

# Beiträge zur Strukturchemie von Chalkogenotetrelen, Mercuraten und supramolekularen Netzwerken mit Quecksilber

Darstellung, Kristallstrukturen und elektronenmikroskopische Untersuchungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Jens Schlirf

geb. am 10.05.1971 in Nordenham

eingereicht beim Fachbereich 8

der Universität Siegen

Siegen 2006



Berichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Deiseroth  
Prof'in Dr. C. Wickleder

Tag der mündlichen Prüfung: 27.01.2006

**urn:nbn:de:hbz:467-2162**



## Abstract

*Contributions to the crystal chemistry of chalcogenotetrels, mercurates and supra-molecular networks with mercury.*

Based on optimized solid state syntheses (e.g. controlled thermal decomposition of azides) new chalcogenotetrels and -mercurates are prepared and characterized by solid state chemical methods. More advanced aspects of the new compounds are discussed with reference to the structural chemistry of related solids. The following new mixed valence chalcogenotetrels of alkali metals were obtained starting from alkali metal chalcogenides ( $A_2X$ , A: alkali metal, X: chalcogenides) which were prepared before in separate reactions:  $K_2Sn_4S_8$ ,  $K_2Sn_3GeS_8$ ,  $K_2Sn_2Ge_2S_8$  and  $K_2SnGe_3S_8$ . The new compounds show typical coordination polyhedra for the tetrel atoms in accordance with their oxidation states (e.g. tetrahedral or  $\phi$ -trigonal bipyramidal coordination for the four and two valent states). Systematic evaluations of results from single crystal structure analyses did not show any evidence for a substitution of Sn(II) by Ge and the existence of  $K_2Ge_4S_8$  (corresponding to  $K_2Sn_4S_8$ ).

Based on investigations of the quasi binary sections  $A_2X-HgX$  (A = Na, K; X = S, Se, Te) the crystal structure of  $K_2Hg_3Se_4$  was redetermined. The structure of this solid is characterized by one dimensional infinite  $HgSe_{4/2}(HgSe_{2/2})_2$ -chains, which form pseudo layers via secondary chemical bonding interactions. The layers are separated by alkali metal atoms.

In the field of mercury containing host-guest-compounds the two new compounds  $[Hg_6Z_4](InBr_6)Br$  (Z = As, Sb) could be obtained and were structurally characterized. They are isotypic to  $[Hg_6Sb_4](SbBr_6)Br$ . The cationic networks of these solids are based on a three dimensional connection of ethane analogous  $Z_2Hg_{6/2}$ -units. In the case of the cationic networks of the new compounds  $[Hg_2Sb]MCl_4$  (M = Al, Ga) corner sharing  $(SbHg_{4/2}^+)$ -tetrahedra are observed. The tetrahedral anions are located in suitable holes of the network and are reoriented as consequence of a first order phase transition. The compound  $[Hg_6Sb_4](Ga_2Br_7)Br$  crystallizes in a new structure type. Its cationic network consists of a combination of  $(SbHg_{4/2}^+)$ -tetrahedras and  $Sb_2Hg_{4/2}E_2$ -units (E = free electronpair) formally analogous to the molecule hydrazine.

*keywords:* azide, liquid ammoniak, mixed valence stannates, alkalimetals, germanats, mercurates, supramoleculare frameworks.



## Kurzzusammenfassung

*Beiträge zur Strukturchemie von Chalkogenotetrelen, Mercuraten und supramolekularen Netzwerken mit Quecksilber.*

Auf der Basis optimierter Syntheseverfahren der Festkörperchemie (u.a. der kontrollierten thermischen Zersetzung von Alkalimetallaziden) werden neue Chalkogenotetrele und -mercurate dargestellt, festkörperchemisch charakterisiert und hinsichtlich weiterführender Aspekte mit ihrem strukturchemischen Umfeld verglichen. Die folgenden neuen gemischtvalenten Chalkogenotetrele der Alkalimetalle wurden ausgehend von den zuvor dargestellten Alkalimetallchalkogeniden ( $A_2X$ , A: Alkalimetall, X: Chalkogen) erhalten:  $K_2Sn_4S_8$ ,  $K_2Sn_3GeS_8$ ,  $K_2Sn_2Ge_2S_8$  und  $K_2SnGe_3S_8$ . Diese Verbindungen zeigen für Tetrelatome typische, ihren Oxidationsstufen entsprechende Polyeder, wie z.B. tetraedrische bzw.  $\phi$ -trigonal bipyramidale Koordination für die vier- bzw. zweiwertige Spezies. Systematische Auswertungen der Resultate von Einkristallstrukturanalysen ergaben keine Hinweise auf eine Substitution von Sn(II) durch Germanium bzw. auf die Existenz der Randphase  $K_2Ge_4S_8$ .

Im Rahmen von Untersuchungen auf den quasibinären Schnitten  $A_2X-HgX$  (A = Na, K; X = S, Se, Te) konnte eine Neubestimmung der Kristallstruktur von  $K_2Hg_3Se_4$  erfolgen. Diese ist durch eindimensional unendliche  $HgSe_{4/2}(HgSe_{2/2})_2$ -Stränge gekennzeichnet, die über sekundäre Wechselwirkungen pseudo-Schichten ausbilden. Eine Separation der Schichten erfolgt durch die Alkalimettallionen.

Auf dem Gebiet der quecksilberhaltigen Wirt-Gast-Verbindungen konnten mit  $[Hg_6Z_4](InBr_6)Br$  (Z = As, Sb) zwei neue, zu  $[Hg_6Sb_4](SbBr_6)Br$  isotype Verbindungen dargestellt und charakterisiert werden. Das kationische Netzwerk dieser Verbindungen basiert auf einer dreidimensionalen Verknüpfung von ethananalogen  $Z_2Hg_{6/2}$ -Einheiten. Im Falle der kationischen Netzwerke der beiden Feststoffe  $[Hg_2Sb]MCl_4$  (M = Al, Ga) liegen eckenverknüpfte  $(SbHg_{4/2}^+)$ -Tetraeder vor. In den Hohlräumen befinden sich die tetraedrischen Anionen, die sich im Rahmen einer Phasenumwandlung partiell erster Ordnung rotatorisch umorientieren. Die Verbindung  $[Hg_6Sb_4](Ga_2Br_7)Br$  kristallisiert in einem neuen Strukturtyp. Das kationische Netzwerk dieser Verbindung besteht aus einer Kombination von  $(SbHg_{4/2}^+)$ -Tetraedern und formal neutralen hydrazinanalogen  $Sb_2Hg_{4/2}E_2$ -Einheiten (E = freies Elektronenpaar).

*Stichwörter:* Azide, flüssiger Ammoniak, gemischtvalente Stannate, Alkalimetalle, Germanate, Mercurate, supramolekulare Netzwerke.





Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.02.2000 bis zum 27.01.2006 im Fachbereich 8 der Universität Siegen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Deiseroth angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt ...

... Herrn Prof. Dr. H.-J. Deiseroth für die Freiheit, die er mir bei der Wahl und der Bearbeitung der Themen ließ.

... Herrn Dr. C. Reiner für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen und für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

... den Herren Prof. Dr. B. Engelen und Dipl. Chem. E. Neumann für die zahlreichen konstruktiven Diskussionen.

... Herrn Priv. Doz. Dr. L. Kienle (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart) für die Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop.

... Herrn Dr. O. Oeckler (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart) für die Einkristallstrukturanalysen mit Ag-Strahlung.

... Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. A. Simon (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart) für die Bereitstellung des Transmissionselektronenmikroskops und des Einkristalldiffraktometers.

... Herrn Dr. T. Nilges (Universität Regensburg) für die Durchführungen der TT-DSC-Messungen.

... Herrn Prof. Dr. A. Pfitzner (Universität Regensburg) für die Bereitstellung der TT-DSC.

... Frau Prof.'in C. Wickleder für die Übernahme des Co-Referats.

... Frau R. Stötzel für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen.

... den Herren N. Schlosser und H. Otterbach für MAPLE- und Bandstruktur-Rechnungen.

... meinen Eltern, deren Unterstützung mein Studium und diese Arbeit erst ermöglichten.



---

---

# *Inhaltsverzeichnis*

<b>Kapitel 1: Einleitung &amp; Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>Kapitel 2: Allgemeiner Teil .....</b>	<b>5</b>
2.1 HERKUNFT DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN.....	7
2.2 PRÄPARATIVE GRUNDLAGEN.....	9
2.2.1 Darstellung der Alkalimetallazide.....	9
2.2.2 Darstellung von Edelmetallschwämmen .....	10
2.2.2.1 Darstellung von feinverteiltem Kupfer .....	10
2.2.2.2 Darstellung von fraktalem Silber .....	11
2.2.2.3 Darstellung von kolloidalem Gold.....	11
2.2.2.4 Darstellung von Platinmohr .....	13
2.2.3 Darstellung binärer Alkalimetallchalkogenide.....	13
2.2.4 Darstellung binärer Quecksilber(I)halogenide .....	15
2.2.5 Festkörperchemische Präparationen – Allgemeines – .....	15
2.2.6 Darstellung binärer Tetrelchalkogenide .....	16
2.2.6.1 Darstellung von GeS und GeS <sub>2</sub> .....	16
2.2.6.2 Darstellung von SnS und SnS <sub>2</sub> .....	16
2.2.7 Darstellung binärer Quecksilberchalkogenide .....	17
2.2.7.1 Darstellung von HgSe und HgTe (festkörperchemisch).....	17
2.2.7.2 Darstellung von HgSe und HgTe (naßchemisch).....	17
2.3 PHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN .....	19
2.3.1 Röntgenographische Untersuchungen .....	19
2.3.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	20
2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie .....	22
2.3.4 Differenzthermoanalyse .....	23
<b>KAPITEL 3: DIE AZIDZERSETZUNG.....</b>	<b>25</b>
3.1 EINLEITUNG.....	27
3.2 VERSUCHSAUFBAU UND -DURCHFÜHRUNG.....	29
3.3 UMSETZUNGEN MIT QUECKSILBERCHALKOGENIDEN.....	32
3.3.1 Einleitung .....	32

3.3.2	Ergebnisse.....	33
3.3.2.1	RbN <sub>3</sub> / HgO und CsN <sub>3</sub> / HgO .....	33
3.3.2.2	RbN <sub>3</sub> / HgS und CsN <sub>3</sub> / HgS.....	34
3.3.2.3	RbN <sub>3</sub> / HgSe und CsN <sub>3</sub> / HgSe .....	35
3.3.2.4	RbN <sub>3</sub> / HgTe und CsN <sub>3</sub> / HgTe.....	36
3.4	UMSETZUNGEN MIT EDELMETALLSCHWÄMMEN .....	37
3.4.1	Einleitung.....	37
3.4.2	Ergebnisse.....	37
3.5	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE.....	41
3.6	NACHTRAG ZUR VERBINDUNG Cs <sub>6</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> .....	43
3.6.1	Einleitung.....	43
3.6.2	Strukturchemisches Umfeld.....	43
3.6.3	Präparation der Proben .....	46
3.6.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	46
3.6.5	Einkristallstrukturanalyse an Cs <sub>6</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> .....	47
3.6.6	Strukturbeschreibung von Cs <sub>6</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> .....	51
3.6.7	Ausblick.....	55
3.7	WEITERFÜHRENDE UNTERSUCHUNGEN .....	56
3.7.1	Einleitung.....	56
3.7.2	Darstellung von amorphem Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	56

## **Kapitel 4: Gemischtvalente Alkalimetallthiostannate & -germanate..61**

4.1	EINLEITUNG.....	63
4.2	STRUKTURCHEMISCHES UMFELD.....	63
4.3	DIE VERBINDUNG K <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub> S <sub>8</sub> .....	76
4.3.1	Einleitung.....	76
4.3.2	Präparation der Proben .....	77
4.3.3	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	77
4.3.4	Einkristallstrukturanalyse an K <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub> S <sub>8</sub> .....	79
4.3.5	Strukturbeschreibung von K <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub> S <sub>8</sub> .....	83
4.4	VERSUCHE ZUR K <sub>2</sub> Sn <sub>4-x</sub> Ge <sub>x</sub> S <sub>8</sub> -MISCHKRISTALLBILDUNG .....	88
4.5	DIE VERBINDUNG K <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> GeS <sub>8</sub> .....	90
4.5.1	Präparation der Proben .....	90

---

---

4.5.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .....	90
4.5.3	Einkristallstrukturanalyse an $K_2Sn_3GeS_8$ .....	90
4.6	DIE VERBINDUNG $K_2Sn_2Ge_2S_8$ .....	93
4.6.1	Präparation der Proben .....	93
4.6.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .....	93
4.6.3	Einkristallstrukturanalyse an $K_2Sn_2Ge_2S_8$ .....	94
4.7	DIE VERBINDUNG $K_2SnGe_3S_8$ .....	96
4.7.1	Präparation der Proben .....	96
4.7.2	Röntgenographische Charakterisierung.....	96
4.8	VON $K_2Sn_4S_8$ ZU $K_2SnGe_3S_8$ – EIN VERGLEICH .....	100
<b>Kapitel 5: Alkalimetallmercurate.....</b>		<b>107</b>
5.1	EINLEITUNG.....	109
5.2	STRUKTURCHEMISCHES UMFELD.....	109
5.3	BEITRÄGE ZUR DARSTELLUNG NEUER MERCURATE .....	117
5.4	$K_2Hg_3Se_4$ – EIN STRUKTURCHEMISCHER BEITRAG .....	119
5.4.1	Präparation und Eigenschaften der Probe.....	119
5.4.2	Röntgenographische Charakterisierung.....	120
5.4.3	Einkristallstrukturanalyse an $K_2Hg_3Se_4$ .....	122
5.4.4	Strukturbeschreibung von $K_2Hg_3Se_4$ .....	126
5.4.5	Fazit .....	129
<b>Kapitel 6: Quecksilberhaltige Wirt-Gast-Verbindungen .....</b>		<b>131</b>
6.1	EINLEITUNG UND BEGRIFFSBILDUNG.....	133
6.1.1	Dreidimensionale Wirt-Gast-Strukturen .....	135
6.1.2	Zweidimensionale Wirt-Gast-Strukturen .....	136
6.1.3	Eindimensionale Wirt-Gast-Strukturen .....	138
6.1.4	Nulldimensionale Wirt-Gast-Strukturen .....	140
6.1.4.1	„Elektrisch normale“ Strukturen.....	140
6.1.4.2	„Elektrisch inverse“ Strukturen .....	141
6.2	QUECKSILBERHALTIGE WIRT-GAST-VERBINDUNGEN.....	143
6.2.1	Das $ZHg_{4/2}$ -Strukturelement (Z = Pentelatom).....	144
6.2.2	Das $Z_2Hg_{6/2}$ -Strukturelement (Z = Pentelatom) .....	147

---

---

6.2.3	Variationen im Netzwerkdesign .....	151
6.2.4	Blockierung der Netzworkebildung.....	153
6.2.5	Ausnahmen bei der Netzworkebildung .....	157
6.3	MOTIVATION WEITERFÜHRENDER UNTERSUCHUNGEN .....	161
6.4	DIE VERBINDUNG $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ .....	162
6.4.1	Präparation der Proben .....	162
6.4.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	162
6.4.3	Einkristallstrukturanalyse an $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ .....	164
6.4.3.1	Anharmonische Verfeinerung .....	170
6.4.3.2	Pulveruntersuchungen.....	172
6.4.4	Vergleich der Kristallstrukturen von TT- und RT- $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ .....	173
6.5	DIE PHASENUMWANDLUNG VON $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ .....	184
6.5.1	Einleitung.....	184
6.5.2	Phasenumwandlungen – Grundlagen .....	184
6.5.2.1	Phänomenologische Betrachtungsweise .....	184
6.5.2.2	Kristallchemische Betrachtungsweise.....	185
6.5.2.3	Thermodynamische Betrachtungsweise.....	186
6.5.2.4	Weiterführende Betrachtungsweisen .....	186
6.5.2.5	Die Landau-Theorie.....	187
6.5.3	Bestimmung des kritischen Exponenten.....	189
6.5.4	Präzessionsaufnahmen .....	196
6.5.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen .....	200
6.5.6	Thermoanalytische Untersuchungen .....	203
6.6	DIE VERBINDUNG $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$ .....	206
6.6.1	Präparation der Proben .....	206
6.6.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	206
6.6.3	Einkristallstrukturanalyse an $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$ .....	207
6.6.4	Verifizierung der Phasenumwandlung .....	209
6.6.5	Vergleich der Kristallstrukturen von TT- und RT- $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$ .....	211
6.7	DIE VERBINDUNG $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ .....	215
6.7.1	Präparation der Proben .....	215
6.7.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	215
6.7.3	Einkristallstrukturanalyse an $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ .....	217
6.7.4	Strukturbeschreibung von $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ .....	220

---

---

6.8	DIE VERBINDUNG [Hg <sub>6</sub> Sb <sub>4</sub> ](InBr <sub>6</sub> )Br .....	226
6.8.1	Präparation der Proben .....	226
6.8.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .....	226
6.8.3	Einkristallstrukturanalyse an [Hg <sub>6</sub> Sb <sub>4</sub> ](InBr <sub>6</sub> )Br .....	227
6.8.4	Strukturbeschreibung von [Hg <sub>6</sub> Sb <sub>4</sub> ](InBr <sub>6</sub> )Br .....	229
6.9	DIE VERBINDUNG [Hg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> ]GaBr <sub>4</sub> .....	232
6.9.1	Präparation der Proben .....	232
6.9.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .....	232
6.9.3	Einkristallstrukturanalyse an [Hg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> ]GaBr <sub>4</sub> .....	233
6.9.4	Strukturbeschreibung von [Hg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> ]GaBr <sub>4</sub> .....	240
6.10	MAPLE- UND BANDSTRUKTUR-RECHNUNGEN.....	249
6.10.1	Berechnungen des Madelung-Anteils der Gitterenergie .....	249
6.10.2	Bandstruktur, Zustandsdichte und Ladungsverteilung .....	253
<b>Kapitel 7: Zusammenfassung.....</b>		<b>263</b>
<b>Anhang A: Betriebsanweisungen &amp; Gerätebeschreibungen .....</b>		<b>271</b>
A.1	APPARATUR ZUR PRÄPARATION IM FLÜSSIGEN NH <sub>3</sub> .....	273
A.1.1	Allgemeine Hinweise .....	274
A.1.2	Funktionsbeschreibung.....	276
A.2	MODIFIZIERUNG DER THERMOANALYSE.....	284
A.2.1	Einbau eines Bus-Extenders .....	284
A.2.2	Modifizierung der gekoppelten DTA-TG .....	286
A.3	NEUGESTALTUNG DES HOCHVAKUUMSTANDES .....	289
A.3.1	Einleitung .....	289
A.3.2	Wartungshinweise / Regeneration.....	291
A.3.3	Stichpunktartige Betriebsanleitung .....	292
A.3.4	Erstinbetriebnahme bzw. Inbetriebnahme nach einem Stromausfall .....	294
A.4	EIN NEUES PREBGEFÄß FÜR DIE GLOVEBOX.....	295
<b>Anhang B: Servicestrukturen.....</b>		<b>297</b>
B.1	EINLEITUNG.....	299

B.2	EINKRISTALLSTRUKTURANALYSEN.....	301
B.3	DIE VERBINDUNG $C_{25}H_{27}NO$ (E1).....	303
B.4	DIE VERBINDUNG $C_{25}H_{27}NO$ (E2).....	307
B.5	DIE VERBINDUNG $C_{29}H_{29}NO$ (E3).....	312
B.6	DIE VERBINDUNG $C_{32}H_{44}O_2Si$ (E4).....	317
B.7	DIE VERBINDUNG $C_{19}H_{26}O_3$ (H1).....	322
B.8	DIE VERBINDUNG $C_{27}H_{31}NO_3$ (K1).....	326
B.9	DIE VERBINDUNG $C_{36}H_{39}O_4$ (K2).....	330
B.10	DIE VERBINDUNG $C_{30}H_{26}Fe_2$ (M1).....	334
B.11	DIE VERBINDUNG $Pd(C_{11}H_{19}O_2)_2$ (W1).....	338
B.12	DIE VERBINDUNG $Cu(C_{11}H_{19}O_2)_2$ (W2).....	342
<b>Anhang C: Meßparameter &amp; Strukturdaten.....</b>		<b>345</b>
C.1	STRUKTURDATEN VON $Cs_6Ge_2Se_6$ .....	347
C.2	MEß- UND STRUKTURDATEN VON $K_2Sn_3GeS_8$ .....	350
C.3	MEß- UND STRUKTURDATEN VON $K_2Sn_2Ge_2S_8$ .....	352
C.4	VON $K_2Sn_4S_8$ ZU $K_2SnGe_3S_8$ – EIN VERGLEICH.....	354
C.5	STRUKTURDATEN VON $K_2Hg_3Se_4$ .....	357
C.6	MEß- UND STRUKTURDATEN VON $[Hg_2Sb]GaCl_4$ .....	358
C.7	VERGLEICH VON TT- UND RT- $[Hg_2Sb]GaCl_4$ .....	364
C.8	MEß- UND STRUKTURDATEN VON $[Hg_2Sb]AlCl_4$ .....	366
C.9	VERGLEICH VON TT- UND RT- $[Hg_2Sb]AlCl_4$ .....	371
C.10	STRUKTURDATEN VON $[Hg_6As_4](InBr_6)Br$ .....	373
C.11	MEß- UND STRUKTURDATEN VON $[Hg_6Sb_4](InBr_6)Br$ .....	374
C.12	STRUKTURDATEN VON $[Hg_3Sb_2]GaBr_4$ .....	377
C.13	STRUKTURDATEN VON $C_{25}H_{27}NO$ (E1).....	379
C.14	STRUKTURDATEN VON $C_{25}H_{27}NO$ (E2).....	384
C.15	STRUKTURDATEN VON $C_{29}H_{29}NO$ (E3).....	389
C.16	STRUKTURDATEN VON $C_{32}H_{44}O_2Si$ (E4).....	394
C.17	STRUKTURDATEN VON $C_{19}H_{26}O_3$ (H1).....	405



---

C.18	STRUKTURDATEN VON $C_{27}H_{31}NO_3$ (K1) .....	409
C.19	STRUKTURDATEN VON $C_{36}H_{39}O_4$ (K2) .....	414
C.20	STRUKTURDATEN VON $C_{30}H_{26}Fe_2$ (M1).....	420
C.21	STRUKTURDATEN VON $Pd(C_{11}H_{19}O_2)_2$ (W1) .....	425
C.22	STRUKTURDATEN VON $Cu(C_{11}H_{19}O_2)_2$ (W2).....	428
<b>Anhang D: Definitionen, Abkürzungen &amp; Literaturverzeichnis .....</b>		<b>431</b>
D.1	DEFINITIONEN .....	433
D.2	ABKÜRZUNGEN .....	435
D.3	LITERATURVERZEICHNIS .....	436

*Diese Wissenschaft wurde langsam geboren. Viel menschlicher Geist verlor sich auf jener Straße ohne Ende, die zum ‚Elixir des Lebens‘ führen sollte, zum ‚Stein der Weisen‘, zum ‚Künstlichen Gold‘. Der Wahn von der ewigen Jugend, von der Allmacht, von dem ohne Mühe erreichbaren Reichtum hatte die Gehirne verblendet.*

*Erst nach Paracelsus gabelte sich jene Straße. Der eine Weg war der Weg der Scharlatane, der Quacksalber, der Narren, Betrüger und Verbrecher. Er führte in gerader Richtung zum Gefängnis oder zur Lächerlichkeit. Den anderen Weg gingen die Denker, die Sucher ohne Eitelkeit, die Forscher. Er führte über die Arbeit zum Ergebnis.*

*Aus der Alchimie ist die Chemie geworden.*

*(Autor unbekannt)*

# *Kapitel 1*

## *Einleitung & Problemstellung*



---

# 1 Einleitung & Problemstellung

Einer der faszinierendsten Aspekte der anorganischen Festkörperchemie ist die Strukturvielfalt, mit der von der Natur auch nicht triviale chemische Zusammensetzungen schnörkellos und facettenreich realisiert werden. Das energetische Minimum geht dabei in vielen Fällen mit einem „ästhetischen Maximum“ einher. Unter anderem lassen sich durch die Polyederdarstellung selbst komplizierteste strukturchemische Sachverhalte veranschaulichen und trotz des hohen Abstraktionsgrades einer strukturellen Interpretation zuführen. Selbst von scheinbar kompliziertesten Kristallstrukturen können auf diese Weise Beziehungen zu einfachen binären oder ternären Strukturtypen hergestellt werden. Schwer durchschaubare strukturchemische Aspekte solcher komplexen Verbindungen lassen sich dann auf einfache Prinzipien zurückführen und nahezu intuitiv verstehen.

Ein sehr schönes Beispiel hierfür sind sicherlich die Wirt-Gast-Verbindungen, die einen Großteil der vorliegenden Arbeit ausmachen. Wird beispielsweise das Hg–Sb-Netzwerk der Verbindung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  als cristobalitähnlich beschrieben, so entspricht dies einem Gerüst allseits eckenverknüpfter  $\text{SbHg}_{4/2}$ -Tetraeder. Gleichzeitig impliziert diese Betrachtungsweise die räumliche Anordnung von Quecksilber nach Art einer aufgeweiteten Diamantstruktur mit ausschließlicher Sesselkonformation, der Sechsring-Bausteine.

Der Ausgangspunkt für den dieser Arbeit zugrunde liegenden Beitrag zur Strukturchemie von anorganischen Feststoffen bzw. zunächst zu deren Synthese war die systematische Untersuchung der Zersetzung anorganischer Azide in Gegenwart von Quecksilberchalkogeniden und Edelmetallen. Erste Erfahrungen mit dieser Methode konnten bereits in der Schwerpunkt- und Diplomarbeit gesammelt werden. Dabei gelang die Darstellung von  $\text{RbIn}_7\text{S}_9$  und  $\text{CsIn}_7\text{S}_9$ , die den Grundstein für die gezielte Darstellung ternärer Alkalimetallchalkogenotriole nach dem „Baukastensystem“ im Rahmen anderer Dissertationen unserer Arbeitsgruppe lieferte. Dies gilt auch für die Darstellung einiger ternärer Alkalimetallchalkogenotetrole im Rahmen dieser Arbeit.

Alternativ sollten weitere Methoden zur Einführung von Alkalimetallen in multinäre Systeme untersucht werden. Aus den dabei erhaltenen Ergebnissen entwickelten sich neue weiterführende Fragestellungen hinsichtlich neuer Alkalimetallthiomercurate und supramolekularer Netzwerke mit Quecksilber. Daneben wurde im Rahmen von Kooperationen mit Arbeitsgruppen aus der Organischen und Analytischen Chemie eine Reihe von Molekülstrukturen röntgenographisch bestimmt.

# ***Kapitel 2***

## ***Allgemeiner Teil***





## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Herkunft der verwendeten Chemikalien

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten festkörperchemischen und naßchemischen Reaktionen wurden Elemente und Verbindungen mit möglichst hohen Reinheitsgraden verwendet. Einige Grundchemikalien wurden von führenden Chemieunternehmen dankenswerter Weise als Hochschullieferung (HSL) zur Verfügung gestellt. Eine Übersicht der verwendeten Elemente und Verbindungen sowie deren Spezifikation und Herkunft ist in Tabelle 2.1 zusammengestellt worden. Für naßchemische Reaktionen wurde demineralisiertes Wasser verwendet.

**Tabelle 2.1:** Herkunft und Spezifikation der verwendeten Edukte.

<b>Edukt</b>	<b>Form</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Hersteller</b>
Na	Stangen	> 99 %	FLUKA
K	Zylinderförmig	> 98 %	FLUKA
Al	Pieces; 2.5 – 3.9 mm	99.999 %	CHEMPUR
Ga	Splatters; 2 – 4 mm	99.9999 %	ALFA
In	Shot; 1 – 3 mm	99.9999 %	CHEMPUR
Ge	Powder; <200 µm	99.99 %	HERAEUS
Sn	Granules; 1 - 3 mm	99.999 %	HERAEUS
P	rot; Stücke	rein	HSL HOECHST
As	Powder; 30 Mesh	rein	VENTRON
Sb	Shot; 1 – 3 mm	99.9999 %	HERAEUS
Bi	Pieces	99.999 %	CHEMPUR
S	Pieces; < 7 mm	99.999 %	CHEMPUR
Se	Granules; 2 - 4 mm	99.999 %	CHEMPUR
Te	Powder; < 60 mesh	99.999 %	ALFA
	Pieces	99.999 %	CHEMPUR
I	Crystals	99.999 %	CHEMPUR

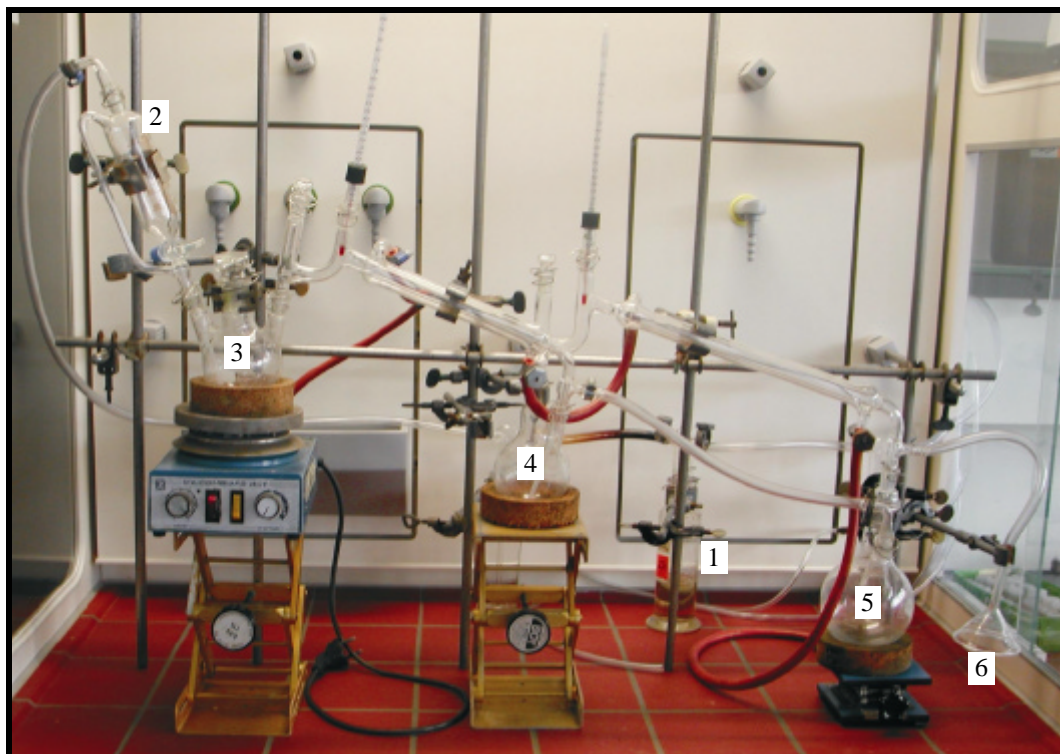
Tabelle 2.1 (Fortsetzung): Herkunft und Spezifikation der verwendeten Edukte.

<b>Edukt</b>	<b>Form</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Hersteller</b>
NaN <sub>3</sub>	-/-	98 %	HSL DYNAMIT NOBEL
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-/-	> 99 %	HSL SOLVAY
Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-/-	99.9 %	CHEMPUR
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-/-	99.9 %	CHEMPUR
KCl	-/-	> 99.5 %	MERCK
KBr	-/-	> 99.5 %	MERCK
KI	-/-	> 99.5 %	RIEDEL-DE-HAËN
GaCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <100 ppm	99.999+ %	ALDRICH
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	98.5 - 102 % bezogen auf Cu		C.T. BAKER
AgNO <sub>3</sub>	-/-	99 %	CHEMPUR
HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	99.4 – 100.4% bezogen auf Au		MERCK
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10%ige Lösung	> 99% Pt	MERCK
Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-/-	98+ %	CHEMPUR
HgCl <sub>2</sub>	-/-	> 99.5 %	ACROS
HgBr <sub>2</sub>	-/-	99+ %	CHEMPUR
HgI <sub>2</sub>	-/-	> 99 %	MERCK
HgO	99.0 – 100.5 % bezogen auf Hg		MERCK
HgS	-/-	99+ %	CHEMPUR
NH <sub>4</sub> OH	-/-	26 %	HSL RIEDEL-DE-HAËN /
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-/-	95 - 97 %	HSL BAYER
HNO <sub>3</sub>	-/-	65 %	HSL RIEDEL-DE-HAËN /
HCl	-/-	37 %	HSL BAYER
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	+ 1 % Petrolether	97 %	HSL ALKOHOLKONTOR KISKER
CHOONa	-/-	> 99 %	C.T. BAKER
N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	-/-	> 99 %	MERCK

## 2.2 Präparative Grundlagen

### 2.2.1 Darstellung der Alkalimetallazide

Für die Darstellung von Alkalimetallaziden sind zahlreiche Synthesen bekannt. Das jüngste Verfahren basiert auf der Umsetzung von wasserfreiem CsF mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  [1]. Die Darstellung von Rubidium- bzw. Cäsiumazid erfolgte für die vorliegenden Untersuchungen nach der Methode von SUHRMANN und CLUSIUS [2] durch Umsetzung der entsprechenden Alkalimetallcarbonate mit Stickstoffwasserstoffsäure. Aus Sicherheitsgründen wurde die Vorschrift leicht modifiziert [3,4]. Die verwendete Anlage (s. Abb. 2.1) wurde für den gesamten Zeitraum der Reaktion mit Stickstoff gespült, um eine möglichst geringe  $\text{HN}_3$ -Konzentration in der Gasphase zu gewährleisten und das Explosionsrisiko zu minimieren.



**Abbildung 2.1:** Apparatur zur Darstellung der Azide; 1) konzentrierte Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit, 2) 6%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3)  $\text{NaN}_3$ -Lösung, 4)  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ - bzw.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -Lösung, 5) Vorlage zur destillativen Abtrennung von überschüssiger  $\text{HN}_3$  und von Wasser, 6) Ableitung in eine Vorlage mit verdünnter Natronlauge zur Absorption der gasförmigen Stickstoffwasserstoffsäure.

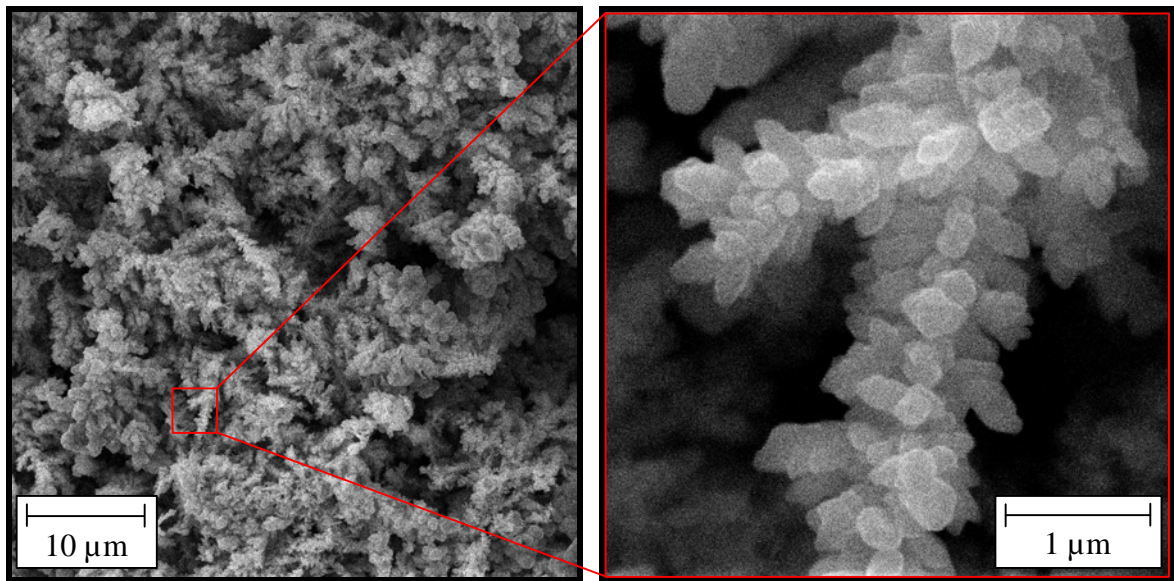
Die  $N_2$ -Atmosphäre verhinderte die „Alterung“ der wäßrigen  $HN_3$ -Lösung durch Reaktion mit Luftsauerstoff und somit spontane Explosionen [5].

Die Darstellung von  $HN_3$  erfolgte durch Zugabe einer verdünnten und gekühlten Schwefelsäure-Lösung zu einer wäßrigen  $NaN_3$ -Lösung. Die anschließende  $HN_3$ -Destillation in eine wäßrige Vorlage mit Rubidium- bzw. Cäsiumcarbonat führte zur Bildung des Azids bei gleichzeitiger Zersetzung des Carbonats. Eine möglichst vollständige Umsetzung des Carbonats wurde durch einen Überschuß an  $HN_3$  erreicht, der unmittelbar nach der abgeschlossenen Umsetzung abdestilliert wurde. Die Azide wurden aus Ethanol umkristallisiert und bei 423 K im dynamischen Ölpumpen-Vakuum (ca. 0.1 mbar) bis zur Massenkonstanz getrocknet. Die Pulverdiffraktogramme von  $RbN_3$  und  $CsN_3$  zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den auf Basis bekannter Strukturdaten [6] berechneten Diffraktogrammen. Eine signifikante Verunreinigung durch kristalline Nebenprodukte konnte daher ausgeschlossen werden. Die Azide wurden in Schlenkgefäßen unter Schutzgas verwahrt, um dem hygroskopischen Charakter dieser Verbindungen Rechnung zu tragen.

## 2.2.2 Darstellung von Edelmetallschwämmen

### 2.2.2.1 Darstellung von feinverteiltem Kupfer

Die Darstellung von feinverteiltem Kupfer erfolgte durch elektrolytische Abscheidung. Aufgrund des vergleichsweise unedlen Charakters von Kupfer wurde die Präparation unter  $N_2$ -Atmosphäre in sauerstofffreiem Wasser durchgeführt. Die besten Resultate konnten mit einer 0.2 molaren  $CuSO_4$ -Lösung erzielt werden. Bei einer Spannung von 22 V wuchsen langsam schwarze, voluminöse „Kupfer-Knäuel“ von der Fe-Kathode in Richtung Fe-Anode. Die filigranen Strukturen (s. Abb. 2.2) wurden mit einem kleinen Draht vorsichtig aus der Lösung separiert, gewaschen und getrocknet. Durch EDX-Analyse konnten Spuren von Schwefel innerhalb des Probenmaterials nachgewiesen werden. Die S-Spuren könnten aus  $CuSO_4$ -Resten oder aus S-haltigem Trägermaterial stammen. Das Produkt wurde bis zur späteren Verwendung unter Schutzgasatmosphäre verwahrt.



**Abbildung 2.2:** REM-Aufnahmen des durch Elektrolyse dargestellten feinverteilten Kupfers. Die Partikelgröße liegt in der Größenordnung von ca. 200 nm.

