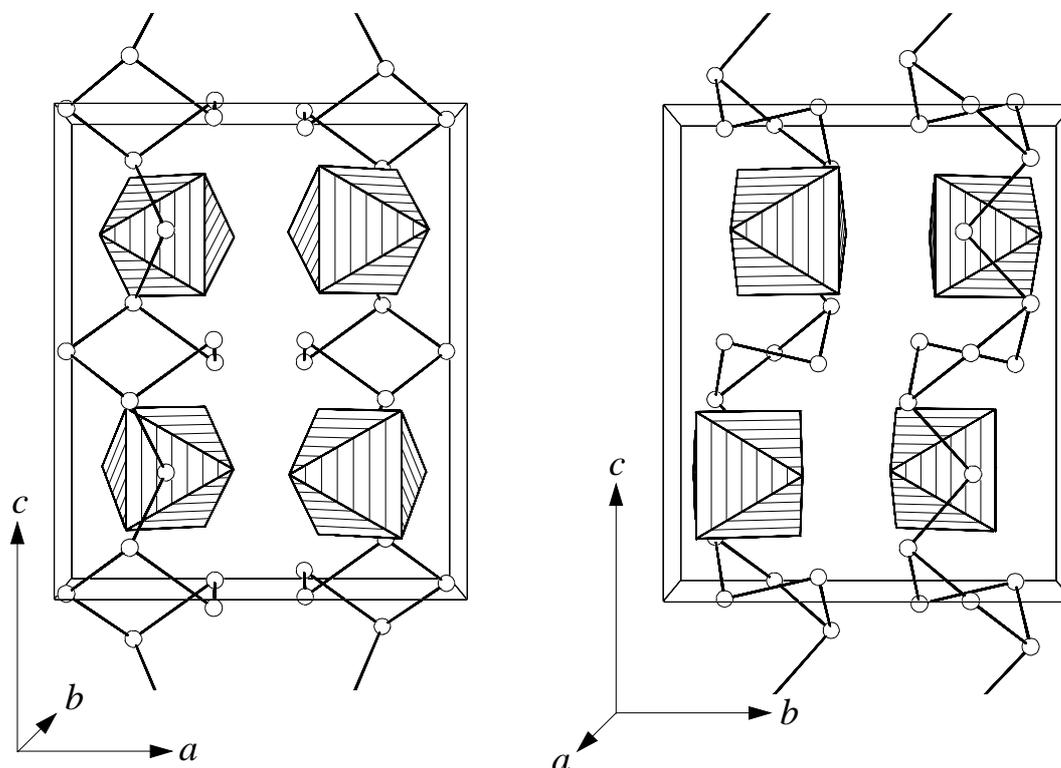


Abb. 5.1: Die Elementarzelle von $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ in einem Blick entlang $[010]$ (links) und $[\bar{1}00]$ (rechts). $[\text{HfCl}_6]^{2-}$ -Ionen sind schraffiert, Te-Atome als Kugeln dargestellt.

Durch die Zentren und die beiden Liganden Cl1 und Cl2 der $[\text{MCl}_6]^{2-}$ -Ionen verläuft jeweils eine kristallographische Spiegelebene, was zu der Eigensymmetrie m führt (Abbildung 5.2). Die Abweichung von der Geometrie eines idealen Oktaeders ist bei Bindungslängen von 242,2 pm bis 249,4 pm und Winkeln von $87,5^\circ$ bis $92,6^\circ$ schon recht deutlich; dies läßt starke Kation-Anion-Wechselwirkungen vermuten.

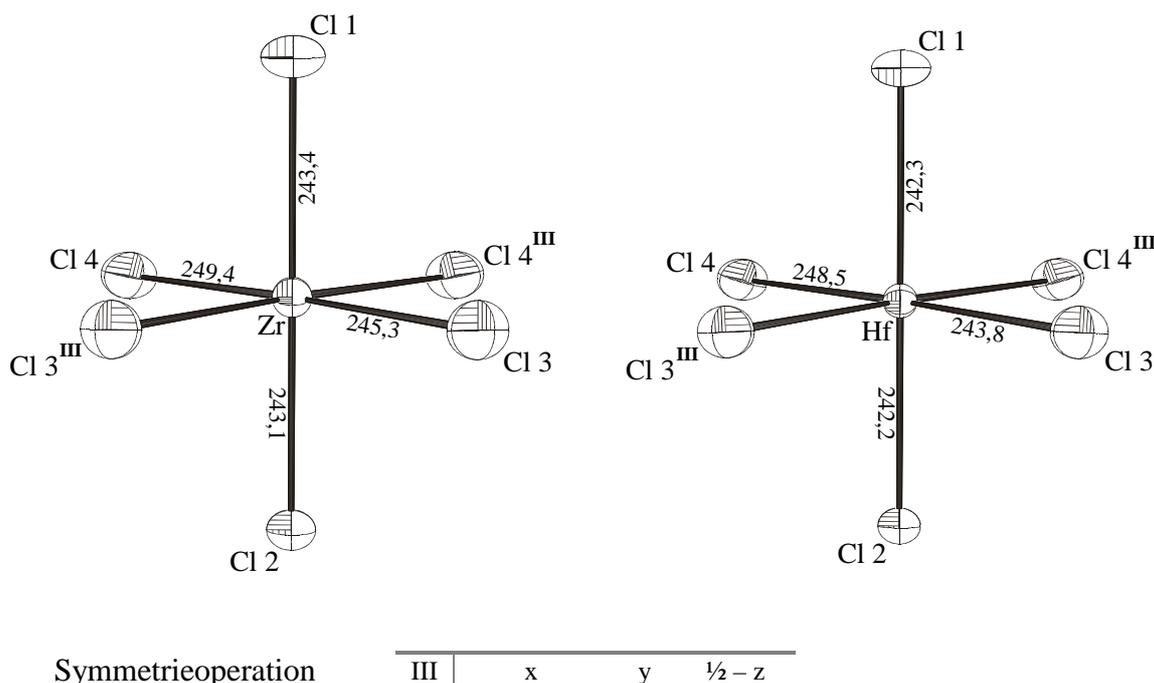


Abb. 5.2: Das Ion $[\text{MCl}_6]^{2-}$ in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ (links) und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ (rechts). Bindungslängen sind in pm angegeben. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Die ${}^1_n(\text{Te}_6^{2+})$ -Ionen bestehen aus Fünfringen, die jeweils über ein Tellur-Atom miteinander verbunden sind (Abbildung 5.3). Nach der in Kapitel 4 eingeführten Nomenklatur stellt diese Verknüpfung ein $5^{1,3}-1$ -System dar. Durch das Atom Te3 und die Mitte der Bindung $\text{Te}2-\text{Te}1$ verläuft eine kristallographische C_2 -Achse. Dadurch wird der Ring in eine Konformation gezwungen, in der nie mehr als drei Atome in einer Ebene liegen.

Der kürzeste Abstand zwischen benachbarten Ketten liegt mit 380,6 pm in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und 381,2 pm in $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ deutlich über der kovalenten Te-Te-Einfachbindungslänge (274 pm^[6]); die Ketten können daher als voneinander isoliert angesehen werden.

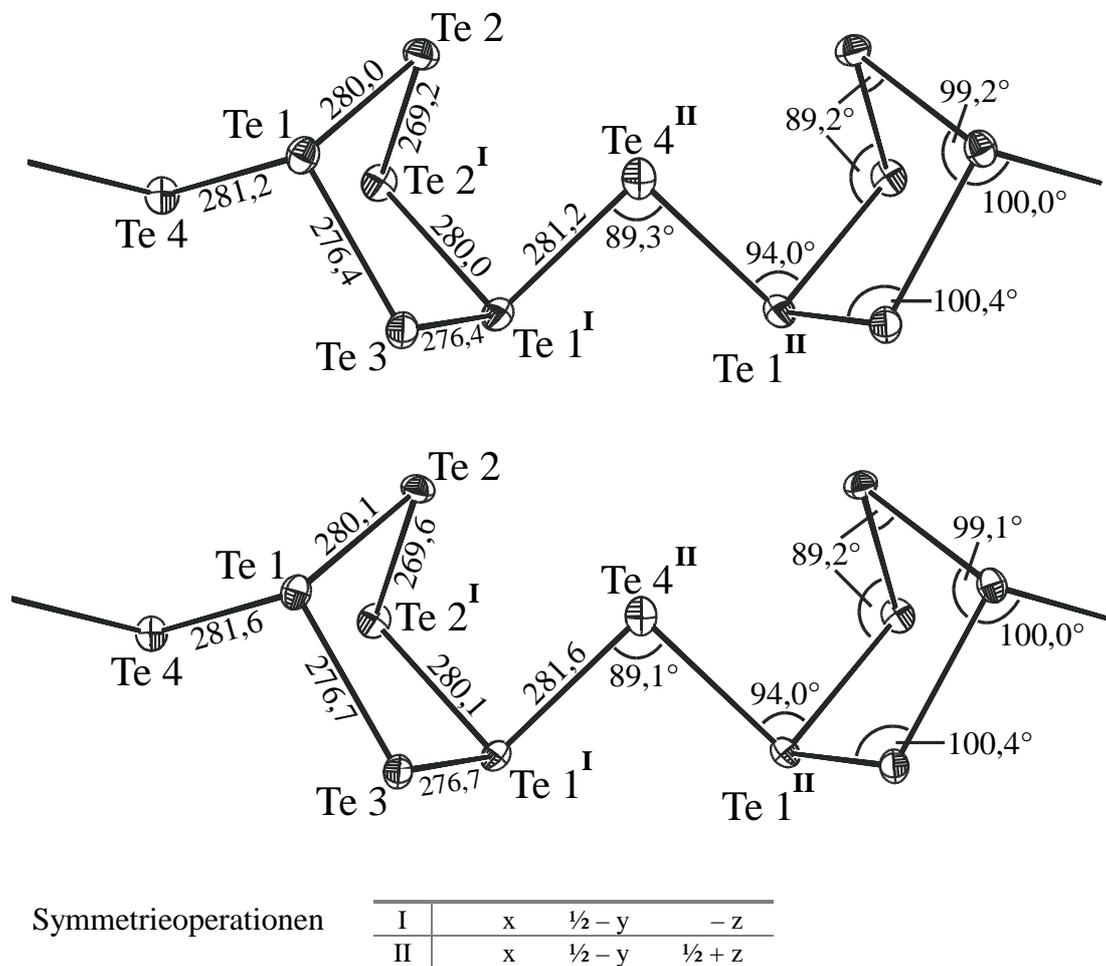


Abb. 5.3: Das Ion ${}^1_n(\text{Te}_6^{2+})$ in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ (oben) und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ (unten). Bindungslängen sind in pm, Winkel in $^\circ$ angegeben. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

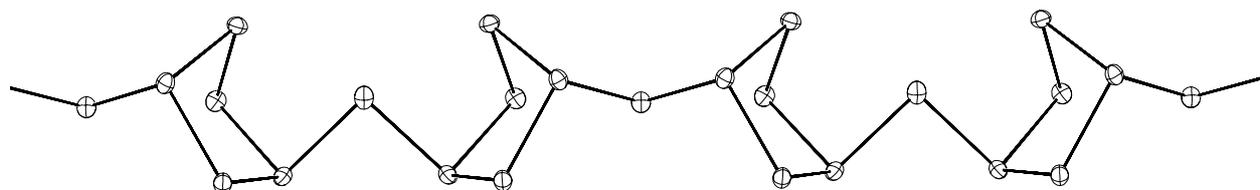


Abb. 5.4: Größerer Ausschnitt aus der polymeren ${}^1_n(\text{Te}_6^{2+})$ -Kette in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$.

Wie man Tabelle 5.9 entnehmen kann, ist die positive Ladung entsprechend dem ZINTL-KLEMM-Konzept an den beiden dreifach gebundenen Brückenkopf-Atomen lokalisiert. Dadurch unterscheiden sich die Bindungslängen von diesen Te1-Atomen zu den Nachbaratomen deutlich von derjenigen zwischen den beiden formal ungeladenen Te2-Atomen. Eine ähnliche Tendenz läßt sich in anderen aus verknüpften Ringen aufgebauten Tellur-Polykationen beobachten (Tabelle 5.7).

Ein weiterer Hinweis auf eine Ladungslokalisierung an den Brückenkopf-Atomen ist deren trigonal-pyramidale AX₃E-Koordination mit Winkeln zwischen 94,0° und 100,1°. Im Unterschied dazu treten an den zweibindigen Atomen Te2 und Te4 aufgrund einer gewinkelten AX₂E₂-Koordination kleinere Werte von jeweils 89,2° auf. Der nach dieser Betrachtung mit 100,3° zu große Winkel am ebenfalls zweibindigen Te3-Atom kann mit den dadurch verringerten Abstoßungskräften zwischen den beiden positiv geladenen Zentren erklärt werden. Alle Winkel weisen jedoch die für Chalkogen-Polykationen typische Verringerung gegenüber dem Winkel in der Elementstruktur des Tellurs (103,1°^[6]) auf.

Tab. 5.7: Vergleich der Bindungslängen in den bekannten eindimensional-unendlichen Tellur-Polykationen (siehe Abbildung 4.1). Alle Werte sind in pm angegeben.

\bar{M} : mittlere Länge aller Bindungen im Kation;

\bar{R} : mittlere Länge der Bindungen im Ring;

\bar{B} : mittlere Länge der überbrückenden Bindungen;

$\overline{3-3}$: mittlere Bindungslänge zwischen dreibindigen Atomen;

$\overline{3-2}$: mittlere Bindungslänge zwischen drei- und zweibindigen Atomen;

$\overline{2-2}$: mittlere Bindungslänge zwischen zweibindigen Atomen.

[pm]	${}^1_n(\text{Te}_4^{2+})$ -Ion in (Te ₄)(Te ₁₀)[Bi ₄ Cl ₁₆]	Te ₆ [ZrCl ₆]	Te ₆ [HfCl ₆]	Te ₇ [AsF ₆] ₂	Te ₈ [U ₂ Br ₁₀]	Te ₈ [Bi ₄ Cl ₁₄]
\bar{M}	284,1	277,2	277,5	278,1	276,4	274,5
\bar{R}	277,7	276,4	276,6	275,5	275,4	274,6
\bar{B}	297,0	281,2	281,6	285,9	278,6	274,4
$\overline{3-3}$	297,0	-	-	-	-	-
$\overline{3-2}$	277,7	279,2	279,5	281,2	280,8	279,0
$\overline{2-2}$	-	269,2	269,6	268,8	267,7	265,7

$\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ sind die ersten strukturell charakterisierten Substanzen, die einen Fünfring aus Tellur-Atomen enthalten. Deshalb ist ein charakteristisches Umgebungsmuster der Anionen um die Kationen, wie es beispielsweise bei den E_4^{2+} -Ringen stets anzutreffen ist, bisher nicht bekannt. Abbildung 5.5 zeigt die Koordination einer Te_7 -Einheit durch Chlor-Atome. Auffallend sind darin die beiden starken Wechselwirkungen $\text{Te}_2\text{--Cl}_3$ und $\text{Te}_3\text{--Cl}_4$ mit Längen von 313,5 pm bis 314,8 pm, die von den beiden formal ungeladenen Tellur-Atomen im Ring ausgehen.

Mit Ausnahme von $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ enthalten sämtliche bekannten Verbindungen mit kettenförmigen Chalkogen-Polykationen auch polymere Anionen. Deshalb drängt sich ein genauerer Vergleich zwischen $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$, das oktaedrische Anionen und einen kationischen Strang aus verknüpften Sechsringen mit Sesselkonformation enthält, einerseits und $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ beziehungsweise $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ andererseits auf (Abbildung 5.6).

Interessant ist zunächst einmal die Art der Verknüpfung zwischen den einzelnen Ringen. Blickt man entlang der Ketten, so liegt in den Ionen ${}^1_n(\text{Te}_6^{2+})$ und ${}^1_n(\text{Te}_7^{2+})$ das überbrückende Atom jeweils innerhalb dieser „Röhren“ (Abbildung 5.7); in allen anderen Ketten ragen die verbindenden Atome dagegen nach außen.

Auch bei dem Vergleich der Bindungslängen lassen sich Gemeinsamkeiten erkennen: So treten die kürzesten $\text{Te}\text{--Te}$ -Abstände mit 268,8 pm in $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ und im Mittel 269,4 pm in $\text{Te}_6[\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) erwartungsgemäß jeweils zwischen den beiden zweibindigen Atomen auf, die längsten mit 285,9 pm in $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ und 281,4 pm in $\text{Te}_6[\text{MCl}_6]$ zwischen den Brückenkopf-Atomen und den überbrückenden Atomen. Von letzteren geht in beiden Verbindungen auch die stärkste sekundäre $\text{Te}\text{--Te}$ -Wechselwirkung aus, deren Länge mit 322,1 pm in $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ noch deutlicher unter dem van der Waals - Abstand von 440 pm liegt als in $\text{Te}_6[\text{MCl}_6]$ mit 349,2 pm.

Die Winkel in den polykationischen Ketten liegen mit Werten zwischen $86,8^\circ$ und $102,3^\circ$ in $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ beziehungsweise $89,1^\circ$ und $100,4^\circ$ in $\text{Te}_6[\text{MCl}_6]$ jeweils im erwarteten Bereich.

Die letzte Gemeinsamkeit zwischen $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ und $\text{Te}_6[\text{MCl}_6]$ betrifft schließlich die Kation-Anion-Wechselwirkungen: In beiden Verbindungen gehen die stärksten Wechselwirkungen von einem zweifach gebundenen Tellur-Atom aus, die größte Zahl jedoch von den dreifach gebundenen und damit formal einfach positiv geladenen Brückenkopf-Atomen.