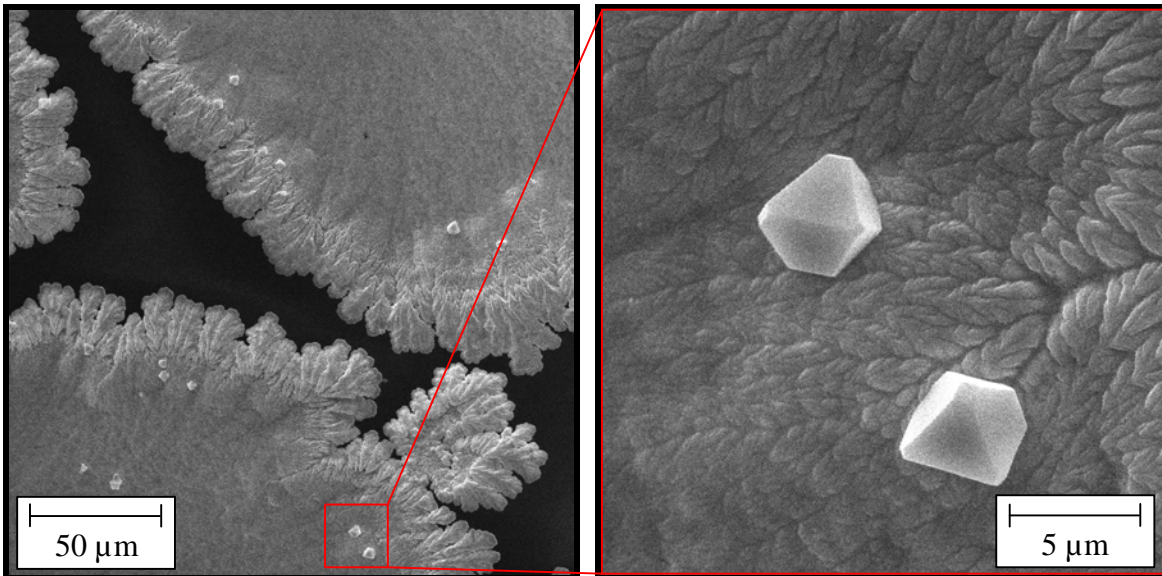
### 2.2.2.2 Darstellung von fraktalem Silber

Fraktales Silber wurde analog zu [7] durch Elektrolyse einer ammoniakalischen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung dargestellt. Bei einer Spannung von 22 V wuchsen die „Silberbäumchen“ langsam von der Cu-Kathode in Richtung Cu-Anode. Die filigranen Strukturen wurden mit einem Filterpapier vorsichtig von der Lösung separiert, gewaschen und getrocknet. Durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen konnten auf der Produktoberfläche vereinzelte Mikrokristalle nachgewiesen und durch quantitative EDX-Analysen als  $\text{AgCl}$  identifiziert werden (s. Abb. 2.3). Der Ursprung der ubiquitär vorhandenen Chloridionen konnte hierbei nicht zweifelsfrei geklärt werden. Das Produkt wurde bis zur späteren Verwendung unter Schutzgasatmosphäre verwahrt.

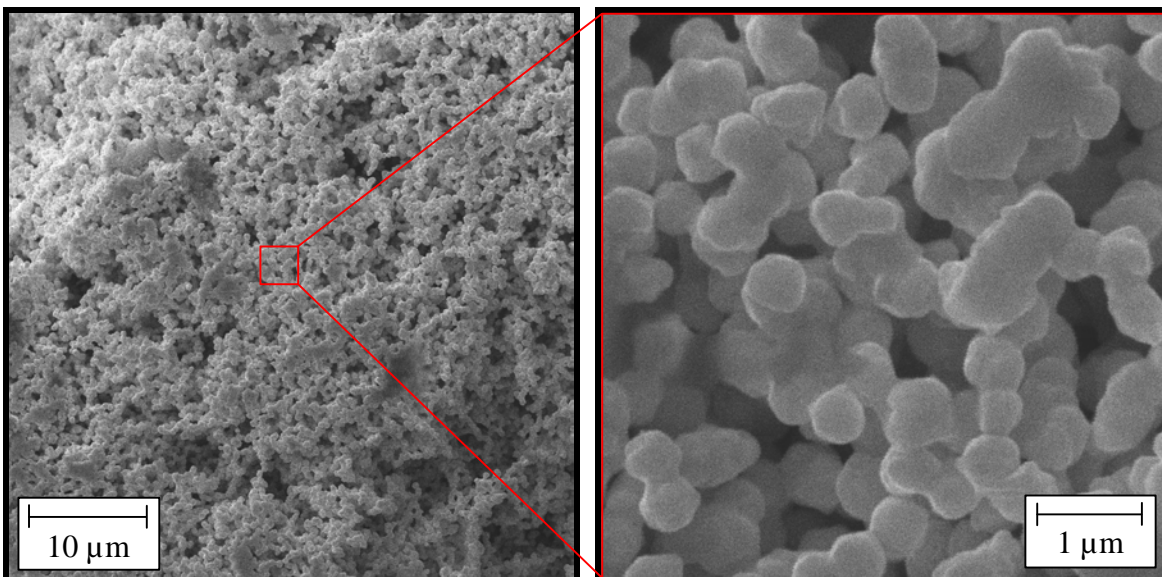
### 2.2.2.3 Darstellung von kolloidalem Gold

Kolloidales Gold [8] konnte durch Umsetzung einer wässrigen Tetrachlorogold(III)-säure-Lösung mit einem Überschuss an Oxalsäure in der Siedehitze synthetisiert werden. Der Niederschlag wurde anschließend gewaschen und getrocknet. Das Produkt bildete Konglomerate und zeigt weder den typischen Glanz noch die Duktilität von Gold. Anhand rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen (s. Abb. 2.4) konnte die Teilchengröße der einzelnen „Goldkugeln“ bestimmt werden. Das Produkt wurde bis zur späteren

Verwendung unter Schutzgasatmosphäre verwahrt.



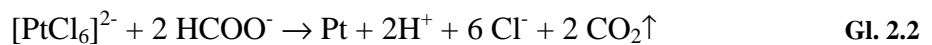
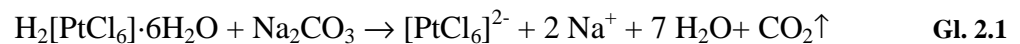
**Abbildung 2.3:** REM-Aufnahmen des durch Elektrolyse dargestellten fraktalen Silbers. Auf der feinstrukturierten Oberfläche wachsen oktaedrische Kristalle. Durch EDX-Analysen konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, daß es sich um AgCl-Kristalle handelt. Der Ursprung der Chloridionen konnte nicht geklärt werden.



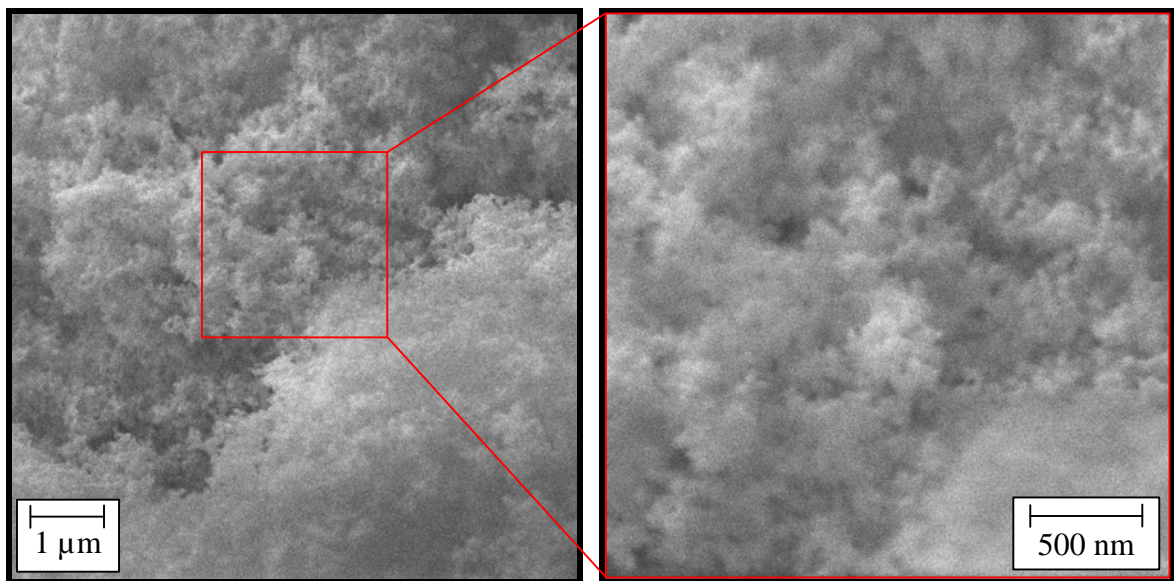
**Abbildung 2.4:** REM-Aufnahmen des Goldschwamms in unterschiedlichen Vergrößerungen. Der Teilchendurchmesser liegt in der Größenordnung von ca. 500 nm.

### 2.2.2.4 Darstellung von Platinmohr

Zur Darstellung von Platinmohr [9] wurden 10 ml einer Hexachloroplatin(IV)-säure-Lösung mit 50 ml demineralisiertem Wasser verdünnt und in der Hitze mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren in eine siedende 10%ige Natriumformiat-Lösung eingetragen. Entsprechend den folgenden Reaktionsgleichungen (s. Gl. 2.1 u. 2.2)



bildete sich feinstverteiltes Platin. Der schwarze Niederschlag (s. Abb. 2.5) wurde abschließend filtriert und getrocknet. Das Produkt wurde bis zur späteren Verwendung unter Schutzgasatmosphäre verwahrt.



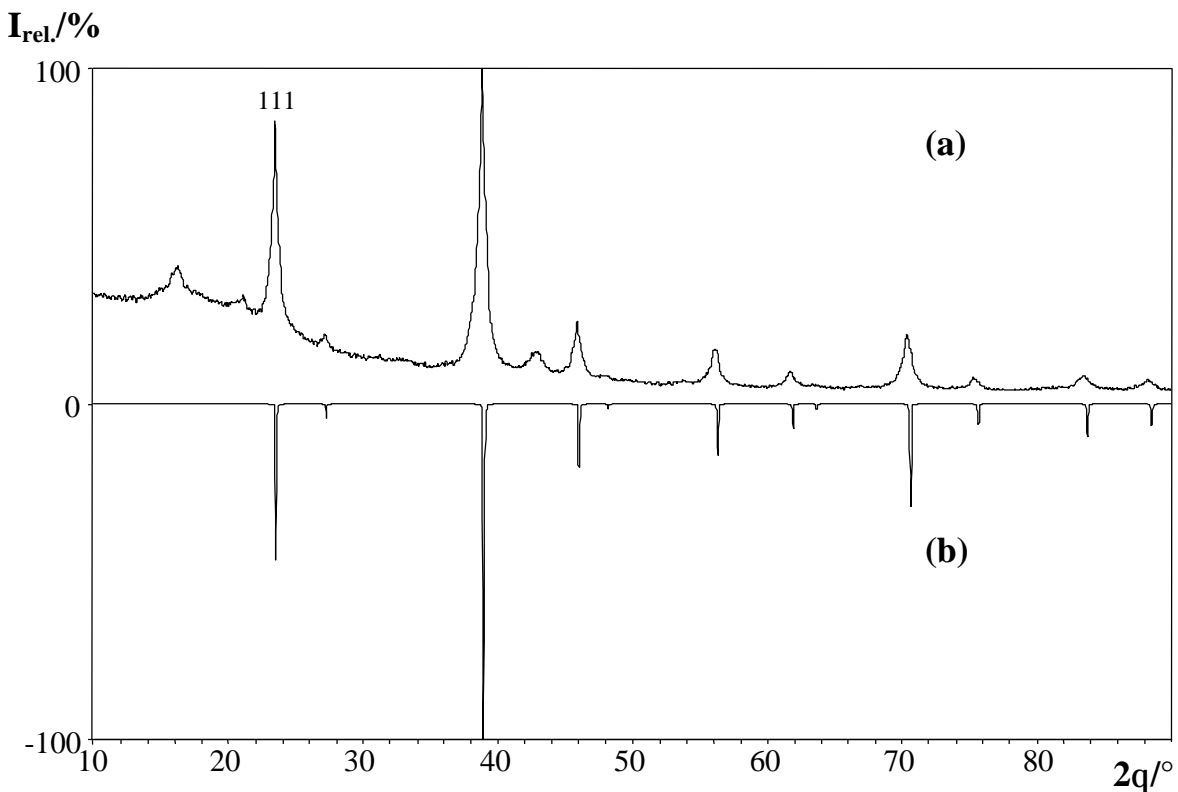
**Abbildung 2.5:** REM-Aufnahmen von amorphem Platin. Auch bei hoher Vergrößerung ist keine regelmäßige Strukturierung zu erkennen.

### 2.2.3 Darstellung binärer Alkalimetallchalkogenide

Die Darstellung der Alkalimetallchalkogenide  $\text{A}_2\text{X}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Elemente in flüssigem Ammoniak. Die Reaktion wurde in einer eigens entwickelten Apparatur durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung

befindet sich im Anhang A.1. Die erhaltenen Produkte zeigten bei den abschließenden röntgenographischen Untersuchungen eine gute Übereinstimmung der Reflexlagen und -intensitäten mit den auf Basis von Einkristallstrukturdaten [10] berechneten Diffraktogrammen. Unabhängig vom Alkalimetallchalkogenid beobachtete man eine ausgeprägte Reflexverbreiterung, die auf eine geringe Kristallitgröße schließen lässt. Entsprechend der Scherrer-Formel [11] lässt sich die mittlere Kristallitgröße abschätzen. Sie variiert von 17 nm bei  $\text{Na}_2\text{Se}$  bis zu 53 nm bei  $\text{Na}_2\text{Te}$  ( $\text{Na}_2\text{S}$ : 18 nm,  $\text{K}_2\text{S}$ : 31 nm,  $\text{K}_2\text{Se}$ : 42 nm und  $\text{K}_2\text{Te}$ : 51 nm, jeweils bezogen auf den 111-Reflex).

Das exemplarisch abgebildete Pulverdiffraktogramm (s. Abb. 2.6) zeigt neben den Reflexen von  $\text{Na}_2\text{S}$  einen deutlich ausgeprägten Untergrund, der auf amorphe Anteile des Produktes zurückzuführen ist. Die „Reflexe“ bei  $15^\circ$  und  $42^\circ$  lassen sich durch Streuanteile innerhalb des verwendeten Trägersystems (Folie und Fett) erklären.



**Abbildung 2.6:** (a) Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $\text{Na}_2\text{S}$  im Vergleich zu (b) einem auf Basis bekannter Einkristallstrukturdaten [10] berechneten Diffraktogramm. Der erhöhte Untergrund bei  $2\theta$ -Werten von  $15^\circ$  und  $42^\circ$  ist auf Streuanteile der Fettmatrix bzw. der Folie zurückzuführen.



## 2.2.4 Darstellung binärer Quecksilber(I)halogenide

Für die Synthese quecksilberhaltiger Wirt-Gast-Verbindungen wurden neben den käuflich erworbenen Quecksilber(II)halogeniden auch die entsprechenden Quecksilber(I)halogenide eingesetzt. Um möglichst phasenreine Zwischenprodukte zu erhalten, erfolgte die Darstellung von  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) entsprechend der Vorschrift von SAHA und CHOUDHURI [12]. Die naßchemische Umsetzung einer verdünnten salpetersauren Quecksilber(I)nitrat-Lösung mit einer konzentrierten Kaliumhalogenid-Lösung und die Lagerung der Quecksilber(I)halogenide erfolgte unter Rotlicht bzw. unter Lichtausschluss, da diese Verbindungen zu lichtinduzierten Disproportionierungen neigen.

## 2.2.5 Festkörperchemische Präparationen – Allgemeines –

In den nun folgenden Abschnitten werden zahlreiche festkörperchemische Reaktionen vorgestellt und beschrieben. So unterschiedlich die Endprodukte in ihren Eigenschaften auch sein mögen, so gleichen sich die Präparationen in weiten Teilen. Ausnahmen werden an den entsprechenden Stellen diskutiert.

Die Einwaage der Edukte erfolgte auf einer nivellierten Waage mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1$  mg. Es wurden ausschließlich ausgeheizte Quarzampullen ( $p = 0.1$  mbar,  $T = 753$  K) verwendet. Die Edukte wurden in Quarzampullen überführt und im statischen Hochvakuum ( $p \approx 5 \cdot 10^{-5}$  mbar) mit Hilfe eines  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Brenners eingeschmolzen. Die Homogenisierung der Proben erfolgte bei 1273 K im Schmelzfluß. Nach dem Abschrecken der Ampullen in Eiswasser wurden die Proben in einem Achat-Mörser verrieben und erneut in Quarzampullen eingeschmolzen. Die evakuierten Ampullen wurden abschließend in reglergesteuerten Röhrenöfen getempert. Der geschätzte Fehler der Tempertemperatur lag bei  $\Delta T \approx \pm 10$  K, die anfängliche Temperaturkontrolle erfolgte über ein externes Ni/CrNi-Thermoelement. Die durchschnittliche Temperdauer betrug eine Woche.

## 2.2.6 Darstellung binärer Tetrelchalkogenide

Die Synthese gemischtvalenter Alkalimetallthiostannate und -germanate (s. Kap. 4) erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Elemente oder durch Umsetzung binärer Vorstufen.

### 2.2.6.1 Darstellung von GeS und GeS<sub>2</sub>

Die Darstellung von GeS durch direkte Umsetzung der Elemente orientierte sich an dem von SCHÖNHERR und STETTER beschriebenen Verfahren [13]. Wegen der großen Oberfläche des verwendeten Germaniumpulvers und der ausgeprägten Präferenz von Germanium zur Bildung oxidhaltiger Oberflächen wurde mit einem 10%igen Germaniumüberschuß gearbeitet. Durch eine Transportreaktion (953 K → 673 K) konnten die Darstellung und die Trennung des gebildeten GeS von überschüssigem Germanium erreicht werden. Das Produkt wurde durch mehrmalige Sublimation weiter aufbereitet. Die Pulverdiffraktogramme von GeS zeigten eine sehr gute Übereinstimmung der Reflexlagen und -intensitäten mit den auf Basis bekannter Strukturdaten [14] berechneten Diffraktogrammen. Eine signifikante Verunreinigung durch kristalline Nebenprodukte konnte daher ausgeschlossen werden.

Die spätere Darstellung von GeS<sub>2</sub> erfolgte durch Umsetzung von GeS mit äquimolaren Mengen an Schwefel bei 823 K. Auch hier zeigten die erhaltenen Pulverdiffraktogramme eine sehr gute Übereinstimmung mit den auf Basis bekannter Strukturdaten [15] berechneten Diffraktogrammen.

### 2.2.6.2 Darstellung von SnS und SnS<sub>2</sub>

Die Darstellung von SnS erfolgte durch direkte Umsetzung der Elemente bei 873 K. Die Darstellung von SnS<sub>2</sub> glich dem bereits für GeS<sub>2</sub> beschriebenen Verfahren. Anhand eines Vergleichs der Pulverdiffraktogramme von SnS und SnS<sub>2</sub> mit den auf Basis bekannter Strukturdaten [14,16] berechneten Diffraktogrammen konnte eine Verunreinigung ausgeschlossen werden.

## 2.2.7 Darstellung binärer Quecksilberchalkogenide

Die Darstellung der binären Quecksilberchalkogenide HgSe und HgTe kann auf naßchemischem und festkörperchemischem Wege erfolgen [17]. Beide Methoden besitzen Vor- und Nachteile, die sorgfältig gegeneinander abgewogen werden müssen. Bei den naßchemischen Reaktionen besteht immer die Gefahr einer Kontamination des Produktes durch unvollständig abreagierte Edukte, Zwischenprodukte und durch bereits im eingesetzten Ausgangsstoff vorhandene Verunreinigungen.

Die Quecksilberchalkogenide sollten für die Darstellung von Alkalimetallchalkogenomercuraten (s. Kap. 5) eingesetzt werden. Die ebenfalls erforderlichen Alkalimetallchalkogenide wurden, wie bereits beschrieben, in flüssigem Ammoniak synthetisiert. Die eduktbehaftete Verunreinigung belief sich dort auf maximal 2% (s. Tab. 2.1). Eine mögliche, aber unwahrscheinliche Anwesenheit von gebildeten Ammoniakaten und Aminen ist dabei nicht berücksichtigt. Eine zusätzliche Verunreinigung sollte daher möglichst vermieden werden.

### 2.2.7.1 Darstellung von HgSe und HgTe (festkörperchemisch)

Die Darstellung von HgSe und HgTe erfolgte ausgehend von den entsprechenden Elementen bei 873 K analog zu [18]. Um dem Dampfdruck des Quecksilbers bei diesen Temperaturen Rechnung zu tragen, wurden für die stöchiometrischen Ansätze entsprechend großräumig dimensionierte Ampullen verwendet, um den Innendruck auf maximal 10 bar zu begrenzen. Die Röhrenöfen befanden sich in Abzügen, um im Falle einer Explosion den Hg-Dampf möglichst frühzeitig abzuleiten. Die Produkte bestanden ausnahmslos aus grauschwarzen Kristallen und zeigten bei den abschließenden röntgenographischen Untersuchungen eine sehr gute Übereinstimmung der Reflexlagen und -intensitäten mit den auf Basis von Einkristallstrukturdaten [19] berechneten Diffraktogrammen.

### 2.2.7.2 Darstellung von HgSe und HgTe (naßchemisch)

Die Darstellung auf naßchemischem Wege erfolgte in Analogie zu dem in [20] vorgestellten Verfahren. HgO und das entsprechende Chalkogen (Se, Te) wurden jeweils

in Salpetersäure gelöst, die Lösungen vereinigt und langsam zu einer ammoniakalischen Hydrazinsulfat-Lösung gegeben. Der gebildete Niederschlag wurde abgenutscht, gewaschen und getrocknet. Die Reinheit der Produkte wurde röntgenographisch überprüft.

---

## 2.3 Physikalische Untersuchungsmethoden

### 2.3.1 Röntgenographische Untersuchungen

Zur Reinheitsbestimmung der eingesetzten Edukte und zur Charakterisierung der Produkte dienten Pulverdiffraktogramme, die mittels eines Pulverdiffraktometers Typ D5000 der Firma SIEMENS (Karlsruhe) unter Verwendung der entsprechenden Steuersoftware [21] aufgenommen wurden. Da es sich bei den Edukten und den Produkten fast ausschließlich um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben handelte, mußte von der herkömmlichen Meßroutine abgewichen werden. Die gemörserten Proben wurden zwischen zwei Mylar-Folien in einer Matrix aus Hochvakuumfett (Lithelen, Fa. LEYBOLD VAKUUM GmbH, Köln) eingebettet und auf einem rotierenden Flachbettprobenträger vermessen. Diese unkonventionelle Art der Proben-Präparation bedingt im Vergleich zu Messungen ohne Fettmatrix ein etwas schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis, ermöglicht jedoch den Verzicht auf meßzeitintensive Markröhrchenmessungen.

Die Diffraktogramme wurden in Transmission mit einem Primärmonochromator für die Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Die aktive Fokussierung des Primärmonochromators wird beim D5000 durch einen auf den Radius von  $2R$  geschliffenen und auf den Radius  $R$  gebogenen Germanium-Monochromator (JOHANNSON-Typ) unter Verwendung der Netzebene (111) erreicht. Die genauen Spezifikationen der Diffraktometer sind der Tabelle 2.2 zu entnehmen. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgt mit dem Programmpaket VISUAL X<sup>POW</sup> [22] sowie dessen Nachfolgeprodukt, dem WINX<sup>POW</sup> [23]. Mit den Programmsystemen ist eine graphische Darstellung der Messungen möglich. Sie enthalten zusätzlich automatische Reflexsuch- und Indizierungsprogramme (ITO/Werner und TREOR/Visser) sowie ein Verfeinerungsprogramm (Least Square Verfahren).

**Tabelle 2.2:** Geräteparameter und Einstellungen am D5000.

Maximaler Meßbereich ( $2\theta$ ):	0.15 – 120°
Detektor:	Linearer OED
Winkelauflösung:	0.0077°
Max. Zählrate des OED:	$5 \cdot 10^4$ cts
Zählgas:	Ar/CH <sub>4</sub> („P10-Gas“)
Innendruck:	8 bar
Verwendete Schrittweite:	0.008°

Einkristallstrukturuntersuchungen wurden sowohl am CAD4 der Firma ENRAF-NONIUS (Delft, NL) mit Szintillationszähler als auch am STOE-IPDS (Image Plate Diffraction System) durchgeführt. Beide Systeme verwenden einen Graphitmonochromator für die Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm bzw. 71.073 pm). Für die Tieftemperaturmessungen am IPDS stand ein Cryostream Coller (Fa. OXFORD CRYOSTREAMS,UK) zur Verfügung. Eine genauere Spezifikation ist den jeweiligen Einkristallstrukturanalysen zu entnehmen. Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte mit dem Programmpaket der Firma STOE [24-36] sowie den Programmen SHELXS-97, SHELXL-97 [37,38] und JANA2000 [39]. Zur Visualisierung der Strukturen wurde das Programm DIAMOND [40] verwendet.

### 2.3.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Zur Aufnahme der IR-Absorptionsspektren dienten die beiden FT-IR-Spektrometer IFS 25 und IFS 113v der Firma BRUKER (Rheinstetten). Die Raman-Untersuchungen wurden am RFS 100/S (Fa. BRUKER) und am OMARS 89 (Optical Multichannel and Raman Spectroscopy, Fa. DILOR-JOBIN YVON-SPEX) durchgeführt. Die Spektren wurden in einem Bereich von  $4000 - 80$  cm<sup>-1</sup> mit einer spektralen Auflösung von  $2$  cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit der OPUS-Spektrometrie-Software [41].

Das IFS 25-Spektrometer verwendet ein klassisches MICHELSON-Interferometer mit einem Global aus Siliciumcarbid als Strahlungsquelle und einem germaniumbedampften Kaliumbromid-Einkristall als Strahlteiler. Als Detektor dient ein pyroelektrischer Strahlungsempfänger mit deuteriertem Triglycinsulfat (DTGS).

Das IFS 113v-Spektrometer verwendet ein GENZEL-Interferometer. Der bewegliche Spiegel beim GENZEL-Interferometer wird nahezu reibungsfrei auf einem Luftkissen geführt, wodurch sich geringe Totzeiten bei der Spiegelbewegung, eine geringe Trägheit und eine lange Haltbarkeit ergeben. Durch den Einsatz fokussierender Spiegel wird die Streustrahlung vermindert und die Signalintensität erhöht. Um Temperaturschwankungen und Feuchtigkeitseinschlüsse zu vermeiden, wird der gesamte optische Bereich des IFS 113v-Spektrometers auf 306 K temperiert und evakuiert. Im MIR-Bereich (4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ) wird ein Globar aus Siliciumcarbid, im FIR-Bereich (700 – 50  $\text{cm}^{-1}$ ) eine Hg-Dampflampe als Strahlungsquelle verwendet. Als Strahlteiler fungiert im MIR-Bereich ein germaniumbedampfter Kaliumbromid-Einkristall, während im FIR-Bereich Mylar-Folien unterschiedlicher Schichtdicken (3.5 – 23.0  $\mu\text{m}$ ) und Kreuzgitter eingesetzt werden. Zur Detektion dient sowohl im MIR- wie auch im FIR-Bereich ein pyroelektrischer Strahlungsempfänger mit deuteriertem Triglycinsulfat (DTGS) als ferromagnetisches Material.

Beim FT-Raman-Spektrometer RFS 100/S (Fa. BRUKER, Karlsruhe) dient ein luftgekühlter, diodengepumpter Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) als Lichtquelle. Die Leistung an der Probe kann von 10 mW bis 600 mW variiert werden. Das verwendete Rocksolid<sup>TM</sup>-Interferometer ähnelt dem MICHELSON-Interferometer; die Spiegel stehen jedoch nicht senkrecht, sondern in einem Winkel von  $120^\circ$  zueinander. Als Detektor dient eine stickstoffgekühlte Ge-Diode. Für die Tieftemperaturmessungen wird die Tieftemperaturmeßzelle R495 in Kombination mit der Steuereinheit I0454 verwendet (Fa. BRUKER, Karlsruhe). Beim OMARS 89 erfolgt die Anregung über einen  $\text{Ar}^+$ -Ionengaslaser ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) und die Detektion über eine CCD-Kamera. Die Laserleistung wird bei den Messungen entsprechend der Strahlungsempfindlichkeit der Probe variiert.

Die Aufnahmen der FIR-Spektren erfolgten als Nujol- oder Polyöl-Anreibungen (Uvasol, Fa. MERCK, Darmstadt) auf PE-Plättchen. Für die Raman-Messungen wurden die polykristallinen Proben unverdünnt in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen (Borosilicatglas,  $\text{Ø} = 1 \text{ mm}$ , Fa. HILGENBERG, Malsfeld) gefüllt und unter Argon-Atmosphäre eingeschmolzen.

### 2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Neben den röntgenographischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden von einigen Produkten sowohl qualitative als auch quantitative Analysen am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Zur visuellen Darstellung und Analyse der Kristalle wurde ein Rasterelektronenmikroskop CS44 (Fa. CAMSCAN, Cambridge) verwendet. Die qualitative und quantitative Analyse der Produkte erfolgte mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX-System, Fa. EDAX, Cambridge) mit einer Auflösung von 150 eV für die Mn-K $\alpha$ -Linie. Das Spektrometer verwendet einen stickstoffgekühlten Lithium-gedrifteten Silicium-Detektor. Zusätzlich steht noch ein wellenlängendispersives Röntgenspektrometer (WDX-System, Fa. MICROSPEC, Fremont) mit Proportionalzählrohr und einer Auflösung von 10 eV bezogen auf die Mn-K $\alpha$ -Linie zur Verfügung. Die Datenauswertung erfolgte mit einer speziellen EDX-Software [42] bzw. mit dem Programmpaket WDX-3PC [43].

Da es sich bei den Produkten ausnahmslos um luft- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Substanzen handelte, mußte mit einem sog. „Container“ gearbeitet werden. Der Probenträger wurde auf einem Sockel befestigt, der mit einer Hülse luftdicht abgeschlossen werden konnte. In der Glovebox ließen sich nun die Kristalle auf den Probenträger aufbringen und nach dem Verschließen zum Rasterelektronenmikroskop (REM) transportieren. Dort konnte der „Container“ über ein Schleusensystem in den Probenraum überführt werden. Es bestand jedoch keine Möglichkeit, die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben mit Gold zu besputtern oder mit Kohlenstoff zu bedampfen, da eine entsprechende Schleusentechnik für die Sputter- bzw. Bedampfungsgeräte nicht zur Verfügung stand. Aufladungen der Proben konnten daher nicht in allen Fällen vermieden werden. Die quantitativen EDX- und WDX-Analysen an nichtleitenden Proben konnten nur unter Einschränkungen durchgeführt werden.



---

### 2.3.4 Differenzthermoanalyse

Zur Bestimmung der optimalen Reaktionsbedingungen und -temperaturen für die Synthese phasenreiner Produkte aber auch zur Bestimmung des Schmelzverhaltens wurden von den erhaltenen Produkte Differenzthermoanalysen (DTA L-62, Fa. LINSEIS, Selb) durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einem teilweise modifizierten Meßaufbau, der die Analyse in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampullen ermöglichte. Die Aufheizrate betrug bei allen Messungen 5 K/min.

Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit dem Programm TAWin [44] der Firma LINSEIS. Zur Kalibrierung und Auswertung der thermischen Signale wurde jeweils die Onset-Temperatur der Umwandlung bestimmt.



# ***Kapitel 3***

## ***Die Azidersetzung***



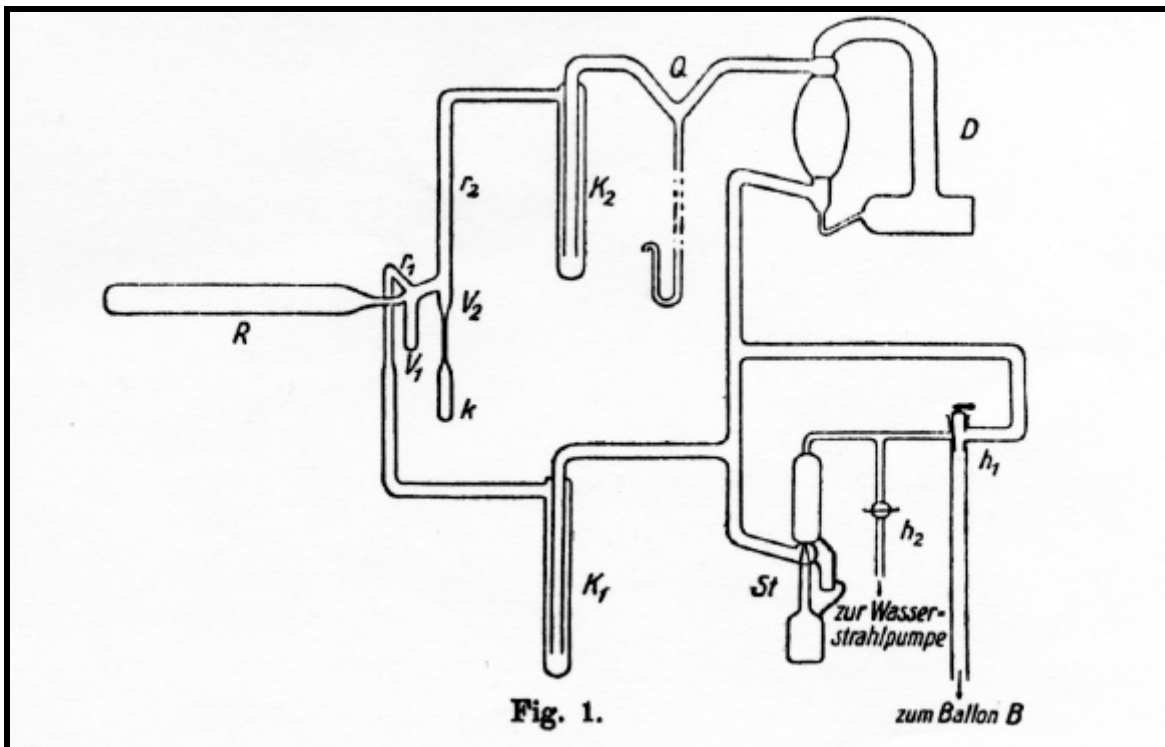
## 3 Die Azidzerersetzung

### 3.1 Einleitung

Die Azidzerersetzung wird seit der Darstellung der Alkalimetallazide durch SUHRMANN und CLUSIUS [2] zur Reindarstellung von Rubidium und Cäsium eingesetzt. Spätestens seit den Arbeiten von ZACHWIEJA [45], der für die Synthese von RbAu und CsAu die Umsetzung eines Gemenges von Alkalimetallazid mit Goldschwamm bei 673 K verwendete, erlebt die „Azid-Methode“ eine Renaissance. Der wichtigste Vorteil dieses Verfahrens liegt in der indirekten Dosierung des Alkalimetalls ohne die Gefahr von Sauerstoffverunreinigungen.

Das Potential zur Darstellung von ternären und quaternären Chalkogeniden wurde bereits im Vorfeld dieser Arbeit erkannt [3,4]. Entsprechende Versuchsreihen wurden daher im dynamischen Vakuum durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigten sich bei der Zersetzung der reinen Azide deutliche Unterschiede zu den Ergebnissen von SUHRMANN und CLUSIUS [2]. Die Zersetzungstemperaturen für  $\text{RbN}_3$  und  $\text{CsN}_3$  von 668 K bzw. 663 K konnten nicht reproduziert werden, vielmehr wurden selbst nach mehrtägigem Tempern oberhalb von 773 K keine Zersetzungerscheinungen beobachtet. Weitere Untersuchungen und erneutes Quellenstudium führten zu der Annahme, daß die Ursache der frühzeitigen Zersetzungen in einer Verunreinigung des Probenmaterials zu suchen sei.

*> Die zur Zersetzung der Azide [von SUHRMANN und CLUSIUS] benutzte Apparatur (s. Abb. 3.1)  $\frac{1}{4}$  bestand ganz aus Jenaer Geräteglas  $\frac{1}{4}$  Alle Glasteile wurden im Sauerstoffgebläse miteinander verschmolzen  $\frac{1}{4}$  Die Zersetzung des Azids geschah in Retorte R  $\frac{1}{4}$  Bei der Zersetzung des Rubidium- und Cäsiumazids befand sich das Material in einem einseitig zugeschmolzenen Rohr aus klarem Quarz, das in die Retorte R eingelegt war  $\frac{1}{4}$  Darauf schmolzen wir R an die Apparatur an  $\frac{1}{4}$  [2]*

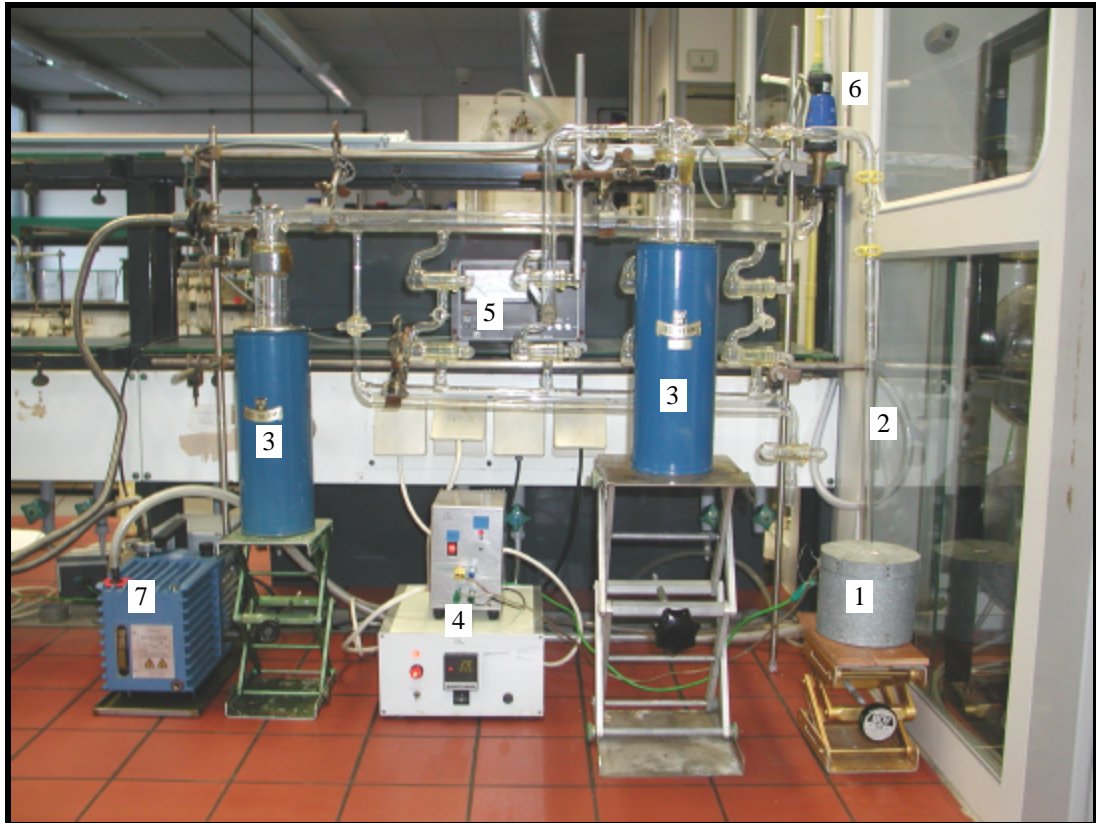


**Abbildung 3.1:** Die von SUHRMANN und CLUSIUS verwendete Zersetzungsapparatur (Abbildung aus [2]) mit Retorte (R), Vorlage ( $V_1$ ,  $V_2$ ), Kühlrohr ( $K_1$ ,  $K_2$ ), Röhrchen ( $r_1$ ,  $r_2$ ), Kölbchen ( $k$ ), Quecksilberverschluss (Q), Quecksilberdiffusionspumpe (D) und Quecksilberdampfstrahlpumpe (St).

Durch das Verschmelzen der Retorte mit der Anlage kommt es an den Ansatzstellen zu einem Eintrag des Glasmaterials in die Gasphase und somit zwangsläufig zu einer Kontamination des Azids. Die freigesetzten Aluminate und Silicate könnten somit für die niedrigen Zersetzungstemperaturen verantwortlich sein. Bestätigt wird diese Vermutung durch eigene Zersetzungsversuche in Gegenwart von Triel- und Tetrelchalkogeniden, die zu stürmischen bis explosionsartigen Umsetzungen im Temperaturbereich von 573 K bis 653 K führen [4]. Gleichzeitig würde der Eintrag von feinverteiltem Ampullenmaterial auch die von SUHRMANN und CLUSIUS beschriebene Anwesenheit von Silicat im Rückstand erklären. Ungeklärt bleibt die Natur der von SUHRMANN und CLUSIUS beschriebenen „Rubidium- und Cäsiumnitride“ im entsprechenden Zersetzungsrückstand. Laut BRESE und O'KEEFFE [46] bilden die beide Alkalimetalle Rubidium und Cäsium keine binären Nitride. Solche Nitride sind bis heute nicht bekannt.