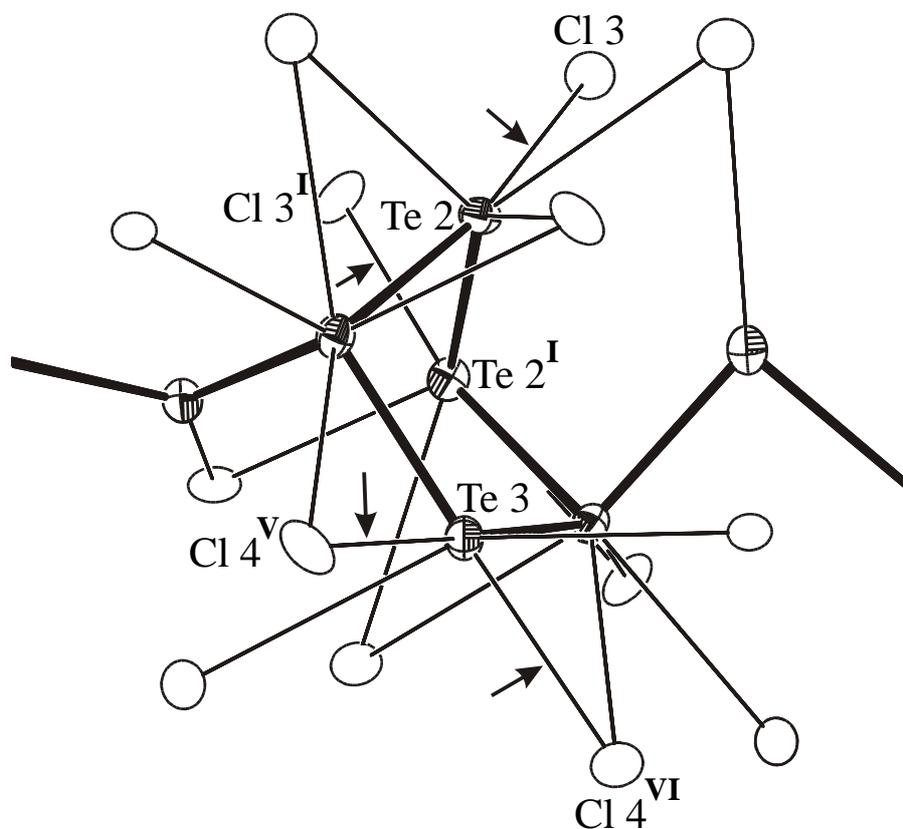
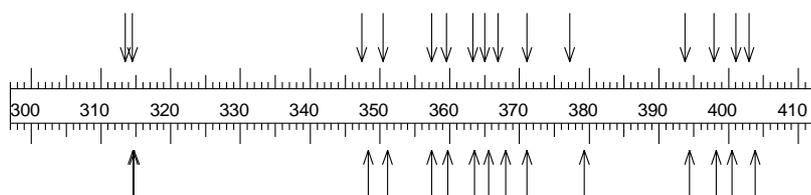


Abb. 5.5: Koordination einer Te_7 -Einheit in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ durch umgebende Cl-Atome bis zu einem Te–Cl-Abstand von 380 pm *. Kurze Abstände bis 320 pm sind durch Pfeile markiert. Te-Atome sind als teilschraffierte, Cl-Atome als leere Ellipsoide, Te–Te-Bindungen als dicke und Te–Cl-Bindungen als dünne Bindungsstäbe dargestellt. (Für die Abstände und Symmetrieoperationen siehe Tabelle 5.5.)

* Der van der Waals - Abstand Te–Cl beträgt nach Pauling 400 pm^[5]. Wie dem nachstehenden Schema zu entnehmen ist, existiert in beiden Verbindungen zwischen 380 pm und 393 pm jedoch eine deutliche Lücke in der Abfolge der Bindungslängen. Diese Tatsache rechtfertigt einen Grenzwert von 380 pm.



Schema 1: Te–Cl-Bindungslängen in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ (oben) und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ (unten). Skala in pm.

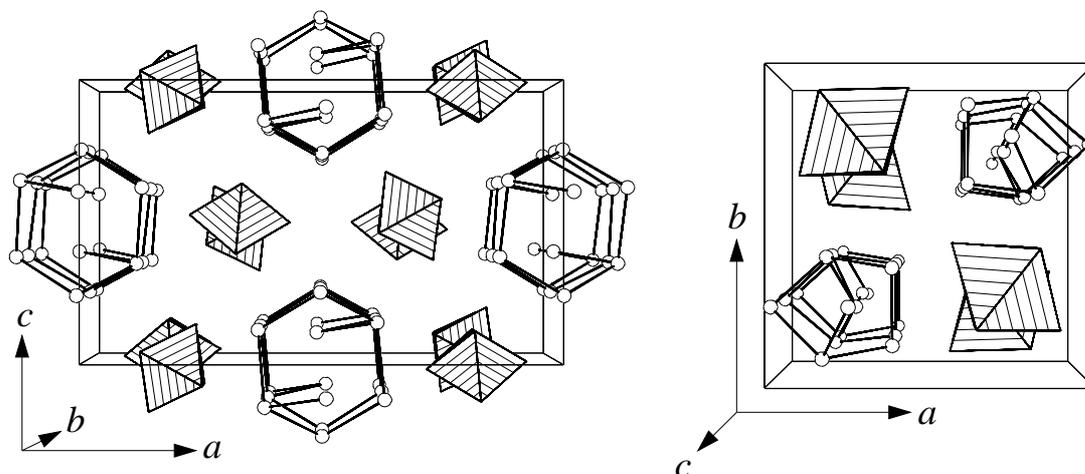
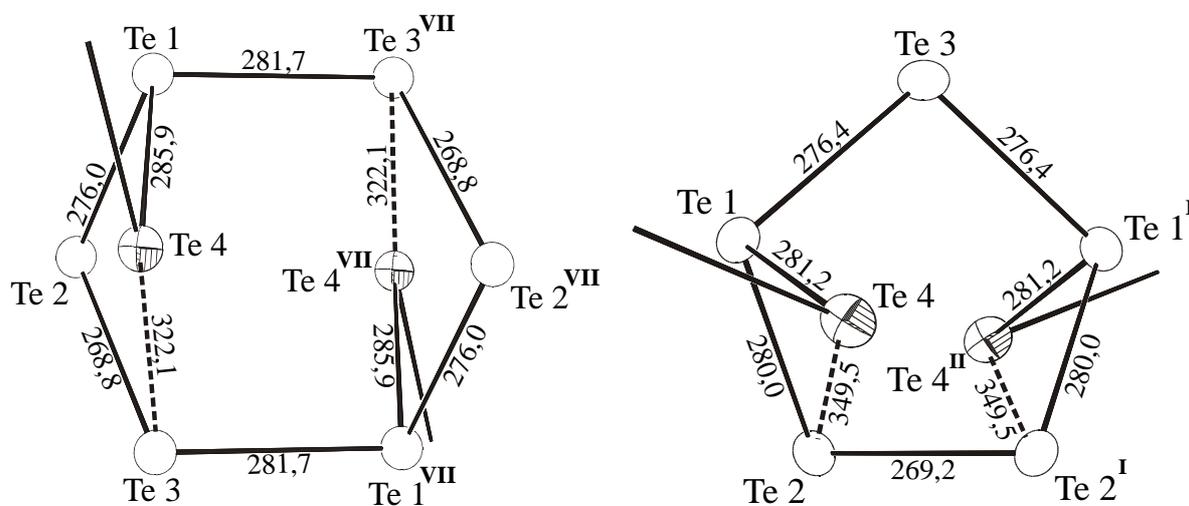


Abb. 5.6: Vergleich der Elementarzellen von $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ in einem Blick entlang $[010]$ (links) und von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ in einem Blick entlang $[00\bar{1}]$ (rechts).



Symmetrieoperationen

I	x	$\frac{1}{2} - y$	$-z$
II	x	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} + z$
VII	x	y	$1 - z$

Abb. 5.7: Blick entlang der kationischen Kette in $\text{Te}_7[\text{AsF}_6]_2$ (links) und $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ (rechts). Bindungslängen sind in pm angegeben. Atome im Ring sind als leere, überbrückende Atome als teilschraffierte Ellipsoide und sekundäre Te-Te-Wechselwirkungen gestrichelt dargestellt.

5.4 Bandstrukturrechnung an $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$

Die Verbindungen $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ kristallisieren beide in Form kleiner, viel­flächiger Kristalle. Aufgrund ihrer schwarzen Farbe und ihres Glanzes lag die Vermutung nahe, daß die polymeren ${}_n^1(\text{Te}_6^{2+})$ -Ionen in ihnen eine elektrische Leitfähigkeit bewirken könnten.

Kristalle mit einer für eine Vierpunktmessung ausreichenden Größe konnten bis jetzt von keiner der beiden Substanzen gezüchtet werden. Stattdessen wurden mit dem Programm YAeHMOP Extended Hückel (eH)-Bandstrukturrechnungen durchgeführt, für welche die in Tabelle 5.8 angegebenen STO-Funktionen verwendet wurden.

Abbildung 5.8 zeigt die Bandstruktur von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$. Man erkennt, daß kein Band die Fermi-Energie, für die ein Wert von -7,62 eV berechnet wurde, schneidet. Die Bandlücke ist mit 1,8 eV recht groß, es handelt sich bei $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ also um einen Halbleiter.

In Übereinstimmung damit ist die Gesamt-Zustandsdichte (Gesamt-DOS; Abbildung 5.9) am Fermi-Niveau nahezu Null, das heißt, es können dort keine Zustände für eine elektrische Leitung besetzt werden.

Die scharfen Maxima in den projizierten DOS-Kurven für Zr und Cl in Abbildung 5.10 weisen auf eine Lokalisierung der Zustandsdichte an diesen Atomen hin. Dagegen geht die deutlich stärkere Bandspreizung an den Te-Atomen mit einer Delokalisierung in den kationischen Ketten einher.

Tab. 5.8: In den eH-Rechnungen verwendete STO-Funktionen.

Atom	Orbital	H_{ij} [eV]	ζ_1	ζ_2
Te	5s	-19,122	2,470	
	5p	-9,540	2,036	
Se	4s	-22,862	2,409	
	4p	-10,681	1,949	
Zr	5s	-5,735	1,360	
	5p	-3,694	1,151	
	4d	-8,461	2,769	1,224
Cl	3s	-29,196	2,250	
	3p	-13,780	1,900	

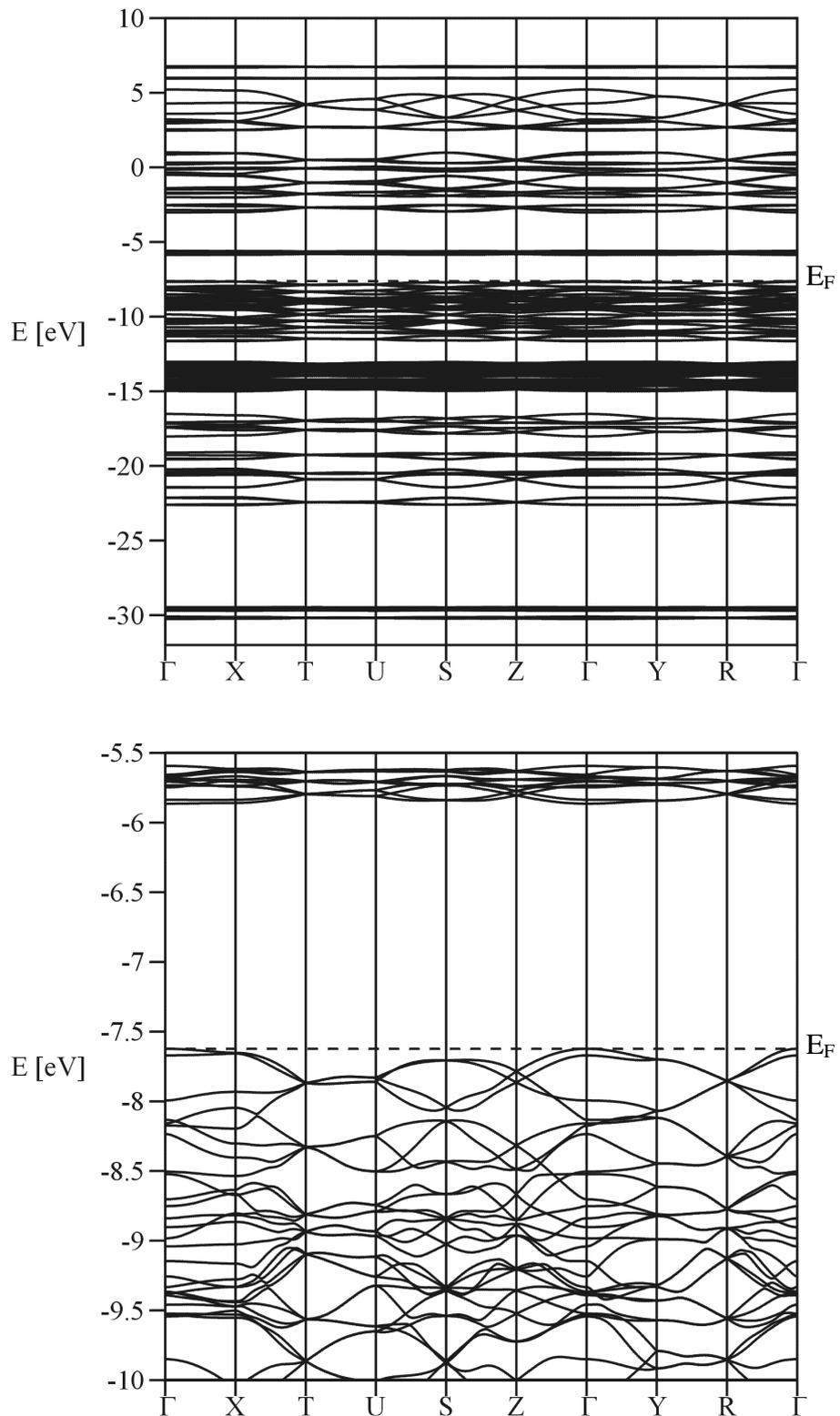


Abb. 5.8: Die Bandstruktur von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ (oben). In einem vergrößerten Ausschnitt (unten) ist zu erkennen, daß kein Band das Fermi-Niveau (gestrichelte Linie) schneidet.

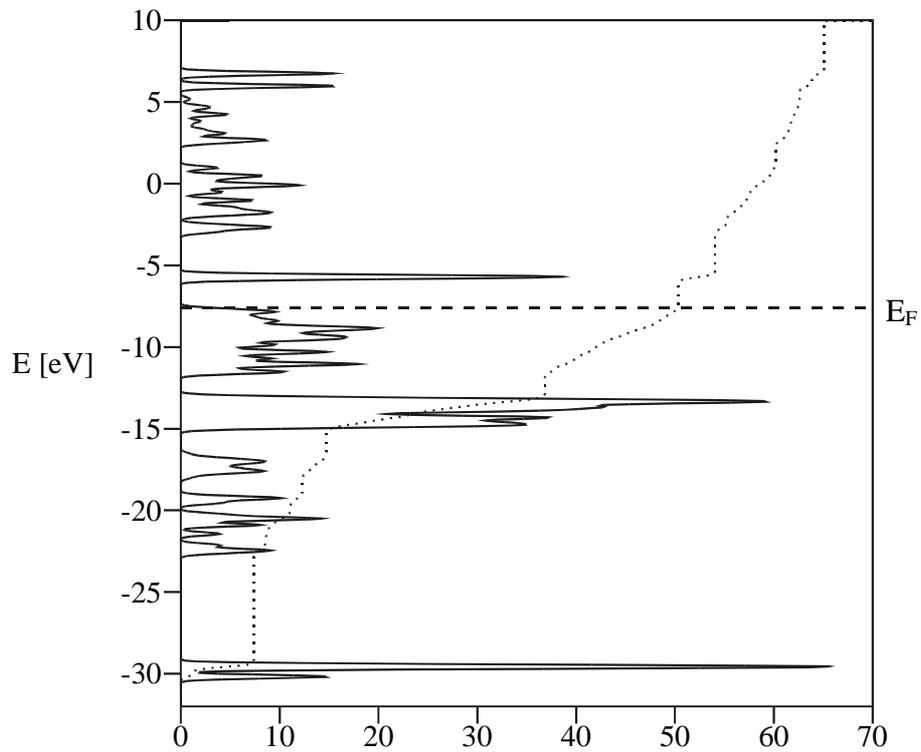


Abb. 5.9: Die Gesamt-DOS von $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$. Die punktierte Linie gibt die Integration wieder, die gestrichelte Linie zeigt das Fermi-Niveau an.

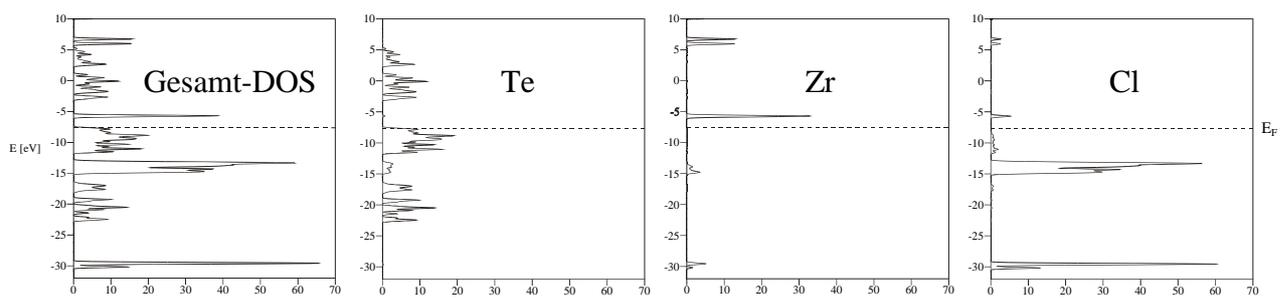


Abb. 5.10: Vergleich der Gesamt-DOS mit den projizierten DOS für Te, Zr und Cl in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$. Die gestrichelte Linie zeigt jeweils das Fermi-Niveau an.

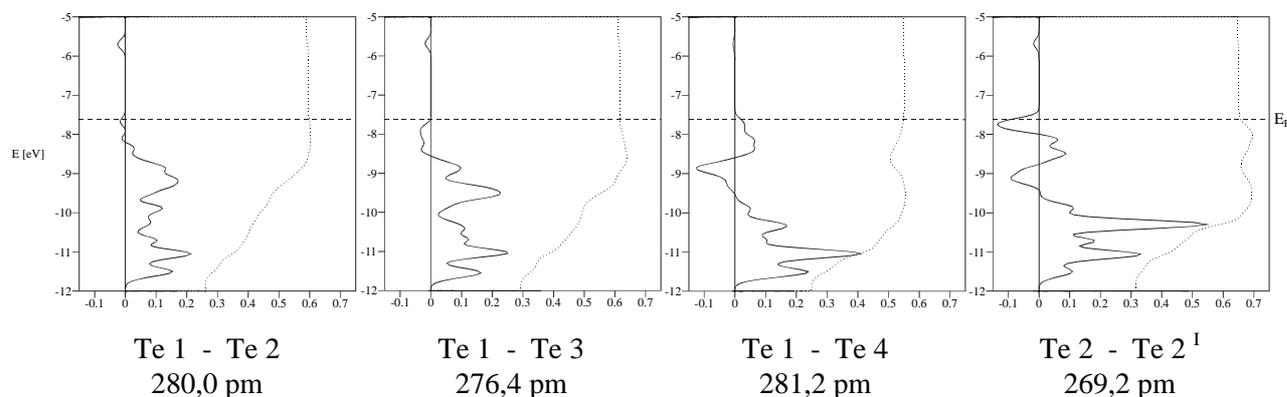


Abb. 5.11: Vergleich der COOP-Kurven für die vier unterschiedlichen Te–Te-Bindungen in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ im Bereich um das Fermi-Niveaus (gestrichelte Linie). Die punktierte Linie gibt die Integration wieder.

Der – allerdings geringe – Unterschied zwischen den verschiedenen Te–Te-Bindungen im ${}^1_n(\text{Te}_6^{2+})$ -Ion spiegelt sich in den Kurven der jeweiligen Kristall-Orbital-Überlappungsfunktion (COOP-Kurven; Abbildung 5.11) wider. So weist die Bindung zwischen den beiden zweibindigen Te2-Atomen einen etwas höheren, die Bindung Te1–Te4 einen etwas niedrigeren Wert für die integrierte COOP auf als die beiden übrigen, annähernd gleich starken Bindungen Te1–Te2 und Te1–Te3. In keinem Fall werden jedoch unterhalb des Fermi-Niveaus anti-bindende Zustände in nennenswertem Umfang besetzt.

Als letzte Information liefert die eH-Rechnung schließlich die relative Verteilung der Ladung auf die einzelnen Atome. Dabei zeigt sich, daß die positive Ladung in der kationischen Kette eindeutig an den dreifach gebundenen Te1-Atomen lokalisiert ist (Tabelle 5.9). Dies steht im Einklang mit den oben beschriebenen Resultaten.

Tab. 5.9: Relative Ladungsverteilung im ${}^1_n(\text{Te}_6^{2+})$ -Ion in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$.

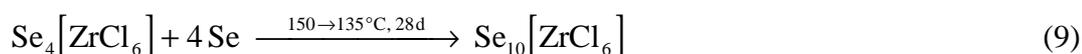
Atomlage	Ladung [e^-]
Te 1	+ 0,828
Te 2	+ 0,114
Te 3	+ 0,019
Te 4	– 0,014

6 Darstellung und Charakterisierung der beiden isotypen Verbindungen $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$

6.1 Darstellung von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$

Bei dem Versuch, den polykationischen Vierring in den Verbindungen $\text{Se}_4[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_4[\text{HfCl}_6]$ ^[1] analog den vorangegangenen Untersuchungen zu vergrößern, konnten die beiden neuen Phasen $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ isoliert werden. Wie im Falle von $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$ (vergleiche dazu Kapitel 2) konnten dabei für $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ beide möglichen Synthesewege erfolgreich angewandt werden: Sowohl die Reaktion von 50 mg (0,08 mmol) $\text{Se}_4[\text{ZrCl}_6]$ mit 24 mg (0,30 mmol) Se (Reaktionsgleichung 9) als auch die Umsetzung von 101 mg (1,28 mmol) Se mit 15 mg (0,07 mmol) SeCl_4 und 31 mg (0,13 mmol) ZrCl_4 (Reaktionsgleichung 10) führten in einem Temperaturgefälle von jeweils 150°C nach 135°C innerhalb von 4 Wochen zur Bildung schwarz glänzender, unregelmäßig gewachsener Kristalle, die extrem feuchtigkeitsempfindlich waren.

Bei der Umsetzung von 51 mg (0,07 mmol) $\text{Se}_4[\text{HfCl}_6]$ mit 24 mg (0,30 mmol) Se bildeten sich unter analogen Bedingungen entsprechende Kristalle von $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ (Reaktionsgleichung 11). Die Ausgangsstoffe wurden jeweils unter Argon in 15 cm lange Glasampullen eingefüllt, die anschließend evakuiert und abgeschmolzen wurden.



Wie bei $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$, $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ und $\text{Te}_8[\text{HfCl}_6]$ konnten also unter nahezu den gleichen Bedingungen, wie sie zur Bildung der „Vorläufer“ $\text{Se}_4[\text{ZrCl}_6]$, $\text{Se}_4[\text{HfCl}_6]$ und $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$ benötigt werden, neue Phasen mit einem höheren Chalkogen-Anteil isoliert werden.

6.2 Bestimmung der Kristallstrukturen

von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$

Für die Strukturanalyse geeignet erscheinende Kristalle von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ wurden zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit unter Argon in Glaskapillaren eingeschlossen. Alle untersuchten Kristalle hatten eine glänzend schwarze Farbe.

Sowohl bei einem $0,11 \cdot 0,15 \cdot 0,23 \text{ mm}^3$ großen Kristall von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ als auch bei einem $0,23 \cdot 0,27 \cdot 0,38 \text{ mm}^3$ großen Kristall von $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ zeigten Filmsimulationen des Datensatzes ein triklinen Kristallsystem. Von den beiden möglichen Raumgruppen $P 1$ und $P \bar{1}$ der LAUE-Klasse $\bar{1}$ konnte in beiden Fällen im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung die zentrosymmetrische Raumgruppe $P \bar{1}$ bestätigt werden.

Die Ermittlung der Ortskoordinaten der Atome aus Intensitätsdaten erfolgte jeweils durch die Direkten Methoden^[2], die Verfeinerung gegen F^2 unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome nach dem least squares-Verfahren^[3].

Die Verfeinerung ergab für $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ bei einer Konsistenz der symmetrieäquivalenten Reflexe von $R_m = 5,7 \%$ zunächst Gütefaktoren von $R(|F|) = 10,4 \%$ und $wR(F^2) = 19,8 \%$. Durch eine numerische Absorptionskorrektur^[4], bei welcher der Kristall durch 16 Flächen beschrieben wurde, konnten die Gütefaktoren bei einem Wert von $R_m = 5,8 \%$ auf $R(|F|) = 7,1 \%$ und $wR(F^2) = 7,9 \%$ verbessert werden.

Für $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ wurden bei einer Konsistenz der symmetrieäquivalenten Reflexe von $R_m = 11,7 \%$ zunächst Gütefaktoren von $R(|F|) = 5,0 \%$ und $wR(F^2) = 11,7 \%$ erhalten. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur, bei welcher der Kristall durch 17 Flächen beschrieben wurde, ergaben sich bei einem Wert von $R_m = 8,8 \%$ Gütefaktoren von $R(|F|) = 4,2 \%$ und $wR(F^2) = 9,9 \%$.

Weitere Angaben zur Messung und Auswertung sind in den Tabellen 6.1 und 6.2 zusammengestellt. Die Tabellen 6.3 und 6.4 enthalten die Ortskoordinaten der Atome und die Koeffizienten des Temperaturfaktors, die Tabellen 6.5 und 6.6 die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel.

Tab. 6.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$.
Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Cl}_6 \text{Se}_{10} \text{Zr}$
Gitterkonstanten	$a = 664,8(4) \text{ pm}$ $\alpha = 104,81(6)^\circ$ $b = 841,9(5) \text{ pm}$ $\beta = 106,11(5)^\circ$ $c = 911,2(4) \text{ pm}$ $\gamma = 100,87(6)^\circ$
Zellvolumen	$454,8(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P \bar{1}$ (Nr. 2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Kristallgröße; Dichte (berechnet)	$0,11 \text{ mm} \cdot 0,15 \text{ mm} \cdot 0,23 \text{ mm}; 3,99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Meßgerät; verwendete Röntgenstrahlung	STOE AED2; Mo – K_α , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Meßtemperatur	293(2) K
Meßbereich; Abtastung	$4,9^\circ < 2\theta < 60,1^\circ$; $\omega/2\theta$ -scan
Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	64 aus dem Beugungsbereich $20,0^\circ < 2\theta < 24,2^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	5314
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_m	2649; 5,83 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	2649
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1902
Zahl der verfeinerten Parameter	80
Verhältnis Reflexe / Parameter	33
Extinktionskorrektur (SHELXL)	$x = 0,0081(4)$
Absorptionskorrektur (HABITUS)	numerisch, basierend auf der Beschreibung des Kristalls durch 16 Flächen; $\mu = 214,7 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren	$R(F) = 7,12 \%$ für alle Reflexe $R(F) = 3,52 \%$ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR(F^2) = 7,89 \%$ für alle Reflexe
Wichtung	$a = 0,0220$ $b = 0$
maximale / minimale Restelektronendichte	$+ 0,96 / - 1,05 \text{ e}/10^6 \text{ pm}$

Tab. 6.2: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$.
Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Cl}_6 \text{Hf Se}_{10}$
Gitterkonstanten	$a = 665,0(1) \text{ pm}$ $\alpha = 104,80(2)^\circ$ $b = 840,0(2) \text{ pm}$ $\beta = 106,20(2)^\circ$ $c = 912,0(2) \text{ pm}$ $\gamma = 100,71(2)^\circ$
Zellvolumen	$454,4(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P \bar{1}$ (Nr. 2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Kristallgröße; Dichte (berechnet)	$0,23 \text{ mm} \cdot 0,27 \text{ mm} \cdot 0,38 \text{ mm}; 4,32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Meßgerät; verwendete Röntgenstrahlung	STOE IPDS; Mo – K_{α} , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Meßtemperatur	293(2) K
Meßbereich; Plattenzahl; Belichtungszeit	$5,8^\circ < 2\theta < 55,9^\circ$; 190 mit $\Delta\phi = 1,0^\circ$; 9,5 min/Pl.
Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	4008 aus dem Beugungsbereich $5,8^\circ < 2\theta < 55,9^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	4008
Zahl der ausgelöschten Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_m	1981; 8,82 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	1981
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1740
Zahl der verfeinerten Parameter	79
Verhältnis Reflexe / Parameter	25
Extinktionskorrektur	keine
Absorptionskorrektur (HABITUS)	numerisch, basierend auf der Beschreibung des Kristalls durch 17 Flächen; $\mu = 266,2 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren	$R(F) = 4,23 \%$ für alle Reflexe $R(F) = 3,77 \%$ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR(F^2) = 9,85 \%$ für alle Reflexe
Wichtung	$a = 0,0469$ $b = 0$
maximale / minimale Restelektronendichte	$+ 1,89 / - 1,51 \text{ e}/10^6 \text{ pm}$

Tab. 6.3: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten B [10^4 pm^2] der Atome in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ (*kursiv*). Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Lage	x	y	z	B
Se 1	<i>2i</i>	0,0397(1)	0,46570(8)	0,37062(7)	1,61(2)
		<i>0,0398(2)</i>	<i>0,46555(9)</i>	<i>0,37075(9)</i>	<i>2,31(2)</i>
Se 2	<i>2i</i>	0,1815(1)	0,74522(9)	0,37138(8)	1,91(2)
		<i>0,1812(2)</i>	<i>0,7451(1)</i>	<i>0,3712(1)</i>	<i>2,59(2)</i>
Se 3	<i>2i</i>	0,5511(1)	0,76299(9)	0,47280(8)	1,89(2)
		<i>0,5509(2)</i>	<i>0,7630(1)</i>	<i>0,4727(1)</i>	<i>2,55(2)</i>
Se 4	<i>2i</i>	0,6421(1)	0,67838(9)	0,23941(8)	1,79(2)
		<i>0,6413(2)</i>	<i>0,6777(1)</i>	<i>0,2389(1)</i>	<i>2,48(2)</i>
Se 5	<i>2i</i>	0,6610(2)	0,39980(9)	0,20928(8)	1,96(2)
		<i>0,6612(2)</i>	<i>0,3993(1)</i>	<i>0,2095(1)</i>	<i>2,64(2)</i>
Zr <i>Hf</i>	<i>1a</i>	0	0	0	1,24(2) <i>1,90(2)</i>
Cl 1	<i>2i</i>	0,0731(3)	-0,0630(3)	-0,2571(2)	2,01(3)
		<i>0,0734(4)</i>	<i>-0,0621(3)</i>	<i>-0,2550(3)</i>	<i>2,61(3)</i>
Cl 2	<i>2i</i>	0,1571(3)	0,3122(2)	0,0590(2)	2,01(3)
		<i>0,1551(4)</i>	<i>0,3103(3)</i>	<i>0,0593(3)</i>	<i>2,62(3)</i>
Cl 3	<i>2i</i>	0,3569(3)	-0,0215(3)	0,1433(2)	2,29(3)
		<i>0,3550(3)</i>	<i>-0,0216(3)</i>	<i>0,1423(3)</i>	<i>2,88(4)</i>

Tab. 6.4: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ (*kursiv*). Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Se 1	193(3)	200(4)	228(4)	65(3)	68(3)	82(3)
	<i>310(4)</i>	<i>263(4)</i>	<i>307(5)</i>	<i>61(4)</i>	<i>142(4)</i>	<i>74(4)</i>
Se 2	196(4)	223(4)	339(4)	64(3)	103(3)	131(3)
	<i>313(4)</i>	<i>284(4)</i>	<i>412(5)</i>	<i>63(4)</i>	<i>177(4)</i>	<i>114(4)</i>
Se 3	185(3)	274(4)	225(4)	56(3)	43(3)	60(3)
	<i>306(4)</i>	<i>324(4)</i>	<i>303(5)</i>	<i>56(4)</i>	<i>120(3)</i>	<i>48(4)</i>
Se 4	205(4)	248(4)	254(4)	63(3)	88(3)	118(3)
	<i>331(4)</i>	<i>298(4)</i>	<i>340(5)</i>	<i>59(4)</i>	<i>167(4)</i>	<i>106(4)</i>
Se 5	227(4)	219(4)	220(4)	21(3)	16(3)	37(3)
	<i>359(4)</i>	<i>266(4)</i>	<i>294(5)</i>	<i>18(4)</i>	<i>95(4)</i>	<i>22(4)</i>
Zr	133(4)	156(4)	153(4)	16(3)	41(3)	29(3)
Hf	<i>250(3)</i>	<i>209(3)</i>	<i>231(3)</i>	<i>12(2)</i>	<i>113(2)</i>	<i>19(2)</i>
Cl 1	282(8)	256(9)	224(8)	40(7)	125(7)	60(7)
	<i>388(10)</i>	<i>297(9)</i>	<i>294(9)</i>	<i>29(8)</i>	<i>187(8)</i>	<i>46(8)</i>
Cl 2	268(8)	183(8)	270(8)	2(7)	84(7)	57(6)
	<i>390(10)</i>	<i>218(8)</i>	<i>349(10)</i>	<i>4(7)</i>	<i>167(8)</i>	<i>42(8)</i>
Cl 3	186(8)	350(10)	328(9)	105(7)	44(7)	125(8)
	<i>304(9)</i>	<i>378(10)</i>	<i>395(11)</i>	<i>83(8)</i>	<i>131(8)</i>	<i>92(10)</i>

Tab. 6.5: Ausgewählte Atomabstände [pm] in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ (*kursiv*).
Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

	Abstand		Abstand
Se 1 - Se 2	236,2(2)	Zr - Cl 1	247,0(2)
	<i>236,0(1)</i>	<i>Hf - Cl 1</i>	<i>245,5(2)</i>
Se 2 - Se 3	233,3(2)	Zr - Cl 2	249,4(2)
	<i>233,4(1)</i>	<i>Hf - Cl 2</i>	<i>247,4(2)</i>
Se 3 - Se 4	234,5(2)	Zr - Cl 3	243,5(2)
	<i>234,9(1)</i>	<i>Hf - Cl 3</i>	<i>242,0(2)</i>
Se 4 - Se 5	232,2(2)		
	<i>231,8(1)</i>		
Se 5 - Se 1 ^I	241,0(2)		
	<i>241,0(1)</i>		
Se 1 ^I - Se 1 ^{II}	250,6(2)		
	<i>250,8(1)</i>		

kürzeste Abstände zwischen benachbarten Strängen

Se 4 - Se 5 ^V / Se 5 - Se 4 ^V	384,2(3)
	<i>384,2(1)</i>
Se 2 - Se 3 ^{VI} / Se 3 - Se 2 ^{VI}	389,1(3)
	<i>388,9(1)</i>

stärkste Kation-Anion-Wechselwirkungen

Se 5 - Cl 2 / Se 5 ^{II} - Cl 2 ^{II}	310,6(3)
	<i>311,9(2)</i>
Se 1 - Cl 1 ^{IV} / Se 1 ^I - Cl 1 ^{VII} / Se 1 ^{II} - Cl 1 ^{VIII} / Se 1 ^{III} - Cl 1 ^{IX}	315,3(3)
	<i>315,4(2)</i>
Se 1 - Cl 2 / Se 1 ^I - Cl 2 ^I / Se 1 ^{II} - Cl 2 ^{II} / Se 1 ^{III} - Cl 2 ^{III}	317,5(3)
	<i>317,1(2)</i>

Symmetrieoperationen

I	1 + x	y	z	VI	1 - x	2 - y	1 - z
II	1 - x	1 - y	1 - z	VII	1 - x	-y	-z
IV	-x	-y	-z	VIII	1 + x	1 + y	1 + z
V	1 - x	1 - y	-z	IX	x	1 + y	1 + z

Tab. 6.6: Ausgewählte Winkel [°] in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ (*kursiv*). Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

	Winkel		Winkel	
Se 1 - Se 2 - Se 3	97,87(8)	Cl 1 - Zr - Cl 2	90,27(8)	
	<i>98,01(4)</i>	<i>Cl 1 - Hf - Cl 2</i>	<i>90,31(6)</i>	
Se 2 - Se 3 - Se 4	103,44(6)	Cl 1 - Zr - Cl 3	91,15(8)	
	<i>103,33(5)</i>	<i>Cl 1 - Hf - Cl 3</i>	<i>91,03(7)</i>	
Se 3 - Se 4 - Se 5	105,01(6)	Cl 2 - Zr - Cl 3	90,19(9)	
	<i>104,96(4)</i>	<i>Cl 2 - Hf - Cl 3</i>	<i>90,13(7)</i>	
Se 4 - Se 5 - Se 1 ^I	97,94(8)			
	<i>97,90(4)</i>			
Se 5 - Se 1 ^I - Se 2 ^I	102,15(8)			
	<i>102,32(4)</i>			
Se 5 - Se 1 ^I - Se 1 ^{II}	92,42(7)			
	<i>92,35(4)</i>			
Se 1 ^{II} - Se 1 ^I - Se 2 ^I	99,98(7)			
	<i>100,04(5)</i>			

Symmetrieoperationen

I	1 + x	y	z
II	1 - x	1 - y	1 - z

6.3 Diskussion der Strukturen von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$

Wie in den bisher beschriebenen Strukturen bilden auch in den beiden isotyp kristallisierenden Verbindungen $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ diskrete oktaedrische $[\text{MCl}_6]^{2-}$ -Ionen ein Grundgerüst, das von (Se_{10}^{2+}) -Ionen mit einer neuartigen Struktur aufgefüllt wird. Letztere sind – im Gegensatz zum bisher bekannten molekularen, bicyclischen Isomer (siehe Abbildung 1.5) – strangförmig aufgebaut. Wie im Falle von $\text{Te}_6[\text{MCl}_6]$ wird das Verhältnis der beiden Ionensorten daher nur durch die Formulierung ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+}) \cdot n([\text{MCl}_6]^{2-})$ korrekt wiedergegeben.