## 3.2 Versuchsaufbau und -durchführung

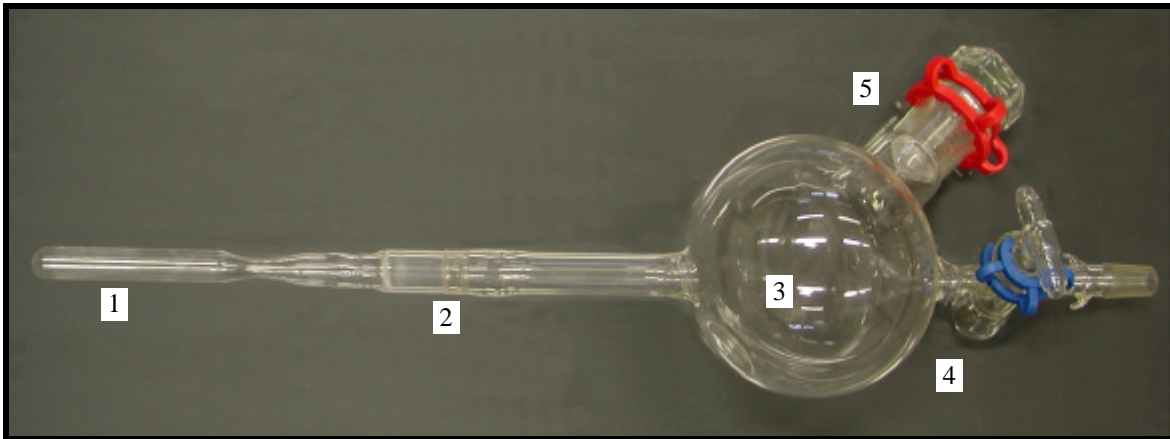
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die bereits im Vorfeld [4] begonnenen Untersuchungen fortgeführt und die Fragestellungen auf katalytische Aspekte erweitert. Die Versuche wurden in der in Abbildung 3.2 dargestellten Apparatur durchgeführt.



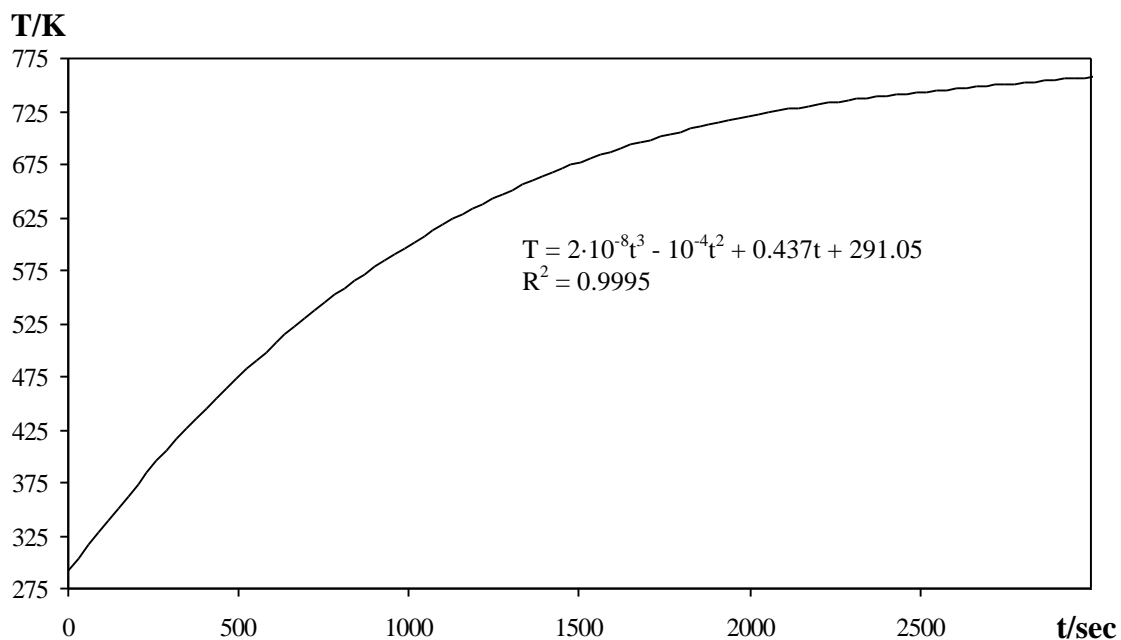
**Abbildung 3.2:** Verwendete Apparatur zur Azidzerersetzung: 1) Zersetzungsofen, 2) Ampulle am Vakuumrechen, 3) Kühlfallen mit fl. N<sub>2</sub>, 4) Ofenregler, 5) Manometer, 6) Druckmeßkopf, 7) Ölpumpe.

Die eigentliche Zersetzung fand in einer ca. 10 cm Quarzampulle statt, die über einen Schachtelhalm und eine ca. 25 cm Duranröhre mit einem 500 ml Zweihalskolben verbunden war (s. Abb. 3.3). Bei früheren Versuchen kam es während den explosionsartigen Umsetzungen zu einem Gasstau innerhalb der Ampulle, der durch den geringen Strömungsquerschnitt des Hochvakuumhahns nicht immer schnell genug abgeleitet werden konnte. Durch Einsatz einer Zersetzungsampulle mit einem Expansionsvolumen von 500 ml vor dem ersten Engpass konnte dieses Problem behoben und die Anlage vor Zerstörung geschützt werden. Aus Sicherheitsgründen wurde die Zersetzungsampulle mit

einem engmaschigen Drahtnetz ummantelt. Der verwendete Ofen erreichte nach ca. 50 Minuten die Maximaltemperatur von 768 K (s. Abb. 3.4). Der geschätzte Fehler lag bei  $\Delta T \approx \pm 10$  K, die Temperaturkontrolle erfolgte über ein Ni/CrNi-Thermoelement.



**Abbildung 3.3:** Spezielle Zersetzungsampulle mit optional vorhandener Einschnürung: 1) Quarzglas, 2) Schachtelhalm als Übergang zum Duranglas, 3) Expansionsvolumen, 4) Über einen Beutelhahn erfolgt der Vakuumschluss, 5) NS29-Schliff als Probenaufnahme.



**Abbildung 3.4:** Temperaturverlauf des Zersetzungsofens in Abhängigkeit von der Zeit mit entsprechender Funktion und Bestimmtheitsmaß. Nach ca. 50 Minuten ist die Maximaltemperatur erreicht.



Die Zersetzungsampulle eignete sich ausschließlich für Preßlinge (vgl. Anlage A4), bei losen Schüttungen erwies sich die Methode aufgrund von Schwierigkeiten bei der Befüllung als ungünstig. In diesen Fällen mußte auf herkömmliche ausgezogene Quarzampullen zurückgegriffen werden. Die Datenerfassung (Zeit, Temperatur, Druck) erfolgte manuell.

Die Umsetzung der Azide mit HgX (X = O, S, Se, Te) bzw. mit Edelmetallschwämmen erfolgte nach ersten Tests in der Zersetzungsampulle in ausgezogenen Quarzampullen. Die Ampullen wurden mit der in Abbildung 3.4 dargestellten Aufheizrate auf die Maximaltemperatur gebracht und die entsprechenden Daten während der Messung protokolliert. Um die Ergebnisse innerhalb der einzelnen Meßreihen vergleichen zu können, wurde der relative Druck als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der jeweilige Maximalwert wurde hierbei auf 100% festgesetzt. Die folgenden Beobachtungen geben somit einen qualitativen Überblick des Zersetzungsverlaufs. Die Rückstände der Umsetzungsreihe  $AN_3 / HgX$  (A = Rb, Cs; X = O, S, Se, Te) wurden röntgenographisch am D5000 untersucht. Hierzu wurden die Proben in einer Glovebox zwischen zwei Mylar-Folien in einer Matrix aus Hochvakuumfett (Lithelen, Fa. LEYBOLD VAKUUM GMBH, Köln) eingebettet und auf einem rotierenden Flachbettprobenträger vermessen.

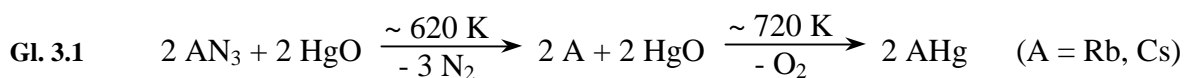
### 3.3 Umsetzungen mit Quecksilberchalkogeniden

#### 3.3.1 Einleitung

Im Vorfeld wurden Versuche zur Umsetzung von Rb und Cs mit Quecksilber unter der Verwendung der Azide durchgeführt [3]. Die Azidzersetzung mußte bei diesen Versuchen wegen des niedrigen Siedepunktes von Hg (630 K) getrennt vom Quecksilber erfolgen. Dabei zeigte sich, daß nur über Ionenaustausch hergestellte [47] und daher weniger reine Azide isoliert zersetzt werden konnten.

Den Untersuchungen mit Quecksilberchalkogeniden lagen die folgenden Gedanken zugrunde: Eine vollständige Zersetzung der Azide konnte bisher nur durch Spuren an „Verunreinigungen“ induziert bzw. katalysiert werden. Für die angestrebte Darstellung von Alkalimetallamalgamen sollte eine spätere Beeinflußung der Umsetzung der Alkalimetalle mit Hg möglichst ausgeschlossen, im Idealfall die „Verunreinigung“ nach erfolgter Zersetzung rückstandsfrei aus der Eduktmischung eliminiert werden. Eine elegante Möglichkeit könnte in der Umsetzung der Alkalimetallazide mit Quecksilberoxid bestehen.

Es ist bekannt, daß HgO bei Temperaturen von ca. 720 K in die Elemente zerfällt. Bei einer positiven Einflußnahme auf die Azidzersetzung durch HgO könnten entsprechend der Reaktionsgleichung (s. Gl. 3.1) in einem ersten Schritt das Azid und in einem weiteren das Oxid zersetzt und die gasförmigen Zersetzungsprodukte im dynamischen Vakuum entfernt werden.

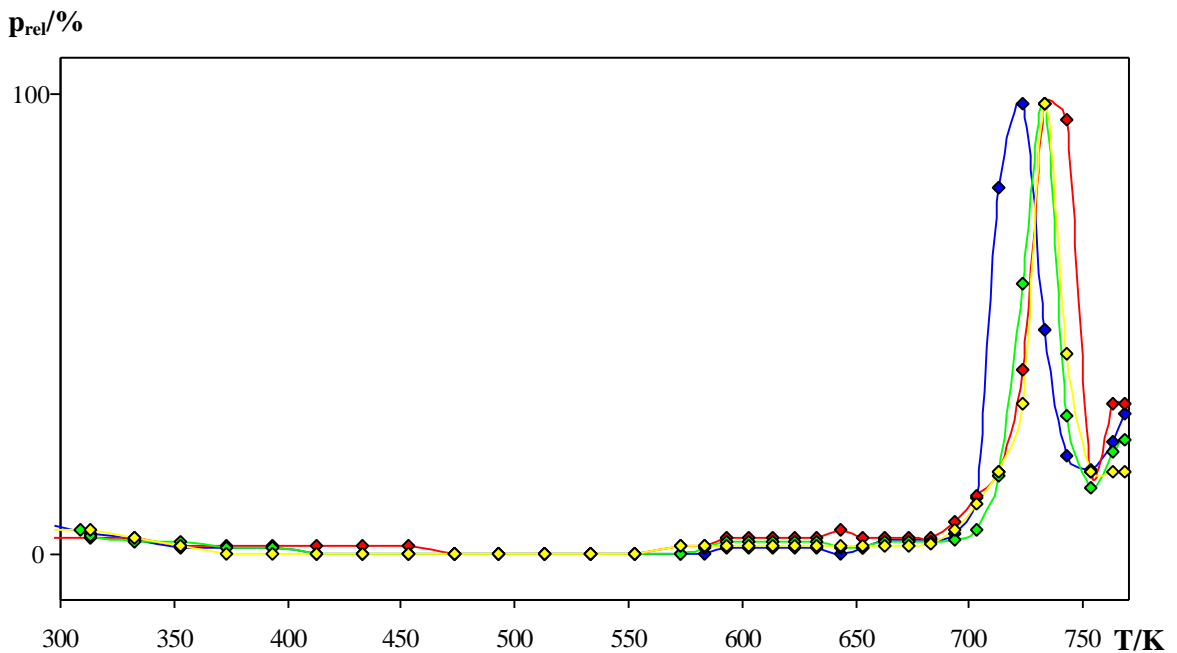


Die Umsetzungen, auch mit den höheren Homologen der Chalkogene, erfolgte nach der gleichen Vorgehensweise, allerdings mit dem Ziel, ternäre Alkalimetall-Hg-Chalkogenide zu synthetisieren. Die Einwaage erfolgte auf einer nivellierten Waage mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1$  mg, anschließend wurde die Eduktmischung durch mehrminütiges Verreiben in einem Achat-Mörser homogenisiert. Die Ansätze wurden jeweils halbiert und als Schüttung und Preßling weiterverarbeitet. Die gesamte Präparation erfolgte unter Schutzgasatmosphäre.

## 3.3.2 Ergebnisse

### 3.3.2.1 $\text{RbN}_3 / \text{HgO}$ und $\text{CsN}_3 / \text{HgO}$

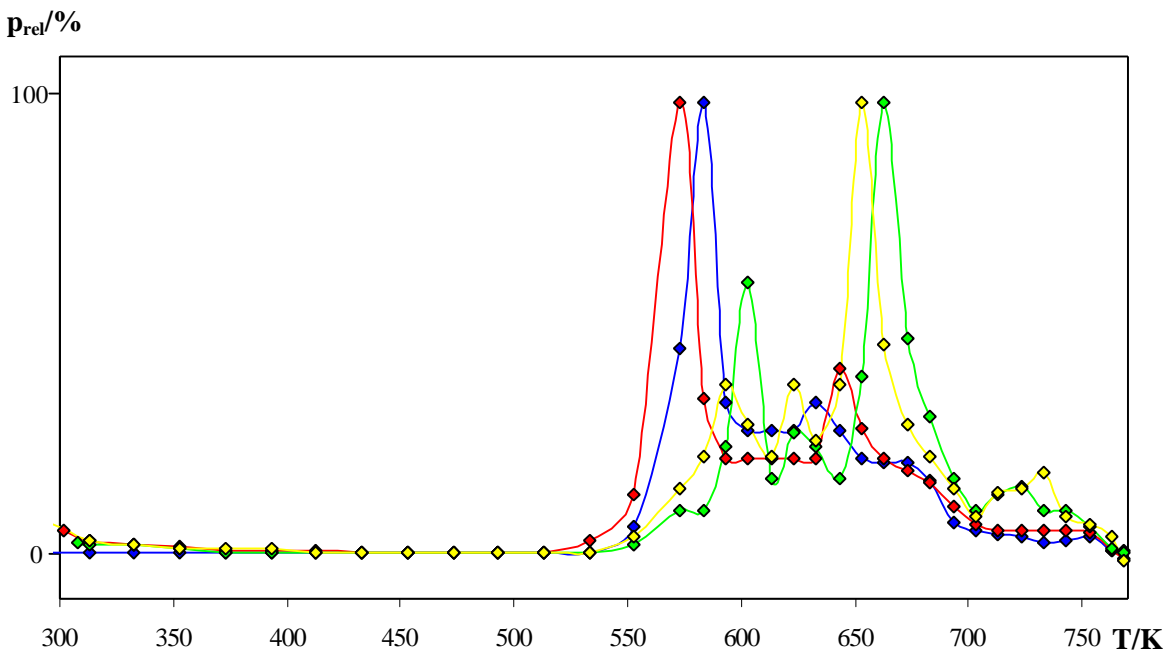
Bei Ansätzen der Zersetzungsreihen  $\text{AN}_3 / \text{HgO}$  ( $A = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) konnten Zersetzungsmaxima im Temperaturbereich von 700 – 750 K beobachten werden (s. Abb. 3.5). An der kühleren Quarzwandung der Ampulle oberhalb des Ofens bildete sich erstmals ab 720 K ein dünner grauer Belag mit vereinzelt orangeschwarzen Einschlüssen. Hierbei handelte es sich um das bei der Zersetzung von  $\text{HgO}$  freigesetzte Quecksilber bzw. um aufgewirbelte Rückstände des eingesetzten Oxids. Bei den nach dem Abkühlen am Boden der Ampullen verbleibenden weißen Rückständen handelte es sich um unzersetztes Azid.



**Abbildung 3.5:** Darstellung des normierten Zersetzungsdrucks als Funktion der Ofentemperatur bei der Umsetzung von Alkalimetallaziden mit  $\text{HgO}$ . Der Kurvenverlauf wurde geglättet (Lose Schüttung:  $\text{RbN}_3 + \text{HgO}$  (blau),  $\text{CsN}_3 + \text{HgO}$  (rot); Preßling:  $\text{RbN}_3 + \text{HgO}$  (grün),  $\text{CsN}_3 + \text{HgO}$  (gelb)).

### 3.3.2.2 RbN<sub>3</sub> / HgS und CsN<sub>3</sub> / HgS

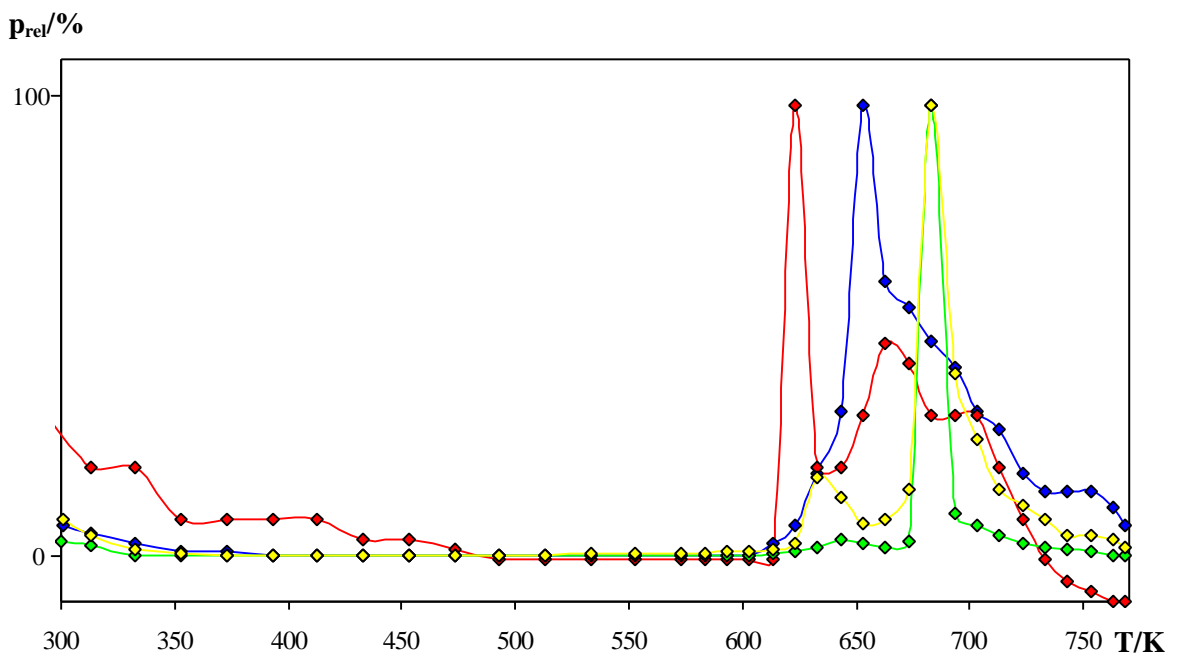
Im Vergleich zu den vorhergehenden Beobachtungen zeichneten sich die Zersetzungsreihen AN<sub>3</sub> / HgS (A = Rb, Cs) durch eine deutlich ausgeprägte Separation der Zersetzungmaxima aus. Für die losen Schüttungen ergaben sich Maxima bei 575 K, die Zersetzungstemperaturen der entsprechenden Preßlinge lagen jeweils 75 K höher (s. Abb. 3.6). Die Zersetzungen der Pulvermischungen verliefen im Bereich der Schmelztemperatur der Azide recht stürmisch, der Druck normalisierte sich bei der weiteren Erwärmung des Probenmaterials und erreichte abschließend den Anfangswert. Bei den Preßlingen konnten erste leichte Zersetzungerscheinungen, die durch die beginnende Bildung eines Rubidium- bzw. Cäsiumspiegels begleitet wurden, bei einer Temperatur von 593 K beobachtet werden. Die Bildung von Hg-Tröpfchen bei allen Ansätzen deutete auf eine partielle Zersetzung des Sulfids hin. Die verbliebenen gelbbraunen Feststoffe konnten durch röntgenographische Untersuchungen am D5000 zweifelsfrei als unzersetztes Azid bzw. Sulfid identifiziert werden. Eine vollständige Zersetzung trat nicht auf.



**Abbildung 3.6:** Darstellung des normierten Zersetzungsdrucks als Funktion der Ofentemperatur bei der Umsetzung von Alkalimetallaziden mit HgS. Der Kurvenverlauf wurde geglättet (Lose Schüttung: RbN<sub>3</sub>+HgS (blau), CsN<sub>3</sub>+HgS (rot); Preßling: RbN<sub>3</sub>+HgS (grün), CsN<sub>3</sub>+HgS (gelb)).

### 3.3.2.3 RbN<sub>3</sub> / HgSe und CsN<sub>3</sub> / HgSe

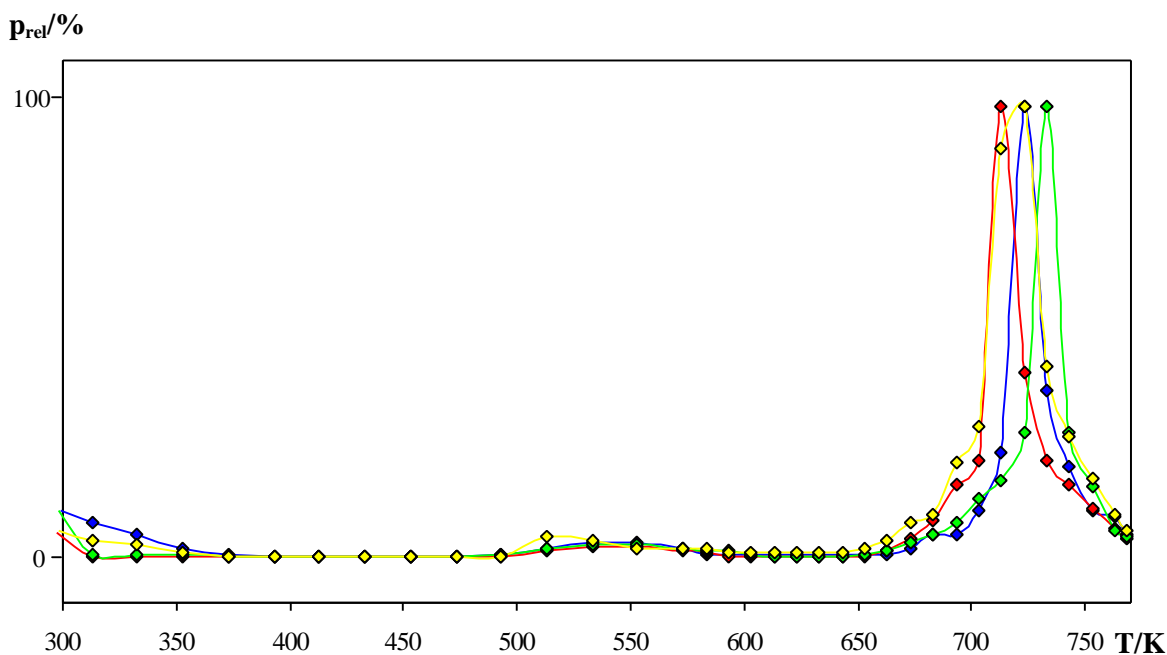
Die Zersetzungmaxima der Versuchsreihen AN<sub>3</sub> / HgSe (A = Rb, Cs) lagen im Temperaturbereich von 620 K bis 680 K, wobei die Preßlinge nahezu identische Zersetzungsprofile (s. Abb. 3.7) aufwiesen. Die mit losen Schüttungen durchgeführten Versuche zeigten das Zersetzungsmaximum bei tieferen Temperaturen (RbN<sub>3</sub>: 650 K, CsN<sub>3</sub>: 620 K), wobei die Druckwerte über eine weite Temperaturspanne auf den Ausgangswert zurückfielen. Bereits ab einer Temperatur von 500 K konnten erste Zersetzungserscheinungen in Form rotbrauner Beläge beobachtet werden, die sich im kühleren Bereich der Ampulle an der Quarzwandung abschieden und sich langsam schwarz färbten. Die nach dem Abkühlen am Boden der Ampulle verbliebenen rotschwarzen bis schwarzen Feststoffe wurden röntgenographisch untersucht. Im Falle der Umsetzungen mit Rubidiumazid konnten Diffraktogramme beobachtet werden, deren Reflexlagen nicht mit den Werten der eingesetzten Edukte korrelierten; eine Identifizierung der erhaltenen Produkte war nicht möglich. Die CsN<sub>3</sub> / HgSe-Meßreihen zeigten keine Reflexe.



**Abbildung 3.7:** Darstellung des normierten Zersetzungsdrucks als Funktion der Ofentemperatur bei der Umsetzung von Alkalimetallaziden mit HgSe. Der Kurvenverlauf wurde geglättet (Lose Schüttung: RbN<sub>3</sub>+HgSe (blau), CsN<sub>3</sub>+HgSe (rot); Preßling: RbN<sub>3</sub>+HgSe (grün), CsN<sub>3</sub>+HgSe (gelb)).

### 3.3.2.4 RbN<sub>3</sub> / HgTe und CsN<sub>3</sub> / HgTe

In ihren Zersetzungsprofilen glichen die Zersetzungsreihen AN<sub>3</sub> / HgTe (A = Rb, Cs) den Versuchen mit Quecksilberoxid. Auch hier traten Zersetzungsmaxima im Temperaturbereich von 700 – 750 K auf (s. Abb. 3.8). Erste Zersetzungserscheinungen konnten bereits ab einer Temperatur von 560 K in Form dunkler Abscheidungen im kühleren Bereich der Ampulle beobachtet werden. Es handelte sich hierbei um feinverteiltes Quecksilber aus der Zersetzung von HgTe. Die nach dem Abkühlen am Boden der Ampullen verbliebenen silbergrauen Feststoffe mit dunkelviolettem Glanz wurden röntgenographisch untersucht. Im Falle des Preßlings aus der Umsetzung mit Cäsiumazid konnte das Diffraktogramm entsprechend einer orthorhombisch primitiven Metrik ( $a = 613.94 \text{ pm}$ ,  $b = 1164.78 \text{ pm}$ ,  $c = 496.63 \text{ pm}$ ) indiziert werden, eine genaue Identifizierung des Produkts gelang nicht.



**Abbildung 3.8:** Darstellung des normierten Zersetzungsdrucks als Funktion der Ofentemperatur bei der Umsetzung von Alkalimetallaziden mit HgTe. Der Kurvenverlauf wurde geglättet (Lose Schüttung: RbN<sub>3</sub>+HgTe (blau), CsN<sub>3</sub>+HgTe (rot); Preßling: RbN<sub>3</sub>+HgTe (grün), CsN<sub>3</sub>+HgTe (gelb)).

## 3.4 Umsetzungen mit Edelmetallschwämmen

### 3.4.1 Einleitung

Analog zu den Versuchsreihen mit Quecksilberchalkogeniden sollten auch die Azidzersetzen in Gegenwart der  $d^{10}$ -Elemente Kupfer, Silber und Gold eine Aussage über die katalytische Aktivität dieser Elemente erlauben. Da keine quantitativen Umsetzungen entsprechend der Versuche von ZACHWIEJA [45] vorgesehen waren, konnte die Azidzersetzung in Gegenwart katalytischer Mengen (Cu, Ag: 0.625%, Au: 1.5%) erfolgen. Die Mikrostrukturierung und Teilchengröße der verwendeten Edelmetalle wurde bereits in Kapitel 2 diskutiert.

Die Untersuchungen mit Platin wurden durch die Arbeit von PYYKKÖ [48] inspiriert, der in Analogie zu den Auriden aufgrund theoretischer Arbeiten auch formal zweiwertig negativ geladene Platinide vorhersagte. Die Überlegungen zur Darstellung von Platiniden sind nicht neu: Bereits 1958 wurde durch GOODMAN [49] die mögliche Existenz von  $\text{Na}_2\text{Pt}$  und  $\text{BaPt}$  vorhergesagt. Durch Umsetzung eines stöchiometrischen  $\text{AN}_3 / \text{Pt}$ -Gemenges entsprechend der Endzusammensetzung  $\text{A}_2\text{Pt}$  (A = Rb, Cs) sollte die mögliche Darstellung dieser Platinide exemplarisch untersucht werden.

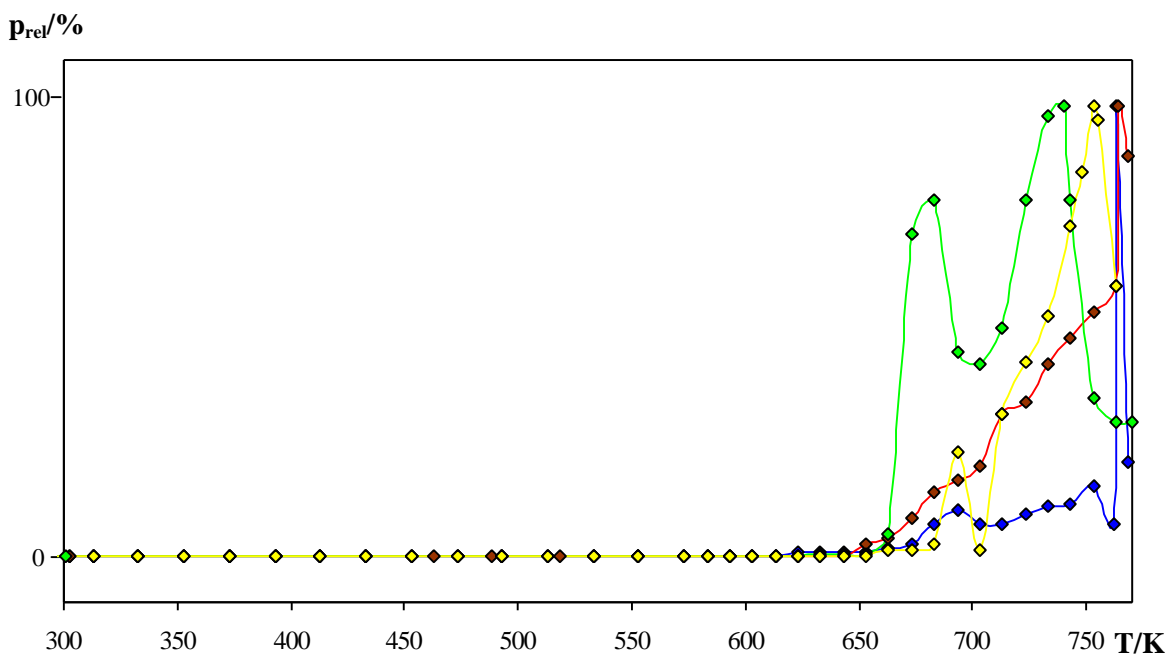
Die Eduktmischungen wurden durch mehrminütiges Verreiben in einem Achat-Mörser homogenisiert und als lose Schüttung bzw. Preßling eingesetzt.

### 3.4.2 Ergebnisse

Die Zersetzungen der Azide in Gegenwart der Edelmetalle verlief im Vergleich zu den vorhergegangenen Meßreihen ohne störende Begleiterscheinungen. Mit Beginn des Druckanstieges konnte ein bläulicher Schimmer oberhalb des Ofens beobachtet werden, der langsam in einen silbernen bzw. goldenen Metallspiegel überging. Die erste signifikante Druckerhöhung trat unabhängig vom eingesetzten Edelmetall bei ca. 650 K ein (s. Abb. 3.9 – 3.11). Das Druckmaximum wurde in einigen Fällen direkt, in anderen Fällen erst nach einem Zwischenmaximum erreicht. Die Stickstoffabgabe erfolgte über einen

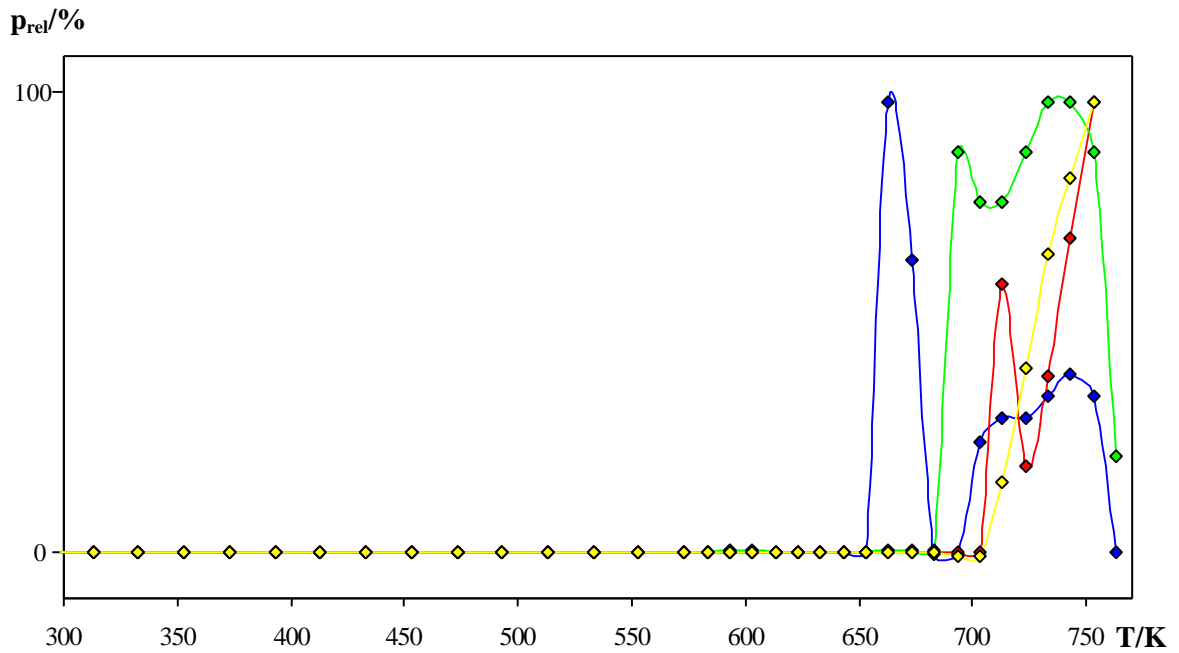
Temperaturbereich von 100 K und, insbesondere bei den Cäsiumazid-haltigen Ansätzen mit  $d^{10}$ -Elementen, erst nach längeren Temperperioden bei Maximaltemperatur quantitativ.

Die Umsetzungen der Azide mit Platinmohr zeigten die bereits bekannten Profile mit Zersetzungmaxima von 713 K für  $\text{CsN}_3$  bzw. 733 K für  $\text{RbN}_3$  (s. Abb. 3.12). Nach der quantitativen Zersetzung wurden die Ansätze der Nominalzusammensetzung  $\text{A}_2\text{Pt}$  ( $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) für mehrere Tage im statischen Vakuum bei 773 K getempert. Höhere Temperaturen schienen bei alkalimetallreichen Ansätzen in Quarzglasampullen aufgrund möglicher Rekristallisation von Quarz nicht ratsam. Wie sich später herausstellte, war die Temperatur von 773 K ca. 200 K zu niedrig.  $\text{Cs}_2\text{Pt}$  lässt sich bei 973 K aus den Elementen herstellen [50].

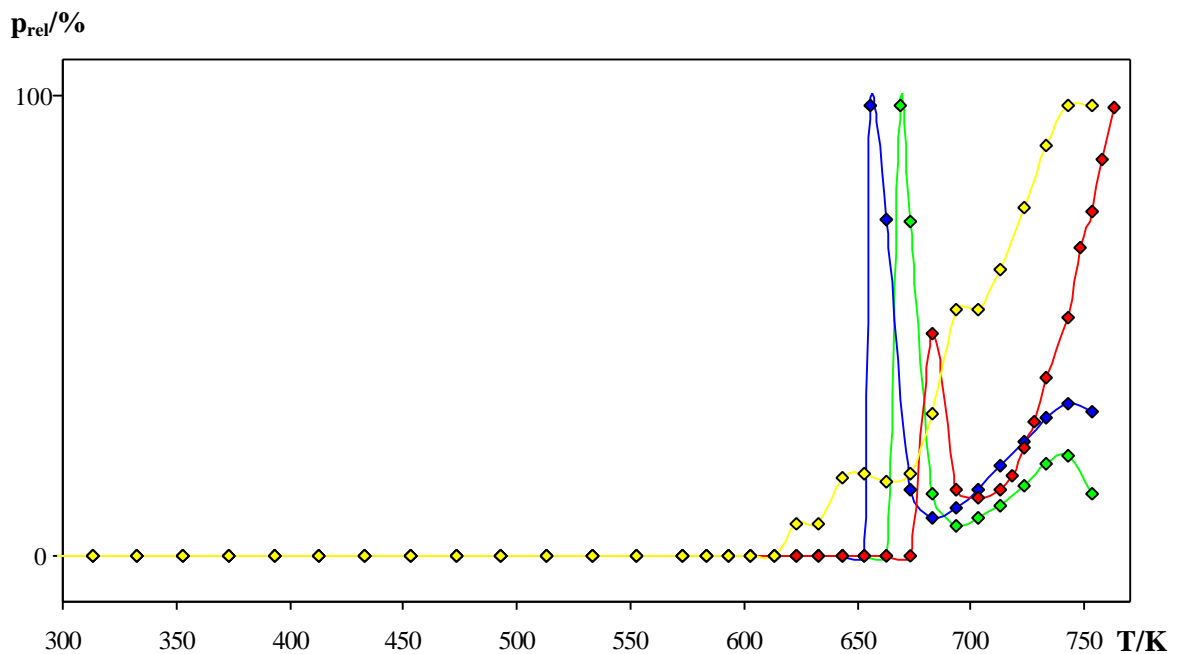


**Abbildung 3.9:** Darstellung des normierten Zersetzungsdrucks als Funktion der Ofentemperatur bei der Umsetzung von Alkalimetallaziden mit Cu. Der Kurvenverlauf wurde geglättet (Lose Schüttung:  $\text{RbN}_3+\text{Cu}$  (blau),  $\text{CsN}_3+\text{Cu}$  (rot); Preßling:  $\text{RbN}_3+\text{Cu}$  (grün),  $\text{CsN}_3+\text{Cu}$  (gelb)).

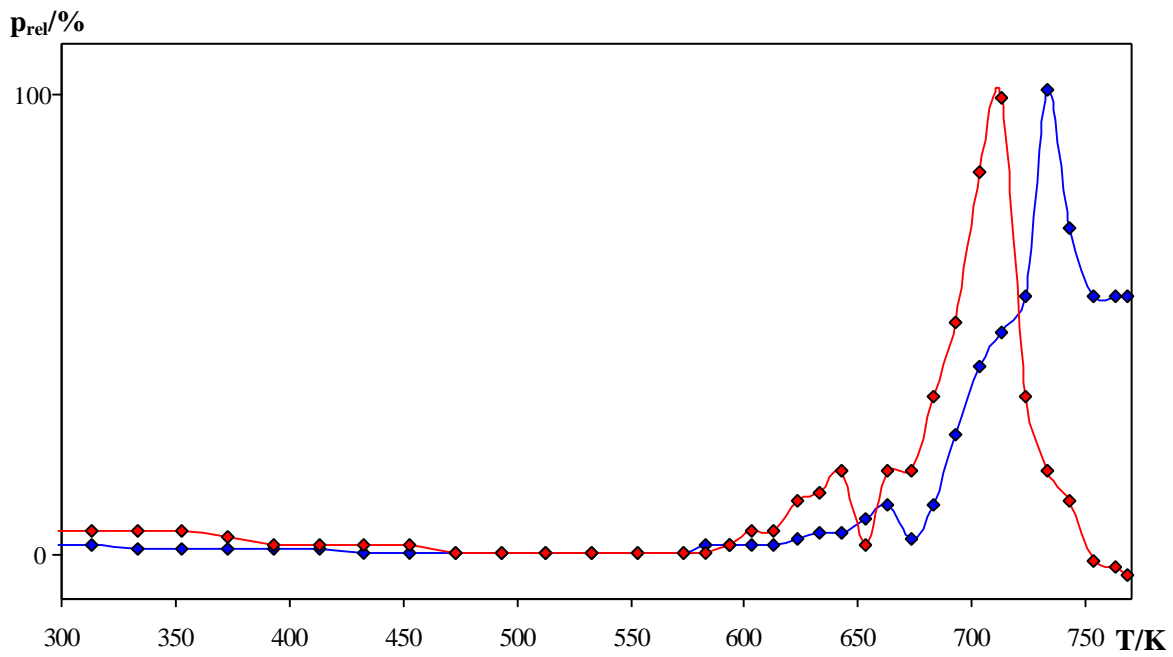




**Abbildung 3.10:** Darstellung des normierten Zersetzungsdrucks als Funktion der Ofentemperatur bei der Umsetzung von Alkalimetallaziden mit Ag. Der Kurvenverlauf wurde geglättet (Lose Schüttung: RbN<sub>3</sub>+Ag (blau), CsN<sub>3</sub>+Ag (rot); Preßling: RbN<sub>3</sub>+Ag (grün), CsN<sub>3</sub>+Ag (gelb)).



**Abbildung 3.11:** Darstellung des normierten Zersetzungsdrucks als Funktion der Ofentemperatur bei der Umsetzung von Alkalimetallaziden mit Au. Der Kurvenverlauf wurde geglättet (Lose Schüttung: RbN<sub>3</sub>+Au (blau), CsN<sub>3</sub>+Au (rot); Preßling: RbN<sub>3</sub>+Au (grün), CsN<sub>3</sub>+Au (gelb)).



**Abbildung 3.12:** Darstellung des normierten Zersetzungsdrucks als Funktion der Ofentemperatur bei der Umsetzung von Alkalimetallaziden mit Pt. Der Kurvenverlauf wurde geglättet (Lose Schüttung:  $\text{RbN}_3+\text{Pt}$  (blau),  $\text{CsN}_3+\text{Pt}$  (rot)).

### 3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch die vorliegenden Versuchsreihen konnten eine Vielzahl neuer Erkenntnisse gewonnen werden. Bei der Azidzersetzung handelt es sich nicht um eine triviale Darstellungsmethode. Mit den in [4] vorgestellten Umsetzungen mit binären Trielchalkogeniden wurde zufällig ein optimaler Einsatzbereich der Azidzersetzung entdeckt. Umsetzungen mit Tetrelchalkogeniden verlaufen stürmisch bis explosionsartig und somit nicht reproduzierbar [4]. Die Reaktionen mit den Quecksilberchalkogeniden und den Edelmetallen verliefen unsystematisch; es sind keinerlei Tendenzen innerhalb der Versuchsreihen zu erkennen. Eine Abhängigkeit von der verwendeten Gefügedichte konnte nicht beobachtet werden. Die Zersetzung der Preßlinge erfolgte zum Teil bei höheren, zum Teil bei tieferen Temperaturen als bei den losen Schüttungen. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Zersetzungstemperaturen in Abhängigkeit vom Alkalimetall, von den Chalkogeniden oder den verwendeten Edelmetallen (s. Tab. 3.1).

Zusammenfassend läßt sich folgende Aussage treffen: Die Zersetzung der Azide erfolgt in Gegenwart der verwendeten Edelmetalle quantitativ, in Gegenwart der Quecksilberchalkogenide nur partiell.

Zusätzliche Probleme stellen sich selbst nach erfolgreicher Zersetzung des Azids ein. Durch die Zersetzungstemperaturen von bis zu 793 K entsteht in Ampullenbereichen, die sich außerhalb des Ofens befinden, ein Metallspiegel, der sich über mehr als 20 cm erstrecken kann (z.B. bei den Versuchen mit Platinmohr). Versuche, mit Kühlspiralen diesen Bereich einzugrenzen, zeigten nur eine geringe Wirkung. Eine spätere Reaktion setzt einen Stofftransport voraus, um die Alkalimetalle quantitativ der Umsetzung zuzuführen.

Die hier dargestellten Ergebnisse schränken den zunächst Erfolg versprechenden Einsatz der Azide als Alkalimetallquelle in weiten Bereichen ein. Reproduzierbare Ergebnisse werden auch in Zukunft nur in Einzelfällen und mit hohem experimentellen Aufwand möglich sein.

Tabelle 3.1: Übersicht der Ergebnisse.

Verwendetes Azid	Umsetzung mit:	Eingesetzte Menge	Gefüge	Zersetzungserscheinung	Zersetzungstemperatur
RbN <sub>3</sub>	HgO	molar	Schüttung	partiell	723 K
			Preßling	partiell	733 K
CsN <sub>3</sub>			Schüttung	partiell	733 K
			Preßling	partiell	733 K
RbN <sub>3</sub>	HgS	molar	Schüttung	partiell	583 K
			Preßling	partiell	663 K
CsN <sub>3</sub>			Schüttung	partiell	573 K
			Preßling	partiell	653 K
RbN <sub>3</sub>	HgSe	molar	Schüttung	partiell	653 K
			Preßling	partiell	683 K
CsN <sub>3</sub>			Schüttung	partiell	623 K
			Preßling	partiell	683 K
RbN <sub>3</sub>	HgTe	molar	Schüttung	partiell	723 K
			Preßling	partiell	733 K
CsN <sub>3</sub>			Schüttung	partiell	713 K
			Preßling	partiell	723 K
RbN <sub>3</sub>	Cu	katalytisch	Schüttung	quantitativ	763 K
			Preßling	quantitativ	740 K
CsN <sub>3</sub>			Schüttung	quantitativ	764 K
			Preßling	quantitativ	753 K
RbN <sub>3</sub>	Ag	katalytisch	Schüttung	quantitativ	663 K
			Preßling	quantitativ	733 K
CsN <sub>3</sub>			Schüttung	quantitativ	753 K
			Preßling	quantitativ	753 K
RbN <sub>3</sub>	Au	katalytisch	Schüttung	quantitativ	656 K
			Preßling	quantitativ	669 K
CsN <sub>3</sub>			Schüttung	quantitativ	763 K
			Preßling	quantitativ	743 K
RbN <sub>3</sub>	Pt	molar	Schüttung	quantitativ	733 K
CsN <sub>3</sub>				quantitativ	713 K

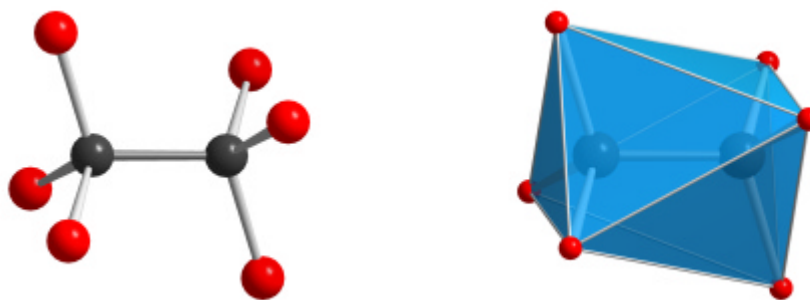
## 3.6 Nachtrag zur Verbindung $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$

### 3.6.1 Einleitung

Bereits im Jahr 2000 konnte ein erster Strukturvorschlag für die Verbindung  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  gegeben werden [4]. Die Kristallstrukturanalyse beruhte auf der Messung verwachsener Kristalle. Aufgrund eines fehlenden rationalen Zwillingsgesetzes erfolgte die Strukturlösung ausschließlich mit Reflexen des Hauptindiviuums. Überlappende Reflexe wurden ignoriert. Der Daten- und Informationsverlust führte in der abschließenden Strukturverfeinerung nur zu mäßigen Gütefaktoren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieses Problem im Hinblick auf eine mögliche Fehlinterpretation bei der Raumgruppenbestimmung erneut aufgegriffen.

### 3.6.2 Strukturchemisches Umfeld

Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt konnte eine ganze Reihe ternärer Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{A}_6\text{M}_2\text{X}_6$  (A = Alkalimetall, M = Tetrel, X = Chalkogen) charakterisiert werden (s. Tab. 3.2). Das charakteristische Strukturelement dieser Verbindungen ist die ethanaloge  $\text{M}_2\text{X}_6$ -Hantel (s. Abb. 3.13). Die Basisflächen der beiden über eine kovalente M–M-Bindung verbundenen  $\text{MX}_3$ -Pyramiden sind um  $60^\circ$  gegeneinander verdreht und befinden sich in der energetisch begünstigten „staggered“-Konformation.



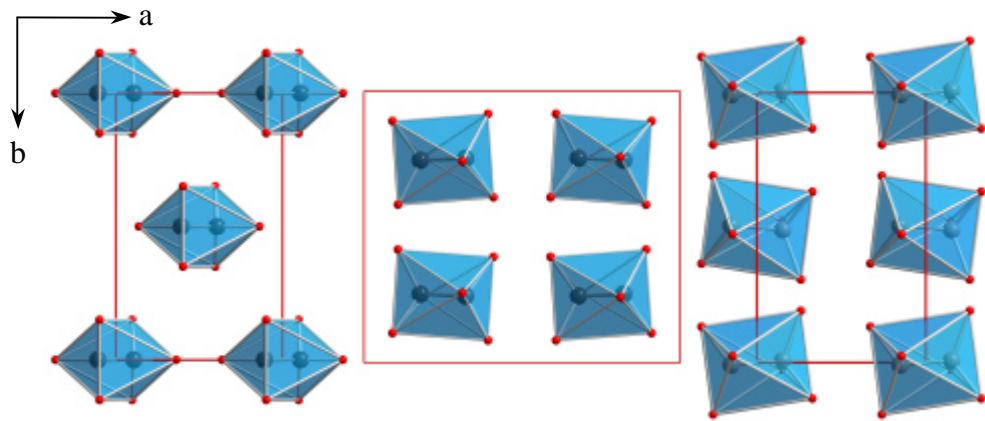
**Abbildung 3.13:** Darstellung einer ethanalogen  $\text{M}_2\text{X}_6$ -Hantel als „Ball and Stick“-Modell und in Polyeder-Darstellung. (M = Tetrel, X = Chalkogen; M: grau, X: rot).

Die Verbindungen sind trotz ihrer engen strukturellen Verwandtschaft nicht isotyp. Man unterscheidet die drei Strukturtypen  $K_6Si_2Te_6$  [51,52],  $K_6Ge_2Te_6$  [53] und  $K_6Sn_2Te_6$  [53] (s. Abb. 3.14), die ausgehend vom  $K_6Si_2Te_6$ -Typ durch eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehungen verknüpft sind [53].

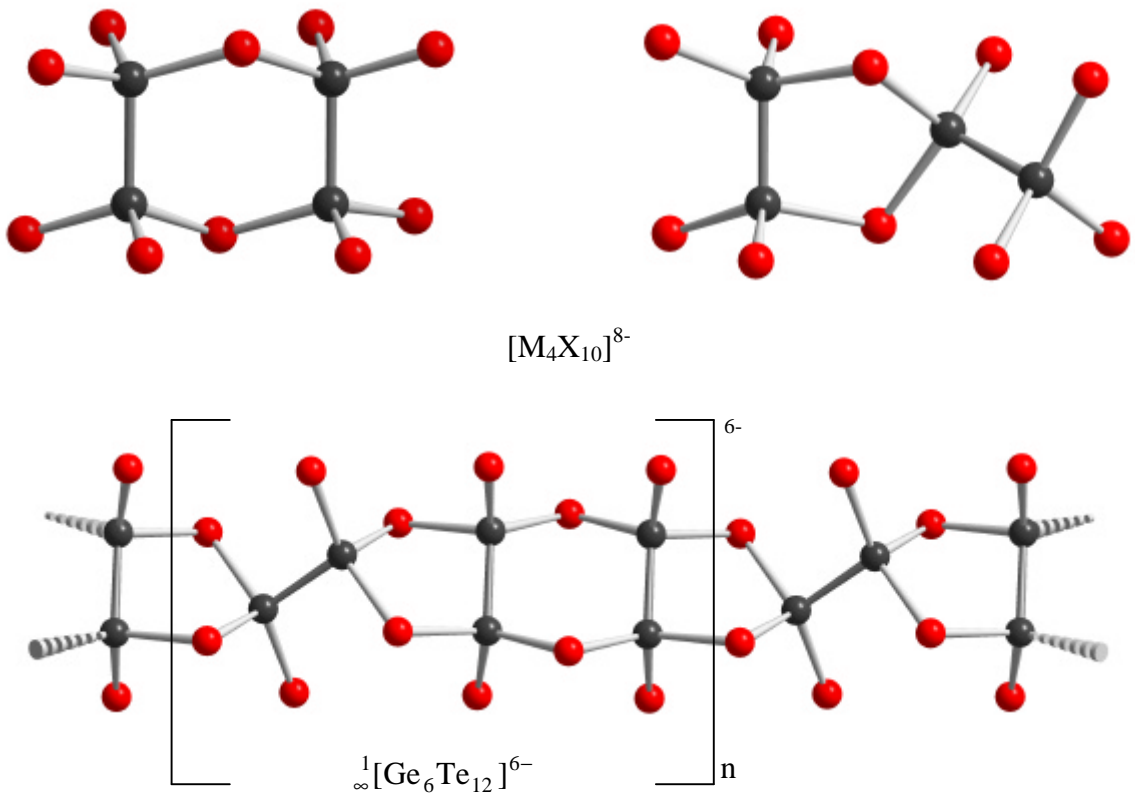
**Tabelle 3.2:** Bisher bekannte Verbindungen der Zusammensetzung  $A_6M_2X_6$  (A = Alkalimetall, M = Tetrel, X = Chalkogen), sortiert nach Strukturtypen.

Verbindung	Gitterkonstanten in [pm] und Winkel in [°]				Lit.
<b><math>K_6Si_2Te_6</math>-Strukturtyp</b>					RG: $C2/m$ (Nr.: 12); $Z = 2$
$K_6Si_2Te_6$	a = 965.2(·)	b = 1362.1(·)	c = 890.2(·)	$\beta = 117.34(·)^\circ$	[51,52]
$K_6Ge_2S_6$	a = 870.5(4)	b = 1234.6(6)	c = 822.4(4)	$\beta = 116.62(5)^\circ$	[54]
$K_6Ge_2Se_6$	a = 907.6(4)	b = 1285.1(6)	c = 848.0(4)	$\beta = 116.76(5)^\circ$	[54]
<b><math>K_6Ge_2Te_6</math>-Strukturtyp</b>					RG: $C2/c$ (Nr.: 15); $Z = 4$
$K_6Ge_2Te_6$	a = 1601.0(8)	b = 1361.9(8)	c = 971.3(5)	$\beta = 95.19(5)^\circ$	[53]
$Cs_6Ge_2Se_6$	a = 1611.1(3)	b = 1348.4(3)	c = 960.8(2)	$\beta = 83.76(3)^\circ$	[4]
$Cs_6Ge_2Te_6$	a = 1702.7(2)	b = 1423.7(1)	c = 1010.4(1)	$\beta = 96.701(8)^\circ$	[55,56]
$Cs_6Sn_2Se_6$	a = 1693.7(6)	b = 1354.0(5)	c = 973.1(5)	$\beta = 96.9(1)^\circ$	[57]
$Rb_6Sn_2Te_6$	a = 1695.4(6)	b = 1398.3(5)	c = 1004.8(5)	$\beta = 95.6(1)^\circ$	[57]
$Cs_6Sn_2Te_6$	a = 1746.0(4)	b = 1433.0(3)	c = 1025.0(2)	$\beta = 96.73(3)^\circ$	[55,57,58]
<b><math>K_6Sn_2Te_6</math>-Strukturtyp</b>					RG: $P2_1/c$ (Nr.: 14); $Z = 2$
$Na_6Si_2Te_6$	a = 878.6(3)	b = 1278.0(4)	c = 886.4(3)	$\beta = 119.71(5)^\circ$	[59]
$Na_6Ge_2Se_6$	a = 836.7(5)	b = 1192.4(8)	c = 815.8(5)	$\beta = 118.6(2)^\circ$	[60]
$Na_6Ge_2Te_6$	a = 889.9(4)	b = 1294.6(6)	c = 890.8(4)	$\beta = 119.87(5)^\circ$	[54]
$K_6Sn_2Se_6$	a = 905.6(2)	b = 1277.4(3)	c = 888.7(2)	$\beta = 115.86(3)^\circ$	[61]
$K_6Sn_2Te_6$	a = 959.0(5)	b = 1365.4(8)	c = 960.6(5)	$\beta = 116.84(5)^\circ$	[53]

Neben Verbindungen mit diskreten  $M_2X_6$ -Hanteln existieren auch Feststoffe mit komplexer aufgebauten Strukturelementen, die durch Kombination mehrerer  $M_2X_6$ -Einheiten entstehen [62-65] (s. Abb. 3.15). Beispielsweise können bei Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $A_4M_2X_5$  bzw.  $A_8M_4X_{10}$  „Dimere“ aus  $M_2X_6$ -Einheiten beobachtet werden. Aufgrund der kovalenten M–M-Bindung liegt das Tetrel in diesen Verbindungen formal in der reduzierten dreiwertigen Form vor. Die Verbindungen befinden sich daher nicht auf den quasibinären Schnitten  $A_2X-MX_2$  oder  $A_2X-MX$ .



**Abbildung 3.14:** Vergleich der Polyederdekoration innerhalb der Elementarzellen der drei Strukturtypen  $K_6Si_2Te_6$ ,  $K_6Ge_2Te_6$  und  $K_6Sn_2Te_6$  mit Blickrichtung entlang [001].

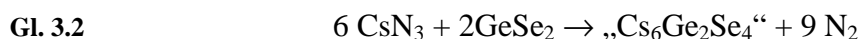


**Abbildung 3.15:** Darstellung der beiden realisierten Verknüpfungsmuster der  $M_2X_6$ -Einheiten in  $[M_4X_{10}]^{8-}$ -Anionen [62-64]. Beide Motive finden sich in den eindimensionalen  $([M_6X_{12}]^{6-})_n$ -Anionen der Verbindung  $LiGeTe_2$  [65] wieder (M: grau, X: rot).

### 3.6.3 Präparation der Proben

Die Verbindung  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  konnte erstmals nach der „Azid-Methode“ [4] synthetisiert werden. Um unerwünschte Umsetzungen der Intermediate bzw. der Reaktionsprodukte zu vermeiden, erfolgte die Probenpräparation unter Argon-Atmosphäre (Ar 4.8) und in evakuierten ausgeheizten Quarzglasampullen.

In Gegenwart der Verbindung  $\text{GeSe}_2$  wurde  $\text{CsN}_3$  entsprechend den Mengenverhältnissen von Gleichung 3.2 im Temperaturbereich von 630 K bis 730 K zersetzt. Nach der Umsetzung wurde zusätzliches Selen bis zum Erreichen der Nominalzusammensetzung von „ $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ “ zugegeben (s. Gl. 3.3). Durch dieses Vorgehen sollte ein partielles Verdampfen von elementarem Selen im dynamischen Vakuum verhindert werden.

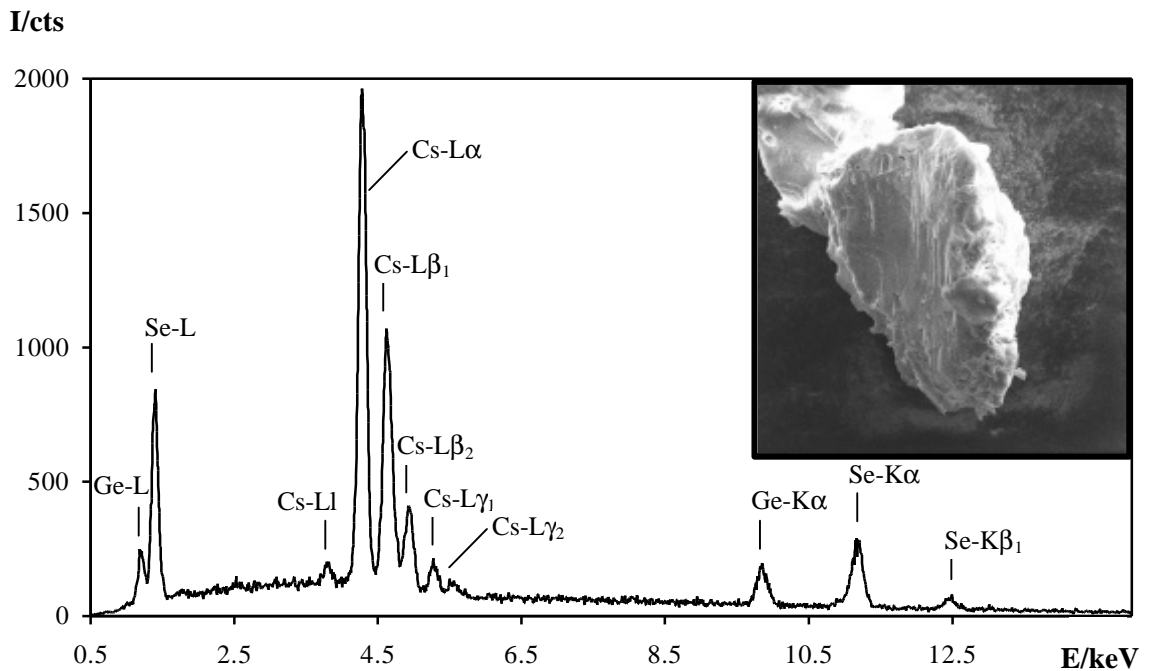


Das Rohprodukt wurde bei 1273 K aufgeschmolzen, in Eiswasser abgeschreckt, unter Schutzgasatmosphäre in einem Achat-Mörser homogenisiert, anschließend erneut in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen und in einem reglergesteuerten Röhrenofen eine Woche lang bei 953 K getempert. Der zusammengesinterte gelbe Regulus zeigte unter dem Lichtmikroskop vereinzelte kleine gelborange Kristalle.

### 3.6.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen gelborangen Kristalle wurden in der Glovebox vom Regulus getrennt und für eine EDX-Analyse vorbereitet. Der Probentransfer von der Glovebox zum REM erfolgte in einem speziellen Container, der durch ein implementiertes Schleusensystem am REM den Transport unter Schutzgasatmosphäre ermöglichte. Durch die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen konnte die Anwesenheit von Cäsium, Germanium und Selen nachgewiesen werden (s. Abb. 3.16). Auf eine quantitative EDX-Analyse wurde im Hinblick auf die schlechte Kristallqualität verzichtet.





**Abbildung 3.16:** EDX-Spektrum eines repräsentativen  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ -Kristalls. Aufgrund der schlechten Kristallqualität wurde auf eine quantitative Analyse verzichtet. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

### 3.6.5 Einkristallstrukturanalyse an $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$

Da es sich bei der vorliegenden Verbindung um eine luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz handelte, konnte die Einkristallpräparation nur unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Ein möglichst ideal ausgebildeter Kristall wurde am Lichtmikroskop unter Polyöl<sup>®</sup> von Verunreinigungen befreit, mit Apiezon<sup>®</sup> auf einem Glasfaden fixiert, in ein Markröhrchen (Innendurchmesser: 0,2 mm, Wandstärke: 0,01 mm) überführt und eingeschmolzen.

Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem STOE IPDS-Flächendetektorsystem mit graphit-monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten sind in den Tabellen 3.3 - 3.5 zusammengestellt. Das simulierte reziproke Gitter (RECIPE, [29]) lies sich einem Individuum monokliner Metrik zuordnen (CELL, [28]). Die Daten wurden anschließend in dem entsprechenden Bravais-Typ integriert und Lorenz- sowie Polarisierungseffekte korrigiert (INTEGRATE, [31]). Die Kristallmetrik wurde im Anschluß durch die Lage von 8000

zufällig ausgewählten, signifikant bestimmten Reflexen (SELECT, [33]) erneut bestimmt und präzisiert. Nach der Datenreduktion gab die Reflexstatistik anhand eines N(Z)-Tests (X-RED, [35]) einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Die Kristallstrukturlösung und -verfeinerung basierte auf dem Least-Squares-Verfahren unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome und wurde mit Direkten Methoden und anschließenden sukzessiven Differenzfourier-Synthesen bei anisotropen Auslenkungsparametern durchgeführt [37,38]. Verfälschungen der Reflexintensitäten, bedingt durch den hohen Absorptionskoeffizienten, konnten durch eine numerisch optimierte Flächenbeschreibung (X-SHAPE, [36]) anhand eines ausreichend großen Satzes symmetrieäquivalenter Reflexe minimiert werden.

Entsprechend der Auslöschungsbedingungen ergibt sich für  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  die Raumgruppe  $C2/c$ . Bei der Strukturverfeinerung mit mehr als 30facher Überbestimmung können keine außergewöhnlichen kristallographischen Anomalien beobachtet werden. Im Rahmen der dreifachen Standardabweichungen sind alle Lagen voll besetzt (s. Tab. 3.4). Auch die anisotropen Auslenkungsparameter geben keinen Hinweis auf mögliche strukturelle Fehlinterpretationen (s. Tab. 3.5).

Die Zellparameter aus Pulvermessungen weichen nur wenig von entsprechenden Werten der Einkristallmessung ab (s. Tab. 3.6). Ein Vergleich zwischen dem gemessenen Pulverdiffraktogramm gemörserter  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ -Kristalle und dem auf Basis der neu ermittelten Strukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung bezüglich der Reflexlagen und Intensitätsverteilungen (s. Abb. 3.17).

Tabelle 3.3: Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ .

Verbindung	$\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$
Pearson-Symbol	<i>mC56</i>
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	1416.40
Raumgruppe	<i>C2/c</i> (Nr.: 15)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 1628.0(1) b = 1352.67(9), $\beta$ = 96.702(8) c = 962.14(7)
Volumen /nm <sup>3</sup>	2.1043(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	4.471
Farbe / Morphologie	Gelboranger, polygonaler Kristall
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.18 × 0.16 × 0.16
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	293(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	60
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	-2.0 – 360.6, 1.4
Anzahl der Bilder	259
Belichtungszeit pro Bild /min	4
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.52 – 27.97
Meßbereich (hkl)	-21 ≤ h ≤ 21, -17 ≤ k ≤ 17, -12 ≤ l ≤ 12
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	11351 / 2525 / 2110
F(000)	2392
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.97^\circ$	99.8
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	23.44
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission $T_{\text{min}}$ , $T_{\text{max}}$	0.0407, 0.0938
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	2525 / 0 / 73
$R_{\text{int}}$ , $R_{\sigma}$	0.0435, 0.0305
Goodness-of-fit on $F^2$	1.002
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / R1 [alle Reflexe]	0.0214 / 0.0309
wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / wR2 [alle Reflexe]	0.0391 / 0.0407
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.965, 0.809

**Tabelle 3.4:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ .

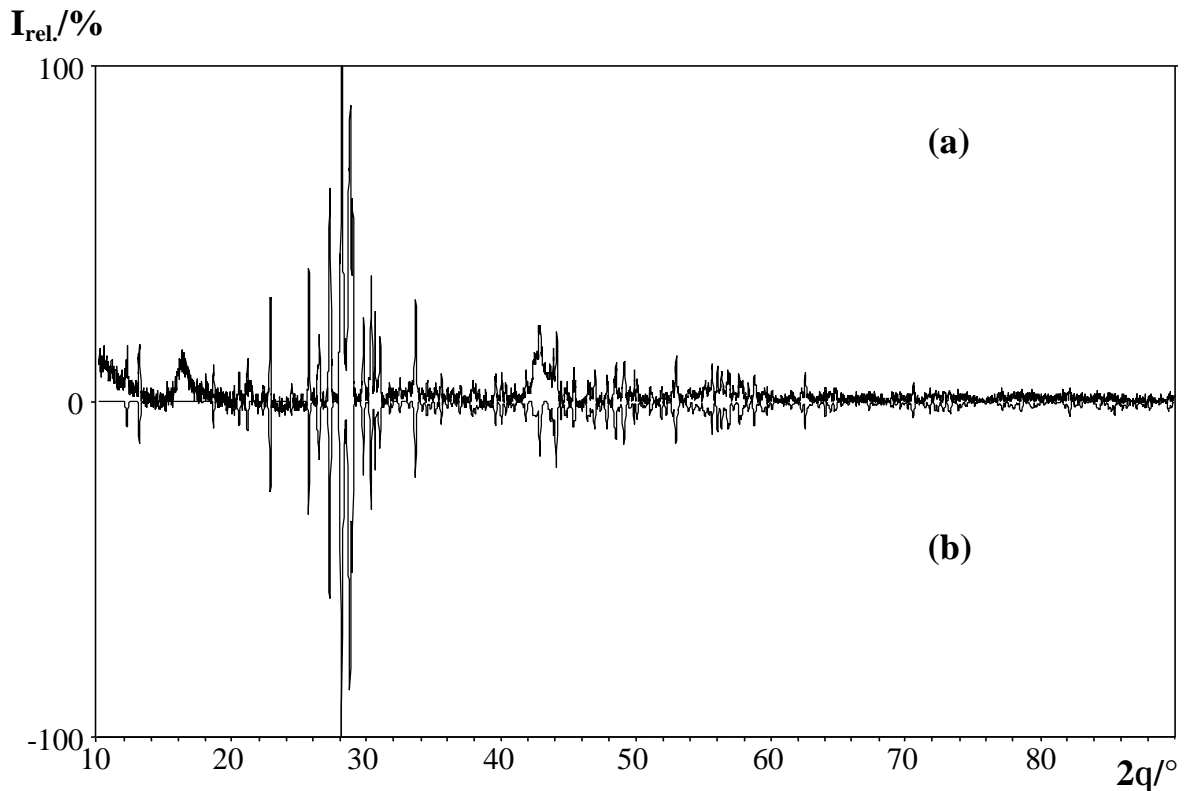
Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$	Besetzung
Cs1	8f	0.22195(2)	0.02460(2)	0.19183(4)	400(1)	0.995(2)
Cs2	8f	0.59491(2)	0.79901(3)	0.12209(3)	330(1)	1
Cs3	4e	½	0.09240(3)	¼	277(2)	0.999(2)
Cs4	4e	½	0.42156(3)	¼	254(1)	1.000(2)
Ge	8f	0.32159(2)	0.75655(3)	0.96086(4)	135(1)	0.993(3)
Se1	8f	0.31621(2)	0.73613(3)	0.71432(4)	196(2)	0.996(3)
Se2	8f	0.37846(2)	0.91416(3)	0.02692(4)	220(2)	0.998(3)
Se3	8f	0.40922(2)	0.63408(3)	0.07129(5)	224(2)	0.996(3)

**Tabelle 3.5:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ . Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Cs1</b>	<b>342(2)</b>	<b>287(2)</b>	<b>612(2)</b>	<b>-184(2)</b>	<b>222(2)</b>	<b>-83(1)</b>
<b>Cs2</b>	<b>271(2)</b>	<b>471(2)</b>	<b>241(2)</b>	<b>24(1)</b>	<b>6(1)</b>	<b>46(1)</b>
Cs3	267(2)	343(2)	230(2)	0	66(2)	0
Cs4	221(2)	245(2)	303(2)	0	59(1)	0
Ge	127(2)	145(2)	134(2)	-3(2)	21(1)	-5(1)
Se1	213(2)	230(2)	146(2)	-2(2)	23(2)	14(2)
Se2	242(2)	193(2)	236(2)	-55(2)	71(2)	-53(2)
Se3	225(2)	233(2)	208(2)	46(2)	9(2)	60(2)

**Tabelle 3.6:** Vergleich der Gitterkonstanten und Volumina aus Einkristall- und Pulvermessungen.

Gitterkonstanten	IPDS	D5000
	(293 K, Mo-K $\alpha$ )	(293 K, Cu-K $\alpha_1$ )
a/pm	1628.0(1)	1627.2(3)
b/pm	1352.67(7)	1352.3(3)
c/pm	962.14(2)	961.0(2)
$\beta/^\circ$	96.702(8)	96.71(1)
$V/\text{nm}^3$	2.1043(2)	2.100(1)



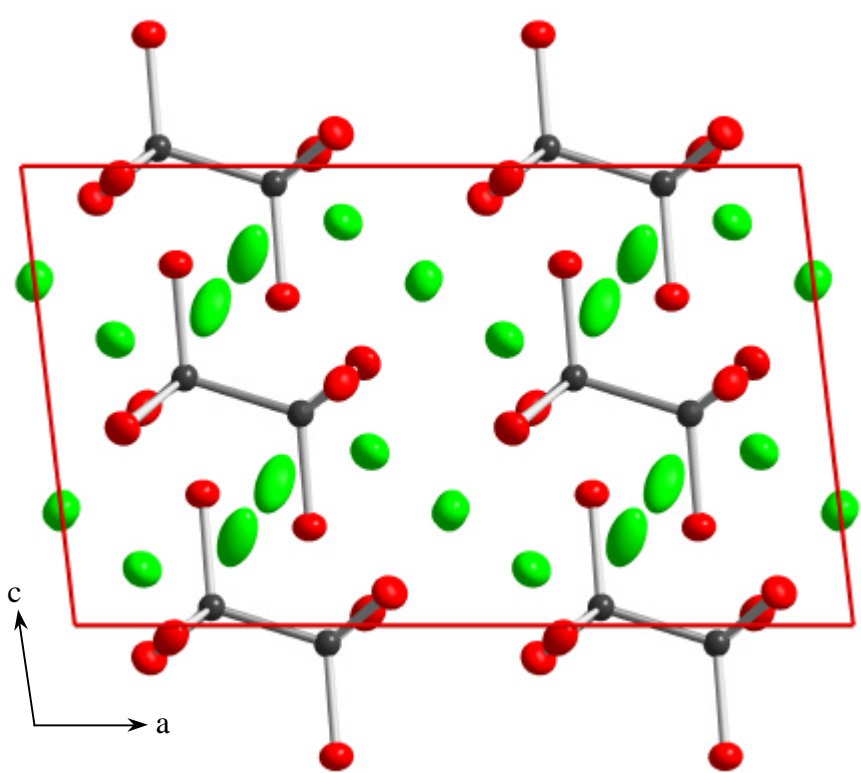
**Abbildung 3.17:** (a) Pulverdiffraktogramm gemörserter  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ -Kristalle im Vergleich zu (b) einem auf Basis der neu bestimmten Strukturdaten berechneten Diffraktogramm. Der erhöhte Untergrund bei  $2\theta$ -Werten von  $15^\circ$  und  $42^\circ$  ist auf Streuteile der Fettmatrix bzw. der Folie zurückzuführen.

### 3.6.6 Strukturbeschreibung von $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$

$\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  kristallisiert isotyp zu  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$  in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Abb. 3.18). Die charakteristischen  $\text{Ge}_2\text{Se}_6$ -Hanteln (s. Abb. 3.19 u. Tab. C.1 (Anhang)) dieser Verbindung sind in eine Matrix aus Alkalimetall-Kationen eingebettet (s. Abb. 3.20 u. Tab. C.2 (Anhang)).

Bei einem Vergleich verwandter Verbindungen kann eine erstaunliche Variationsbreite der Ge–Ge-Abstände beobachtet werden, die von 240 pm in  $\text{Na}_8\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$  (mit dimerisierten Hanteln) bis zu 258 pm in  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{S}_6$  reicht. Ein Zusammenhang zwischen der Ge–Ge-Bindungslänge und dem Strukturtyp, den Alkalimetallionen bzw. dem Chalkogenid ist nicht zu erkennen.

Mit 254 pm gleicht die Ge–Ge-Bindungslänge von  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  dem Wert in  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$  [56]. Die mittleren Bindungslängen und -winkel der  $\text{Ge}_2\text{Se}_6$ -Einheit aus  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten entsprechender Strukturelemente in den beiden bekannten Alkalimetallselenogermanaten  $\text{A}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ) [54,60].

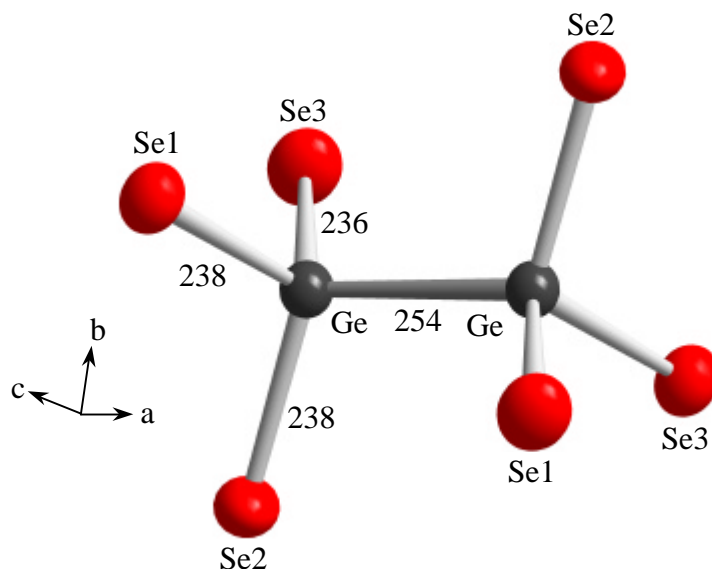


**Abbildung 3.18:** Strukturausschnitt der Verbindung  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  mit Blickrichtung entlang [010]. Die Separation der  $\text{Ge}_2\text{Se}_6$ -Hanteln erfolgt durch die Cäsiumionen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% (Cs: grün, Ge: grau, Se: rot).

Bei den mittleren Ge–Se-Bindungslängen innerhalb  $\text{Ge}_2\text{Se}_6$ -Hanteln kann eine geringe Abhängigkeit vom eingesetzten Alkalimetall beobachtet werden. Die mittlere Ge–Se-Bindungslänge in  $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  beträgt 234 pm, in  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  236 pm und in  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  237 pm.

Die Alkalimetallionen besitzen in den Verbindungen des  $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ -Strukturtyps neben einer stark verzerrten oktaedrischen auch eine verzerrt trigonal prismatische Koordination durch das entsprechende Chalkogenid. Der Cs–Se-Abstand beträgt in  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  gemittelte 368 pm. Dieser Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit Cs–Se-Abständen

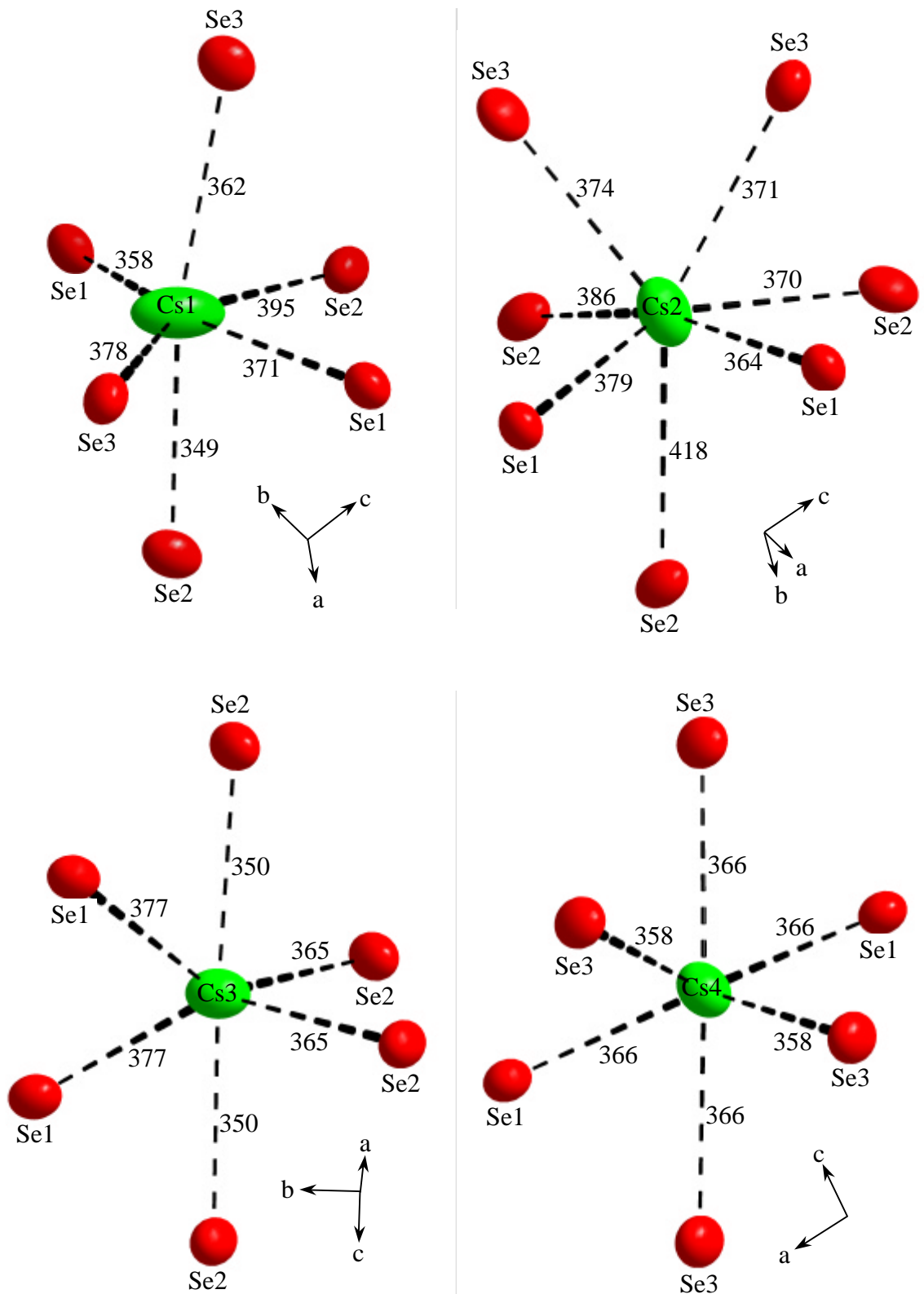
vergleichbarer Koordination. So liegt beispielsweise der mittlere Cs–Se-Abstand in  $\text{Cs}_4\text{SiSe}_4$  [4,66] bei 367 pm. Nicht berücksichtigt wurde bei den Berechnungen in  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  die Überkappung von Cs2 ((6+1)-Koordination). Mit 418 pm ist dieser Abstand deutlich größer als der kürzeste Cs2–Cs-Abstand (364 pm).