Die polykationischen Ketten verlaufen in Richtung der kristallographischen a -Achse. Da außer den Inversionszentren keine weiteren Symmetrieelemente vorhanden sind, sind bereits direkt benachbarte „Monomere“ zueinander translationsäquivalent (Abbildung 6.1).

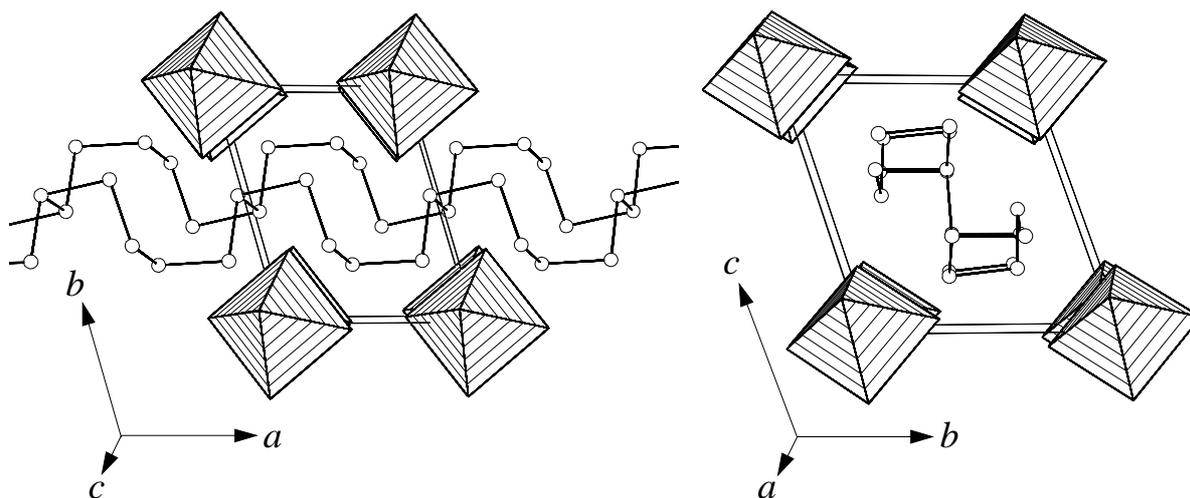


Abb. 6.1: Die Elementarzelle von $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ in einem Blick entlang $[00\bar{1}]$ (links) und $[\bar{1}00]$ (rechts). $[\text{HfCl}_6]^{2-}$ -Ionen sind schraffiert, Se-Atome als Kugeln dargestellt.

Die in Abbildung 6.2 gezeigten $[\text{MCl}_6]^{2-}$ -Ionen haben jeweils die Eigensymmetrie C_i mit den Metallatomen auf den Inversionszentren. Sowohl die mittleren M–Cl-Abstände mit 246,6 pm in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ beziehungsweise 245,0 pm in $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ als auch die Bindungswinkel, welche mit Werten zwischen $88,9^\circ$ und $91,2^\circ$ nur wenig von den 90° in einem regulären Oktaeder abweichen, liegen im erwarteten Bereich.

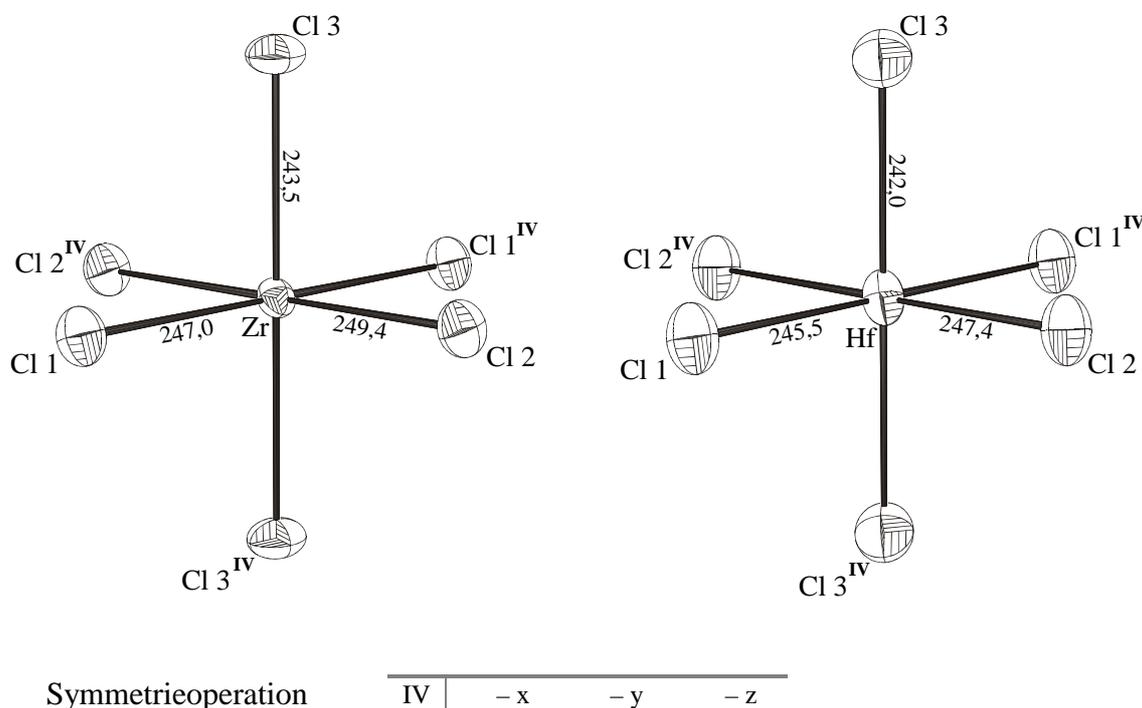


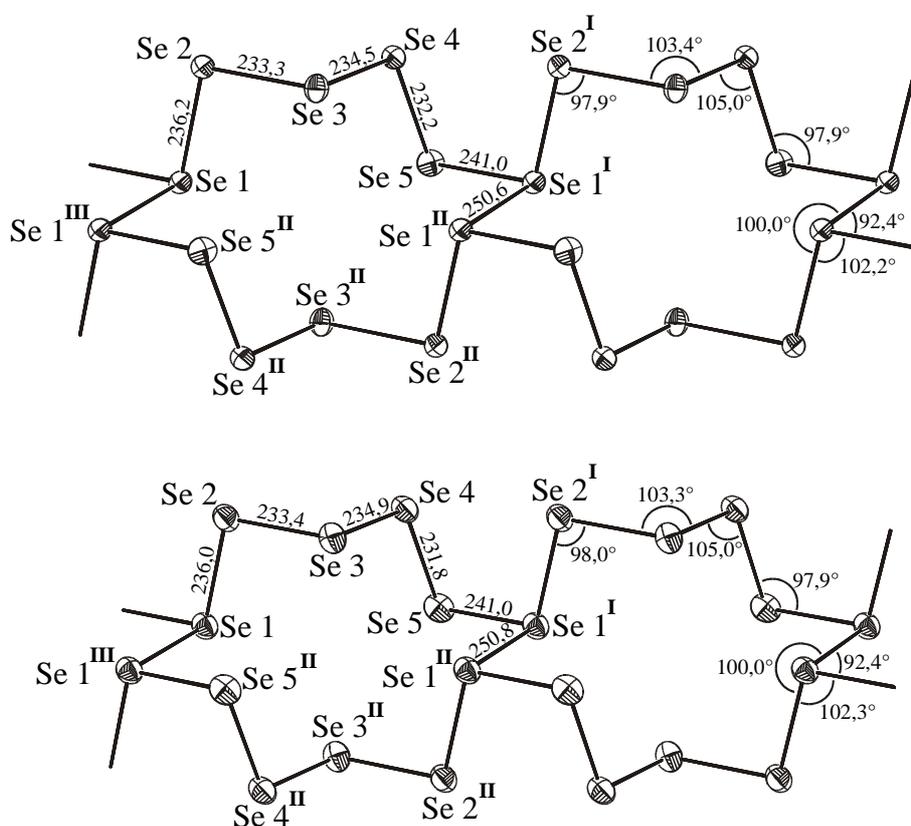
Abb. 6.2: Das Ion $[\text{MCl}_6]^{2-}$ in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ (links) und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ (rechts). Bindungslängen sind in pm angegeben. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Die ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ -Ionen (Abbildung 6.3) bestehen aus zwei Selen-Ketten, die aber im Unterschied zur Elementstruktur des Selen keine schraubenförmige Konformation aufweisen. Die Ketten sind nach jeweils fünf Atomen im Motiv einer Strickleiter miteinander verbunden.

Der kürzeste Se–Se-Abstand zwischen benachbarten Strängen liegt mit jeweils 384,2 pm in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ deutlich über der kovalenten Se–Se-Einfachbindungslänge (234 pm^[5]) und nur wenig unterhalb des van der Waals - Abstandes (400 pm^[6]); die Stränge können daher als voneinander isoliert angesehen werden.

Der Vergleich mit einer Leiter wird durch eine deutliche Alternanz bei den Bindungslängen gestützt: Während die mittlere Se–Se-Bindungslänge in den beiden „Holmen“ mit jeweils 235,4 pm in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ nicht sehr von derjenigen in Se_4^{2+} -Ionen (ca. 228 pm) abweicht, sind die „Sprossen“ mit über 250 pm beträchtlich länger. Allerdings ist dies nicht verwunderlich, da die positiven Ladungen entsprechend dem ZINTL-KLEMM-Konzept an den beiden dreifach gebundenen Atomen lokalisiert sind (siehe Tabelle 6.8).

Nicht nur die formale Verknüpfung der Zwölfringe, sondern auch die in Abbildung 6.4 gezeigte Projektion läßt einen leiter- beziehungsweise treppenförmigen Aufbau der kationischen Stränge erkennen: Die Atome Se1, Se2 und Se3 sowie die durch das Inversionszentrum A erzeugten Atome Se1^{II}, Se2^{II} und Se3^{II} liegen nahezu in einer Ebene. Diese „Trittstufen“ werden durch eine weitere Ebene miteinander verbunden, die von den Atomen Se3, Se4 und Se1^I sowie den drei durch das in der Mitte der Se1^I–Se1^{II}-Bindung liegende Symmetriezentrum B erzeugten Atomen aufgespannt wird. Obwohl keine der beiden Ebenen durch eine spezielle Symmetrieoperation erzwungen wird, ist der Abstand der einzelnen Atome von ihnen mit maximal 2 pm sehr gering.



Symmetrieoperationen

I	$1 + x$	y	z
II	$1 - x$	$1 - y$	$1 - z$
III	$-x$	$1 - y$	$1 - z$
X	$2 - x$	$1 - y$	$1 - z$

Abb. 6.3: Das Ion ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ (oben) und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ (unten). Bindungslängen sind in pm, Winkel in $^\circ$ angegeben. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

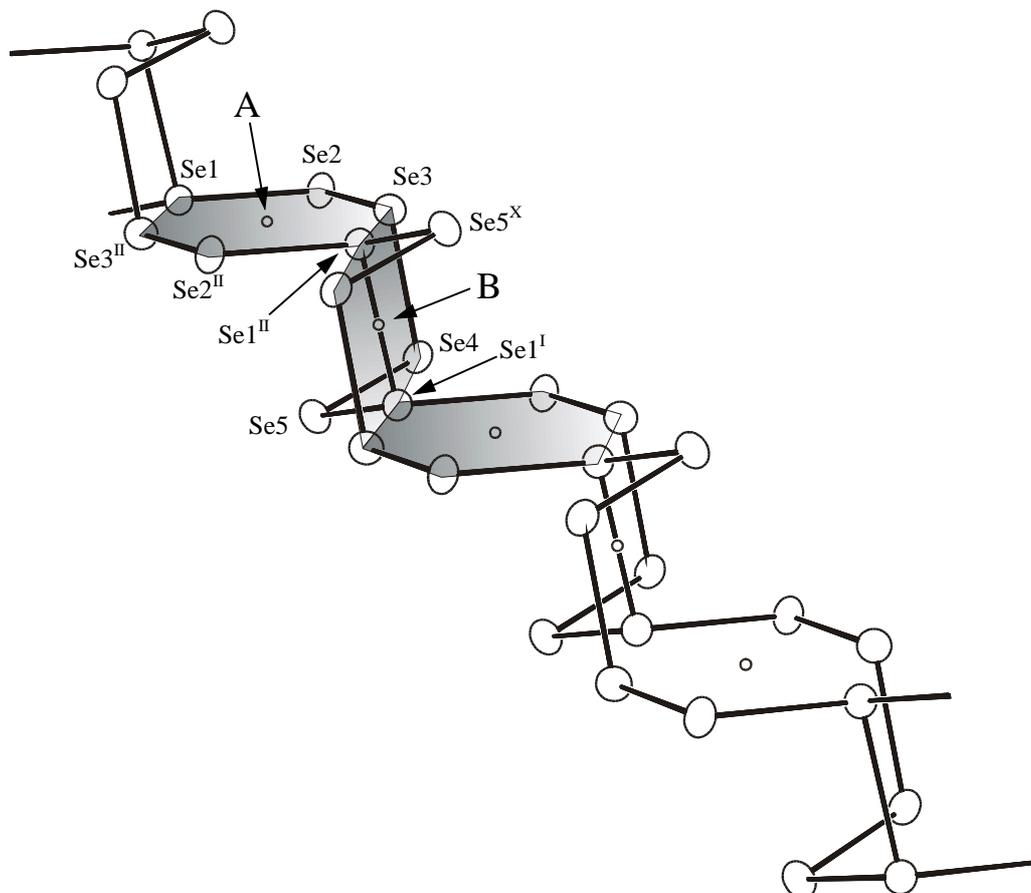


Abb. 6.4: Größerer Ausschnitt aus der polymeren ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ -Kette in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$. Die kleinen Kreise symbolisieren Inversionszentren, die schraffierten Flächen sind die im Text beschriebenen Ebenen. (Für die Symmetrieoperationen siehe Abbildung 6.3.)

Die beiden Se5-Atome ragen in der Weise aus den beschriebenen Ebenen heraus, daß gemeinsam mit den übrigen zehn Atomen jedes Monomer einen Ring mit – allerdings ziemlich unregelmäßiger – D_{3d} -Eigensymmetrie bildet (Abbildung 6.5 unten).

Daß es sich dabei um eine bevorzugt gebildete Konformation handelt, wird durch die Tatsache belegt, daß sie auch von den molekularen Zwölftringen in Cyclododecascchwefel beziehungsweise dessen CS_2 -Solvat^[7] sowie vom Se_{12} -Ring in $\{(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{11,72}\text{Se}_{1,28}]\}_2[\text{Se}_{12}]$ ^[8] eingenommen wird. Diese weisen alle eine fast perfekte D_{3d} -Eigensymmetrie auf. Die Kondensation der Ringe in $\text{Se}_{10}[\text{MCl}_6]$ zu ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ -Strängen stellt also offensichtlich keinen Hinderungsgrund für die Beibehaltung der Konformation dar.