**Abbildung 3.19:** Darstellung einer  $\text{Ge}_2\text{Se}_6$ -Hantel. Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben (Hg: grau, Se: rot).

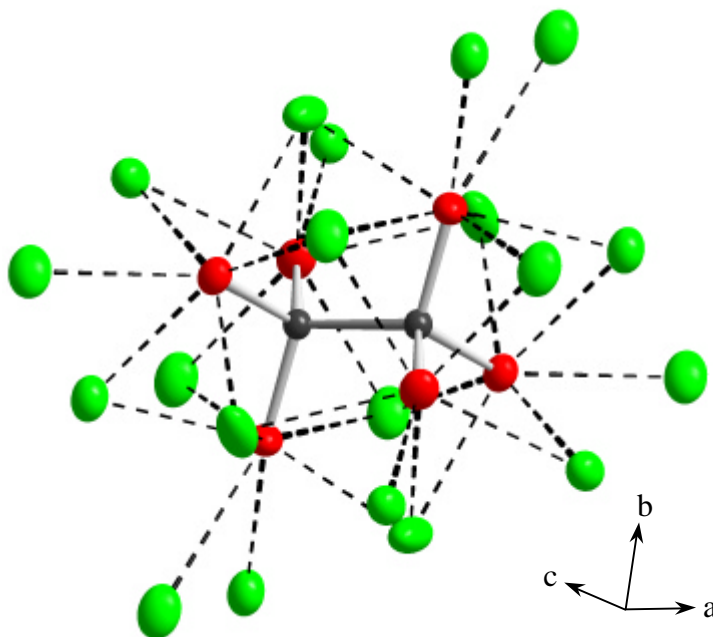
Aus Abbildung 3.20 lassen sich die bereits erwähnten ausgeprägten Schwingungsellipsoide von Cs1 und Cs2 (s. Tab. 3.5) strukturell begründen. Im Vergleich zu den beiden übrigen Cl-Lagen beobachtet man bei Cs1 und Cs2 eine partielle Elongation der Cs–Se-Bindungen. Die zigarrenförmigen Schwingungsellipsoide von Cs1 und Cs2 orientieren sich in Richtung der geringsten Wechselwirkung.

In ihrer Gesamtheit bilden die verzerrten  $\text{CsSe}_6$ -Oktaeder gemeinsam mit den überkappten trigonalen  $\text{CsSe}_7$ -Prismen eine dreidimensionale Struktur aus, in deren Hohlräume die  $\text{Ge}_2\text{Se}_6$ -Hanteln eingelagert sind. 20 Cs–Se-Polyeder umhüllen dabei eine Hantel vollständig (s. Abb. 3.21).



**Abbildung 3.20:** Darstellung der verzerrt oktaedrischen bzw. verzerrt einfach überkappt trigonal prismatischen Koordinationpolyeder um Cäsium. Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben (Cs: grün, Se: rot).





**Abbildung 3.21:** Darstellung einer  $\text{Ge}_2\text{Se}_6$ -Hantel mit entsprechender Cäsium-Umgebung. 20 Cäsiumatome sind erforderlich um eine Hantel vollständig zu umhüllen. Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Cs: grün, Ge: grau, Se: rot).

### 3.6.7 Ausblick

Bereits in früheren Arbeiten [3,4] wurde auf die Problematik schwer reproduzierbarer Ergebnisse bei der Azid-Zersetzung in Gegenwart von Chalkogenotetrelen hingewiesen. Die Ursache liegt in der stürmischen bis explosionsartigen Zersetzung von  $\text{RbN}_3$  und  $\text{CsN}_3$  in Gegenwart von Chalkogenotetrelen. Der Austrag von Edukten kann zu Änderungen in der Stöchiometrie führen. Hierin unterscheiden sich die Chalkogenotetrele von den entsprechenden Trielen, bei denen mit Ausnahme von Aluminiumchalkogeniden die Zersetzungen wesentlich kontrollierter erfolgen.

Im Hinblick auf diese Erfahrungen wurde die Synthese von ternären Alkalimetallchalkogenotetrelen auf Basis der „Azid-Methode“ nicht weiter verfolgt. Nach den nur teilweise erfolgreichen Versuchen zur Azidzerersetzung begann die Suche nach alternativen Alkalimetallquellen. Einen besseren Ansatz scheint hier der Einsatz von binären Alkalimetallchalkogeniden zu bieten. Diese Verbindungen sind durch Synthesen in flüssigem Ammoniak zugänglich (s. Anhang A.1).

## 3.7 Weiterführende Untersuchungen

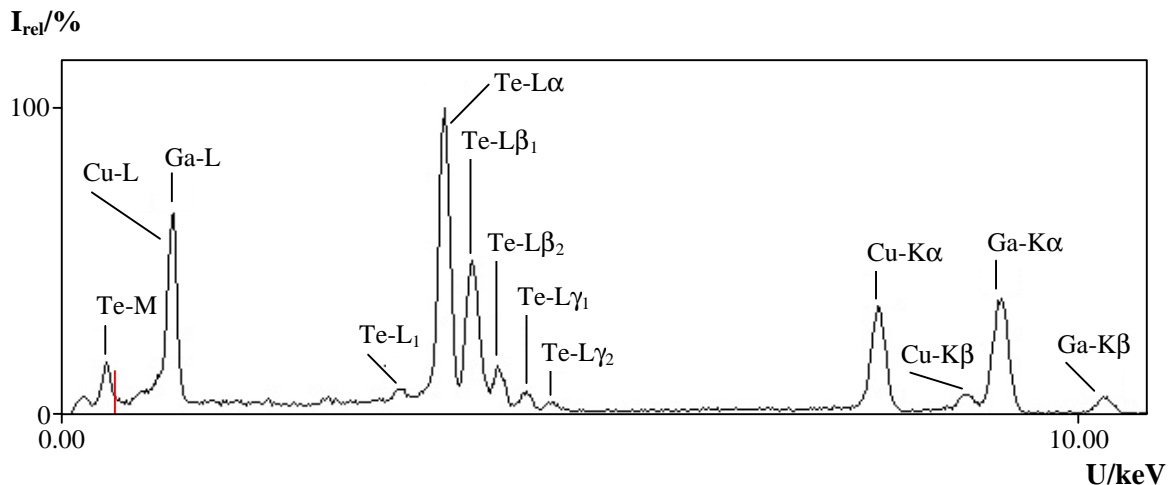
### 3.7.1 Einleitung

Mit dem Einsatz binärer Alkalimetallchalkogenide erfolgte eine Umorientierung in Richtung klassischer Festkörperreaktionen.

Die Darstellung der Alkalimetallchalkogenide wurde bereits in Kapitel 2 beschrieben. Die Sauerstofffreiheit der binären Chalkogenide konnte mit den vorhandenen analytischen Mitteln zum damaligen Zeitpunkt nicht nachgewiesen werden. Erst in Kooperation mit Priv. Doz. Dr. L. Kienle vom MPI für Festkörperchemie Stuttgart konnte durch EDX-Analysen von amorphem  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  (s. Abb. 3.22) am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zumindestens in den untersuchten Proben kein Sauerstoff nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Probenvolumina sind diese Ergebnisse nur wenig repräsentativ.

### 3.7.2 Darstellung von amorphem $\text{Ga}_2\text{Te}_3$

Bereits in seiner Habilitation [67] konnte KIENLE anhand hochauflösender transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen (HRTEM) eine deutliche Diskrepanz zwischen der Realstruktur von  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  und der röntgenographisch ermittelten gemittelten Struktur nachweisen. Die nach der Präparationsmethode von KLEMM und VOGEL [68] erhaltenen Proben wurden erstmals von HAHN und KLINGLER [69] indiziert und als Zinkblendevariante mit einer Gitterkonstanten von  $a = 588.6(5)$  pm diskutiert. Im Gegensatz zu  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , welches durch schnelles Abschrecken aus der Schmelze einen amorphen Feststoff bildete, zeigten hochaufgelöste Abbildungen einer abgeschreckten  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ -Schmelze eine partiell geordnete Realstruktur mit an Leiterbahnen erinnernde Defektlinien längs [111] (s. Abb. 3.23). Nach 14-tägigem Tempern der Probe bei 1023 K beobachtete man eine  $10 \times 10 \times 10$ -Überstruktur, die sich im HRTEM durch ein periodisch rautenförmiges  $n \times n$ -Muster ( $n = 10$ ) auf der kubischen Grundstruktur manifestierte. Vergleichbare Muster mit  $n = 7, 8$  oder durch Verschiebung um eine halbe Translationsperiode entstandene Zickzack-Linien treten auch in  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ -Kristallen aus Ansätzen mit der Bruttozusammensetzung  $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$  (Aufschmelzen, Tempern: 1073 K, 21 Tage) auf.



**Abbildung 3.22:** EDX-Spektrum der Verbindung  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  am TEM. Neben den Linien von Gallium und Tellur erkennt man zusätzliche Cu-Linien, die vom Probenträger stammen. Nicht beobachtet wird die  $\text{K}\alpha$ -Linie vom Sauerstoff bei 0,515 KeV (rote Markierung).

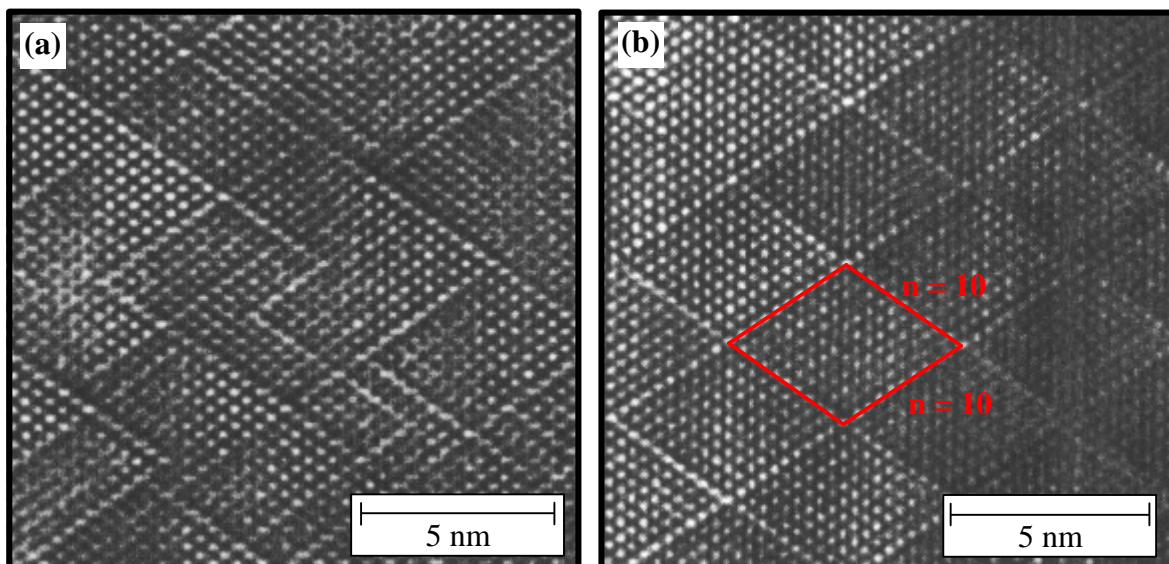
Im Rahmen der Kooperation sollte ausgehend von amorphem  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  die Kristallitbildung und das spätere -wachstum im Elektronenstrahl beobachtet werden. Ein besseres Verständnis der Strukturbildung, insbesondere der Defektbildung, könnte der erste Schritt hin zu einer gezielten Nanostrukturierung und damit Einflußnahme auf die halbleitenden Eigenschaften dieser Verbindung sein.

Während die elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Priv. Doz. Dr. L. Kienle durchgeführt wurden und auch weiterhin durchgeführt werden, erfolgten die Versuche zur Darstellung von amorphem  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  im Rahmen dieser Arbeit. In Anlehnung an die Präparationsmethode von SHAW und PARKIN [70] wurde die Synthese durch Metathese in flüssigem Ammoniak entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung (s. Gl. 3.4) durchgeführt:



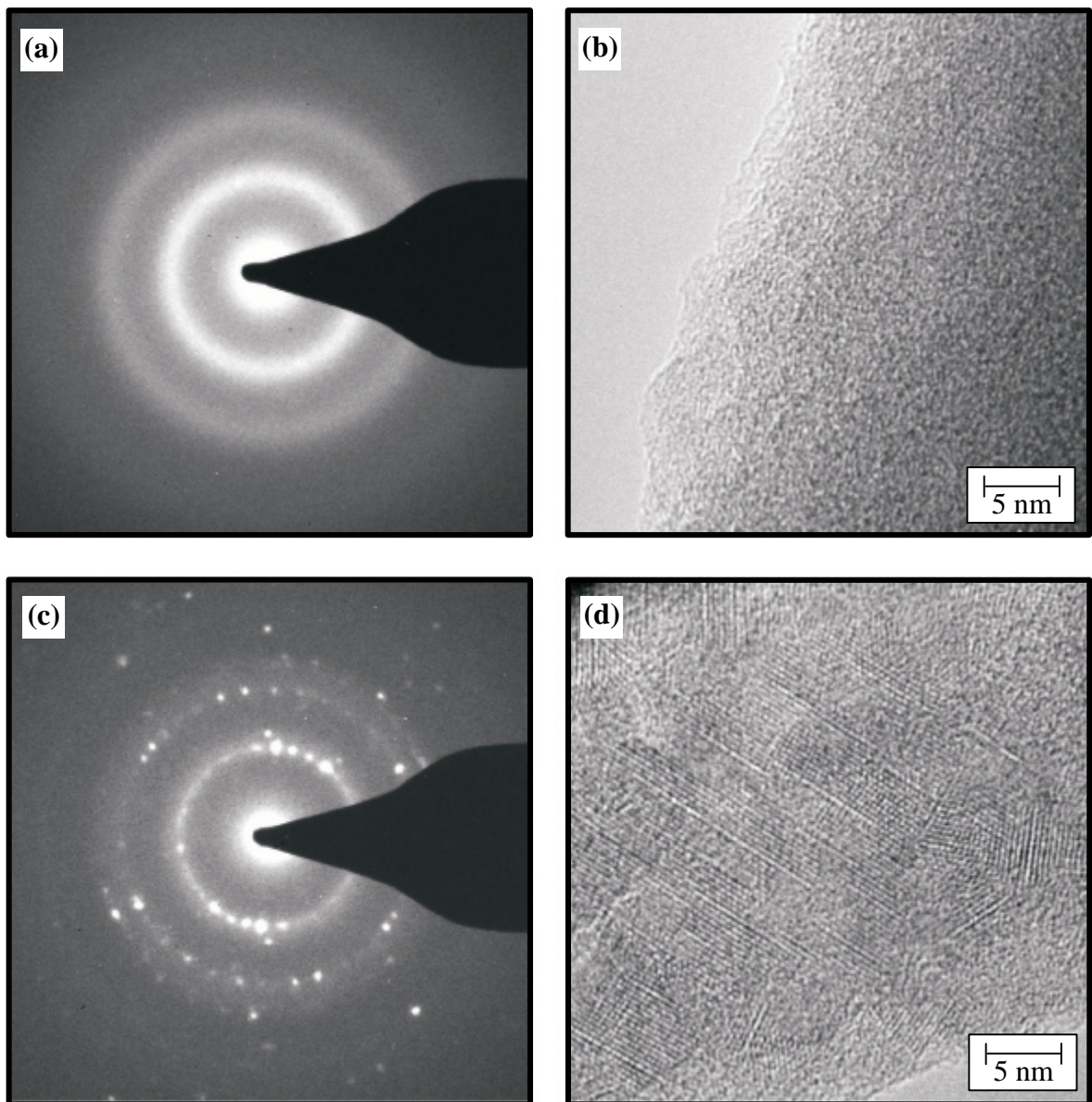
Aufgrund der hohen Reaktivität der eingesetzten Edukte erfolgte die Präparation unter Schutzgasatmosphäre. Bereits bei Raumtemperatur konnte eine stark exotherme Festphasenreaktion beobachtet werden. Die Edukte wurden daher in den beiden Schenkeln der Reaktionseinheit separiert (s. Anhang A.1). Die Umsetzung wurde in einer speziellen Anlage zur Präparation in flüssigem Ammoniak durch langsame Vereinigung der

ammoniakalischen Aufschlämmungen und anschließender Homogenisierung durchgeführt. Nach dreistündiger Reaktionsdauer wurde der Ammoniak vollständig abgezogen, die Reaktionseinheit mehrmals evakuiert und mit Argon (Ar 4.8) gespült. Das so erhaltene ammoniakfreie schwarze Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen eingesetzt. Hierin unterschied sich die Vorgehensweise von dem beschriebenen Verfahren nach SHAW und PARKIN, das eine 36-stündige Reaktionsdauer und eine spätere Reinigung mit H<sub>2</sub>O (bzw. mit THF oder Methanol) vorsah. Unter diese Synthesebedingungen konnte nach unseren Ergebnissen, bedingt durch Reaktionen mit dem Lösungsmittel, nur Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten werden.



**Abbildung 3.23:** (a) HRTEM-Abbildung einer abgeschreckten mit deutlich zu erkennenden Defektlinien längs [111] und (b) HRTEM-Abbildung einer abgeschreckten Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Probe nach Tempern bei 1023 K mit einem rautenförmigen  $n \times n$ -Muster in [111]. Die beiden Abbildungen wurden [67] entnommen.

Durch HRTEM-Aufnahmen des mit NaCl verunreinigten Produkts konnten neben amorphen Bereichen auch strukturierte Bereiche mit den entsprechenden Reflexen in der Feinbereichsbeugung (s. Abb. 3.24) beobachtet werden. Das Verhältnis amorph zu strukturiert entsprach ungefähr 95:5. Die Feinbereichsbeugung der amorphen Bereiche zeigte die zu erwartenden diffusen Ringe. Durch EDX-Analysen konnte für beide Bereiche zweifelsfrei die Nominalzusammensetzung Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ermittelt werden.



**Abbildung 3.24:** (a) Feinbereichsbeugung der amorphen  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ -Anteile und (b) die entsprechende HRTEM-Aufnahme. (c) Feinbereichsbeugung der strukturierten  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ -Anteile und (d) die entsprechende HRTEM-Aufnahme.



# *Kapitel 4*

## *Gemischivalente Alkalimetallthioostannate & -germanate*





## 4 Gemischtvalente Alkalimetallthiostannate & -germanate

### 4.1 Einleitung

Bereits im Ausblick der früheren Untersuchungen [4] wurde die Darstellung neuer gemischtvalenter Alkalimetallchalkogenotetrele auf Basis der „Azidmethode“ diskutiert.

*> Desweiteren kann die Darstellung der Alkalimetallchalkogenotetrele auf kondensierte Systeme erweitert werden  $\frac{1}{4}$  Denkbar wäre hier die Darstellung gemischtvalenter Verbindungen, die im Bereich der alkalimetallarmen Verbindungen zu finden sein könnten. < [4]*

Lohnende Forschungsgebiete scheinen besonders die Zinn- und Germaniumverbindungen zu sein, zeichnen sie sich doch innerhalb der ternären Chalkogenotetrele durch eine hohe Variabilität der Zusammensetzungen aus. Im Vergleich zur Präferenz von Silicium zur tetraedrischen bzw. von Blei zur oktaedrischen Koordination zeigen Germanium und Zinn in ihren Verbindungen ein hohes Maß an Flexibilität in der Gestaltung der Koordinationssphären.

### 4.2 Strukturchemisches Umfeld

Innerhalb der Alkalimetallchalkogenotetrele konnten bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt eine Vielzahl an Verbindungen mit einer erstaunlichen strukturellen Vielfalt isoliert und charakterisiert werden. Der Existenzbereich beschränkt sich nicht nur auf die quasibinären Schnitte  $A_2X-MX_2$  und  $A_2X-MX$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs$ ;  $M = Si, Ge, Sn, Pb$ ;  $X = O, S, Se, Te$ ), es sind auch Polychalkogenide und chalkogenarme Verbindungen (s. Tab. 4.1 u. Abb. 4.1) bekannt.

**Tabelle 4.1:** Bisher bekannte Zusammensetzungen der Alkalimetallchalkogenotetrelle (A = Li, Na, K, Rb, Cs; M = Si, Ge, Sn, Pb; X = O, S, Se, Te).

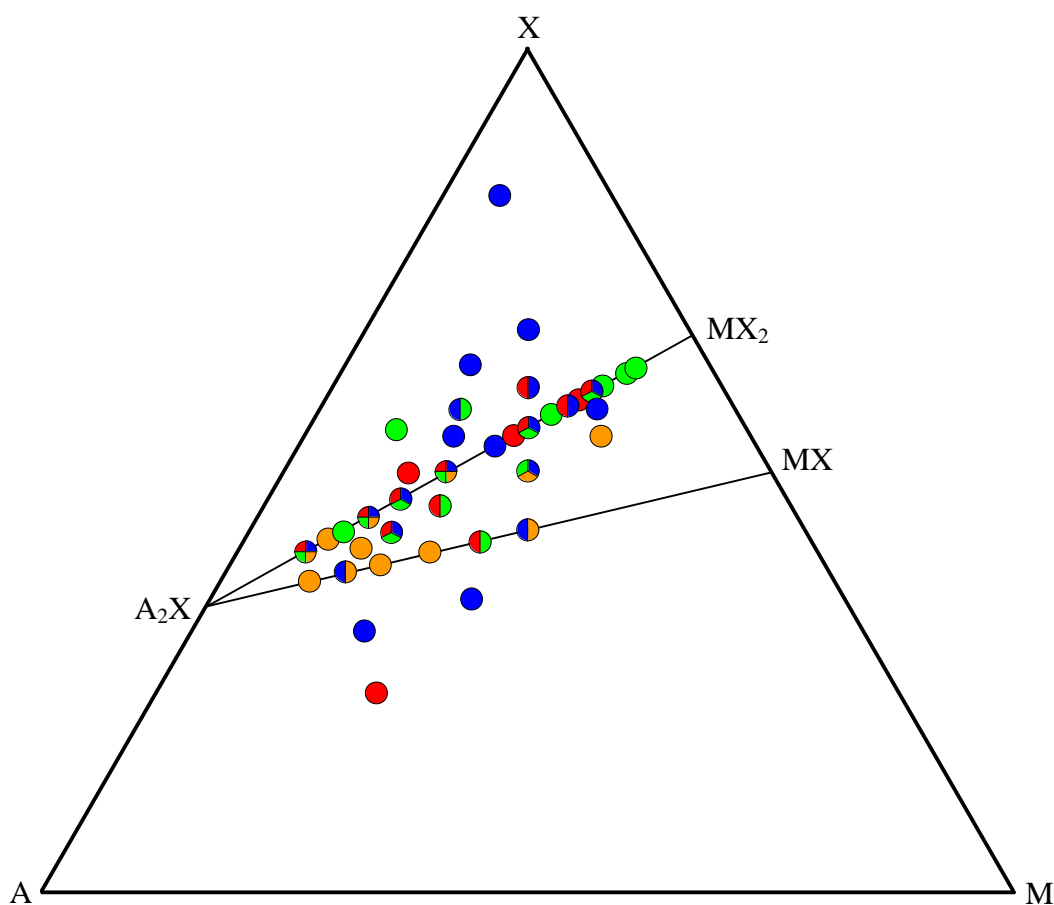
<b>A : A<sub>2</sub>X : MX</b>						
<b>M</b>	<b>6:2:7</b> <b>A<sub>10</sub>M<sub>7</sub>X<sub>9</sub></b>	<b>11:6:8</b> <b>A<sub>23</sub>M<sub>8</sub>X<sub>14</sub></b>	<b>46:1:20</b> <b>A<sub>48</sub>M<sub>20</sub>X<sub>21</sub></b>			
Si	X					
Ge						
Sn		X		X		
Pb						
<b>A<sub>2</sub>X : MX</b>						
<b>M</b>	<b>3:1</b> <b>A<sub>6</sub>MX<sub>4</sub></b>	<b>2:1</b> <b>A<sub>4</sub>MX<sub>3</sub></b>	<b>3:2</b> <b>A<sub>6</sub>M<sub>2</sub>X<sub>5</sub></b>	<b>1:1</b> <b>A<sub>2</sub>MX<sub>2</sub></b>	<b>7:10</b> <b>A<sub>14</sub>M<sub>10</sub>X<sub>17</sub></b>	<b>1:2</b> <b>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>X<sub>3</sub></b>
Si					X	
Ge					(X) <sup>a)</sup>	
Sn		X				X
Pb	X	X	X	X		X
<b>A<sub>2</sub>X : MX : MX<sub>2</sub></b>						
<b>M</b>	<b>1:1:1</b> <b>AMX<sub>2</sub></b>	<b>1:2:2</b> <b>A<sub>2</sub>M<sub>4</sub>X<sub>7</sub></b>	<b>1:1:3</b> <b>A<sub>2</sub>M<sub>4</sub>X<sub>8</sub></b>	<b>2:1:1</b> <b>A<sub>4</sub>M<sub>2</sub>X<sub>5</sub></b>	<b>3:1:1</b> <b>A<sub>6</sub>M<sub>2</sub>X<sub>6</sub></b>	<b>4:1:1</b> <b>A<sub>8</sub>M<sub>2</sub>X<sub>7</sub></b>
Si				X	X	
Ge	X			X	X	
Sn	X		X		X	
Pb	X	X				X
<b>A<sub>2</sub>X : MX<sub>2</sub></b>						
<b>M</b>	<b>4:1</b> <b>A<sub>8</sub>MX<sub>6</sub></b>	<b>3:1</b> <b>A<sub>6</sub>MX<sub>5</sub></b>	<b>5:2</b> <b>A<sub>10</sub>M<sub>2</sub>X<sub>9</sub></b>	<b>2:1</b> <b>A<sub>4</sub>MX<sub>4</sub></b>	<b>3:2</b> <b>A<sub>6</sub>M<sub>2</sub>X<sub>7</sub></b>	<b>1:1</b> <b>A<sub>2</sub>MX<sub>3</sub></b>
Si	X			X	X	X
Ge	X		X	X	X	X
Sn	X			X	X	X
Pb	X	X		X		X

<sup>a)</sup> Es handelt sich um Rb<sub>14</sub>E<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (E = Si, Ge) bestehend aus isolierten M<sub>4</sub><sup>4+</sup> und Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub><sup>10-</sup> Ionen.

**Tabelle 4.1 (Fortsetzung):** Bisher bekannte Zusammensetzungen der Alkalimetallchalkogenotetrelle (A = Li, Na, K, Rb, Cs; M = Si, Ge, Sn, Pb; X = O, S, Se, Te).

<b><math>A_2X : MX_2</math></b>						
<b>M</b>	<b>2:3</b> <b><math>A_4M_3X_8</math></b>	<b>4:7</b> <b><math>A_8M_7X_{18}</math></b>	<b>1:2</b> <b><math>A_2M_2X_5</math></b>	<b>2:5</b> <b><math>A_4M_5X_{12}</math></b>	<b>1:3</b> <b><math>A_2M_3X_7</math></b>	<b>3:10</b> <b><math>A_6M_{10}X_{23}</math></b>
Si		X	X		X	X
Ge			X	X		
Sn	X		X		X	
Pb						
<b>M</b>	<b>1:4</b> <b><math>A_2M_4X_9</math></b>	<b>2:9</b> <b><math>A_4M_9X_{20}</math></b>	<b>1:7</b> <b><math>A_2M_7X_{15}</math></b>	<b>1:8</b> <b><math>A_2M_8X_{17}</math></b>		
Si	X					
Ge	X	X	X	X		
Sn	X					
Pb						
<b><math>A_2X : MX_2 : X</math></b>						
<b>M</b>	<b>1:1:1</b> <b><math>A_2MX_4</math></b>	<b>1:1:2</b> <b><math>A_2MX_5</math></b>	<b>1:1:11</b> <b><math>A_2MX_{14}</math></b>	<b>1:2:1</b> <b><math>A_2M_2X_6</math></b>	<b>1:2:3</b> <b><math>A_2M_2X_8</math></b>	<b>2:1:2</b> <b><math>A_4MX_6</math></b>
Si				X		
Ge	X					X
Sn	X	X	X	X	X	
Pb						
<b>M</b>	<b>2:2:1</b> <b><math>A_4M_2X_7</math></b>	<b>3:2:1</b> <b><math>A_6M_2X_8</math></b>				
Si		X				
Ge						
Sn	X					
Pb						

Einen visuellen Eindruck der strukturellen Fülle vermittelt das Phasendreieck A–M–X (s. Abb. 4.1) mit seinen 38 Einträgen. Berücksichtigt man die Präferenz von Zinn und Blei zu höheren Koordinationen durch das Chalkogenid, so ergibt sich eine Fülle an Strukturtypen. Das Phasendiagramm unterstreicht die Neigung von Silicium, Germanium und Blei zur Verbindungsbildung auf den beiden „klassischen“ quasibinären Schnitten  $A_2X$ –MX und  $A_2X$ –MX<sub>2</sub>. Die größte Strukturvielfalt unter den bisher bekannten Verbindungen zeigen die Stannate.

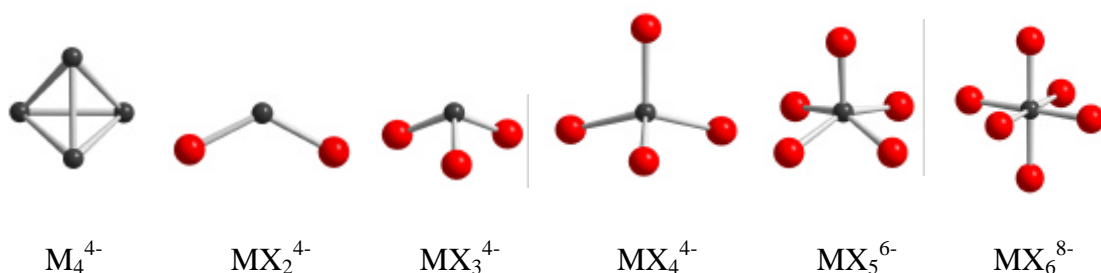


**Abbildung 4.1:** Phasendreieck des Systems A–M–X (A = Li, Na, K, Rb, Cs; M = Si, Ge, Sn, Pb; X = O, S, Se, Te). Die Farbkodierung zeigt an, für welche Tetrele Verbindungen der jeweiligen Zusammensetzung existieren (Si: rot, Ge: grün, Sn: blau, Pb: orange).

Allein in der ICSD-Datenbank (FindIt, [71]) existieren mehr als 240 Einträge. Ein umfassender und systematischer Vergleich ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Die folgende Betrachtung beschränkt sich daher nur auf eine Übersicht bekannter Strukturelemente und deren Verknüpfung zu größeren isolierten Einheiten, Strängen, Schichten oder Raumnetzen.

Verbindungen mit kovalenten M–M-Bindungen [51-65] sind bereits in Kapitel 3 diskutiert worden; sie werden daher an dieser Stelle nicht mehr berücksichtigt.

Mit Ausnahme der Polychalkogenide lassen sich die anionischen Teilstrukturen durch die in Abbildung 4.2 dargestellten Koordinationspolyeder und deren Kombination beschreiben. In Einzelfällen wird die Teilstruktur durch isolierte  $X^{2-}$  oder  $X_2^{2-}$ -Ionen komplettiert.



**Abbildung 4.2:** Koordinationen am Tetrel. Von isolierten phosphoranalogen  $M_4^{4-}$  Zintlionen über  $MX_2^{4-}$  und  $MX_3^{4-}$ -Ionen zu oktaedrischen  $MX_6^{8-}$ -Einheiten (M: grau, X: rot).

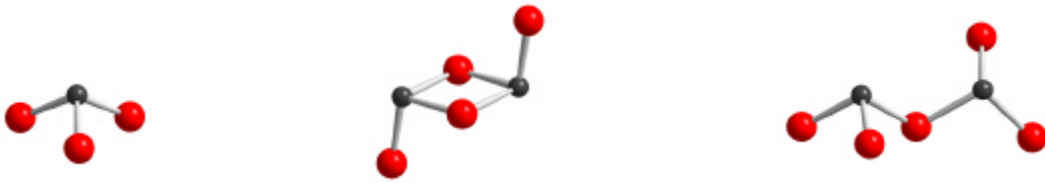
Die isolierten  $M_4$ -Einheiten werden zusammen mit isolierten  $M_6X_{17}^{10-}$  und  $M_3X_9^{6-}$  oder  $MX_3^{4-}$ -Ionen in den Verbindungen  $A_{14}M_{10}X_{17}$  [72] und  $A_{10}M_7X_9$  [72] bzw.  $A_{23}M_8X_{14}$  [73] und  $A_{48}M_{20}X_{21}$  [73] beobachtet.

Isolierte  $MX_2^{4-}$ -Ionen können vergesellschaftet mit isolierten  $X_2^{2-}$ -Hanteln in  $Cs_4Ge_2Se_8$  [74] beobachtet werden. In den gemischtvalenten Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $A_2Sn_4Se_8$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) [75,76] kommt es durch Kondensation mit  $MX_4$ -Tetraedern zur Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur.

Die  $MX_3^{4-}$ -Ionen zeigen eine deutlich größere strukturelle Variationsbreite. Neben Verbindungen mit isolierten  $MX_3$ -Einheiten sind auch Einheiten mit ecken- oder kantenverknüpften Bausteinen bekannt, die den Aufbau höherdimensionaler Strukturen erlauben (s. Abb. 4.3).

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den  $MX_4^{4-}$ -Ionen. Neben den isolierten Ionen sind Dimere, Trimere und Tetramere, aber auch Schichten und dreidimensionale Gerüststrukturen bekannt (s. Abb. 4.4).

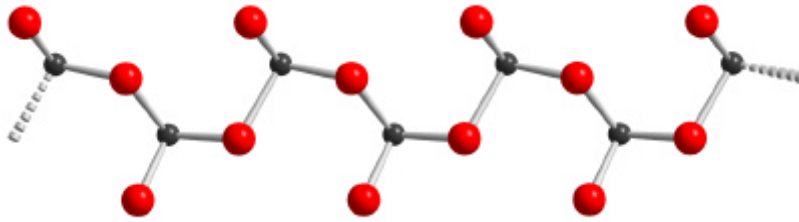
0-D


 $\text{MX}_3^{4-}$ : z.B.:  $\text{Cs}_4\text{SnO}_3$  [77]

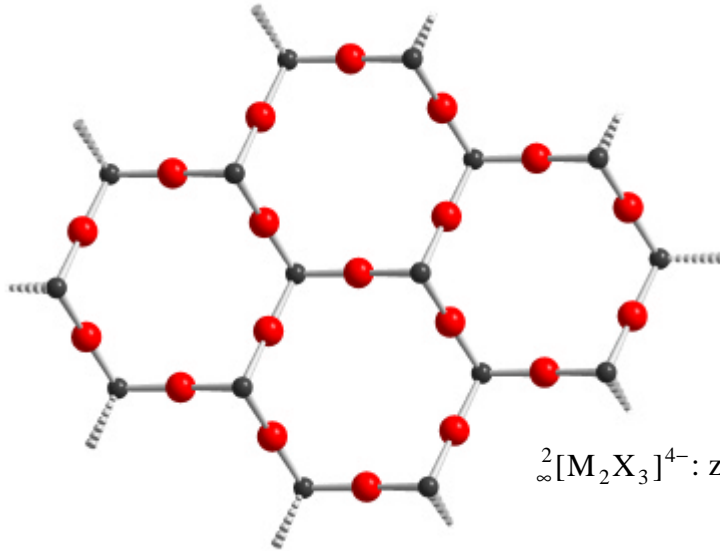
 $\text{M}_2\text{X}_4^{4-}$ :  $\text{A}_2\text{PbO}_2$   
(A = K, Rb, Cs) [78]

 $\text{M}_2\text{X}_5^{6-}$ :  $\text{K}_6\text{Pb}_2\text{O}_5$  [79]

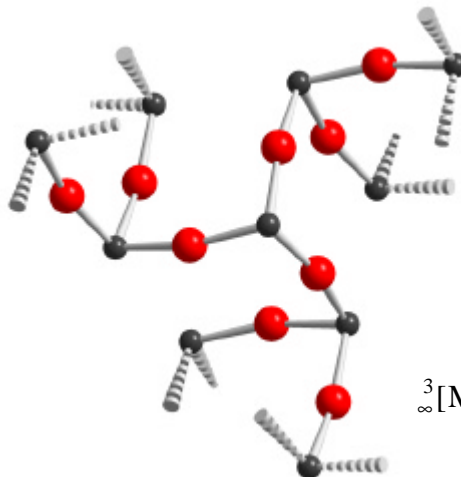
1-D


 ${}^1_\infty[\text{M}_2\text{X}_4]^{4-}$ : z.B.:  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$  [80]

2-D

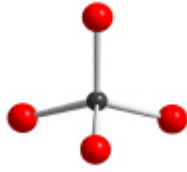

 ${}^2_\infty[\text{M}_2\text{X}_3]^{4-}$ : z.B.:  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  [81]

3-D

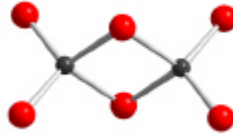

 ${}^3_\infty[\text{M}_2\text{X}_3]^{4-}$ : z.B.:  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  [82]

**Abbildung 4.3:** Das  $\text{MX}_3^{4-}$ -Ion und dessen Verknüpfungsmuster an ausgewählten Beispielen.

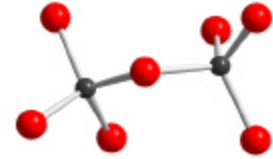
0-D



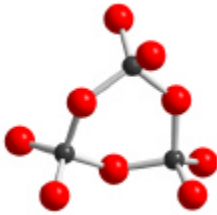
$\text{MX}_4^{4-}$ : z.B.:  $\text{Na}_4\text{SnSe}_4$  [83]



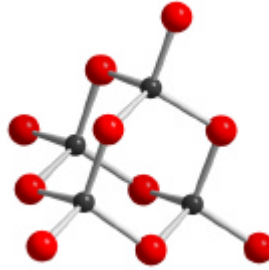
$\text{M}_2\text{X}_6^{4-}$ : z.B.:  $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  [84]



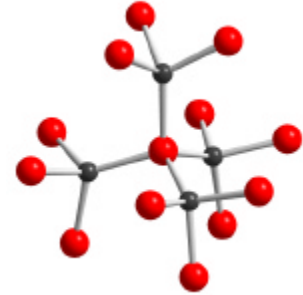
$\text{M}_2\text{X}_7^{6-}$ : z.B.:  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$  [85]



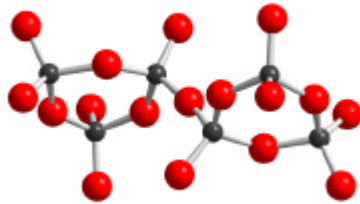
$\text{M}_3\text{X}_9^{4-}$ : z.B.:  $\text{Rb}_6\text{Ge}_3\text{O}_9$  [86]



$\text{M}_4\text{X}_{10}^{4-}$ : z.B.:  $\text{K}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$  [87]

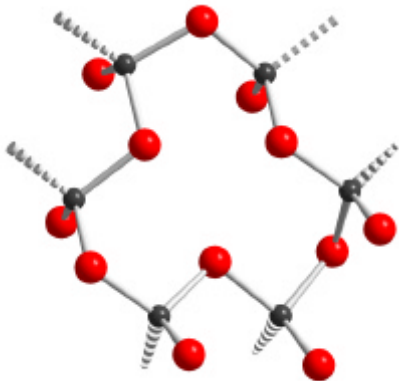


$\text{M}_4\text{X}_{13}^{10-}$ : z.B.:  $\text{Na}_6\text{PbO}_4$  [88]



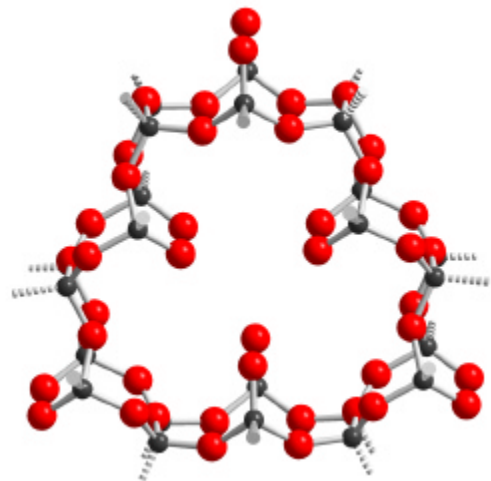
$\text{M}_6\text{X}_{17}^{10-}$ :  $\text{Rb}_{14}(\text{Si}_4)(\text{Si}_6\text{O}_{17})$  [72]

2-D



$\infty[\text{M}_2\text{X}_5]^{2-}$ : z.B.:  $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  [89]

3-D



$\infty[\text{M}_{10}\text{X}_{23}]^{6-}$ :  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  [90]

Abbildung 4.4: Das  $\text{MX}_4^{4-}$  -Ion und dessen Verknüpfungsmuster an ausgewählten Beispielen.

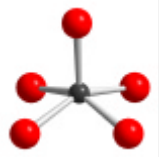
Eine auf den ersten Blick ungewöhnliche Koordination wird in  $\text{Na}_6\text{PbO}_5$  [91] realisiert. Das Zentralatom wird hier für Tetrele relativ untypisch in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide durch das Chalkogen koordiniert. Neben isolierten  $\text{MX}_5$ -Polyedern sind aber auch Ketten-, Schicht- und Gerüststrukturen bekannt (s. Abb. 4.5). Zinn und Germanium können ebenfalls fünffach koordiniert vorliegen. In der Verbindung  $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$  [92] wird beispielsweise die dreidimensionale Anionenteilstruktur durch  $\text{MX}_4$ -Tetraeder und quadratische pyramidale  $\text{MX}_5$ -Einheiten aufgebaut.

In einigen Fällen werden die schwereren Homologen, Zinn und Blei auch oktaedrisch vom Chalkogen umgeben. Die Bevorzugung höherer Koordinationszahlen als Konsequenz der steigenden Ionenradien kann somit ebenfalls bei den Alkalimetallchalkogenotetrelen beobachtet werden. Beispielsweise läßt sich die Anionenteilstruktur formelgleicher Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturelementen realisieren. Bei  $\text{Li}_8\text{MO}_6$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) [93] besteht die Anionenteilstruktur aus isolierten  $\text{MX}_4$ -Tetraedern und isolierten Chalkogenidionen, bei  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  und  $\text{Li}_8\text{PbO}_6$  [94,95] beobachtet man hingegen isolierte  $\text{MX}_6$ -Oktaeder. In Einzelfällen ist neben isolierten Oktaedern auch eine zweidimensionale Verknüpfung der Oktaeder, z.B. in  $\text{KSnS}_2$  [96], möglich (s. Abb. 4.6).

Bei den bereits erwähnten Polychalkogeniden erfolgt ein partieller Austausch einzelner Chalkogenide durch  $\text{X}_2$ -Hanteln oder längerkettige  $\text{X}_n$ -Einheiten (s. Abb. 4.7 u. 4.8). Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind 14 Polychalkogenide innerhalb der Gruppe der Alkalimetallchalkogenotetrele bekannt, die sich auf sieben Zusammensetzungen verteilen. Am chalkogenidreichsten ist die Verbindung  $\text{Cs}_2\text{SnS}_{14}$  [97], mit isolierten  $\text{Sn}(\text{S}_4)_2(\text{S}_6)^{2-}$ -Einheiten. In dem propellerförmig aufgebauten Anion wird das Tetrel oktaedrisch durch Schwefel koordiniert. Neben isolierten Ionen sind auch ein- und zweidimensionale Einheiten bekannt, in denen bevorzugt  $\text{X}_2$ -Hanteln, aber, wie in  $\text{A}_2\text{Sn}_2\text{S}_8$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ ) [97], auch  $\text{X}_4$ -Einheiten vertreten sind. Für die Zusammensetzung  $\text{A}_2\text{MX}_4$  existieren drei eindimensionale Verknüpfungsmuster (s. Abb. 4.8 oben).

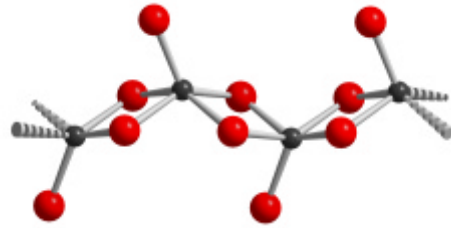


0-D



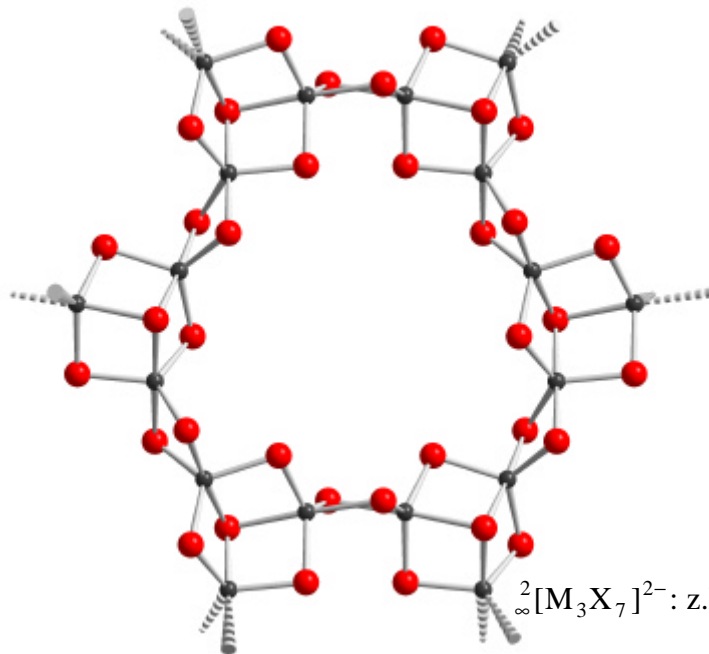
$MX_5^{6-}$ : z.B.:  $Na_6PbO_5$  [91]

1-D



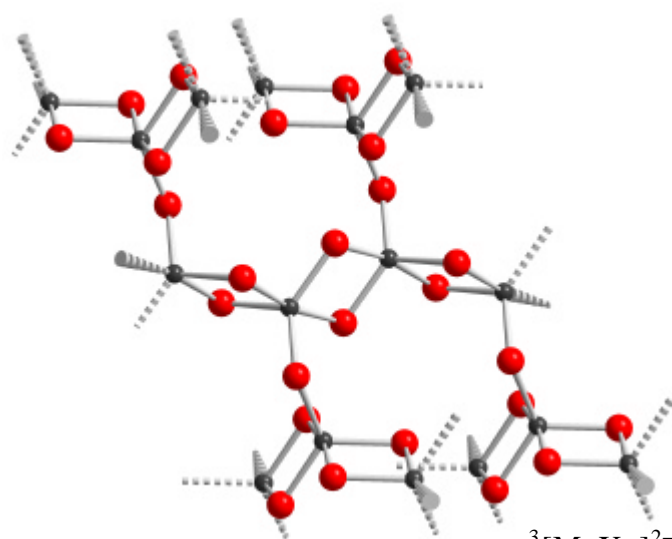
$^1[M_2X_6]^{4-}$ : z.B.:  $K_2PbO_3$  [98]

2-D



$^2[M_3X_7]^{2-}$ : z.B.:  $Cs_2Sn_3Se_7$  [99]

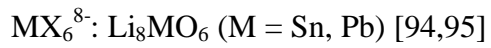
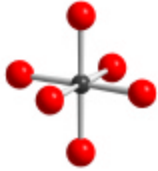
3-D



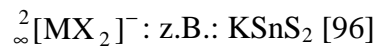
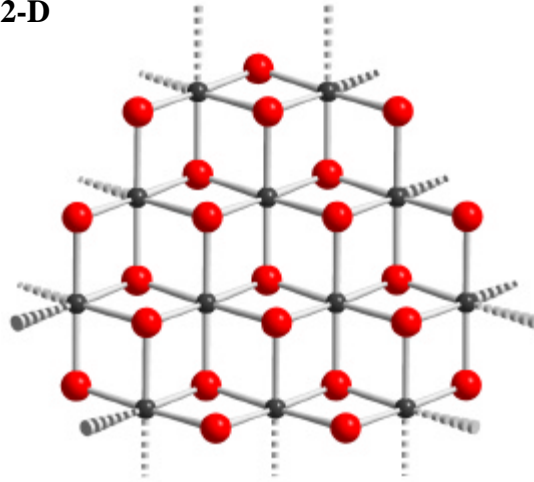
$^3[M_2X_5]^{2-}$ : z.B.:  $K_2Sn_2S_5$  [97]

Abbildung 4.5: Das  $MX_5^{6-}$ -Ion und dessen Verknüpfungsmuster an ausgewählten Beispielen.

0-D

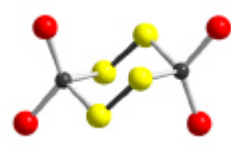
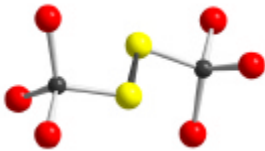
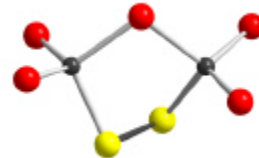
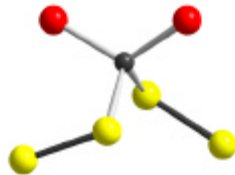
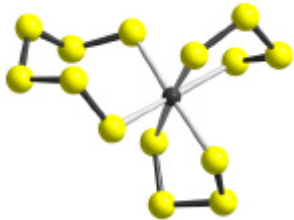


2-D



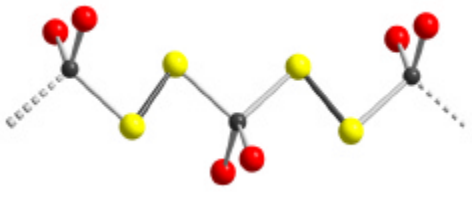
**Abbildung 4.6:** Das  $\text{MX}_6^{8-}$ -Ion und dessen Verknüpfungsmuster an ausgewählten Beispielen.

0-D

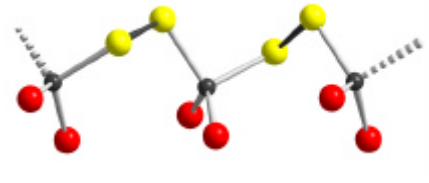


**Abbildung 4.7:** Isolierte Anionen mit Chalkogen–Chalkogen-Bindungen (M: grau, X: rot, gelb)

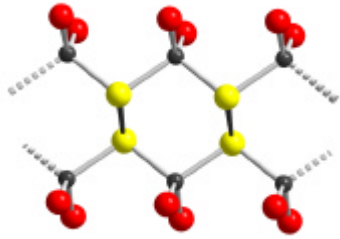
1-D



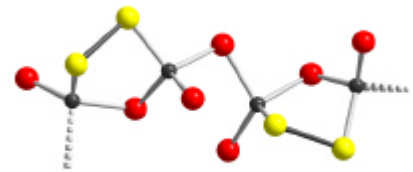
${}^1_{\infty}[\text{MX}_4]^{2-}$ : z.B.:  $\text{Cs}_2\text{SnTe}_4$  [104]



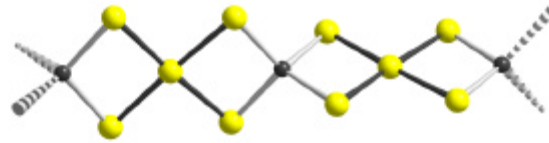
${}^1_{\infty}[\text{MX}_4]^{2-}$ :  $\text{K}_2\text{GeTe}_4$  [105]



${}^1_{\infty}[\text{MX}_4]^{2-}$ :  $\text{Rb}_2\text{GeSe}_4$  [106]

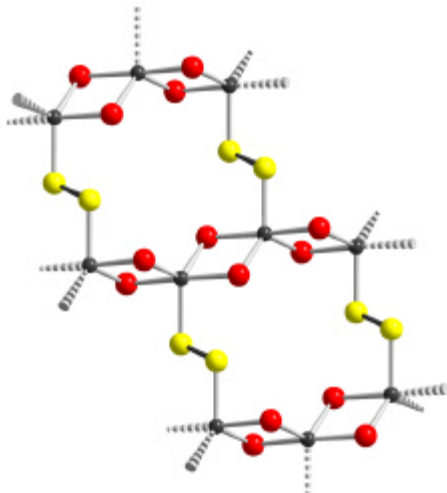


${}^1_{\infty}[\text{M}_2\text{X}_6]^{2-}$ :  $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  [107]

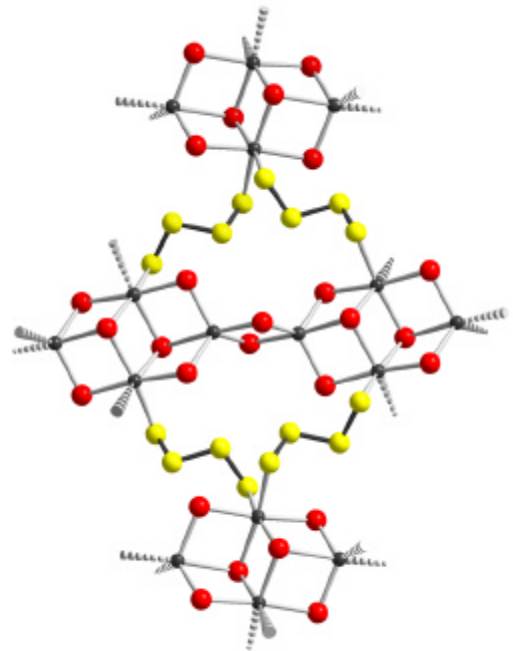


${}^1_{\infty}[\text{MX}_5]^{2-}$ :  $\text{K}_2\text{SnTe}_5$  [108]

2-D



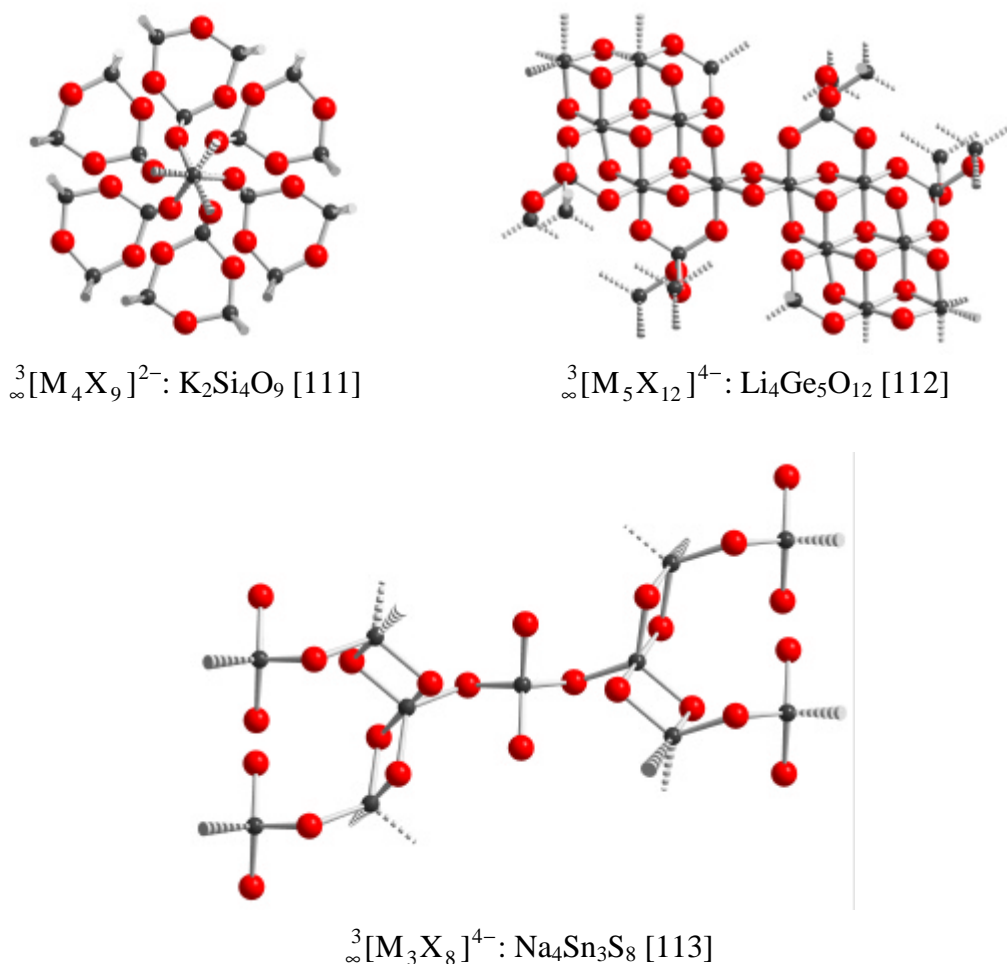
${}^2_{\infty}[\text{M}_2\text{X}_6]^{2-}$ :  $\text{Cs}_2\text{Sn}_2\text{X}_6$  (X = S, Se)  
[97,109,110]



${}^2_{\infty}[\text{M}_2\text{X}_8]^{2-}$ :  $\text{A}_2\text{Sn}_2\text{S}_8$  (A = K, Rb) [97]

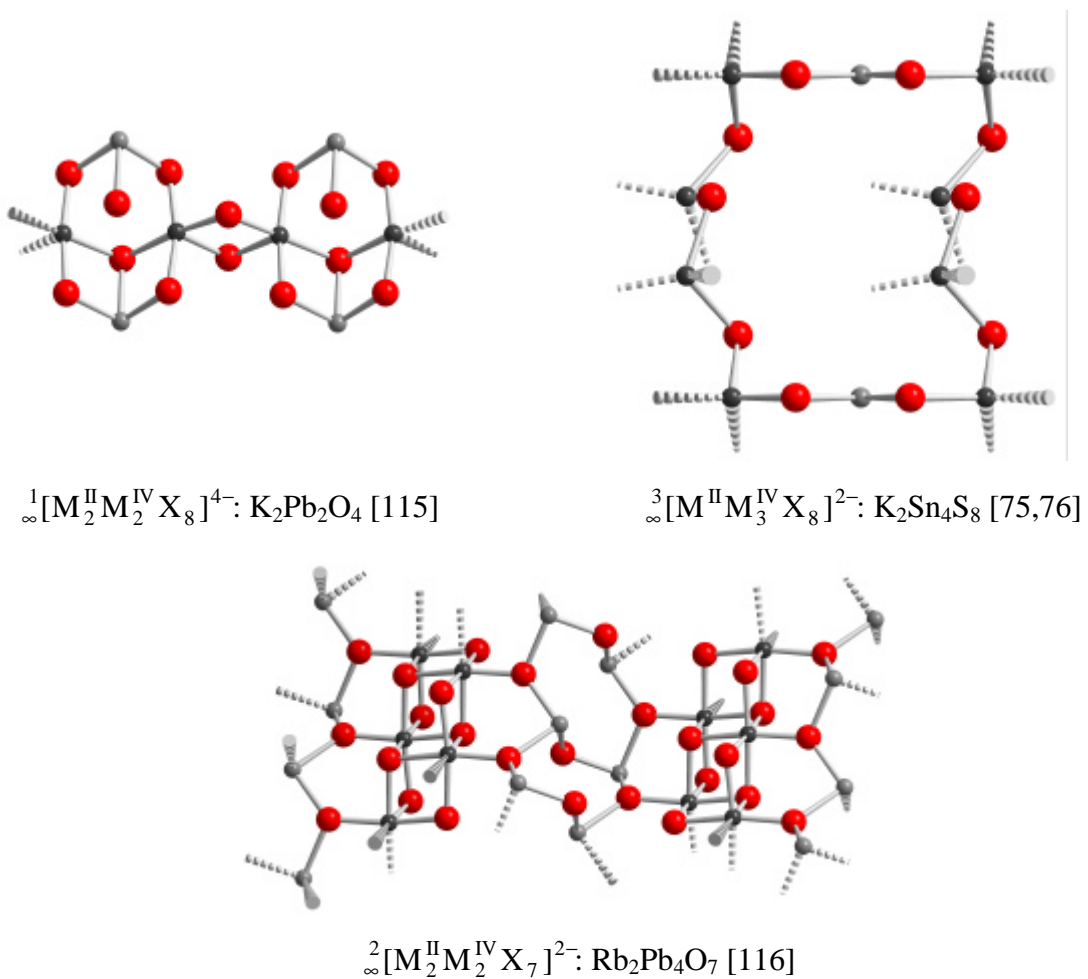
**Abbildung 4.8:** Ein- und zweidimensionale Anionenteilstrukturen mit Chalkogen-Chalkogen-Bindungen (M: grau, X: rot, gelb)

Neben den bereits diskutierten Verbindungen sind noch eine Vielzahl weiterer Verbindungen existent, deren Anionenteilstruktur nicht durch einheitliche Koordinationspolyeder aufgebaut werden können. Diese Strukturen lassen sich in vielen Fällen aus einer Kombination der vorgestellten Fragmente beschreiben (s. Abb. 4.9). So besteht beispielsweise das dreidimensionale Anionenteilgerüst der Verbindung  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  [111] aus  $\text{M}_3\text{X}_9$ -Einheiten, deren terminale Chalkogene derartig an weitere Tetrelatome gebunden sind, daß sich eine oktaedrische Koordination am Tetrel ergibt. Neben Kombinationen aus tetraedrischer und oktaedrischer Koordination am Tetrel, wie z.B. in  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  [111] oder  $\text{Li}_4\text{Ge}_5\text{O}_{12}$  [112] existieren auch Verbindungen mit tetraedrisch und trigonal bipyramidaler Koordination, z.B. in  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  [113].



**Abbildung 4.9:** Dreidimensionale Anionenteilstrukturen an ausgewählten Verbindungen mit variierenden Koordinationspolyedern und Verküpfungsmustern (M: grau, X: rot, gelb).

Liegen ausschließlich  $\text{MX}_4$ -,  $\text{MX}_5$ - oder  $\text{MX}_6$ -Einheiten vor, so befindet sich das Tetrel in der Oxidationsstufe +IV; werden noch  $\text{M}_4$ - bzw.  $\text{MX}_2$ - oder  $\text{MX}_3$ -Polyeder in der Struktur implementiert, so tritt das Tetrel auch in den Oxidationsstufen -I bzw. +II auf. In diesen Fällen handelt es sich um gemischtvalente Verbindungen erster Art [114]. Neben den bereits erwähnten Verbindungen  $\text{A}_{14}\text{M}_{10}\text{X}_{17}$ ,  $\text{A}_{10}\text{M}_7\text{X}_9$ ,  $\text{A}_{23}\text{M}_8\text{X}_{14}$  und  $\text{A}_{48}\text{M}_{20}\text{X}_{21}$  mit  $\text{M}_4$ -Zintlionen [72,73] sind bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt die gemischtvalenten Verbindungen  $\text{A}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [75,76],  $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_4$  [115],  $\text{Rb}_2\text{Pb}_4\text{O}_7$  [116] (s. Abb. 4.10) und  $\text{KNa}_7[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4][\text{Pb}^{\text{II}}\text{O}_3]$  [117,118] bekannt.



**Abbildung 4.10:** Strukturausschnitte der ein- bis dreidimensionalen Anionenteilstrukturen gemischtvalenter Verbindungen ( $\text{M}^{\text{IV}}$ : dunkelgrau,  $\text{M}^{\text{II}}$ : hellgrau, X: rot).

## 4.3 Die Verbindung $K_2Sn_4S_8$

### 4.3.1 Einleitung

Die folgenden Ergebnisse konnten im Rahmen der Versuchsreihe zur Darstellung neuer gemischtvalenter Alkalimetallchalkogenotetrele erhalten werden. Inspiriert durch die Entwicklung eines „Baukastensystems“ für gemischtvalente ternäre Alkalimetallchalkogenotriele [119] wurde der Aufbau eines analogen Systems für Tetrele angestrebt. Wie aus dem strukturechemischen Umfeld ersichtlich ist, zeichnen sich die Alkalimetallchalkogenostannate durch eine hohe strukturelle Vielfalt aus. Die Präparationen beschränkten sich auf die festkörperchemische Darstellung von Kaliumthiostannaten.

Neben der Darstellung von Verbindungen auf den beiden quasibinären Schnitten  $K_2S-SnS$  und  $K_2S-SnS_2$  wurden gezielt Nominalzusammensetzungen eingewogen, bei denen eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten gemischtvalenter Verbindungen bestand. Die Auswahl erfolgte unter Berücksichtigung der festkörperchemisch zugänglichen Zinnspezies  $Sn^{II}$ ,  $[Sn_2]^{VI}$  und  $Sn^{IV}$  in Kombination mit Kaliumionen und den zum späteren Ladungsausgleich notwendigen Chalkogenidionen (s. Tab. 4.2).

**Tabelle 4.2:** Eine Auswahl möglicher gemischtvalenter Verbindungen und deren Aufbauvarianten. Entsprechend der allgemeinen Formel  $K_{2a}Sn_b^{II}[Sn_2]_c^{VI}Sn_d^{IV}S_{(a+b+3c+2d)}$  erfolgt die Auswahl der Zusammensetzungen durch Variation von b, c und d.

Summenformel	Variante 1 (bcd)	Variante 2 (bcd)	Variante 3 (bcd)	Variante 4 (bcd)
$K_2Sn_4S_7$	(020)	(111)	(202)	
$K_2Sn_4S_8$	(012)	(103)		
$K_2Sn_7S_{10}$	(320)			
$K_2Sn_7S_{11}$	(130)	(213)	(221)	(312)
$K_2Sn_7S_{12}$	(031)	(122)	(304)	
$K_2Sn_7S_{13}$	(023)	(114)	(205)	
$K_2Sn_7S_{14}$	(015)			

Ausgehend von der allgemeinen Summenformel  $K_{2a}Sn_b^{II}[Sn_2]_c^{VI}Sn_d^{IV}S_{(a+b+3c+2d)}$  ergeben sich beliebige Kombinationsmöglichkeiten, von denen willkürlich jene Zusammensetzungen ausgewählt wurden, die bis  $n = 8$  ( $n = b + 2c + d$ ) multiple Möglichkeiten der gemischten Valenz boten.

### 4.3.2 Präparation der Proben

Die Probenvorbereitung erfolgte wegen der Reaktivität von Kalium unter Argon-Atmosphäre (Ar 4.8) in einer Glovebox. Die Einwaage von frisch geschnittenem Kalium und den anderen Elementen erfolgte auf einer nivellierten Waage mit einer Toleranz von  $\pm 0.1$  mg. Die Edukte wurden in eine ausgeheizte Quarzampulle ( $p = 0.1$  mbar,  $T = 753$  K) überführt. Nach Abschmelzen im statischen Hochvakuum ( $p \approx 5 \cdot 10^{-5}$  mbar) wurden die Proben bei 1273 K aufgeschmolzen, in Eiswasser abgeschreckt und unter Schutzgas in einem Achat-Mörser homogenisiert. Anschließend wurden die Proben erneut in Quarzampullen überführt und in reglergesteuerten Röhrenöfen beginnend bei 723 K sukzessive auf Temperaturen von bis zu 1173 K erhitzt. Der abgeschätzte Temperaturfehler lag bei  $\Delta T \approx \pm 10$  K, die anfängliche Temperaturkontrolle erfolgte über ein externes Ni/CrNi-Thermoelement. Die durchschnittliche Temperdauer betrug eine Woche.

Die Experimente führten lediglich für die Nominalzusammensetzung  $K_2Sn_5S_{11}$  ( $K_2S : SnS_2 = 1 : 5$ ) zu einer neuen Verbindung (Temperbedingungen: 21 Tage bei 803 K). Diese Verbindung der ermittelten Zusammensetzung  $K_2Sn_4S_8$  wird im folgenden ausführlich diskutiert.

### 4.3.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Auf dem gelb gefärbten Regulus des Ansatzes mit der Nominalzusammensetzung  $K_2Sn_5S_{11}$  konnten neben goldgelben Plättchen auch polygonal isometrisch geformte Kristalle mit gelboranger Farbe beobachtet werden. Anhand rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen (s. Abb. 4.11) und EDX- bzw. WDX-Analysen konnte für die goldgelben Kristalle die Zusammensetzung  $SnS_2$  und für die gelborangen Kristalle zweifelsfrei eine ternäre Zusammensetzung unter Beteiligung der Elemente Kalium, Zinn und Schwefel ermittelt werden (s. Abb. 4.12). Im Rahmen der gewählten Methode zeigte

die Analyse eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten.

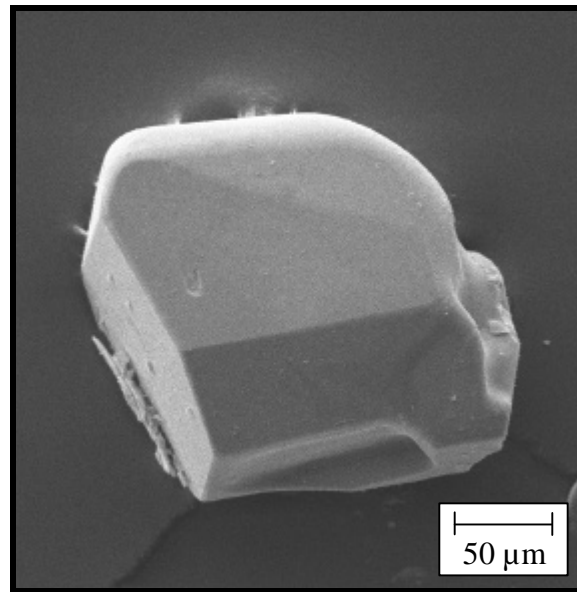


Abbildung 4.11: REM-Aufnahme eines mit Gold besputterten  $K_2Sn_4S_8$ -Kristalls.

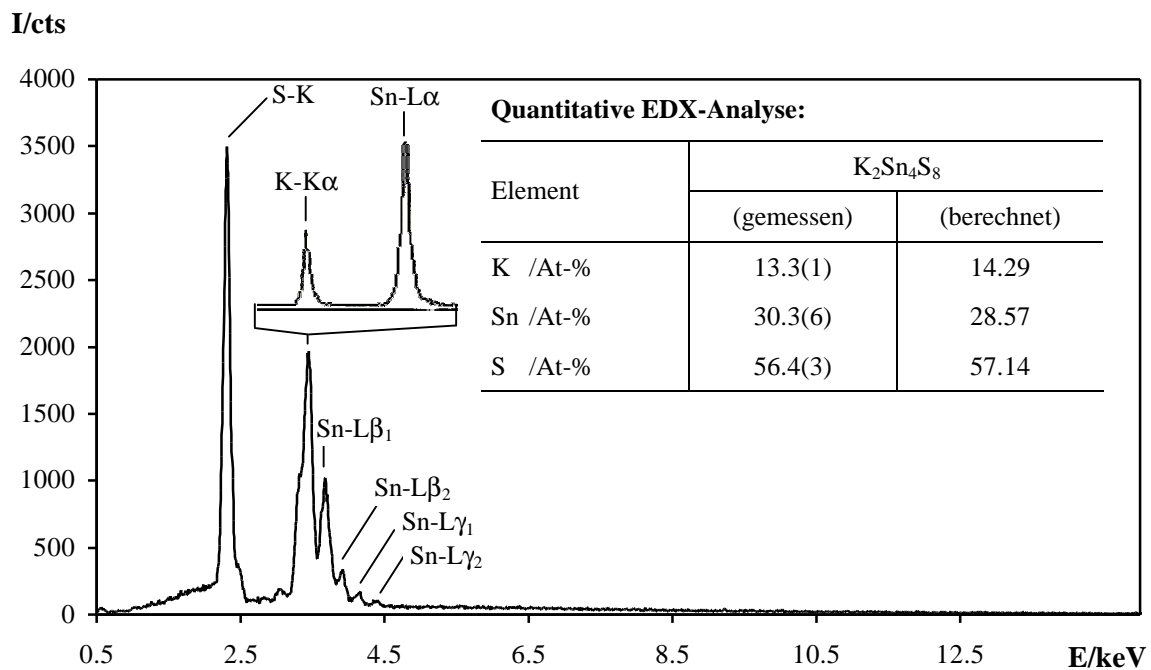


Abbildung 4.12: EDX-Spektrum der  $K_2Sn_4S_8$ -Kristalle mit einer repräsentativen standardlosen quantitativen Analyse. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV. Für eine bessere spektrale Unterscheidung der K-K $\alpha$ - von der Sn-L $\alpha$ -Linie wurde im entsprechenden Bereich ein WDX-Spektrum aufgenommen.



### 4.3.4 Einkristallstrukturanalyse an $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$

Da die Verbindung an Luft stabil ist, konnte die Einkristallpräparation ohne Schutzgasatmosphäre erfolgen. Am Lichtmikroskop wurden möglichst gut ausgebildete Kristalle unter n-Heptan von Verunreinigungen und makroskopischen Aufwachsungen befreit und für die spätere Messung mit Apiezon<sup>®</sup> auf ausgezogenen Glasfäden fixiert.

Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem Enraf-Nonius CAD4 mit graphit-monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur durchgeführt. Am CAD4 wurde anhand von Polaroid-Aufnahmen ein unverzwilligter Kristall mit ausreichendem Streuvermögen ausgewählt. Durch einen anschließenden Suchmodus mit variierenden  $\chi$ -Werten wurden 25 Reflexe gemessen und indiziert. Entsprechend dem auf einer Pulvermessung beruhenden Zellvorschlag wurden die Daten in eine C-zentrierte monokline Zelle transformiert. Durch eine manuelle Auswahl von 25 möglichst intensitätsstarken Reflexen konnten die Zellparameter weiter präzisiert werden. Durch sogenannte  $\omega\theta$ -plots der ausgewählten Reflexe wurde die Apertur an das Reflexprofil angepaßt und die Meßparameter für den zu messenden Kristall optimiert. Die anschließende Messung erfolgte im  $\omega/2\theta$ -Modus ohne Einschränkung bezüglich möglicher Auslöschungsbedingungen. Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten sind in den Tabellen 4.3 - 4.5 zusammengestellt. Nach der Datenreduktion gab die Reflexstatistik anhand eines N(Z)-Tests [35] einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer azentrischen Raumgruppe. Die Kristallstrukturlösung [37] und -verfeinerung [38] basierte auf dem Least-Squares-Verfahren unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome und wurde mit Direkten Methoden und anschließenden sukzessiven Differenzfourier-Synthesen mit anisotropen Auslenkungsparametern durchgeführt. Absorptionsbedingte Verfälschungen der Reflexintensitäten konnten durch  $\psi$ -scans von neun intensitätsstarken Reflexen im hohen  $\chi$ -Bereichen unter Verwendung des  $\omega/2\theta$ -Modus und abschließender numerischer Flächenoptimierung [36] minimiert werden.

Tabelle 4.3: Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an  $K_2Sn_4S_8$ .