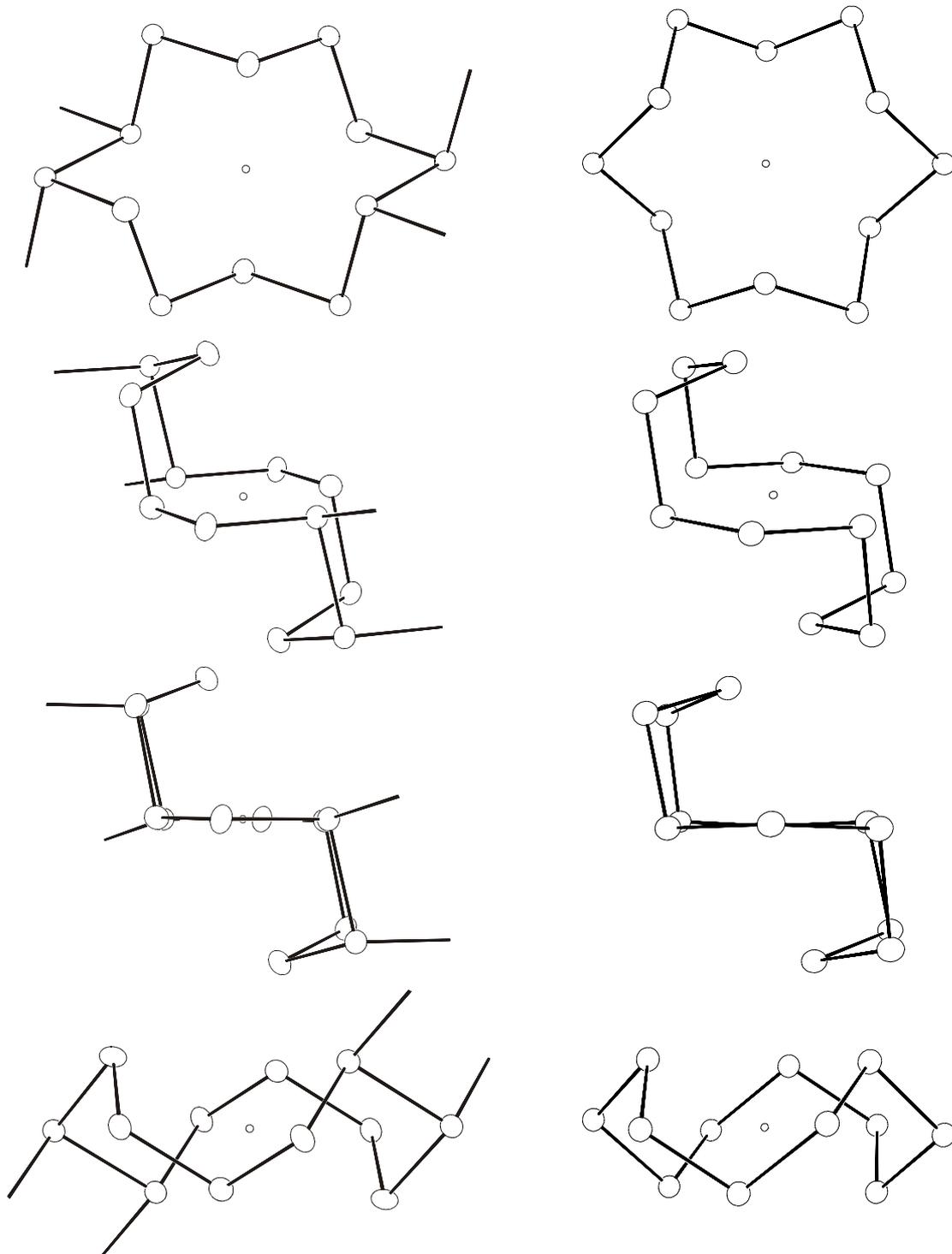


Abb. 6.5: Vergleich des kondensierten Se_{12} -Ringes in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ (links) mit dem molekularen Se_{12} -Ring in $\{(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{11,72}\text{Se}_{1,28}]\}_2[\text{Se}_{12}]$ (rechts) aus verschiedenen Blickrichtungen. Die kleinen Kreise symbolisieren Inversionszentren.

Ähnlich wie die Fünfringe in $\text{Te}_6[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Te}_6[\text{HfCl}_6]$ weisen auch die kondensierten Zwölf-
ringe in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ ein bisher unbekanntes Umgebungsmuster der Anionen um
die Kationen auf. Abbildung 6.6 zeigt die Koordination einer Se_{12} -Einheit durch Chlor-Atome.
Auffallend ist darin, daß das Atom Se1 gleich zwei kurze Wechselwirkungen aufweist und das
Atom Cl2 umgekehrt von zwei verschiedenen Se-Atomen stark gebunden ist.

Während schon eine ganze Reihe polymerer Tellur-Kationen bekannt sind, handelt es sich bei
den ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ -Strängen nach den ${}^1_n(\text{Se}_9^{2+})$ -Ionen in $\text{Se}_9[\text{MoOCl}_4]_2$ und $\text{Se}_9[\text{NbOCl}_4]_2$
(siehe Abbildung 4.4) erst um den zweiten polymeren selenhaltigen Vertreter. Allerdings ist
ein Vergleich zwischen beiden schwierig, da es sich bei letzteren um schraubenförmig gebaute
Ketten ohne Verknüpfung zu Nachbarketten handelt; der Abstand zweier benachbarter Ketten
ist mit über 330 pm deutlich größer als eine kovalente Se–Se-Einfachbindungslänge
(234 pm^[5]). Außerdem weisen die Bindungslängen mit Werten zwischen 228 pm und 235 pm
(Mittelwert: 230,6 pm) eine sehr geringe Alternanz auf, was für eine gleichmäßige Verteilung
der beiden positiven Ladungen entlang der Ketten spricht.

Sinnvoller erscheint ein Vergleich der ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ -Ionen mit den molekularen Se-Polykationen
 Se_{10}^{2+} [9, 10, 11, 12] und Se_{17}^{2+} [13, 14] (siehe Abbildung 1.5 und 1.6), da diese ebenfalls Bindungen
zwischen zwei- und dreibindigen Atomen enthalten. Dabei zeigt sich jedoch, daß auch dieser
Ansatz problematisch ist: So weisen beispielsweise die Bindungen in den diskreten Se_{10}^{2+} -Ionen
eine regelmäßige Alternanz auf, das heißt, einer langen folgt stets eine kurze Bindung. Dadurch
kommt es aber zu einer Aufweitung der zentralen Bindung in den „Henkeln“, die deutlich
länger ist als die übrigen Bindungen zwischen formal ungeladenen Atomen. Im Gegensatz dazu
enthalten die Se_{17}^{2+} -Ionen jeweils zwei Bindungen zwischen einem zwei- und einem drei-
bindigen Atom, die beträchtlich kürzer als analoge Bindungen sind. Beide „Abweichungen“
wirken sich daher auf die in Tabelle 6.7 zusammengestellten mittleren Bindungslängen aus.

Insgesamt zeigen jedoch alle Verbindungen die erwartete Abfolge: Bindungen zwischen formal
ungeladenen Atomen sind im Mittel am kürzesten, gefolgt von Bindungen zwischen neutralen
und einfach positiv geladenen Atomen; deutlich länger sind schließlich Bindungen zwischen
einfach positiv geladenen Atomen.

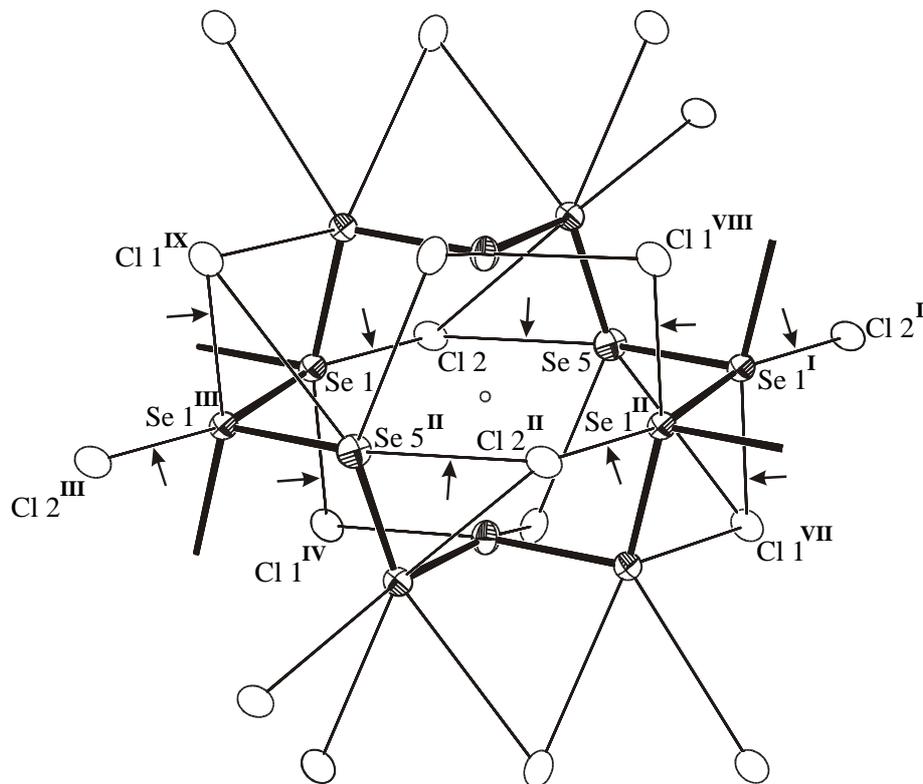
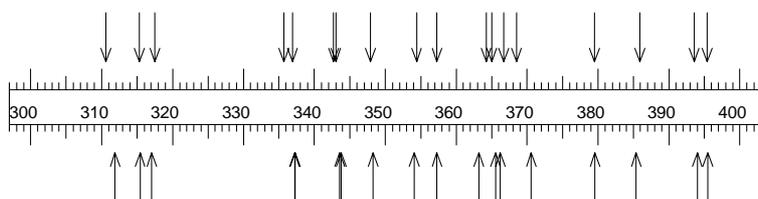


Abb. 6.6: Koordination einer Se_{12} -Einheit in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ durch umgebende Cl-Atome bis zu einem Se–Cl-Abstand von 371 pm *. Kurze Abstände bis 320 pm sind durch Pfeile markiert. Se-Atome sind als teilschraffierte, Cl-Atome als leere Ellipsoide, Se–Se-Bindungen als dicke und Se–Cl-Bindungen als dünne Bindungsstäbe dargestellt. Der kleine Kreis symbolisiert ein Inversionszentrum. (Für die Abstände und Symmetrieeoperationen siehe Tabelle 6.5.)

* Der van der Waals - Abstand Se–Cl beträgt nach Pauling 380 pm^[5]. Wie dem nachstehenden Schema zu entnehmen ist, existiert in beiden Verbindungen zwischen 371 pm und 379 pm jedoch eine Lücke in der Abfolge der Bindungslängen. Diese Tatsache rechtfertigt einen Grenzwert von 371 pm.



Schema 2: Se–Cl-Bindungslängen in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ (oben) und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ (unten). Skala in pm.

6.4 Bandstrukturrechnung an $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$

Genauso wie die Verbindungen $\text{Te}_6[\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) kommen $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ als schwarz glänzende Kristalle vor. Ausgehend von der Struktur der polymeren ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ -Ionen konnte daher auch in ihrem Fall elektrische Leitfähigkeit vermutet werden.

Während jedoch von den erstgenannten Substanzen keine Kristalle mit der erforderlichen Mindestgröße erhalten wurden, erwies sich ein etwa 2,5 mm langer Kristall von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ als so wenig belastbar, daß er von den Kontaktdrähten der Vierpunkt-Meßapparatur mechanisch zerstört wurde. Als Ersatz konnten daher auch hier nur Extended Hückel (eH)-Bandstrukturrechnungen mit dem Programm YAeHMOP durchgeführt werden, für welche die in Tabelle 5.8 angegebenen STO-Funktionen verwendet wurden.

Die in Abbildung 6.7 gezeigte Bandstruktur läßt aufgrund der Bandlücke von 2,6 eV oberhalb der Fermi-Energie, die bei -8,5 eV liegt, auch für $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ nur Halbleiterverhalten erwarten.

Dementsprechend ist die Gesamt-Zustandsdichte (Gesamt-DOS; Abbildung 6.8) am Fermi-Niveau nahezu Null; die für eine elektrische Leitung erforderliche Besetzung von Zuständen ist also nicht möglich.

Die Zustandsdichte an den Zr- und Cl-Atomen ist lokalisiert, erkennbar an den scharfen Maxima in den projizierten DOS-Kurven (Abbildung 6.9). Dagegen findet man in der kationischen Teilstruktur eine Delokalisierung, die sich in mehreren breiten Bändern an den Se-Atomen ausdrückt.

Die oben beschriebene Abstufung in den Bindungslängen zwischen zwei- und dreibindigen Atomen im ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ -Ion (siehe Tabelle 6.7) findet keine Entsprechung in den Kurven der jeweiligen Kristall-Orbital-Überlappungsfunktion (COOP-Kurven; Abbildung 6.10). Sie zeigen für alle sechs Bindungen einen ähnlichen Verlauf, lediglich die mit Abstand längste Bindung $\text{Se}^{\text{I}}-\text{Se}^{\text{II}}$ weist einen etwas kleineren Wert bei der Integration auf. Da die relative Ladungsverteilung im polymeren ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ -Ion ebenso eindeutig ist wie im ${}^1_n(\text{Te}_6^{2+})$ -Ion – die positive Ladung ist an den beiden dreifach gebundenen SeI-Atomen lokalisiert, und man findet keine Anzeichen für eine Delokalisierung (Tabelle 6.8) – hätte man aber gerade für diese Bindung eine verstärkte Besetzung antibindender Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus erwarten können.

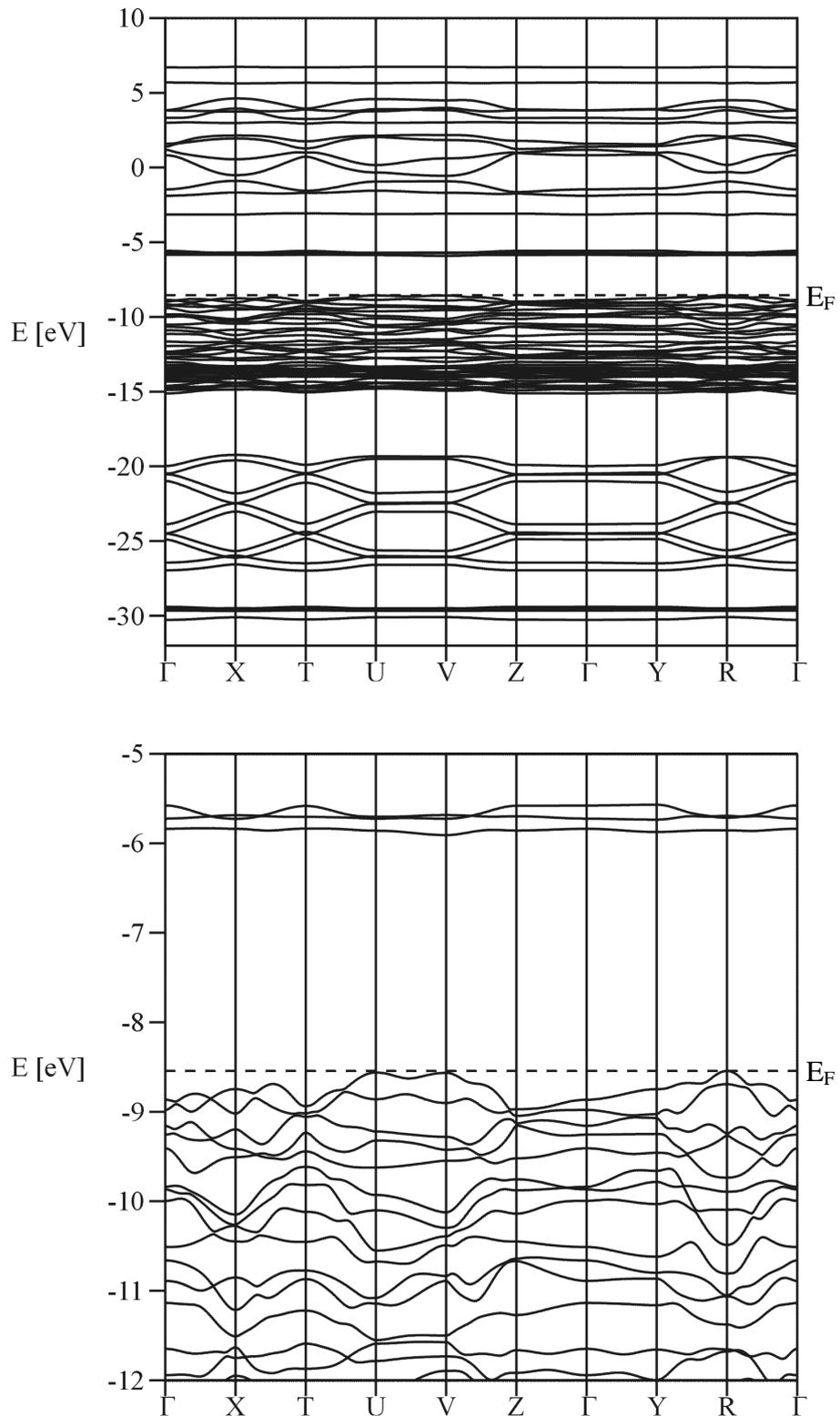


Abb. 6.7: Die Bandstruktur von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ (oben). In einem vergrößerten Ausschnitt (unten) ist zu erkennen, daß kein Band das Fermi-Niveau (gestrichelte Linie) schneidet.

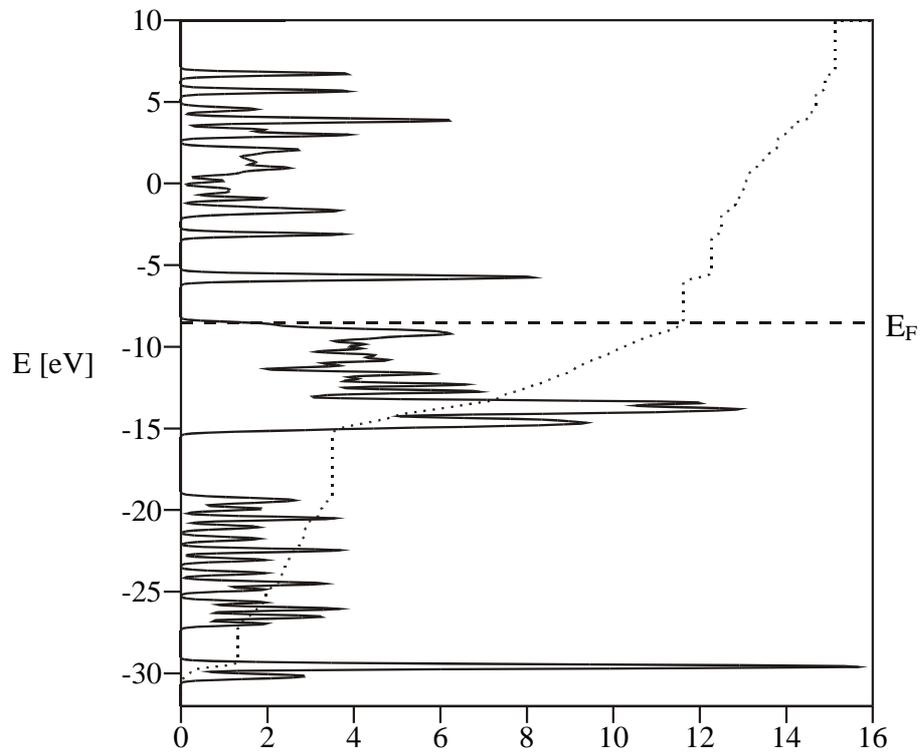


Abb. 6.8: Die Gesamt-DOS von $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$. Die punktierte Linie gibt die Integration wieder, die gestrichelte Linie zeigt das Fermi-Niveau an.