Verbindung	$K_2Sn_4S_8$
Pearson-Symbol	<i>mC</i> 28
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	809.55
Raumgruppe	<i>Cm</i> (Nr.: 8)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 620.5(2) b = 1822.2(3), β = 96.28(2) c = 718.2(2)
Volumen /nm <sup>3</sup>	0.8071(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	3.331
Farbe / Morphologie	Gelboranges Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.10 × 0.10 × 0.02
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Temperatur /K	293(1)
Wellenlänge /pm	71.069 (Mo-Kα)
Meßbereich (Θ) /°	2.24 – 29.95
Meßbereich (hkl)	-8 ≤ h ≤ 8, -12 ≤ k ≤ 25, -5 ≤ l ≤ 10
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	1747 / 1443 / 1432
F(000)	1656
Vollständigkeit bis Θ = 29.95°	100
Absorptionskoeffizient μ <sub>Mo-Kα</sub> /mm <sup>-1</sup>	7.63
Absorptionskorrektur	ψ-scan, numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.3040, 0.3869
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	1443 / 2 / 79
R <sub>int</sub> , R <sub>σ</sub>	0.0259, 0.0212
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> / FLACK-Parameter [120]	1.214 / -0.02(3)
R1 [I > 2σ(I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0150 / 0.0154
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.0458 / 0.0459
Restelektronendichte Δρ <sub>min.</sub> , Δρ <sub>max.</sub> /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.892, 0.730

**Tabelle 4.4:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$ . Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$	Besetzung
<b>K</b>	<b>4b</b>	<b>0.1851(2)</b>	<b>0.15507(8)</b>	<b>0.0229(3)</b>	<b>463(5)</b>	<b>1.00(1)</b>
Sn1	2a	0.59233(6)	0	0.62841(5)	158(1)	0.99(1)
Sn2	2a	0.70342(8)	0	0.13741(7)	270(2)	1.00(1)
Sn3	4b	0.67739(4)	0.18854(2)	0.45126(4)	171(1)	0.99(1)
S1	2a	0.3859(3)	0	0.3334(2)	214(5)	1
S2	2a	0.3813(3)	0	0.8809(2)	204(5)	0.99(1)
S3	4b	0.6952(2)	0.16618(7)	0.1340(2)	232(4)	1.00(1)
S4	4b	0.8589(2)	0.09724(7)	0.6531(2)	269(4)	1.00(1)
S5	4b	0.3159(2)	0.19244(7)	0.5498(2)	276(4)	0.99(1)

**Tabelle 4.5:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$ . Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

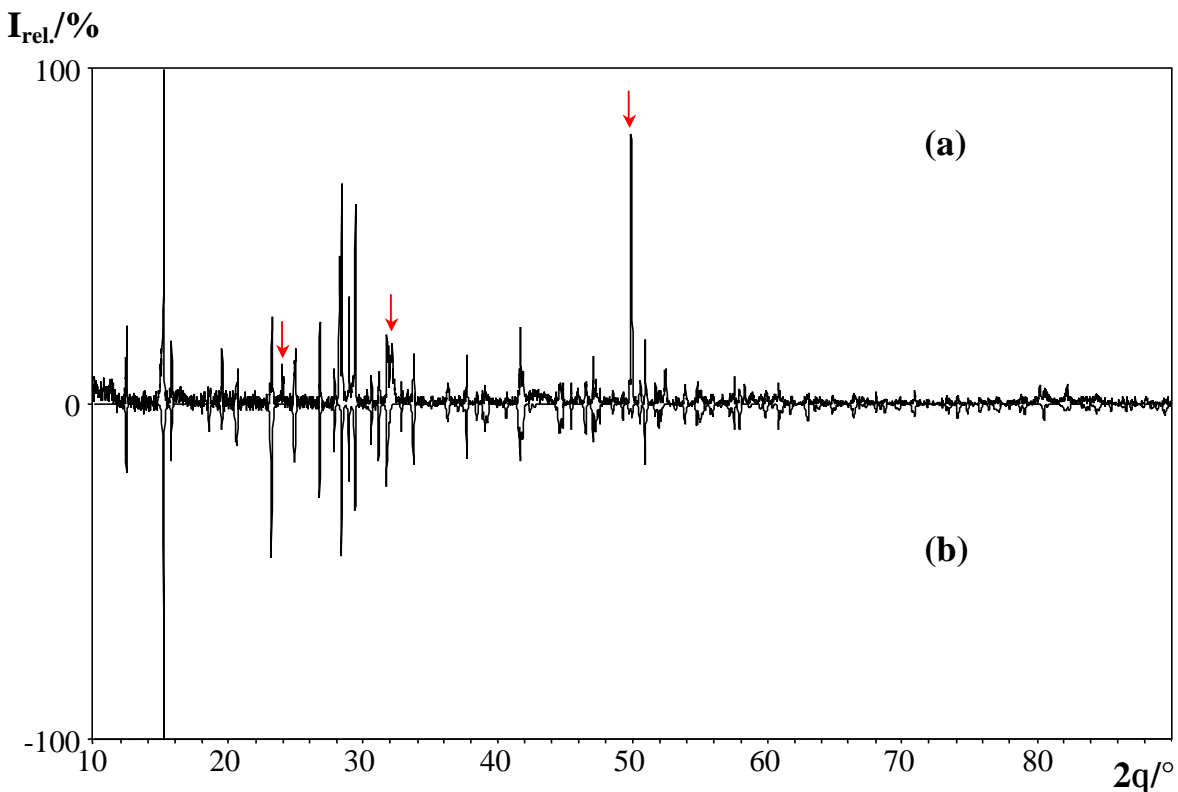
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>K</b>	<b>268(6)</b>	<b>448(8)</b>	<b>664(11)</b>	<b>-259(8)</b>	<b>13(6)</b>	<b>15(5)</b>
Sn1	212(2)	154(2)	109(2)	0	27(1)	0
Sn2	200(2)	431(3)	179(2)	0	29(2)	0
Sn3	172(1)	148(1)	196(2)	5(1)	34(1)	0(1)
S1	227(8)	290(9)	122(7)	0	12(5)	0
S2	212(8)	270(9)	134(7)	0	40(6)	0
S3	256(6)	248(6)	197(6)	-7(4)	40(4)	-14(4)
S4	241(6)	212(6)	331(7)	74(5)	-80(5)	-52(4)
S5	207(6)	197(6)	450(9)	90(5)	147(6)	33(4)

Entsprechend den Auslöschungsbedingungen sind die drei Raumgruppen  $C2$ ,  $Cm$  und  $C2/m$  möglich; eine erfolgreiche Strukturlösung und -verfeinerung gelingt nur in der Raumgruppe  $Cm$ . Bei der Strukturverfeinerung mit mehr als 20facher Überbestimmung sind im Rahmen der dreifachen Standardabweichungen alle Lagen voll besetzt (s. Tab. 4.4). Auch bei den thermischen Auslenkungsparametern konnten mit Ausnahme bei Kalium keine weiteren kristallographischen Anomalien beobachtet werden (s. Tab. 4.5).

Gestützt wird die Einkristallstrukturanalyse durch Pulvermessungen am D5000. Abgesehen von Fremdreflexen, die zweifelsfrei  $\text{SnS}_2$  zugeordnet werden können, ist eine vollständige Indizierung des erhaltenen Pulverdiffraktogramms und eine Verfeinerung der Gitterkonstanten möglich (s. Tab. 4.6). Ein Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms einer gemörserten Probe des Regulus mit dem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung der Reflexlagen und -intensitäten (s. Abb. 4.13).

**Tabelle 4.6:** Vergleich der Gitterkonstanten und Volumina der Einkristall- und Pulvermessungen von  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$ .

	Gitterkonstanten				
	a/pm	b/pm	c/pm	b/°	V/nm <sup>3</sup>
<b>CAD4 (Mo-K<math>\alpha</math>)</b>	620.5(2)	1822.2(2)	718.6(1)	96.28(2)	0.8073(3)
<b>D5000 (Cu-K<math>\alpha</math>)</b>	620.3(1)	1822.2(3)	718.2(2)	96.28(2)	0.8071(1)



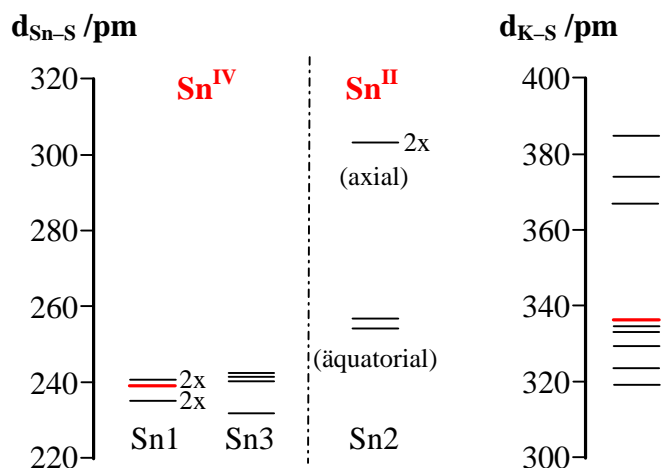
**Abbildung 4.13:** (a) Untergrundkorrigiertes Pulverdiffraktogramm des Produktes aus einem Ansatz mit der Nominalzusammensetzung  $\text{K}_2\text{Sn}_5\text{S}_{11}$  im Vergleich zu (b) einem auf Basis der Einkristallstrukturdaten von  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$  berechneten Diffraktogramm. Bei den rot markierten Reflexen handelt es sich um Fremdreflexe von  $\text{SnS}_2$ .

### 4.3.5 Strukturbeschreibung von $K_2Sn_4S_8$

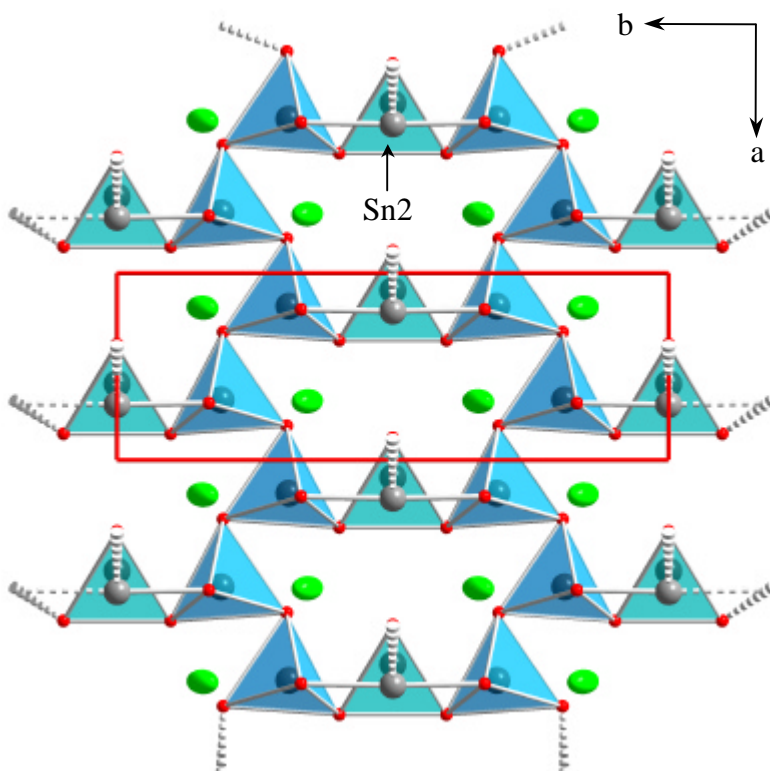
$K_2Sn_4S_8$  kristallisiert isotyp zu  $K_2Sn_4Se_8$  [75,76] in der monoklinen Raumgruppe  $Cm$ . Da es sich um eine azentrische Raumgruppe handelt, könnten im Idealfall zwei enantiomere Formen gleichberechtigt nebeneinander existieren. Mit einem FLACK-Parameter [120] von  $-0.02(3)$  kann für den vermessenen Kristall die richtige Absolutstruktur angenommen werden. Eine Überführung in die jeweils andere Struktur ist durch Punktspiegelung im Ursprung (000) möglich.

$K_2Sn_4S_8$  kann formal als  $K_{2a}Sn_b^{II}[Sn_2]_c^{VI}Sn_d^{IV}S_{(a+b+3c+2d)}$  ( $a = 1, b = 1, c = 0, d = 3$ ) beschrieben werden. Berücksichtigt man die in Tabelle 4.2 vorgeschlagenen Variationsmöglichkeiten für diese Zusammensetzung, so handelt es sich um Variante 2. Variante 1 mit  $K_{2a}Sn_b^{II}[Sn_2]_c^{VI}Sn_d^{IV}S_{(a+b+3c+2d)}$  ( $a = 1, b = 0, c = 1, d = 2$ ) konnte bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht gefunden werden. Die beiden kristallographisch inäquivalenten Zinn(IV)atome zentrieren jeweils verzerrte Schwefeltetraeder. Zinn(II) wird ebenfalls durch vier Schwefelatome koordiniert. Das entstehende Polyeder läßt sich unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares als  $\phi$ -trigonale Bipyramide beschreiben. Die mittleren Zinn–Schwefel-Abstände der unterschiedlichen Sn-Spezies unterscheiden sich um ca. 40 pm. Kalium wird achtfach durch Schwefel koordiniert. Das entstehende Polyeder kann als stark verzerrtes Dodekaeder beschrieben werden. Die K–S-Abstände überstreichen einen breiten Bereich, liegen aber im Mittel nahe dem Erwartungswert, der sich aus der Summe der von SHANNON [121,122] ermittelten Werte für Kalium (CN 8) und Schwefel (CN 6) ergibt (s. Abb. 4.14).

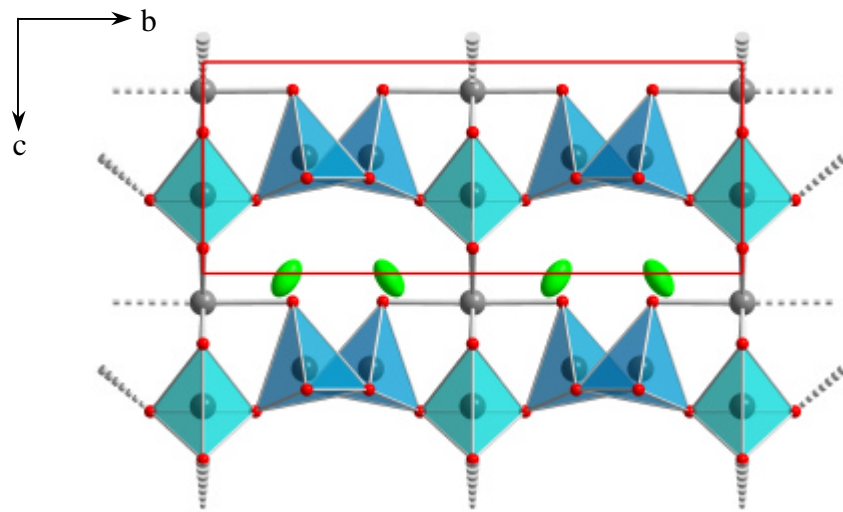
Die  $Sn^{IV}S_4$ -Tetraeder bilden zweidimensionale gewellte Schichten, in welchen ausschließlich Eckenverknüpfungen auftreten. Die durch  $Sn_3$  zentrierten Tetraeder besitzen hierbei drei Nachbartetraeder; die durch  $Sn_1$  zentrierten Tetraeder besitzen zwei Nachbartetraeder (s. Abb. 4.15). Verknüpft werden diese Schichten, die sich parallel zur (110)-Ebene erstrecken, durch die  $\phi$ -trigonale Bipyramiden um  $Sn^{II}$  (s. Abb. 4.16). Die Dodekaeder um Kalium bilden ebenfalls eine dreidimensionale Teilstruktur, in welcher sowohl Ecken- als auch Kantenverknüpfungen auftreten (s. Abb. 4.17).



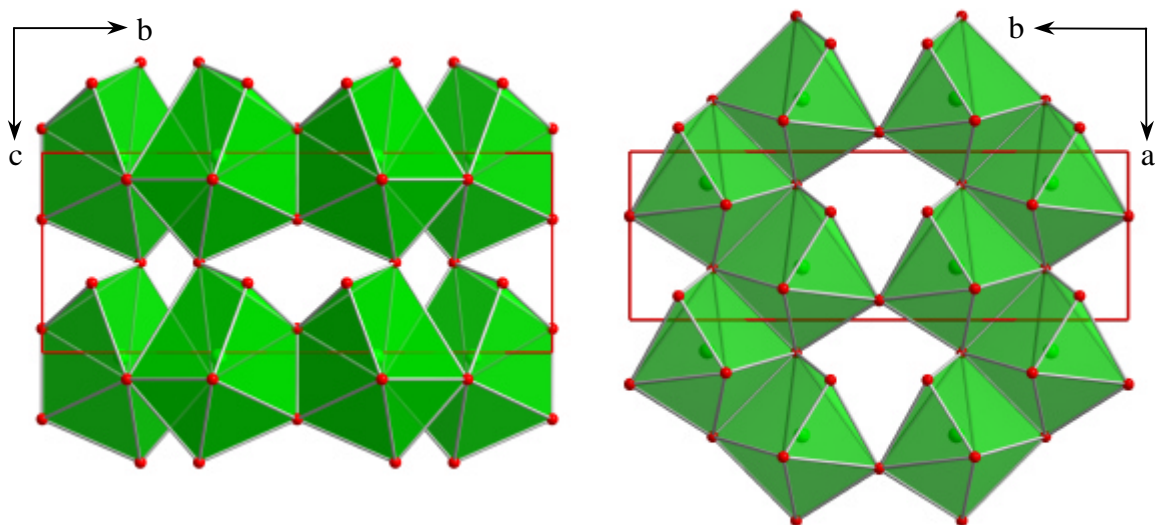
**Abbildung 4.14:** Übersicht der Sn-S-Bindungslängen und der K-S-Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder der Verbindung  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$ . Die roten Markierungen geben die Summe der von SHANNON [121,122] ermittelten Erfahrungswerte der jeweiligen Ionenradien bei entsprechender Koordinationszahl wieder. Für  $\text{Sn}^{\text{II}}$  sind keine Werte tabelliert.



**Abbildung 4.15:** Strukturausschnitt des Anionenteilgerüsts der Verbindung  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$  mit Blickrichtung entlang  $[001]$ . Die Schwingungsellipsoide der Kaliumionen entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Sn1: cyan, Sn2: grau, Sn3: blau). Die  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_4$ -Tetraeder sind als Polyeder dargestellt.

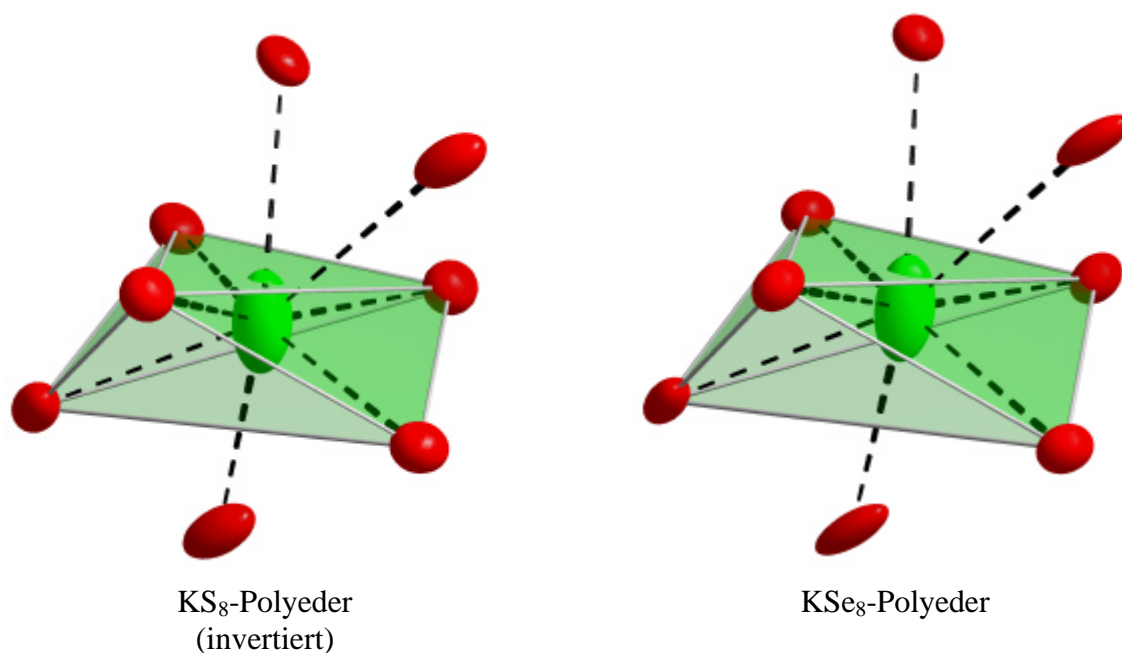


**Abbildung 4.16:** Strukturausschnitt des Anionenteilgerüsts der Verbindung  $K_2Sn_4S_8$  mit Blickrichtung entlang [100]. Die Schwingungsellipsoide der Kaliumionen entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Sn1: cyan, Sn2: grau, Sn3: blau). Die  $Sn^{IV}S_4$ -Tetraeder sind als Polyeder dargestellt.



**Abbildung 4.17:** Verknüpfungsmuster der stark verzerrten K-S-Dodekaeder in  $K_2Sn_4S_8$  mit Blickrichtung entlang [100] und [001]. Deutlich zu erkennen ist die Eckenverknüpfung zwischen den einzelnen Strängen aus kantenverknüpften  $KS_8$ -Polyedern.

Wie bereits im Vorfeld diskutiert, besitzen die Kaliumionen deutlich ausgeprägte Schwingungsellipsoide. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei der Verbindung  $K_2Sn_4Se_8$  zu beobachten (s. Abb. 4.18). Die Elongation erfolgt in beiden Fällen in Richtung des größten K–X-Abstandes ( $X = S, Se$ ). Eine strukturelle Fehlinterpretation scheint daher ausgeschlossen.



**Abbildung 4.18:** Darstellung der verzerrten  $KX_8$ -Polyeder der Verbindungen  $K_2Sn_4X_8$  ( $X = S, Se$ ). Da beide Strukturen unterschiedliche absolute Konfigurationen besitzen, wurde das  $KS_8$ -Polyeder durch Punktspiegelung in die „falsche“, aber dem  $KSe_8$ -Polyeder entsprechende Projektion überführt. Die Elongation erfolgt in beiden Fällen in Richtung der größten  $K-X$ -Abstände. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

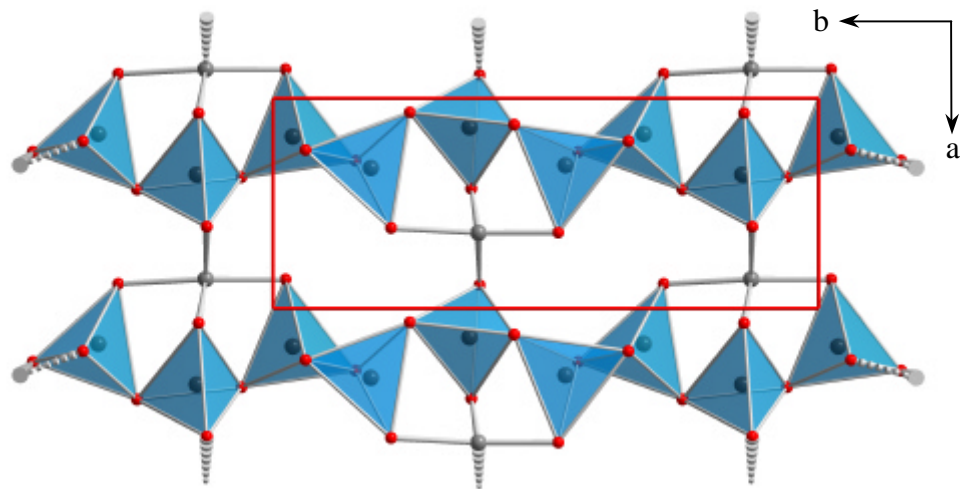
Neben den beiden Verbindungen  $K_2Sn_4X_8$  ( $X = S, Se$ ) sind zwei weitere Verbindungen gleicher Nominalzusammensetzung bekannt (s. Tab. 4.7). Die Verbindungen  $A_2Sn_4Se_8$  ( $A = Rb, Cs$ ) [76] kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einer zweidimensionalen Anionenteilstruktur aus ecken- und kantenverknüpften  $Sn^{IV}Se_4$ -Tetraedersträngen, die über  $Sn^{II}$  zu Schichten verknüpft werden (s. Abb. 4.19). Hierin unterscheiden sich diese Verbindungen deutlich von  $K_2Sn_4X_8$  ( $X = S, Se$ ), in denen eine dreidimensionale Anionenteilstruktur vorliegt.

Entsprechend der Definition von ROBIN und DAY [114] handelt es sich bei den hier diskutierten Verbindungen aufgrund der kristallchemisch eindeutig unterscheidbaren Zinn-Spezies um gemischtvalente Verbindungen erster Art.



**Tabelle 4.7:** Die zu Beginn der vorliegenden Arbeit bekannten Alkalimetalchalkogenotetrelate der Zusammensetzung  $A_2M_4X_8$  (A = Alkalimetall, M = Tetrel, X = Chalkogen).

Verbindung	RG	a/pm	b/pm	c/pm	b/°	Z
$K_2Sn_4Se_8$	<i>Cm</i>	643.6(3)	1893.4(9)	741.5(5)	96.26(2)	2
$Rb_2Sn_4Se_8$	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	755.7(9)	1952(1)	1240(1)	95.40(5)	4
$Cs_2Sn_4Se_8$	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	760.6(1)	1969(1)	1279(1)	95.60(4)	4



**Abbildung 4.19:** Strukturausschnitt des Anionenteilgerüsts der Verbindung  $Rb_2Sn_4Se_8$  mit Blickrichtung entlang  $[001]$  mit den  $Sn^{IV}Se_4$ -Tetraedern in Polyederdarstellung. Die Tetraederstränge werden über  $Sn^{II}$  verbrückt.

## 4.4 Versuche zur $K_2Sn_{4-x}Ge_xS_8$ -Mischkristallbildung

Mit der Synthese von  $K_2Sn_4S_8$  ergeben sich zahlreiche Fragen, deren Beantwortung das Ziel der folgenden Untersuchung werden sollte:

- Ist eine partielle oder vollständige Substitution des Tetrels möglich?
- Welche Sn-Positionen werden bevorzugt substituiert?
- Kann durch den gezielten Einsatz verschiedener Tetrelspezies ( $Sn^{II}$  und  $Sn^{IV}$  bzw.  $Ge^{II}$  und  $Ge^{IV}$ ) die Substitution beeinflußt werden?

Systematische Untersuchungen haben gezeigt, daß die optimale Tempertemperatur zur Darstellung von  $K_2Sn_4S_8$  783 K beträgt. Bei Temperaturen unterhalb von 773 K zeigten die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme ausschließlich Reflexe von  $SnS_2$ , bei Temperaturen oberhalb von 813 K erhielt man glasartige Produkte. Die weiteren Präparationen beschränkten sich daher auf den Temperaturbereich von 773 K bis 813 K.

Um die Möglichkeit einer gezielten Substitution der  $M^{II}$  bzw.  $M^{IV}$ -Spezies ( $M = Sn, Ge$ ) zu untersuchen, mußte von der bisherigen Darstellung aus den Elementen abgewichen werden. Durch die Umsetzung der Edukte  $K_2S$ ,  $SnS$ ,  $GeS$ ,  $SnS_2$  und  $GeS_2$  (s. Kap. 2) konnte eine alternative Präparationsmethode etabliert werden, die eine Synthese bei relativ moderaten Temperaturen ohne vorheriges Aufschmelzen ermöglichte. Um einen möglichst innigen Kontakt zwischen den Edukten zu gewährleisten und die Reaktion zu beschleunigen, wurden von den homogenisierten Reaktionsmischungen Preßlinge angefertigt (s. Anhang A.4). Eine Homogenisierung durch Schmelzfluß durfte nicht erfolgen, um unerwünschte vorgeschaltete Redox-Reaktionen zu verhindern.

Durch Variation des Eduktverhältnisses entsprechend den Bruttoformeln  $(K_2S)(SnS)_{1-a}(GeS)_a(SnS_2)_{3-b}(GeS_2)_b$  mit  $a = 0 - 1$  und  $b = 0 - 3$  war eine sukzessive Erhöhung des Germaniumanteils möglich. Mit Ausnahme der beiden Randphasen  $K_2M_4S_8$  ( $M = Sn, Ge$ ) ergaben sich für die Zwischenschritte jeweils zwei Variationsmöglichkeiten (s. Tab. 4.8).

**Tabelle 4.8:** Variationsprinzip bei der Darstellung von Mischkristallen der Nominalzusammensetzung  $K_2Sn_{4-x}Ge_xS_8$  ( $x = 0 - 4$ ).

Brutto- zusammensetzung	Eduktverhältnis	Eduktverhältnis				
		$K_2S$	$SnS$	$GeS$	$SnS_2$	$GeS_2$
$K_2Sn_4S_8$	$(K_2S)(SnS)(SnS_2)_3$	1	1		3	
$K_2Sn_3GeS_8$	$(K_2S)(SnS)(SnS_2)_2(GeS_2)$	1	1		2	1
	$(K_2S)(GeS)(SnS_2)_3$	1		1	3	
$K_2Sn_2Ge_2S_8$	$(K_2S)(SnS)(SnS_2)(GeS_2)_2$	1	1		1	2
	$(K_2S)(GeS)(SnS_2)_2(GeS_2)$	1		1	2	1
$K_2SnGe_3S_8$	$(K_2S)(SnS)(GeS_2)_3$	1	1			3
	$(K_2S)(GeS)(SnS_2)(GeS_2)_2$	1		1	1	2
$K_2Ge_4S_8$	$(K_2S)(GeS)(GeS_2)_3$	1		1		3

Die Untersuchungsergebnisse werden im folgenden anhand einer Reihe von Mischkristallen diskutiert. Am Ende des Kapitels wird eine vergleichende Übersicht gegeben.

## 4.5 Die Verbindung $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{GeS}_8$

### 4.5.1 Präparation der Proben

Die Verbindung  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{GeS}_8$  konnte erstmals in einem Ansatz der Zusammensetzung  $(\text{K}_2\text{S})(\text{GeS})(\text{SnS}_2)_2(\text{GeS}_2)$  beobachtet werden (Temperbedingungen: 6 Tage bei 783 K).

Die Probenvorbereitung erfolgte aufgrund des eingesetzten  $\text{K}_2\text{S}$  unter Argon-Atmosphäre (Ar 4.8) in einer Glovebox. Auf einer nivellierten Waage wurden die Edukte mit einer Toleranz von  $\pm 0.1$  mg eingewogen, in einem Achat-Mörser homogenisiert, gepreßt, in eine ausgeheizte Quarzampulle ( $p = 0.1$  mbar,  $T = 753$  K) überführt und im statischen Hochvakuum ( $p \approx 5 \cdot 10^{-5}$  mbar) eingeschmolzen. Die Probe wurde bei einer Temperatur von 783 K in reglergesteuerten Röhrenöfen getempert.

### 4.5.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

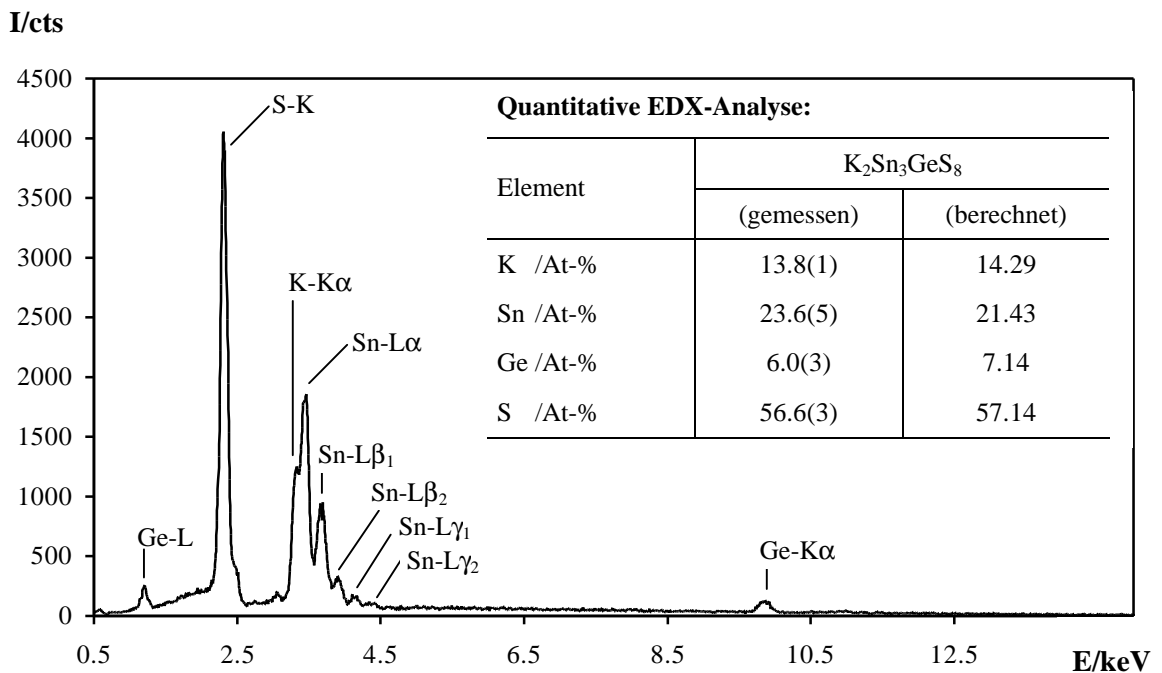
Auf dem gelborange gefärbten Regulus befanden sich polygonal isometrisch geformte Kristalle gleicher Farbe. Die rasterelektronenmikroskopischen EDX-Analysen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den theoretisch berechneten Werten für die Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{GeS}_8$  (s. Abb. 4.20).

### 4.5.3 Einkristallstrukturanalyse an $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{GeS}_8$

Da die Verbindung an Luft stabil ist, konnte die Einkristallpräparation ohne Schutzgasatmosphäre erfolgen.

Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem STOE IPDS-Flächendetektorsystem mit graphit-monochromatisierter Mo- $K\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten sind in den Tabellen 4.9, C.3 und C.4 zusammengestellt. Das simulierte reziproke Gitter (RECIPE, [29]) lies sich einem Individuum monokliner Metrik zuordnen (CELL, [28]). Die Daten wurden anschließend im entsprechenden Bravais-Typ integriert und Lorenz- sowie Polarisationsseffekte korrigiert (INTEGRATE, [31]). Die Kristallmetrik wurde im Anschluß durch die Lage von 8000

zufällig ausgewählten, signifikant bestimmten Reflexen (Select, [33]) erneut verfeinert. Nach der Datenreduktion gab die Reflexstatistik anhand eines N(Z)-Tests [35] einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer azentrischen Raumgruppe. Die Kristallstrukturlösung und -verfeinerung [37,38] basierte auf dem Least-Squares-Verfahren unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome und wurde mit Direkten Methoden und anschließenden sukzessiven Differenzfourier-Synthesen mit anisotropen Auslenkungsparametern durchgeführt. Verfälschungen der Reflexintensitäten, bedingt durch den hohen Absorptionskoeffizienten, konnten durch eine numerisch optimierte Flächenbeschreibung [36] anhand eines ausreichend großen Satzes symmetrieäquivalenter Reflexe minimiert werden.



**Abbildung 4.20:** EDX-Spektrum der K<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>GeS<sub>8</sub>-Kristalle mit einer repräsentativen quantitativen Analyse. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

In Analogie zu K<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>S<sub>8</sub> ergab sich auch für K<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>GeS<sub>8</sub> die Raumgruppe *Cm*. Bei der Strukturverfeinerung mit mehr als 30facher Überbestimmung konnten mit Ausnahme der thermischen Auslenkungsparameter für Kalium keine außergewöhnlichen kristallographischen Anomalien beobachtet werden. Mit einem FLACK-Parameter [120] von -0.01(1) kann für K<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>GeS<sub>8</sub> die richtige Absolutstruktur angenommen werden, die sich zur Struktur von K<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>S<sub>8</sub> wie Bild und Spiegelbild verhält.

Zur Bestimmung der Verteilung von Germanium und Zinn auf den drei Tetrellagen wurde für die Kalium- und Schwefellagen jeweils eine Vollbesetzung angenommen und fixiert. Die Lagen der Tetrele wurden unter Annahme einer Mischbesetzung verfeinert (s. Tab. 4.9). Innerhalb der dreifachen Standardabweichung wird die  $M^{II}$ -Lage Sn2/Ge2 nahezu vollständig durch Zinn besetzt. Bei den  $M^{IV}$ -Lagen ist eine deutlich höhere Substitution durch Germanium zu beobachten (Sn1/Ge1-Lage: 53 At-% Ge, Sn3/Ge3-Lage: 25 At-% Ge). Innerhalb der dreifachen Standardabweichung erhält man somit unter Berücksichtigung der Multiplizität der einzelnen Lagen die Zusammensetzung  $K_2Sn^{II}(Sn^{IV})_2(Ge^{IV})S_8$ .

**Tabelle 4.9:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/pm^2$ ) und Besetzungsfaktoren für  $K_2Sn_3GeS_8$ . Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq.}$	Besetzung
<b>K</b>	<b>4b</b>	<b>0.8270(1)</b>	<b>0.84606(5)</b>	<b>0.1218(1)</b>	<b>414(2)</b>	<b>1</b>
Sn1 Ge1	2a	0.41744(5)	0	0.52011(4)	176(1)	0.468(7) 0.532(7)
Sn2 Ge2	2a	0.30150(4)	0	0.01018(4)	262(1)	0.974(9) 0.026(9)
Sn3 Ge3	4b	0.33670(3)	0.811478(9)	0.69083(2)	168.2(7)	0.755(7) 0.245(7)
S1	2a	0.6180(2)	0	0.8054(2)	265(2)	1
S2	2a	0.6213(2)	0	0.2716(1)	254(2)	1
S3	4b	0.3188(1)	0.83292(4)	0.0103(1)	232(1)	1
S4	4b	0.1586(1)	0.09508(4)	0.4955(1)	283(2)	1
S5	4b	0.6922(1)	0.80586(4)	0.5870(1)	298(2)	1

Das Pulverdiffraktogramm einer gemörserten Probe des Regulus zeigt nur eine geringe Übereinstimmung mit dem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramm. Neben den Hauptreflexen, die sich  $SnS_2$  zuordnen lassen, tritt  $K_2Sn_3GeS_8$  nur als Nebenkomponente auf. Aus diesem Grund wurde auf eine Verfeinerung der Gitterkonstanten verzichtet. Dieser Ansatz spiegelt die Probleme bei der Synthese entsprechender Verbindungen wieder. Trotz zahlreicher Variationen der Synthesebedingungen konnte bei keinem Ansatz ein homogenes Produkt erhalten werden.

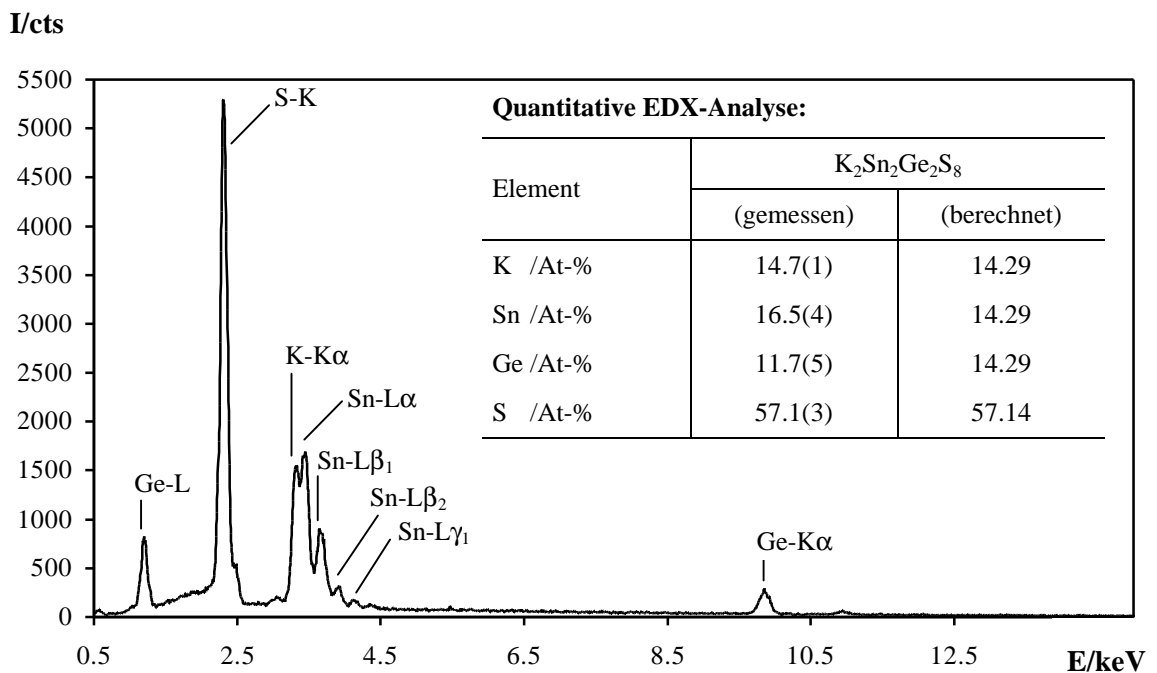
## 4.6 Die Verbindung $K_2Sn_2Ge_2S_8$

### 4.6.1 Präparation der Proben

Die Verbindung  $K_2Sn_2Ge_2S_8$  konnte erstmals in einem Ansatz der Zusammensetzung  $(K_2S)(SnS)(SnS_2)(GeS_2)_2$  beobachtet werden (Temperaturbedingungen: 4 Wochen bei 783 K). Die Proben wurden in Form eines Pulverpreßlings getempert.

### 4.6.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Auf dem gelb bis schwarz gefärbten Regulus befanden sich polygonal isometrisch geformte Kristalle gelboranger Farbe. Die Zusammensetzung der Kristalle wurde zunächst durch EDX-Analysen bestimmt. Die ermittelte Zusammensetzung zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten für  $K_2Sn_2Ge_2S_8$  (s. Abb. 4.21).



**Abbildung 4.21:** EDX-Spektrum der  $K_2Sn_2Ge_2S_8$ -Kristalle mit einer repräsentativen standardlosen quantitativen Analyse. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

### 4.6.3 Einkristallstrukturanalyse an $K_2Sn_2Ge_2S_8$

Die Vorgehensweise bei der Einkristallstrukturanalyse von  $K_2Sn_2Ge_2S_8$  entsprach dem Vorgehen bei der Messung von  $K_2Sn_3GeS_8$ . Der simulierte reziproke Raum [29] zeigte bei der jetzigen Messung drei sich durchdringende Gitter monokliner Metrik [28]. Die Reflexe wurden den jeweiligen Individuen zugeordnet, die Datensätze unter Vernachlässigung sich überlappender Reflexe im entsprechenden Bravais-Typ integriert und Lorenz- sowie Polarisierungseffekte korrigiert (TWIN, [32]). Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten sind in den Tabellen 4.10, C.5 und C.6 zusammengestellt.