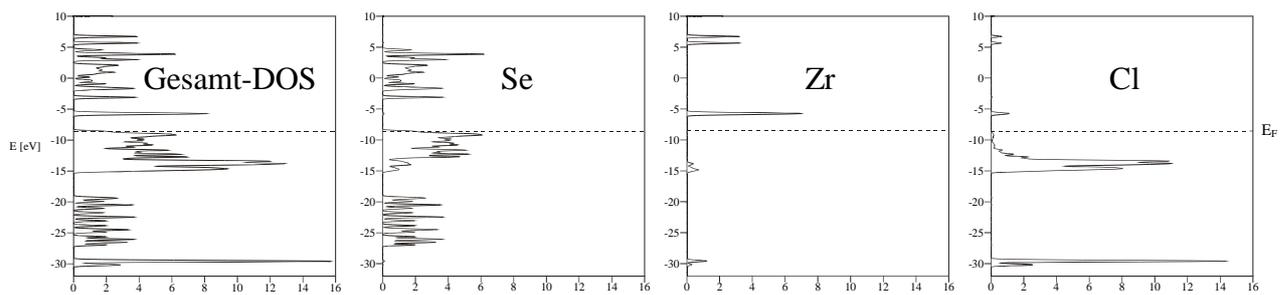


Abb. 6.9: Vergleich der Gesamt-DOS mit den projizierten DOS für Se, Zr und Cl in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$. Die gestrichelte Linie zeigt jeweils das Fermi-Niveau an.

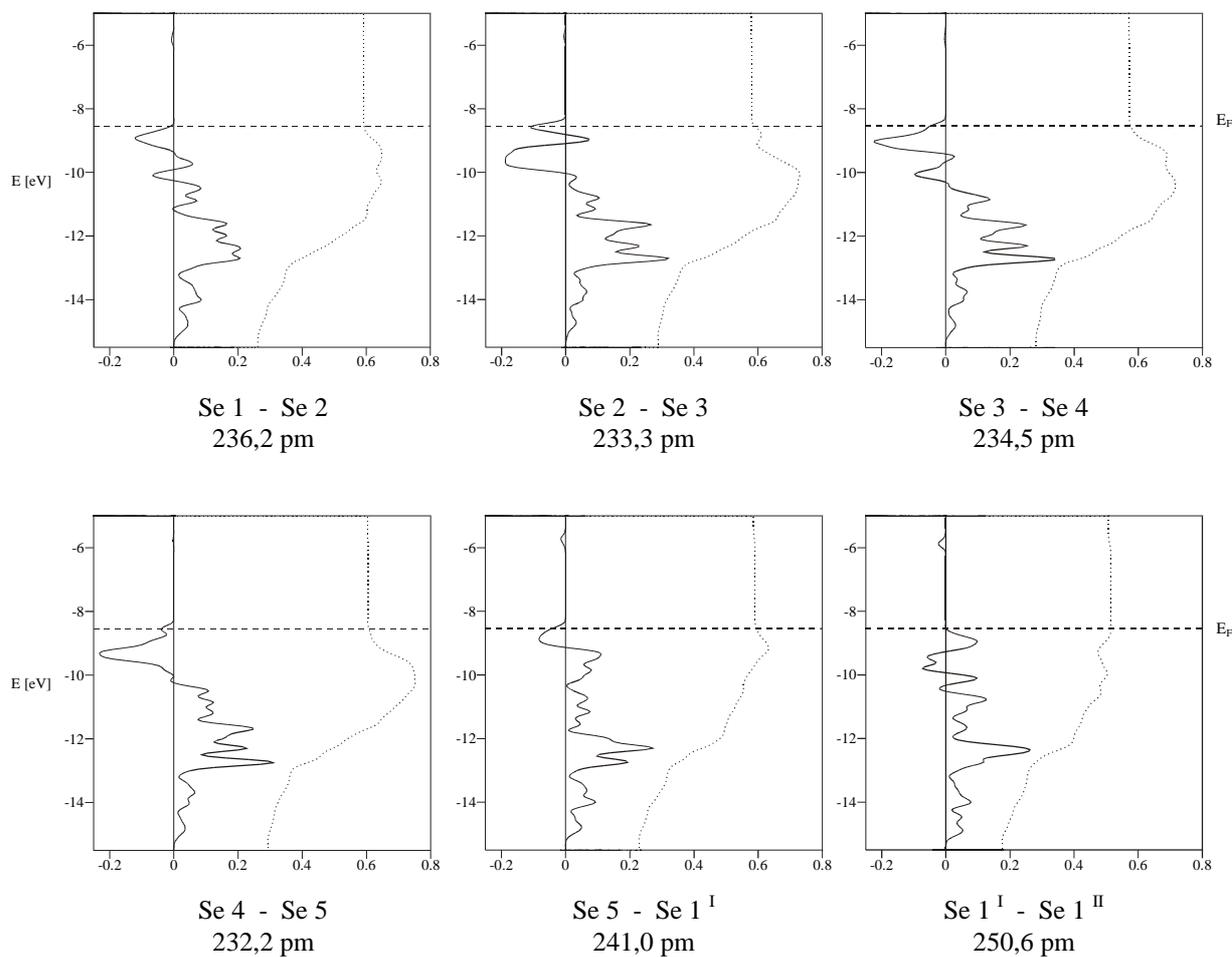


Abb. 6.10: Vergleich der COOP-Kurven für die sechs unterschiedlichen Se-Se-Bindungen in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ im Bereich um das Fermi-Niveau (gestrichelte Linie). Die punktierte Linie gibt die Integration wieder.

Tab. 6.8: Relative Ladungsverteilung im ${}^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ -Ion in $\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$.

Atomlage	Ladung [e^-]
Se 1	+ 0,904
Se 2	+ 0,016
Se 3	- 0,004
Se 4	+ 0,032
Se 5	+ 0,014

LITERATUR:

- [1] K.-J. Schlitt, *Dissertation*, Universität Gießen 1996;
J. Beck, K.-J. Schlitt, „Chalcogen Polycations with Mononuclear Divalent Anions from Chalcogen Subhalides and Tetrachlorides of Zr and Hf: Syntheses and Crystal Structures of $\text{Se}_4(\text{MCl}_6)$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) and $\text{Te}_4(\text{HfCl}_6)$ “, *Chem. Ber.* **128** (1995), 763
- [2] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen 1986
- [3] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen 1993
- [4] W. Herrendorf, *HABITUS, Dissertation*, Universität Karlsruhe 1993
- [5] L. Pauling, „Die Natur der chemischen Bindung“, VCH, Weinheim 1968
„The Nature of the Chemical Bond“, Cornell University Press, Ithaca 1960
- [6] C. Adenis, V. Langer, O. Lindqvist, „Reinvestigation of the Structure of Tellurium“, *Acta Crystallogr.* **C45** (1989), 941
- [7] J. Steidel, R. Steudel, „Röntgenstrukturanalysen von Cyclododekaskchwefel (S_{12}) und Cyclododekaskchwefel-1-Kohlendisulfid ($S_{12}\cdot\text{CS}_2$)“, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **476** (1981), 171
- [8] R. A. Stevens, C. C. Raymond, P. K. Dorhout, „Hydrothermale Synthese von $[(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{11.72}\text{Se}_{1.28}]]_2[\text{Se}_{12}]$ mit neuartigem Se_{12} -Ring“, *Angew. Chem.* **107** (1995), 2737
- [9] R. C. Burns, W. Chan, R. J. Gillespie, W. Luk, J. F. Sawyer, D. R. Slim, „Preparation and Characterization of $\text{Se}_{10}(\text{AsF}_6)_2$, $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$, and $\text{Se}_{10}(\text{AlCl}_4)_2$ and Crystal Structure of $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$ “, *Inorg. Chem.* **19** (1980), 1432
- [10] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, „Decaselenium Bis(fluorosulfate)“, *Acta Crystallogr.* **C42** (1986), 13
- [11] A. Fischer, *Dissertation*, Universität Gießen 1996
- [12] T. Hilbert, *Teil der geplanten Dissertation*

- [13] J. Wetterau, *Teil der geplanten Dissertation*;
J. Beck, J. Wetterau, „*Chalcogen Polycations by Oxidation of Elemental Chalcogens with Transition Metal Halides: Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Se}_{17}][\text{WCl}_6]_2$* “, *Inorg. Chem.* **34** (1995), 6202
- [14] A. Fischer, *Dissertation*, Universität Gießen 1996;
J. Beck, A. Fischer, „ *$\text{Se}_{17}[\text{NbCl}_6]_2$ and $\text{Se}_{17}[\text{TaBr}_6]_2$ - zwei neue Vertreter des Strukturtyps $\text{Se}_{17}[\text{MX}_6]_2$* “, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **623** (1997), 780

7 Zusammenfassung und Ausblick

(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl₆] und Te₈[HfCl₆]

(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl₆] konnte durch die Umsetzung von Se₄[ZrCl₆] mit Tellur erhalten werden, Te₈[HfCl₆] bildete sich sowohl bei der Reaktion von Te₄[HfCl₆] mit Tellur als auch bei der Reaktion von Tellur mit Tellurtetrachlorid und Hafniumtetrachlorid.

Die beiden isotypen Strukturen bestehen aus kationischen Chalkogen-Achtringen mit endo-exo-Konformation und oktaedrischen Hexachlorometallat-Dianionen, die im Motiv einer stark verzerrten CsCl-Struktur angeordnet sind.

Das Kation in (Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl₆] weist in allen acht Positionen eine Selen/Tellur-Mischbesetzung auf, die sich in einer teilweise deutlichen Verkürzung entsprechender Bindungen im Vergleich zum homonuklearen Analogon äußert.

(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl₆] und (Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl₆]

(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl₆] wurde durch die Reaktion von Se₄[ZrCl₆] mit Tellur erhalten, (Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl₆] konnte zum einen bei der entsprechenden Umsetzung von Se₄[HfCl₆] mit Tellur, zum anderen bei derjenigen von Te₄[HfCl₆] mit Selen isoliert werden.

Die beiden Verbindungen kristallisieren isotyp und sind ebenfalls aus ringförmigen Octachalkogen-Kationen und oktaedrischen Hexachlorometallat-Dianionen zusammengesetzt, die jedoch keine einfache AB-Struktur realisieren.

Beide Kationen weisen eine Selen/Tellur-Mischbesetzung in jeweils fünf der acht Positionen auf, die jedoch – jede Position für sich betrachtet – sehr ähnlich ist. Dadurch unterscheiden sie sich in ihrer Gesamtzusammensetzung und Geometrie nicht wesentlich voneinander.

Te₆[ZrCl₆] und Te₆[HfCl₆]

Die beiden isotypen Verbindungen Te₆[ZrCl₆] und Te₆[HfCl₆] konnten jeweils durch die Umsetzung von Tellur mit Tellurtetrachlorid und Zirkonium- beziehungsweise Hafniumtetrachlorid dargestellt werden.

Sie enthalten neben oktaedrischen Hexachlorometallat-Dianionen bisher unbekannte eindimensional-unendliche $^1_n(\text{Te}_6^{2+})$ -Ketten, die – im Unterschied zu den molekularen Te_6^{2+} -Isomeren – aus Fünfringen bestehen; diese sind über jeweils ein Brückenatom miteinander verbunden. Die tatsächliche Zusammensetzung der beiden Verbindungen kann daher nur durch die Formulierung $^1_n(\text{Te}_6^{2+}) \cdot n([\text{MCl}_6]^{2-})$ exakt beschrieben werden.

$\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ und $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$

$\text{Se}_{10}[\text{ZrCl}_6]$ konnte sowohl durch die Reaktion von Selen mit Selenetetrachlorid und Zirkoniumtetrachlorid als auch durch diejenige von $\text{Se}_4[\text{ZrCl}_6]$ mit Selen erhalten werden, $\text{Se}_{10}[\text{HfCl}_6]$ konnte nur bei der Umsetzung von $\text{Se}_4[\text{HfCl}_6]$ mit Selen isoliert werden.

Ähnlich den beiden zuvor genannten Verbindungen sind die beiden isotyp kristallisierenden Substanzen aus oktaedrischen Hexachlorometallat-Dianionen und eindimensional-unendlichen $^1_n(\text{Se}_{10}^{2+})$ -Ionen zusammengesetzt, so daß nur die Formulierung $^1_n(\text{Se}_{10}^{2+}) \cdot n([\text{MCl}_6]^{2-})$ das Verhältnis der Ionen korrekt wiedergibt.

Bei den Kationen handelt es sich erst um den zweiten polymeren selenhaltigen Vertreter. Sie bestehen aus zwei Selen-Ketten, die an jedem fünften Atom im Motiv einer Strickleiter miteinander verknüpft sind. Die bisher bekannten Se_{10}^{2+} -Isomere haben im Unterschied dazu einen molekularen, bicyclischen Aufbau.

Die genannten Verbindungen wurden als neue Phasen im bereits untersuchten ternären System (Se, Te) / (Zr, Hf) / Cl gefunden (Tabelle 7.1). Im Unterschied zu den quadratisch-planaren E_4^{2+} -Ionen weisen alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Kationen eine „ZINTL-präzise“ Struktur auf, das heißt, die Anzahl der dreifach gebundenen Atome ist in ihnen stets gleich der Anzahl der positiven Ladungen. Dadurch entfällt die Notwendigkeit einer Formulierung mit Grenzstrukturen. Die Lokalisierung der Ladungen an den dreibindigen Positionen konnte dabei durch Extended Hückel-Rechnungen bestätigt werden.

Mit den bekannten und den neu gefundenen Phasen läßt sich ein Reaktionsschema aufstellen (Abbildung 7.1). In ihm bleiben besonders zwei Lücken von Interesse: die Darstellung der Verbindung $\text{Te}_8[\text{ZrCl}_6]$ mit einem homonuklearen Tellur-Polykation und die Isolierung des zu $\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$ isotypen Zr-Analogons beziehungsweise der zu $\text{Te}_4[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ analogen

Hf-Verbindung. Darüber hinaus bleibt die Frage offen, ab welchem Selen-Gehalt in $E_8[MCl_6]$ ($E = Se, Te; M = Zr, Hf$) der Wechsel von der triklinen in die monokline „Modifikation“ erfolgt. Als Endpunkt einer möglichen Mischkristallreihe lassen sich dann die bisher ebenfalls unbekanntes Verbindungen $Se_8[MCl_6]$ mit einem Selen-Achtring als Kation postulieren.

Tab. 7.1: Zusammenstellung der nach Beendigung dieser Arbeit bekannten Polykation-Verbindungen im ternären System (Se, Te) / (Zr, Hf) / Cl.

	<i>a</i> [pm]	<i>b</i> [pm]	<i>c</i> [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]	Volumen [10 ⁶ pm ³]	Raum- gruppe
$Se_4[ZrCl_6]$ ^[1]	1089,6	1089,6	1041,0	90	90	90	1235,9	<i>P</i> 4 ₂ / <i>ncm</i>
$Se_4[HfCl_6]$ ^[1]	1088,4	1088,4	1040,9	90	90	90	1233,1	<i>P</i> 4 ₂ / <i>ncm</i>
$Te_4[Zr_2Cl_{10}]$ ^[1]	959,7	1068,2	982,3	90	96,6	90	1000,6	<i>I</i> 2/ <i>m</i>
$Te_4[HfCl_6]$ ^[1]	677,6	683,3	788,0	73,9	75,7	84,7	339,7	<i>P</i> $\bar{1}$
$Te_6[ZrCl_6]$	1095,4	1085,2	1324,5	90	90	90	1574,4	<i>P</i> <i>bcm</i>
$Te_6[HfCl_6]$	1094,8	1086,3	1325,0	90	90	90	1575,8	<i>P</i> <i>bcm</i>
$(Te_{5,27}Se_{2,73})[ZrCl_6]$	1140,6	1159,9	1498,1	90	110,1	90	1861,3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
$(Te_{4,98}Se_{3,02})[HfCl_6]$	1136,6	1158,8	1490,7	90	110,1	90	1844	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
$(Te_{6,50}Se_{1,50})[ZrCl_6]$	697,7	858,0	1674,8	104,3	98,6	94,3	954,0	<i>P</i> $\bar{1}$
$Te_8[HfCl_6]$	698,5	862,4	1692,7	104,2	98,5	94,1	971,6	<i>P</i> $\bar{1}$
$Se_{10}[ZrCl_6]$	664,8	841,9	911,2	104,8	106,1	100,9	454,8	<i>P</i> $\bar{1}$
$Se_{10}[HfCl_6]$	665	842	911	104,8	106,1	101,0	455	<i>P</i> $\bar{1}$

Der Austausch beziehungsweise Einbau von Chalkogen-Atomen in Polykationen wurde bereits bei anderen Systemen erfolgreich durchgeführt. So bilden sich bei der Reaktion von $Te_6[WOCl_4]_2$ ^[2] mit Selen die Verbindungen $(Te_3Se_4)[WOCl_4]_2$ und $(Te_{3,15}Se_{4,85})[WOCl_4]_2$ ^[3]. Dabei kommt es neben dem Einbau von Selen zur Bildung eines vollständig neu aufgebauten Kations: aus dem diskreten, trigonal-prismatischen Te_6^{2+} -Ion (siehe Abbildung 1.1) entstehen polymere Ketten (siehe Abbildung 4.1). Allerdings bleibt hierzu anzumerken, daß bisher keine dem $Te_6[WOCl_4]_2$ analoge selenhaltige Substanz dargestellt werden konnte.

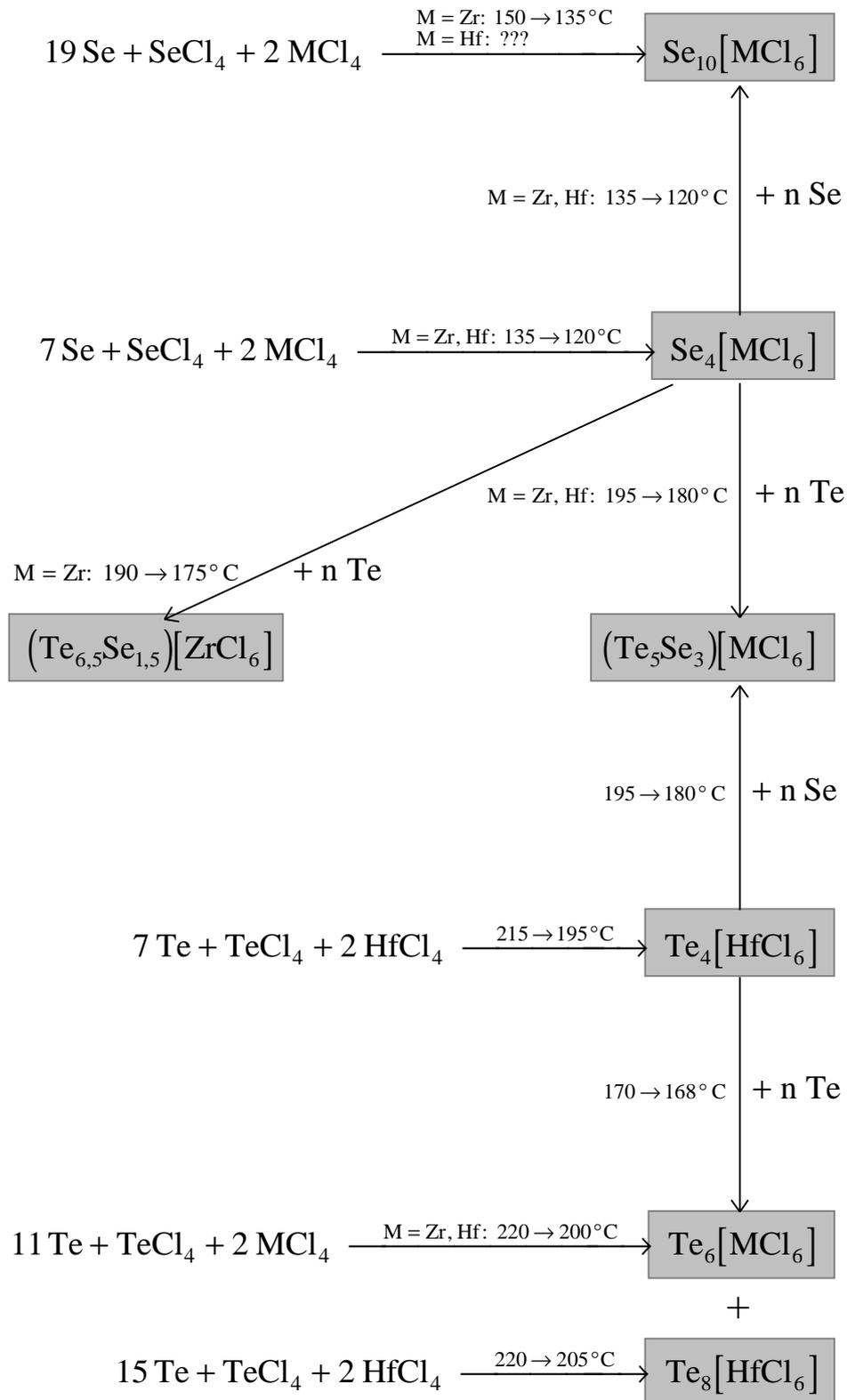
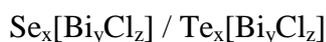
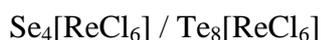
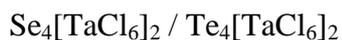


Abb. 7.1: Reaktionsschema im ternären System (Se, Te) / (Zr, Hf) / Cl.

Die beschriebene Synthesestrategie sollte sich auf die meisten Polykationen erfolgreich anwenden lassen. Von besonderem Interesse sind dabei Systeme, in denen sowohl der selen- als auch der tellurhaltige Vertreter bekannt sind. Als potentielle Kandidaten kommen daher in Frage *:



Im System (Se, Te) / Mo / Cl / O ist neben den beiden „einfachen“ Phasen $\text{Se}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ ^[4] und $\text{Te}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ ^[5] auch eine Verbindung $\text{Se}_9[\text{MoOCl}_4]_2$ ^[6] bekannt, die man – ebenso wie $\text{Se}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ – bei der Umsetzung von Selen mit Molybdänoxidtetrachlorid erhält. Welche der beiden Substanzen entsteht, hängt dabei maßgeblich vom Verhältnis der Ausgangsstoffe ab.

Während bisher noch kein Vertreter mit einem höheren Tellur-Gehalt als in $\text{Te}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ isoliert werden konnte, zeigten erste Versuche, daß sich bei der Reaktion von $\text{Se}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ mit Tellur eine neue Verbindung bildet (Reaktionsgleichung 12). Bei entsprechende Umsetzungen von $\text{Te}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ mit Selen entstand dagegen ebenso wie bei der Umsetzung eines Gemenges von Selen, Tellur und Molybdänoxidtetrachlorid stets Molybdänblau.



Die neue Verbindung scheidet sich innerhalb weniger Tage in einem Temperaturgefälle von 195°C nach 180°C in Form schwarz glänzender Nadeln ab.

Bisher waren alle untersuchten Kristalle verzwillingt oder auf noch kompliziertere Weise verwachsen. Die folgende Zusammenstellung ist daher nur ein Zwischenergebnis. Aus diesem Grund wird auf die Aufführung der Koeffizienten des Temperaturfaktors, der Atomabstände und der Bindungswinkel sowie eine ausführliche Strukturdiskussion verzichtet.

* In der folgenden Liste sind nur Chlorometallate berücksichtigt. Von den Fluoroarsenaten und -antimonaten sind eine ganze Reihe von Verbindungen mit gemischten Polykationen bekannt. Diese lassen sich jedoch meist direkt bei der Umsetzung von Chalkogen-Gemischen mit den entsprechenden LEWIS-Säuren isolieren.

Tab. 7.2: Vorläufige kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $E_{24}[\text{MoOCl}_4]_6$. Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Cl}_{24} \text{Mo}_6 \text{O}_6 \text{Se}_{10(2)} \text{Te}_{14(2)}$
Gitterkonstanten	$a = 1324,4(3) \text{ pm}$ $\alpha = 130,75(3)^\circ$ $b = 1568,4(4) \text{ pm}$ $\beta = 117,24(3)^\circ$ $c = 2436,7(4) \text{ pm}$ $\gamma = 78,71(3)^\circ$
Zellvolumen	$3369(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P \bar{1}$ (Nr. 2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Kristallgröße; Dichte (berechnet)	$0,08 \text{ mm} \cdot 0,11 \text{ mm} \cdot 0,76 \text{ mm}; 3,30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Meßgerät; verwendete Röntgenstrahlung	STOE IPDS; Mo – K_{α} , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Meßtemperatur	293(2) K
Meßbereich; Plattenzahl; Belichtungszeit	$5,1^\circ < 2\theta < 107,4^\circ$; 310 mit $\Delta\phi = 0,6^\circ$; 9 min/Pl.
Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	5000 aus dem Beugungsbereich $5,1^\circ < 2\theta < 107,3^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	13251 für das verfeinerte Individuum, 48168 insgesamt
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_m	7441; 6,87 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	7441
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4916
Zahl der verfeinerten Parameter	534
Verhältnis Reflexe / Parameter	14
Extinktionskorrektur (SHELXL)	$x = 0,0005(2)$
Absorptionskorrektur (HABITUS)	numerisch, basierend auf der Beschreibung des Kristalls durch 6 Flächen; $\mu = 123,6 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren	$R(F) = 16,41 \%$ für alle Reflexe $R(F) = 12,43 \%$ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR(F^2) = 33,96 \%$ für alle Reflexe
Wichtung	$a = 0$ $b = 1430$
maximale / minimale Restelektronendichte	$+ 3,09 / - 2,57 \text{ e}/10^6 \text{ pm}$

Tab. 7.3: Vorläufige Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten B [10^4 pm^2] der Atome in $\text{E}_{24}[\text{MoOCl}_4]_6$ sowie Besetzung der Chalkogen-Lagen mit Tellur und Selen in Prozent. Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Te / Se	Lage	x	y	z	B
E 1	89(7) / 11(7)	2i	0,1156(4)	0,2961(4)	0,9727(3)	2,5(2)
E 2	77(6) / 23(6)	2i	0,3484(4)	0,3476(4)	1,0387(3)	2,6(2)
E 3	88(7) / 12(7)	2i	0,2927(5)	0,3821(4)	0,9326(3)	3,2(2)
E 4	93(6) / 7(6)	2i	0,3621(4)	0,1777(4)	0,8340(3)	2,3(2)
E 5	19(6) / 81(6)	2i	0,2689(5)	0,0541(5)	0,8450(4)	1,8(2)
E 6	13(6) / 87(6)	2i	0,0825(5)	0,1107(6)	0,8198(4)	2,9(2)
E 7	41(7) / 59(7)	2i	0,1953(7)	0,1131(5)	0,6896(4)	3,7(3)
E 8	70(7) / 30(7)	2i	0,1187(5)	0,3081(5)	0,7421(4)	2,6(2)
E 9	27(6) / 73(6)	2i	0,2419(6)	0,3901(6)	0,7252(4)	2,9(2)
E 10	87(6) / 13(6)	2i	0,0941(4)	0,3083(4)	0,5780(3)	1,9(2)
E 11	15(6) / 85(6)	2i	0,1120(6)	0,0932(6)	0,4908(5)	2,9(2)
E 12	83(7) / 17(7)	2i	0,3272(5)	0,1090(5)	0,5660(4)	2,9(2)
E 13	100 / 0	2i	0,3747(4)	0,2223(4)	0,5257(3)	2,4(1)
E 14	35(6) / 65(6)	2i	0,2512(6)	0,3870(5)	0,5741(4)	2,8(2)
E 15	66(7) / 34(7)	2i	0,2221(6)	0,0838(5)	0,3558(4)	3,3(2)
E 16	65(7) / 35(7)	2i	0,0849(5)	0,2220(6)	0,3560(4)	3,6(2)
E 17	100 / 0	2i	0,2122(4)	0,3694(4)	0,3711(3)	2,5(1)
E 18	87(7) / 13(7)	2i	0,0970(5)	0,3090(4)	0,2207(3)	2,3(2)
E 19	6(6) / 94(6)	2i	0,0994(5)	0,1023(5)	0,1497(4)	2,5(2)
E 20	75(7) / 25(7)	2i	0,3185(4)	0,1009(4)	0,1979(3)	2,2(2)
E 21	55(6) / 45(6)	2i	0,3912(4)	0,2586(5)	0,3610(4)	2,6(2)
E 22	42(6) / 58(6)	2i	0,3922(5)	0,2561(5)	0,2044(3)	2,5(2)
E 23	68(7) / 32(7)	2i	0,3082(5)	0,1318(5)	0,0487(3)	2,5(2)
E 24	21(7) / 79(7)	2i	0,1026(5)	0,1878(6)	0,0188(4)	2,9(2)
Mo 1		2i	0,2783(9)	0,7383(9)	0,9789(7)	1,6(2)
Mo 2		2i	0,2677(8)	0,7406(8)	0,8116(6)	1,3(2)
Mo 3		2i	0,2537(7)	0,7258(8)	0,6306(5)	1,2(2)
Mo 4		2i	0,2676(8)	0,7157(8)	0,4624(6)	1,3(2)
Mo 5		2i	0,2722(8)	0,7151(9)	0,2980(6)	1,5(2)
Mo 6		2i	0,2942(7)	0,7442(7)	0,1516(5)	1,5(2)

Tab. 7.3: (Fortsetzung)

Atom	Lage	x	y	z	B
Cl 11	2i	0,157(2)	0,872(2)	0,990(2)	1,7(4)
Cl 12	2i	0,115(2)	0,599(2)	0,876(2)	3,3(5)
Cl 13	2i	0,390(2)	0,596(2)	0,930(2)	3,3(5)
Cl 14	2i	0,430(2)	0,882(3)	1,050(2)	3,2(5)
Cl 21	2i	0,145(2)	0,876(2)	0,829(2)	2,4(4)
Cl 22	2i	0,116(2)	0,597(2)	0,687(1)	1,8(3)
Cl 23	2i	0,401(2)	0,619(2)	0,777(2)	2,9(5)
Cl 24	2i	0,413(2)	0,894(2)	0,898(2)	2,8(6)
Cl 31	2i	0,123(2)	0,846(2)	0,622(2)	3,0(5)
Cl 32	2i	0,104(2)	0,573(2)	0,518(1)	2,1(4)
Cl 33	2i	0,378(2)	0,589(2)	0,596(1)	1,9(3)
Cl 34	2i	0,400(2)	0,876(2)	0,703(1)	2,0(3)
Cl 41	2i	0,146(2)	0,851(2)	0,475(2)	2,5(5)
Cl 42	2i	0,109(2)	0,574(2)	0,343(1)	2,2(4)
Cl 43	2i	0,393(2)	0,579(2)	0,422(2)	2,7(5)
Cl 44	2i	0,420(2)	0,863(2)	0,549(2)	2,9(5)
Cl 51	2i	0,125(3)	0,823(3)	0,296(2)	4,5(6)
Cl 52	2i	0,142(2)	0,554(2)	0,178(2)	4,3(6)
Cl 53	2i	0,424(3)	0,613(3)	0,276(2)	4,4(6)
Cl 54	2i	0,406(2)	0,891(2)	0,391(2)	3,1(6)
Cl 61	2i	0,153(2)	0,861(2)	0,148(1)	1,9(4)
Cl 62	2i	0,158(2)	0,584(2)	0,028(1)	2,5(4)
Cl 63	2i	0,453(2)	0,646(2)	0,134(1)	2,6(3)
Cl 64	2i	0,429(2)	0,914(2)	0,246(1)	2,4(4)
O 1 *	2i	0,298(4)	0,749(4)	1,058(3)	2,5(9)
O 2 *	2i	0,264(4)	0,727(4)	0,873(3)	2(1)
O 3 *	2i	0,262(4)	0,744(4)	0,708(3)	1,8(9)
O 4 *	2i	0,261(4)	0,710(4)	0,524(3)	1,4(7)
O 5 *	2i	0,271(4)	0,718(4)	0,366(3)	1(1)
O 6 *	2i	0,281(4)	0,735(4)	0,213(3)	2(1)

* Die gekennzeichneten Atome wurden mit einem isotropen Auslenkungsparameter verfeinert.

In der Struktur von $E_{24}[\text{MoOCl}_4]_6$ treten sowohl eindimensional-unendlichen ${}^1_n(E_{24}^{6+})$ -Ionen als auch eindimensional-unendliche ${}^1_n\{([\text{MoOCl}_4]^-)_6\}$ -Ionen auf. Sie sind – ähnlich wie in anderen Verbindungen – so zueinander angeordnet, daß die parallelen Ketten bei entsprechender Projektion ein Schachbrett-Muster ausbilden (Abbildung 7.2). Da die Ionen in gleicher Zahl auftreten, genügt die Formel $E_{24}[\text{MoOCl}_4]_6$ zur korrekten Wiedergabe der Zusammensetzung.

Die kationische Kette in $E_{24}[\text{MoOCl}_4]_6$ ist wie das ${}^1_n(\text{Te}_6^{2+})$ -Ion in $\text{Te}_6[\text{MCl}_6]$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) aus verknüpften Ringen aufgebaut. Im Unterschied zu diesem sind die Ringe hier jedoch verschieden groß und werden zusätzlich von Brücken unterschiedlicher Länge miteinander verbunden. Nach der in Kapitel 4 eingeführten Nomenklatur handelt es sich um ein $6^{1,4}-3-5^{1,3}-2-5^{1,3}-3$ -System (Abbildung 7.3).

Mit Ausnahme von zwei sind alle Chalkogen-Lagen des Kations zu verschiedenen statistischen Anteilen mit Selen- und Tellur-Atomen besetzt, wobei dreifach gebundene Positionen einen teilweise deutlichen Überschuß an Tellur-Atomen aufweisen (Tabelle 7.3).

Das Anion besteht aus sechs kristallographisch unterschiedlichen $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen, die über lange $\text{Mo}\cdots\text{O}$ -Bindungen miteinander zu einer Einheit verknüpft sind (Abbildung 7.3). Jedes Monomer zeigt dabei den von anderen Verbindungen her bekannten quadratisch-pyramidalen Aufbau, in dem das zentrale Metallatom etwas aus der von den vier Chlor-Atomen gebildeten Grundfläche heraus in Richtung des Sauerstoff-Atoms verschoben ist. Die Cl-Liganden benachbarter Monomere stehen verdeckt zueinander.

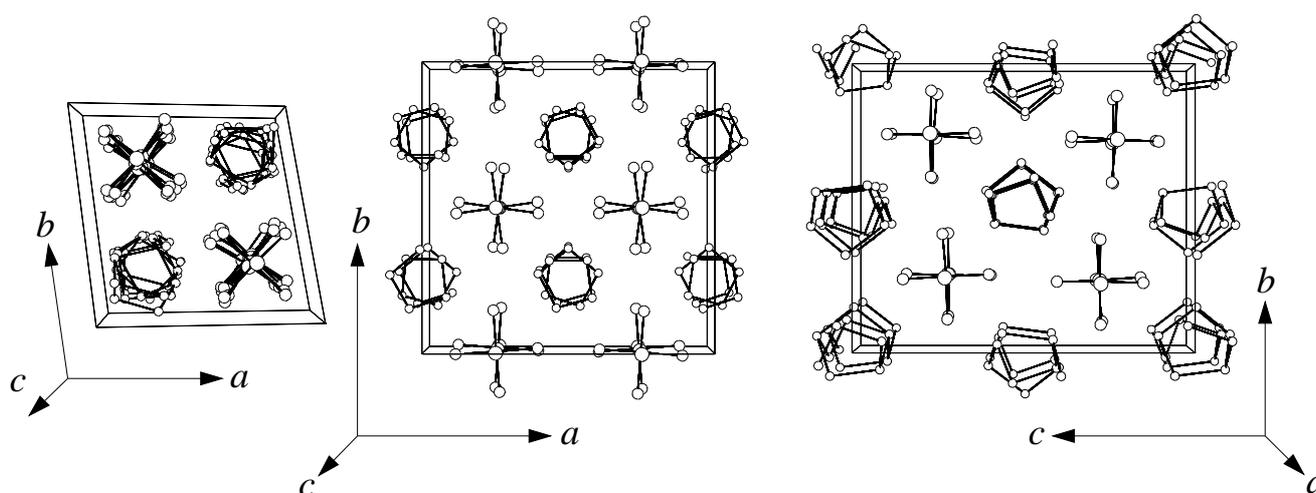


Abb. 7.2: Vergleich der Anordnung von kationischen und anionischen Ketten in $E_{24}[\text{MoOCl}_4]_6$ (links), $\text{Se}_9[\text{MoOCl}_4]_2$ (Mitte) und $(\text{Te}_{3,15}\text{Se}_{4,85})[\text{WOCl}_4]_2$ (rechts).

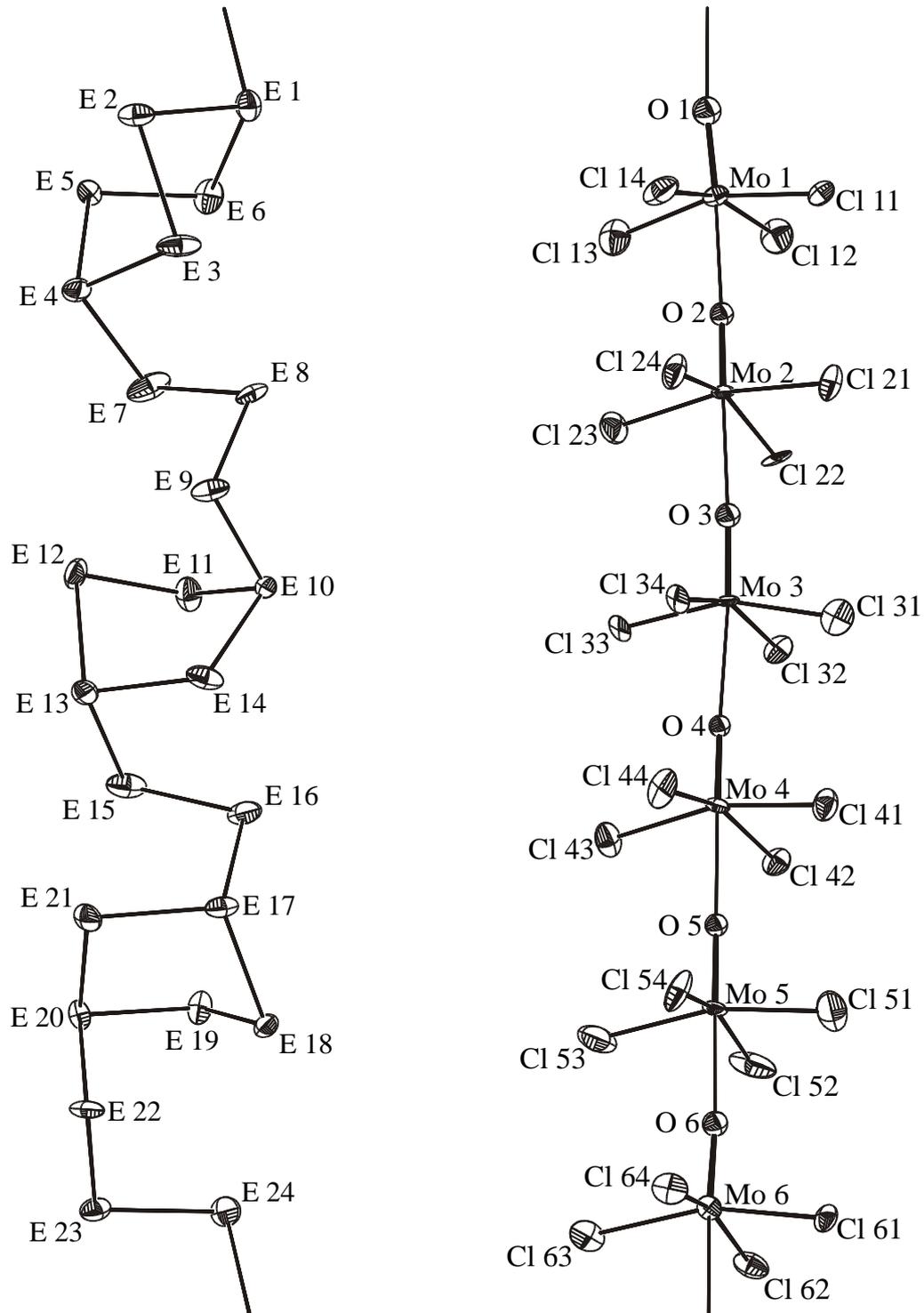


Abb. 7.3: Die Ionen ${}^1_n(E_{24}^{6+})$ (links) und ${}^1_n\{([MoOCl_4]^-)_6\}$ (rechts) in $E_{24}[MoOCl_4]_6$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

LITERATUR:

- [1] K.-J. Schlitt, *Dissertation*, Universität Gießen 1996;
J. Beck, K.-J. Schlitt, „*Chalcogen Polycations with Mononuclear Divalent Anions from Chalcogen Subhalides and Tetrachlorides of Zr and Hf: Syntheses and Crystal Structures of $Se_4(MCl_6)$ ($M = Zr, Hf$) and $Te_4(HfCl_6)$* “, *Chem. Ber.* **128** (1995), 763
- [2] J. Beck, „*Tellurium Polycations by Oxidation of Tellurium with Tungsten Halides – Syntheses and Crystal Structures of $Te_6(WOCl_4)_2$ and $Te_6I_2(WCl_6)_2$* “, *Chem. Ber.* **128** (1995), 23
- [3] Th. Schlörb, *Dissertation*, Universität Gießen 1997;
J. Beck, Th. Schlörb, „*Polymers in Form of Linked Rings – A Novel Type of Structures for Chalcogen Polycations: The Crystal Structures of $(Se_{4.85}Te_{3.15})[WOCl_4]_2$ and $(Se_4Te_3)[WOCl_4]_2$* “, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **124 & 125** (1997), 305
- [4] J. Beck, „*Synthese, Struktur und Phasenumwandlung von $Se_4(MoOCl_4)_2$* “, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **621** (1995), 131
- [5] J. Beck, „*Synthese und Kristallstruktur von $Te_4^{2+}(MoOCl_4)_2^{2-}$* “, *Z. Naturforsch.* **45b** (1990), 1610
- [6] A. Fischer, *Dissertation*, Universität Gießen 1996;
Neubearbeitung durch J. Beck, A. Leiter, Gießen 1998

8 Anhang

8.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Se, SeCl₄, ZrCl₄ und HfCl₄

Se-Pulver (99,5+%, Fa. ALDRICH) und HfCl₄ (98%, Fa. ALDRICH) wurden ohne weitergehende Reinigung eingesetzt. ZrCl₄ (99,5+%, Fa. ALDRICH) wurde vor der Verwendung durch Sublimation gereinigt. SeCl₄ war in ausreichender Menge von früheren Arbeiten vorhanden.

Te und TeCl₄

Te-Pulver (99,5%, Fa. JOHNSON MATTHEY) wurde in einer „Doppelglasampulle“ (Länge ca. 20 cm, Durchmesser 18 mm; siehe Skizze 1) auf 500°C erhitzt. Durch Kippen der Ampulle wurde dann das flüssige Te auf die eine Seite gebracht, während die festen (oxidischen) Bestandteile auf der anderen Seite zurückblieben. Der erstarrte Schmelzkuchen wurde anschließend unter Schutzgas zu einem feinen Pulver verrieben.

TeCl₄ wurde durch Chlorierung von gereinigtem Te-Pulver im Cl₂-Strom hergestellt. Um die Reaktion zu starten, wurde kurzzeitig mit einem Bunsenbrenner erhitzt; die weitere Reaktion verlief exotherm. Die anschließende Reinigung erfolgte durch Sublimation.

Skizze 1: Doppelglasampulle



Se₄[MCl₆] (M = Zr, Hf) und Te₄[HfCl₆]

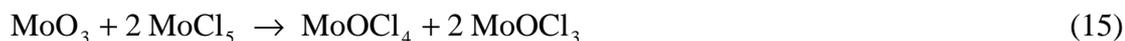
Se₄[ZrCl₆] und Se₄[HfCl₆] wurden in evakuierten Duranglasampullen (Länge ca. 18 cm, Durchmesser 14 mm) durch die Umsetzung von 0,553 g (7,0 mmol) Se-Pulver, 0,221 g (1,0 mmol) SeCl₄ und 0,466 g (2,0 mmol) ZrCl₄ beziehungsweise 0,641 g (2,0 mmol) HfCl₄ hergestellt (Gleichung 13). In beiden Fällen schlugen sich in einem Temperaturgefälle von 130°C nach 110°C nach 14 Tagen hellrote Kristalle in der kälteren Ampullenhälfte nieder.

$\text{Te}_4[\text{HfCl}_6]$ wurde analog durch die Reaktion von 0,447 g (3,5 mmol) Te-Pulver mit 0,135 g (0,5 mmol) TeCl_4 und 0,320 g (1,0 mmol) HfCl_4 erhalten (Gleichung 14). Innerhalb von 14 Tagen schieden sich in einem Temperaturgefälle von 220°C nach 200°C dunkelviolette Kristalle in der kälteren Ampullenhälfte ab.



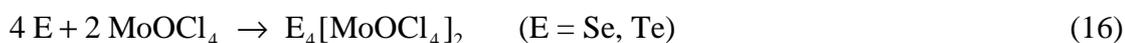
MoOCl₄

MoOCl_4 wurde durch die Reaktion von 0,500 g (3,5 mmol) MoO_3 (99+%, Fa. ALDRICH) mit 1,900 g (7,0 mmol) MoCl_5 (98%, Fa. ALDRICH) hergestellt (Gleichung 15). Die Senkenseite der „Doppelglasampulle“ (Länge ca. 25 cm, Durchmesser 18 mm) wurde auf 180°C erhitzt; dadurch blieb das Gemisch auf der Quellenseite zurück. Nach einer Reaktionsdauer von 2 Tagen wurde die Ampulle bei 80°C umgekehrt in den Ofen gelegt, wodurch das leichter flüchtige MoOCl_4 vom schwerer flüchtigen MoOCl_3 abgetrennt wurde. Ersteres schied sich innerhalb von 6 Tagen in Form metallisch glänzender, grasgrüner Säulen im kälteren Ampullenenteil ab. Anschließend wurde an der Verjüngung abgeschmolzen.



Se₄[MoOCl₄]₂ und Te₄[MoOCl₄]₂

Die Darstellung von $\text{Se}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ und $\text{Te}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ erfolgte in evakuierten Duranglasampullen (Länge ca. 15 cm, Durchmesser 14 mm) durch die Reaktion von 0,418 g (5,3 mmol) Se-Pulver mit 0,667 g (2,6 mmol) MoOCl_4 beziehungsweise von 1,000 g (7,8 mmol) Te-Pulver mit 1,000 g (3,9 mmol) MoOCl_4 (Gleichung 16). In einem Temperaturgefälle von 220°C nach 180°C bildeten sich innerhalb von 2 Wochen in der kälteren Ampullenhälfte dunkelgrüne Kristalle von $\text{Se}_4[\text{MoOCl}_4]_2$. Analog wurden innerhalb von 3 Wochen in einem Temperaturgefälle von 250°C nach 210°C dunkelviolette, beinahe schwarze Kristalle von $\text{Te}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ erhalten, die sich ebenfalls in der kälteren Ampullenhälfte niederschlugen.



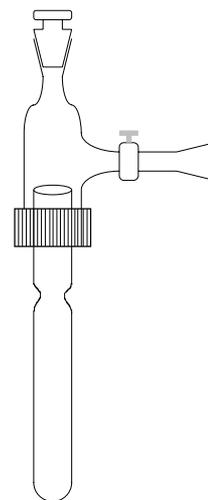
8.2 Geräte und präparative Methoden

Ofenanlage

Sämtliche Reaktionen wurden in horizontalen Einzonen-Rohröfen durchgeführt. Dabei wurde das Temperaturgefälle von ca. 20°C / 15 cm von der Ofenmitte zu den beiden Öffnungen hin ausgenutzt.

Kombinierte Vakuum- und Schutzgasanlage

Da oxidations- und hydrolyseempfindliche Substanzen eingesetzt und erhalten wurden, mußte bei möglichst weitgehendem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden. Dazu wurden die Ampullen an einer kombinierten Vakuum- und Schutzgasanlage, mit der sie über ein Übergangsstück und ein „Quickfit“ verbunden waren (siehe Skizze 2), ausgeheizt und anschließend evakuiert. Als Inertgas diente Schweiß-Argon (mind. 99,996%, Fa. MESSER-GRIESHEIM), das nacheinander über Silicagel, KOH-Plätzchen, Molsieb und auf ca. 750°C erhitzten Titan-Schwamm geleitet wurde. Dadurch wurde es sowohl von letzten H₂O-Spuren als auch von anderen Verunreinigungen wie etwa CO₂ gereinigt. Das Vakuum wurde durch eine Drehschieberpumpe (Fa. AEG) erzeugt.



Skizze 2: Ampulle mit Übergangsstück und „Quickfit“

Schutzgas-Handschuhkasten

Die ausgeheizten und evakuierten Ampullen wurden in einen mit Argon gefluteten Handschuhkasten (Fa. BRAUN) eingeschleust und dort gefüllt. Ebenso wurden dort die Ampullen geöffnet sowie Einkristalle ausgesucht und in Kapillarröhrchen abgefüllt. Das Aussuchen erfolgte unter einem in die Frontscheibe des Handschuhkastens integrierten Stereomikroskop (Fa. LEITZ) mit bis zu 40-facher Vergrößerung.

Aussuchen und Abfüllen von Kristallen

Das Aussuchen und Abfüllen der Kristalle erfolgte in der Argon-Atmosphäre des Handschuhkastens. Ein geeignet erscheinender Kristall wurde mit einem dünnen Glasfaden, dessen Spitze zuvor in Kel[®]-F90-Spezialfett (Fa. ROTH) getaucht worden war, aufgenommen und in einem Kapillarröhrchen (Außendurchmesser 0,3 mm) abgestreift. Dessen oberes Ende wurde dann mit Knetmasse verschlossen und außerhalb des Handschuhkastens über einer kleinen Flamme abgeschmolzen.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Qualität der ausgewählten Kristalle wurde durch Justieraufnahmen auf einer Präzessionskamera (Fa. HUBER) überprüft. Die Bestimmung der Gitterkonstanten sowie die Datensammlung erfolgten auf einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS, Fa. STOE) beziehungsweise auf einem automatischen Einkristall-Diffraktometer (AED2, Fa. STOE).

8.3 Verwendete Rechner und Rechenprogramme

Die Datenauswertung sowie die graphischen Darstellungen und das Verfassen dieser Arbeit erfolgten auf einer Workstation IBM RS 6000/560 beziehungsweise IBM RS 6000/200 sowie auf verschiedenen IBM-kompatiblen Kleinrechnern unter Verwendung folgender Programme:

SHELXS-86	<i>Program for Crystal Structure Determination,</i> G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1986
SHELXL-93	<i>Program for Crystal Structure Refinement,</i> G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1993
HABITUS	<i>Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter ψ-abgetasteter Reflexe,</i> W. Herrendorf, <i>Dissertation</i> , Universität Karlsruhe 1993
ORTEP	<i>A Thermal Ellipsoid Plot Program,</i> C. K. Johnson, <i>Acta Crystallogr.</i> 18 (1965), 1004
KIELORT	<i>ORTEP-Version zur Darstellung von Kristallstrukturen und Polyedern,</i> K.-B. Plötz, M. Rath, Universität Kiel 1991
UMIND	<i>Programm zur Transformation von Zellkonstanten, hkl-Indizes und Atomparametern bei Vorgabe von Transformationsmatrizen,</i> R. Hübenthal, <i>Dissertation</i> , Universität Gießen 1991
SKALA	<i>Programm zur graphischen Darstellung von Bindungslängen,</i> Th. Marschall, <i>Teil der geplanten Dissertation</i> , Universität Gießen 1998
YAeHMOP	<i>Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package,</i> G. A. Landrum, Cornell University 1995
AIX 3.1	Betriebssystem für IBM RS 6000 - Systeme, IBM [®] Corporation
MS-DOS	Betriebssystem für IBM-kompatible PC-Rechner, MICROSOFT [®] Corporation

WINDOWS	Graphische Benutzeroberfläche für IBM-kompatible PC-Rechner, MICROSOFT [®] Corporation
WORD	Textverarbeitungsprogramm unter der Benutzeroberfläche WINDOWS, MICROSOFT [®] Corporation
CORELDRAW	Graphikprogramm unter der Benutzeroberfläche WINDOWS, COREL [®] Corporation

8.4 Verwendete Formeln

$$R_m = \frac{\sum |F_o^2 - \bar{F}_o^2|}{\sum F_o^2} \cdot 100 \%$$

F_o : aus der Messung ermittelter Strukturfaktor

\bar{F}_o : Mittelwert der beobachteten Strukturfaktoren F_o

$$R(|F|) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \cdot 100 \%$$

F_c^* : berechneter, korrigierter Strukturfaktor mit $F_c^* = k \cdot \sqrt[4]{\frac{1 + 0,001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3}{\sin(2\theta)}}$

k: Skalierungsfaktor

x: Extinktionskoeffizient

F_c : berechneter, unkorrigierter Strukturfaktor

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \cdot 100 \%$$

w: Wichtung mit $w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P}$ und $P = \frac{F_o^2 + 2 \cdot F_c^2}{3}$

a, b: Wichtungskoeffizienten

Meinem hochgeschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Johannes Beck, danke ich für die freie Auslegung des gestellten Themas, seine wertvollen Ratschläge und seine ständige Hilfsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin Herrn Dr. W. Herrendorf für seine Hilfe bei wissenschaftlichen und finanziellen Fragestellungen und Herrn Dr. M. Serafin, zu dem ich jederzeit mit Problemen aller Art kommen konnte.

Für die Durchführung der röntgenographischen Messungen und die Hilfestellung bei technischen Problemen danke ich den Herren G. Koch und G. Rühl. Danken möchte ich auch allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Beck für die gute Zusammenarbeit, speziell meinem Laborkollegen Herrn Dipl. Chem. M. Rompel sowie den Herren Dipl. Chem. T. Hilbert und Dr. K. Müller-Buschbaum.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die in ihr beschriebenen experimentellen Untersuchungen habe ich in der Zeit vom Januar 1997 bis September 1998 unter der Leitung von Prof. Dr. J. Beck am Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Justus-Liebig-Universität durchgeführt.

Wetzlar, den 15. Dezember 1998