**Tabelle 4.10:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für  $K_2Sn_2Ge_2S_8$ . Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

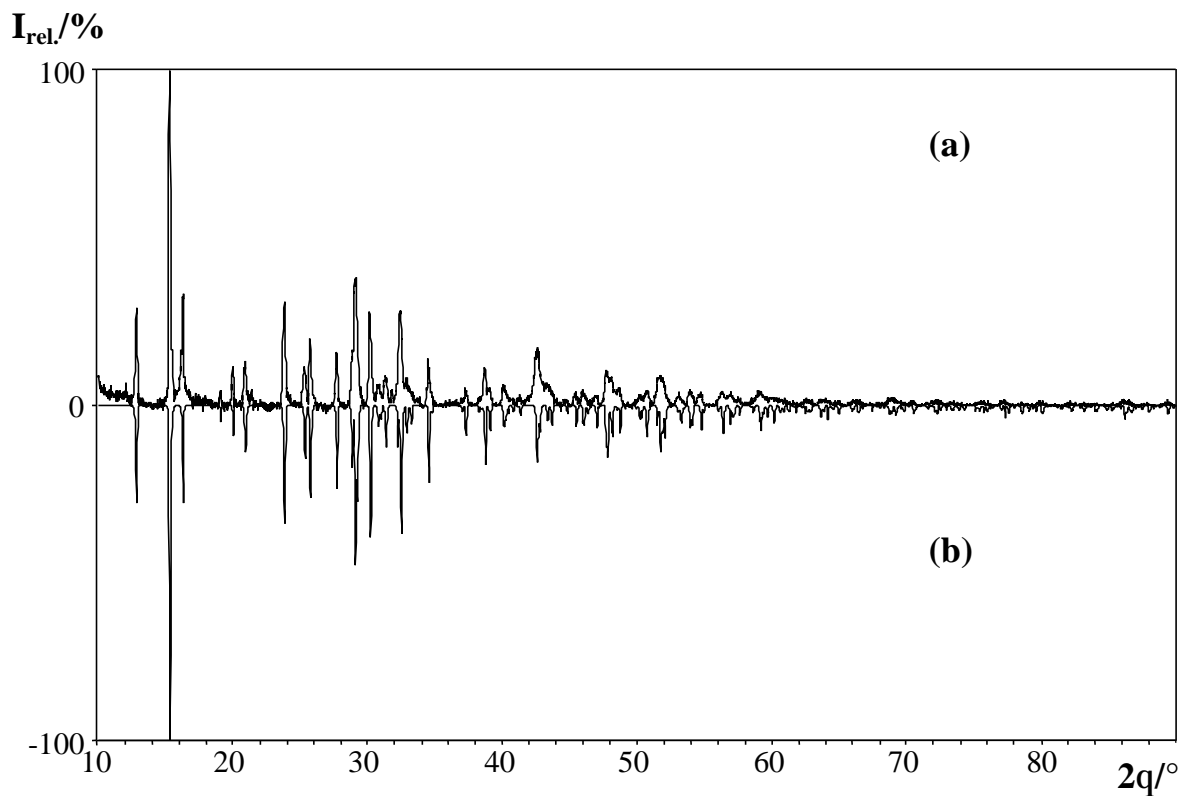
Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq.}$	Besetzung
<b>K</b>	<b>4b</b>	<b>0.8308(5)</b>	<b>0.8470(2)</b>	<b>0.1195(6)</b>	<b>417(9)</b>	<b>1</b>
Sn1 Ge1	2a	0.4176(2)	0	0.5244(2)	191(6)	0.13(3) 0.87(3)
Sn2 Ge2	2a	0.2999(2)	0	0.0108(2)	266(5)	0.96(4) 0.04(4)
Sn3 Ge3	4b	0.3373(1)	0.81080(5)	0.6891(1)	187(4)	0.42(3) 0.58(3)
S1	2a	0.6192(7)	0	0.8029(6)	248(8)	1
S2	2a	0.6189(7)	0	0.2795(6)	241(8)	1
S3	4b	0.3226(5)	0.8314(2)	0.0040(5)	260(6)	1
S4	4b	0.1652(6)	0.0947(2)	0.5007(5)	303(7)	1
S5	4b	0.6832(6)	0.8029(2)	0.5811(6)	325(8)	1

Gestützt wurde die Einkristallstrukturanalyse durch Pulvermessungen am D5000. Nach einer vollständigen Indizierung des erhaltenen Pulverdiffraktogramms war eine Verfeinerung der Gitterkonstanten möglich (s. Tab. 4.11). Ein Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms einer gemörserten Probe des Regulus mit dem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramms zeigte eine gute Übereinstimmung der Reflexlagen und Intensitäten (s. Abb. 4.22).



**Tabelle 4.11:** Vergleich der Gitterkonstanten und Volumina der Einkristall- und Pulvermessungen von  $K_2Sn_2Ge_2S_8$ .

	Gitterkonstanten				
	a/pm	b/pm	c/pm	b/°	V/nm <sup>3</sup>
<b>IPDS (Mo-K<math>\alpha</math>)</b>	612.31(5)	1771.4(1)	692.62(6)	95.66(1)	0.7476(1)
<b>D5000 (Cu-K<math>\alpha_1</math>)</b>	613.1(3)	1772(1)	693.5(3)	95.69(3)	0.7498(8)



**Abbildung 4.22:** (a) Untergrundkorrigiertes Pulverdiffraktogramm des Produktes aus einem Ansatz mit der Nominalzusammensetzung  $(K_2S)(SnS)(SnS_2)(GeS_2)_2$  im Vergleich zu (b) einem auf Basis der Einkristallstrukturdaten von  $K_2Sn_2Ge_2S_8$  berechneten Diffraktogramm.

## 4.7 Die Verbindung $\text{K}_2\text{SnGe}_3\text{S}_8$

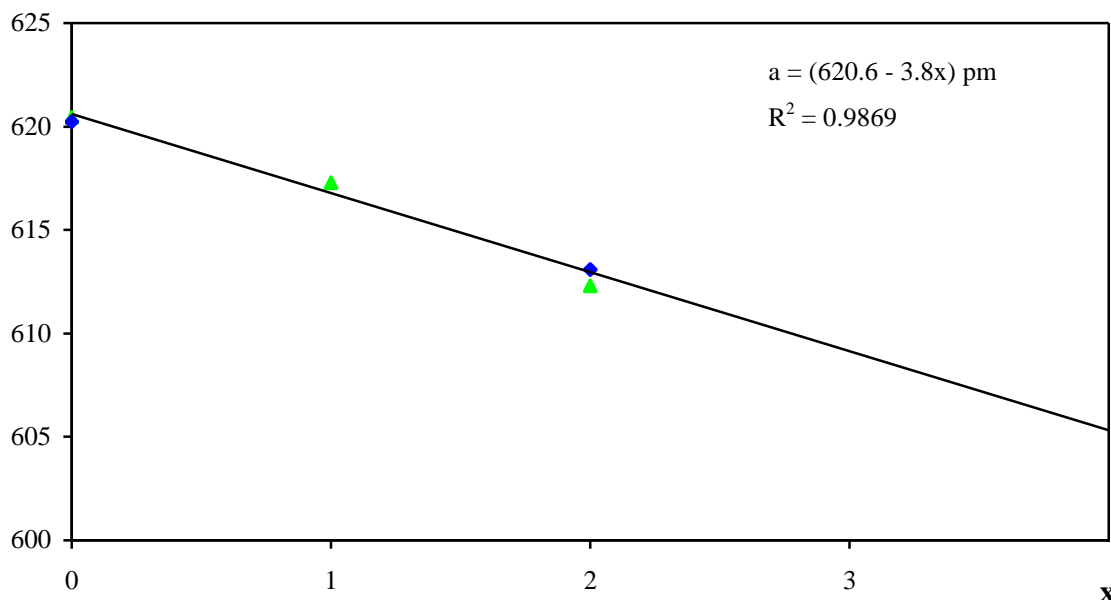
### 4.7.1 Präparation der Proben

Die Verbindung  $\text{K}_2\text{SnGe}_3\text{S}_8$  konnte erstmals in einem Ansatz der Zusammensetzung  $(\text{K}_2\text{S})(\text{SnS})(\text{GeS}_2)_3$  beobachtet werden (Temperbedingungen: 4 Wochen bei 783 K). Die Proben wurden in Form eines Pulverpreßlings getempert.

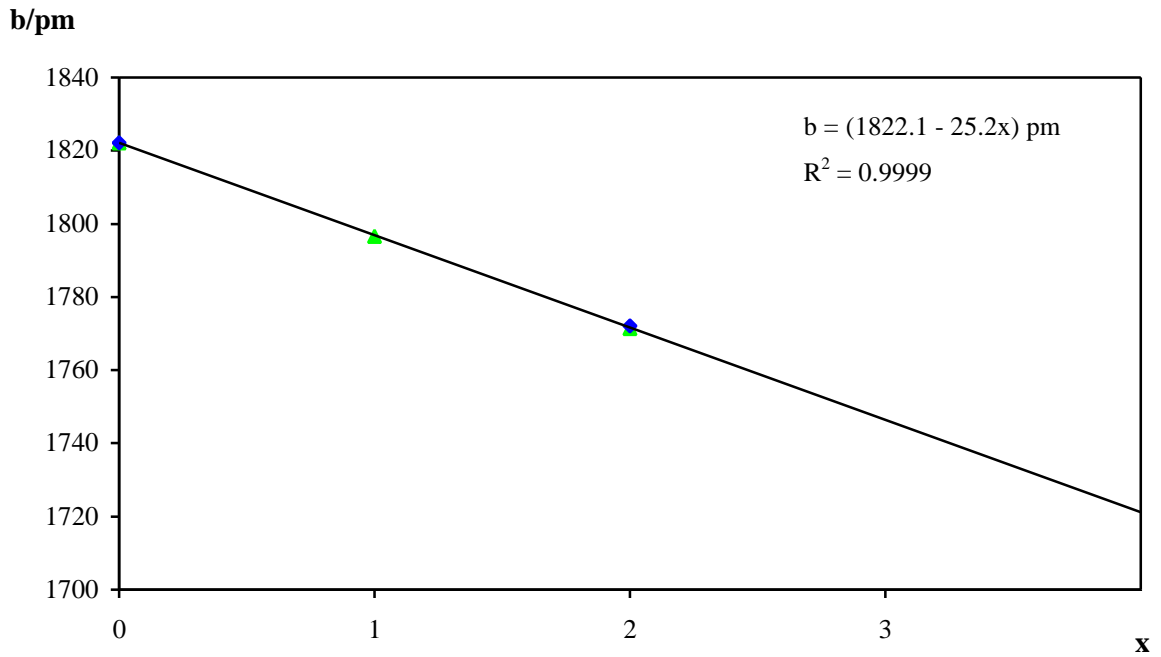
### 4.7.2 Röntgenographische Charakterisierung

Auf und in dem rotbraun bis schwarz gefärbten Regulus konnten keine Kristalle isoliert werden. Die Charakterisierung der Verbindung konnte daher nur über eine Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgen. Ausgehend von den Verbindungen  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$ ,  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{GeS}_8$  und  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$  wurden in Anlehnung an die Vegard'sche Regel [123] die Gitterkonstanten bis zur hypothetischen Verbindung  $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{S}_8$  extrapoliert (s Abb. 4.23 – 4.25).

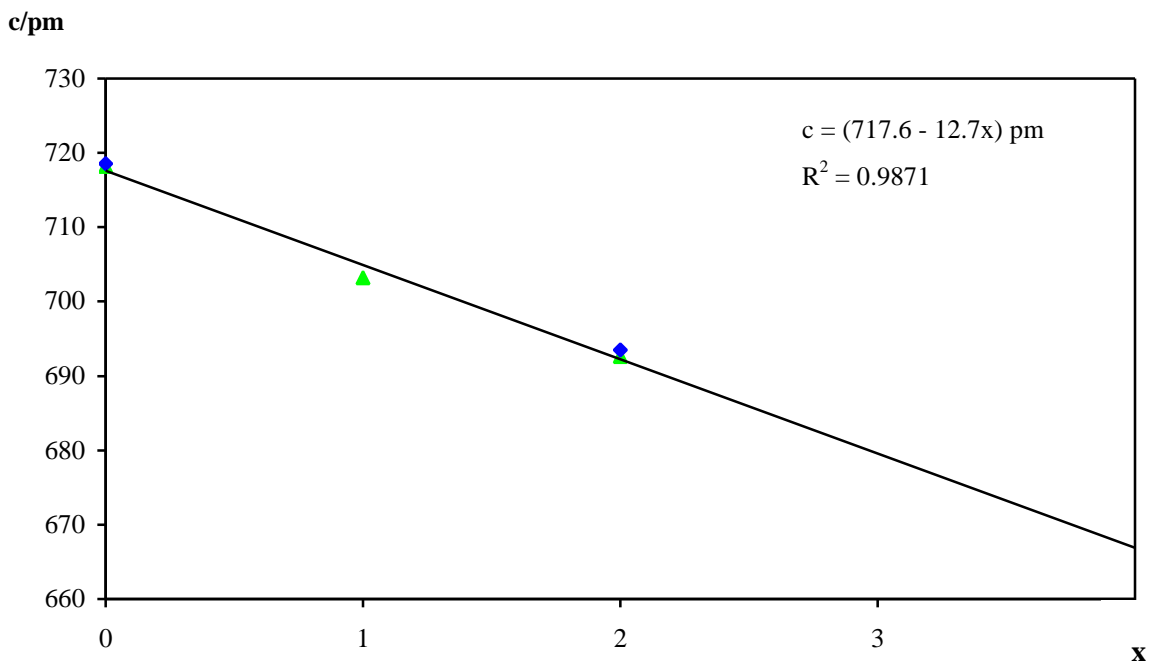
a/pm



**Abbildung 4.23:** Graphische Auftragung der Gitterkonstante  $a$  der Verbindungen  $\text{K}_2\text{Sn}_{4-x}\text{Ge}_x\text{S}_8$  in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad ( $x$ ). Aus den Pulver- (blau) und Einkristalldaten (grün) ergibt sich die dargestellte Regressionsgerade mit der zugehörigen Gleichung und dem Bestimmtheitsmaß.



**Abbildung 4.24:** Graphische Auftragung der Gitterkonstante  $b$  der Verbindungen  $K_2Sn_{4-x}Ge_xS_8$  in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad ( $x$ ). Aus den Pulver- (blau) und Einkristalldaten (grün) ergibt sich die dargestellte Regressionsgerade mit der zugehörigen Gleichung und dem Bestimmtheitsmaß.



**Abbildung 4.25:** Graphische Auftragung der Gitterkonstante  $c$  der Verbindungen  $K_2Sn_{4-x}Ge_xS_8$  in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad ( $x$ ). Aus den Pulver- (blau) und Einkristalldaten (grün) ergibt sich die dargestellte Regressionsgerade mit der zugehörigen Gleichung und dem Bestimmtheitsmaß.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Einkristall- und Pulverdaten wurden zur Berechnung alle verfügbaren Daten herangezogen. Eine Vorhersage des monoklinen Winkels und damit des Zellvolumens konnte aufgrund eines stetigen, aber nicht linearen Verhaltens mit dem vorhandenen Datenmaterial nicht erfolgen.

Die Gitterkonstanten, die sich aus einem Pulverdiffraktogramm des Ansatzes mit der Nominalzusammensetzung  $(K_2S)(SnS)(GeS_2)_3$  ergeben, zeigen insbesondere für  $b$  eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten aus der Indizierung und den extrapolierten Werten der Zusammensetzung  $K_2SnGe_3S_8$  (s. Tab. 4.12).

Auf Basis eines idealisierten Strukturmodells mit vollbesetzten  $Ge^{IV}$ - und  $Sn^{II}$ -Lagen und den Lageparametern von  $K_2Sn_2Ge_2S_8$  konnte ein Pulverdiffraktogramm berechnet werden, das bezüglich der Reflexlagen und -intensitäten mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm einer gemörserten Probe korreliert (s. Abb. 4.26).

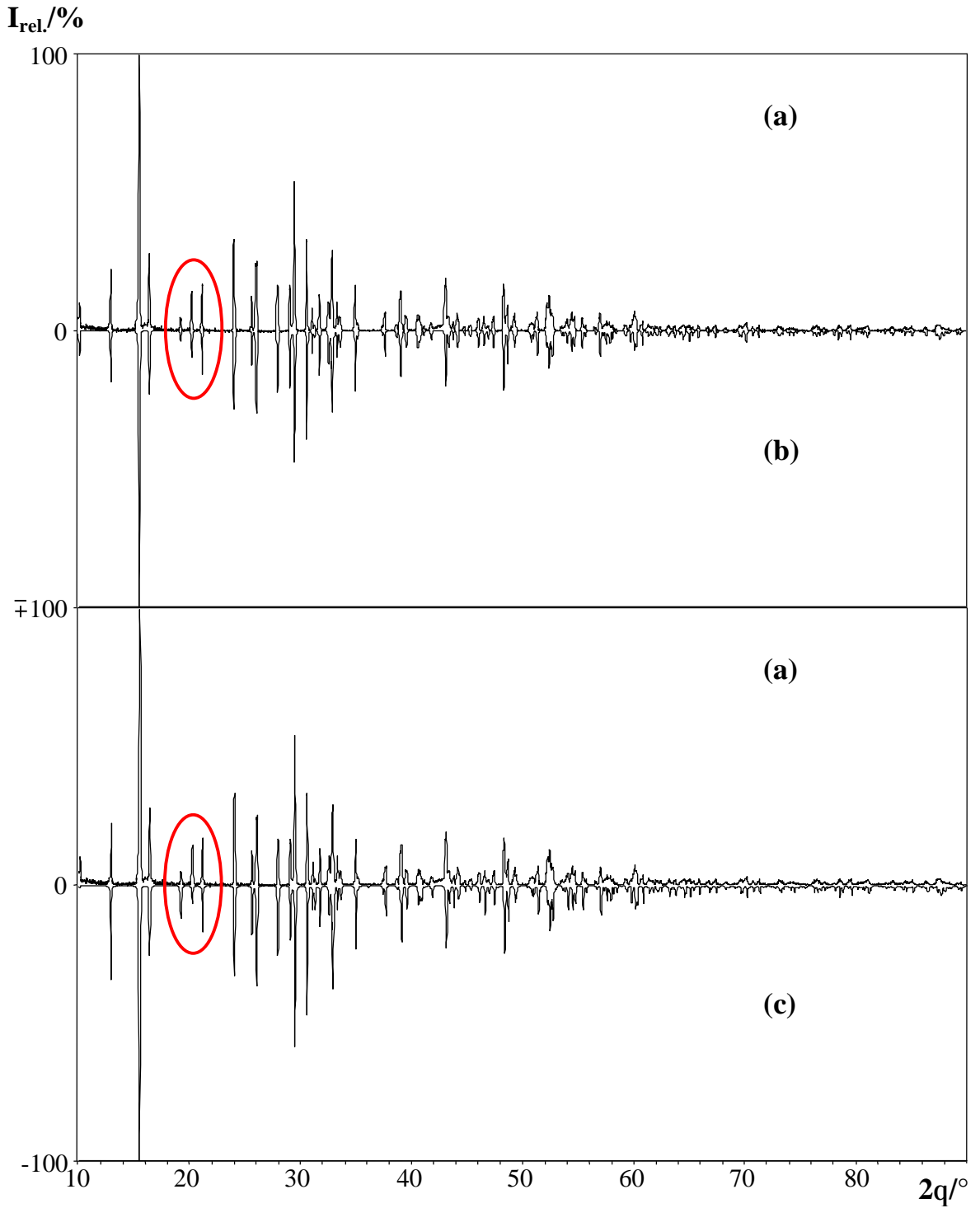
Es spricht somit einiges dafür, daß es sich bei der vorliegenden Verbindung um  $K_2SnGe_3S_8$  handelt. Für die  $Sn1/Ge1$ - und  $Sn3/Ge3$ -Lage kann in Hinblick auf die bisherigen Ergebnisse eine vollständige Besetzung durch  $Ge^{IV}$  angenommen werden. Bei einer vollständigen Substitution zum  $K_2Ge_4S_8$  oder bei einer Besetzung der  $Sn2/Ge2$ -Lage durch  $Ge^{II}$  ergeben sich andere Intensitätsmuster (s. Abb. 4.26).

**Tabelle 4.12:** Vergleich extrapolierten Werten für  $K_2SnGe_3S_8$  und  $K_2Ge_4S_8$  mit den Gitterkonstanten und Volumina der Pulvermessung vom Ansatz  $K_2SnGe_3S_8$ .

	Gitterkonstanten				V/nm <sup>3</sup>
	a/pm	b/pm	c/pm	b/°	
<b><math>K_2SnGe_3S_8</math></b> <sup>a)</sup>	609.1	1746.4	679.6	-/-	-/-
<b>D5000 (Cu-K<math>\alpha_1</math>)</b> <sup>b)</sup>	606.6(2)	1748.3(4)	686.8(2)	95.85(2)	0.7246(4)
<b><math>K_2Ge_4S_8</math></b> <sup>a)</sup>	605.3	1721.2	666.9	-/-	-/-

a) Extrapolierte Werte.

b) Werte aus der Pulvermessung.



**Abbildung 4.26:** (a) Untergrundkorrigiertes Pulverdiffraktogramm des Ansatzes der Nominalzusammensetzung  $(K_2S)(SnS)(GeS_2)_3$  im Vergleich zu einem auf Basis idealisierter Strukturmodelle für (b)  $K_2SnGe_3S_8$  und (c)  $K_2Ge_4S_8$  berechneten Diffraktogramm. Die markanten Bereiche sind rot markiert.

## 4.8 Von $K_2Sn_4S_8$ zu $K_2SnGe_3S_8$ – ein Vergleich

Im Rahmen der Untersuchungen konnten die Verbindungen  $K_2Sn_{4-x}Ge_xS_8$  ( $x = 0 - 3$ ) erhalten werden (s. Tab. 4.13). Die Verbindungen kristallisieren isotyp zu  $K_2Sn_4Se_8$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe *Cm*. Eine Substitution von Zinn durch Germanium konnte nur bei den  $Sn^{IV}$ -Spezies beobachtet erreicht werden. Die Sn2-Lage mit der zweiwertigen Tetrelspezies wird im Rahmen der dreifachen Standardabweichung nicht substituiert. Gestützt auf die experimentellen Befunde kann daher eine vollständige Umsetzung zur  $K_2Ge_4S_8$  ausgeschlossen werden.

Die Verbindung  $K_2Sn_4S_8$  konnte trotz zahlreicher Versuche nur aus den Elementen erhalten werden. Daß aus der Bruttozusammensetzung eines Ansatzes nicht zwangsläufig ein Produkt dieser Zusammensetzung resultiert, läßt sich an den beiden möglichen Eduktverhältnissen mit der Zusammensetzung  $K_2Sn_2Ge_2S_8$  erkennen. Während das Produkt der  $Ge^{IV}$ -reicheren Variante der gewünschten Zusammensetzung entspricht, erhält man für die  $Ge^{IV}$ -ärmere Variante trotz identischer Bruttozusammensetzung die germaniumärmere Verbindung  $K_2Sn_3GeS_8$  (s. Tab. 4.13).

**Tabelle 4.13:** Übersicht der erhaltenen Produkte  $K_2Sn_{4-x}Ge_xS_8$  ( $x = 0 - 3$ ) in Abhängigkeit von den eingesetzten Eduktverhältnissen und Bruttozusammensetzungen.

Bruttozusammensetzung	Eduktverhältnis	Produkt	Charakterisierung
$K_2Sn_4S_8$	$(K_2S)(SnS)(SnS_2)_3$	-/-	-/-
	2 K, 4 Sn, 1 S <sub>8</sub>	$K_2Sn_4S_8$	Pulver/Einkristall
$K_2Sn_3GeS_8$	$(K_2S)(SnS)(SnS_2)_2(GeS_2)$	-/-	-/-
	$(K_2S)(GeS)(SnS_2)_3$		
$K_2Sn_2Ge_2S_8$	$(K_2S)(SnS)(SnS_2)(GeS_2)_2$	$K_2Sn_2Ge_2S_8$	Pulver/Einkristall
	$(K_2S)(GeS)(SnS_2)_2(GeS_2)$	$K_2Sn_3GeS_8$	Einkristall
$K_2SnGe_3S_8$	$(K_2S)(SnS)(GeS_2)_3$	$K_2SnGe_3S_8$	Pulver
	$(K_2S)(GeS)(SnS_2)(GeS_2)_2$		
$K_2Ge_4S_8$	$(K_2S)(GeS)(GeS_2)_3$	-/-	-/-

Im Gegensatz dazu erhält man für die Bruttozusammensetzung  $K_2SnGe_3S_8$  sowohl für die  $Ge^{IV}$ -reiche als auch für die  $Ge^{IV}$ -arme Variante fremdreflexfreie Pulverdiffraktogramme der gewünschten Verbindung. Demnach ist eine interne Redoxreaktion gemäß  $Sn^{IV} + Ge^{II} \rightarrow Sn^{II} + Ge^{IV}$  möglich.

Mit steigendem Substitutionsgrad beobachtet man innerhalb der Pulveraufnahmen eine deutliche Verschiebung der Reflexlagen zu größeren  $2\theta$ -Werten (s. Abb. 4.27), hieraus resultiert eine Abnahme der Gitterkonstanten bei den entsprechenden Verbindungen (s. Tab. 4.14).

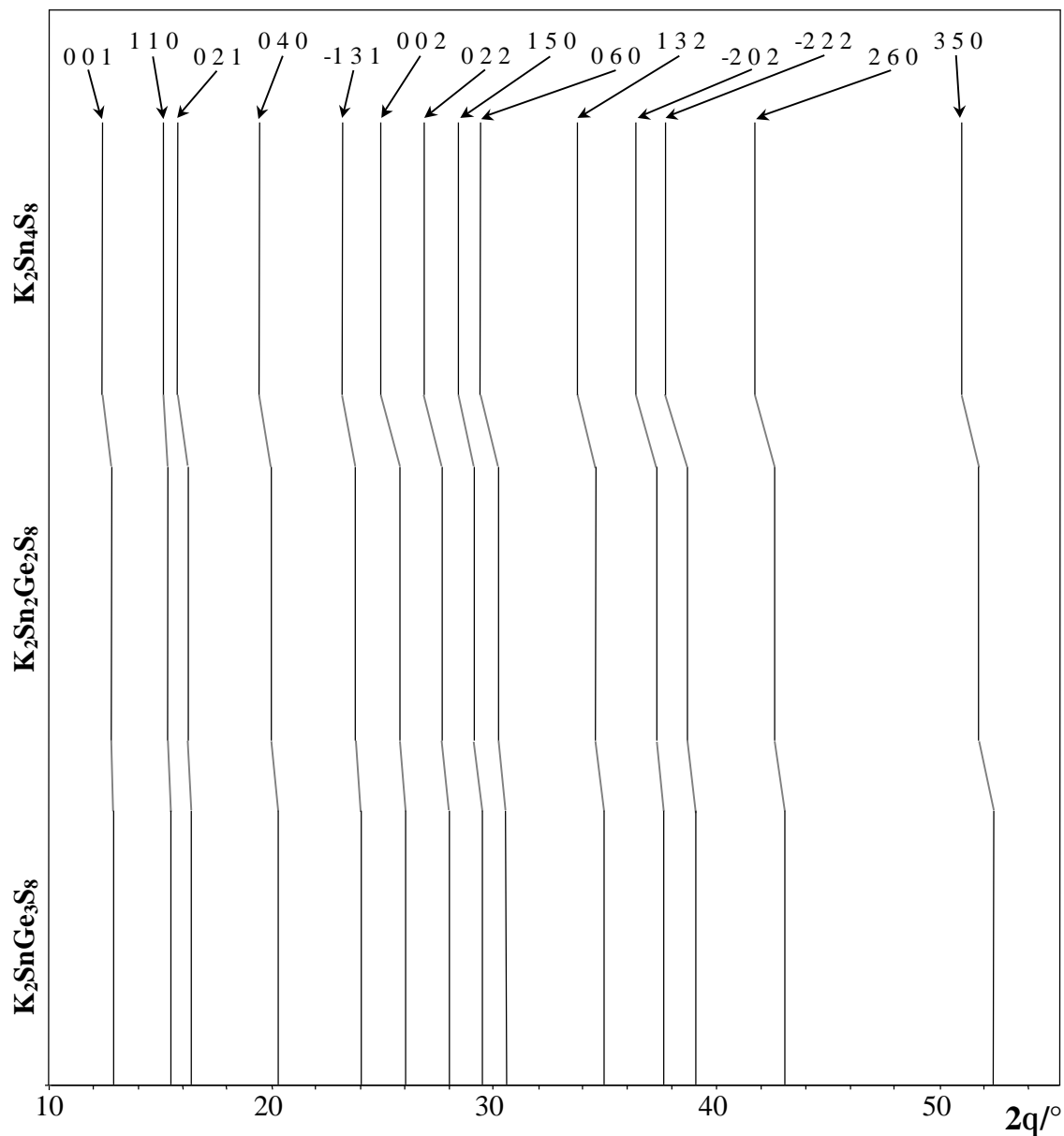
**Tabelle 4.14:** Prozentuale Änderung der Gitterkonstanten und Volumina von  $K_2Sn_{4-x}Ge_xS_8$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) als Folge der Substitution (verfeinerte Pulverdaten).

	Gitterkonstanten				
	a/pm	b/pm	c/pm	b/°	V/nm <sup>3</sup>
<b><math>K_2Sn_4S_8</math></b>	620.3(8)	1822.2(3)	718.2(2)	96.28(2)	0.8071(1)
	↓ -0.4 % ↓	↓ -1.4 % ↓	↓ -2.1 % ↓		↓ -3.9 % ↓
<b><math>K_2Sn_3GeS_8</math></b> <sup>a)</sup>	617.29(4)	1796.6(1)	703.22(4)	95.762(7)	0.77594(9)
	↓ -0.7 % ↓	↓ -1.4 % ↓	↓ -1.4 % ↓		↓ -3.4 % ↓
<b><math>K_2Sn_2Ge_2S_8</math></b>	613.1(3)	1772(1)	693.5(3)	95.69(3)	0.7498(8)
	↓ -1.1 % ↓	↓ -1.3 % ↓	↓ -1.0 % ↓		↓ -3.4 % ↓
<b><math>K_2SnGe_3S_8</math></b>	606.6(2)	1748.3(4)	686.8(2)	95.85(2)	0.7246(4)

<sup>a)</sup> Die angegebenen Werte entstammen der Einkristallstrukturanalyse.

Erwartungsgemäß ergeben sich bei den Gitterkonstanten b und c die ausgeprägtesten Veränderungen. Verständlich wird dies bei einer genaueren Betrachtung der parallel zur (110)-Ebene ausgerichteten Tetraederschichten (s. Abb. 4.15). Diese bestehen aus eckenverküpften  $Sn_3S_4$ -Tetraedersträngen, die entlang [100] orientiert sind. Die zweidimensionale Verknüpfung dieser Stränge erfolgt in Richtung [010] über  $Sn_1S_4$ -Tetraeder. Aufgrund der bevorzugten Substitution der Sn1-Lage durch Germanium (s. Tab. 4.15) ist somit in Richtung [010] eine deutliche Änderung der Gitterkonstante zu erwarten, während in Richtung [100] aufgrund der geringeren Substitution von Sn3 nur eine kleine Änderung auftritt. Die dreidimensionale Verknüpfung der Schichten erfolgt entlang [001] durch stark verzerrte  $Sn_2S_4$ -Tetraeder (s. Abb. 4.16), deren Zentren nur

marginal durch Germanium substituiert werden. Die deutliche Änderung der Gitterkonstante in dieser Richtung läßt sich auf die  $\text{SnS}_4$ -Tetraeder zurückführen, die auch einen Einfluß in dieser Richtung ausüben. Durch die unterschiedliche Multiplizität der einzelnen Sn-Lagen werden die hier qualitativ beschriebenen Effekte noch verstärkt.



**Abbildung 4.27:** Graphische Auftragung ausgewählter Reflexlagen der Verbindungen  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$ ,  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$  und  $\text{K}_2\text{SnGe}_3\text{S}_8$ .

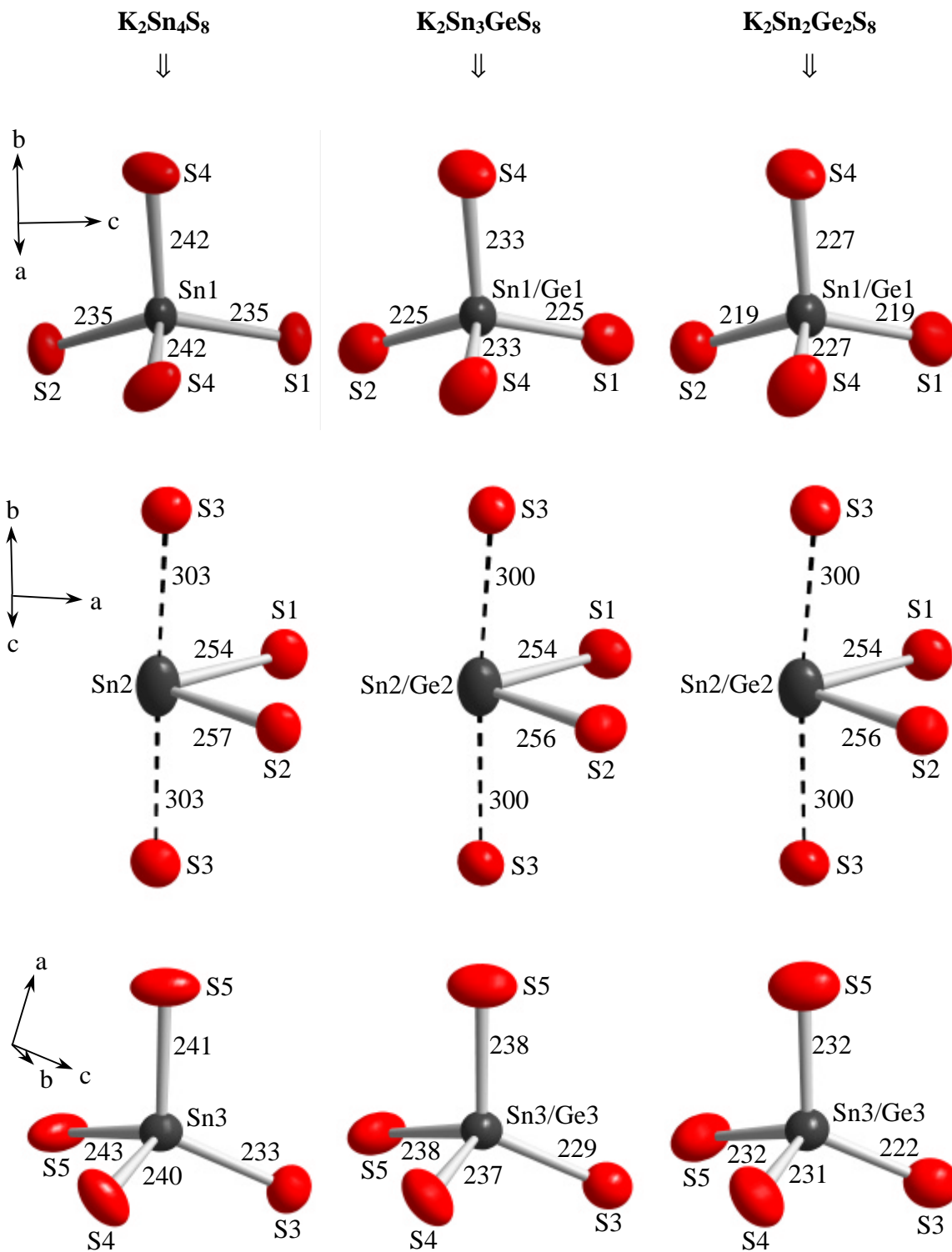


Tabelle 4.15: Substitutionsgrad der einzelnen Sn-Lagen durch Germanium.

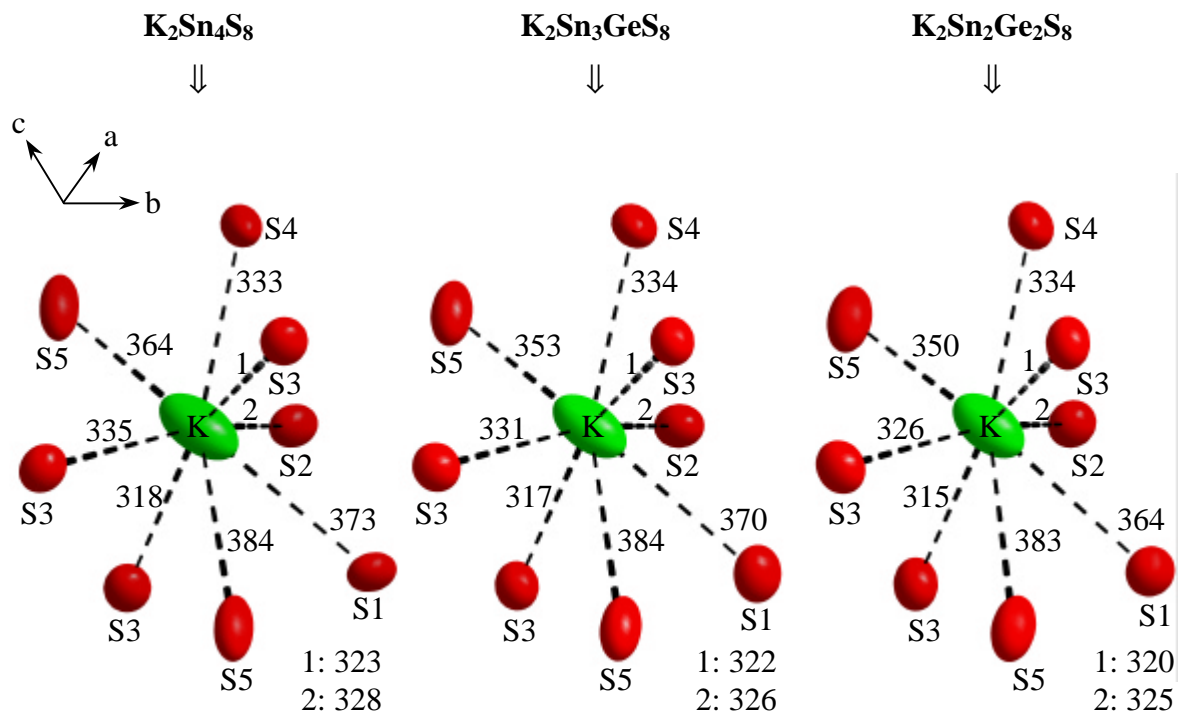
		Substitution durch Germanium / At-%							
		$K_2Sn_4S_8$		$K_2Sn_3GeS_8$		$K_2Sn_2Ge_2S_8$		$K_2SnGe_3S_8$	
Atom	Lage	berechnet	ideal	berechnet	ideal	berechnet	ideal	berechnet	ideal
Sn1 <sup>IV</sup>	2a	0	0	53.2(7)	50	87(3)	100	-/-	100
Sn2 <sup>II</sup>	2a	0	0	2.6(9)	0	4(4)	0	-/-	0
Sn3 <sup>IV</sup>	4a	0	0	24.5(7)	25	58(3)	50	-/-	100

Mit zunehmender Substitution kann eine sukzessive Abnahme der Bindungslängen beobachtet werden, die maßgeblich für die Kontraktion der Gitterkonstanten verantwortlich ist. Durch eine Analyse der Abstände innerhalb der  $SnS_4$ -Polyeder (s. Abb. 4.28 u. Tab. C.7) lassen sich ebenfalls Aussagen über den Substitutionsgrad treffen. Vergleicht man die Sn–S-Bindungslängen der vorliegenden  $Sn1S_4$ - und  $Sn3S_4$ -Tetraeder aus  $K_2Sn_4S_8$  mit bekannten Sn–S-Abständen in  $Na_4Sn_4$  [124], so beobachtet man in beiden Verbindungen im Mittel Sn–S-Bindungslängen von 238.8 pm. Mit zunehmendem Substitutionsgrad nähern sich die Werte typischen Ge–S-Abständen an. In  $K_2Sn_2Ge_2S_8$  ergeben sich für die  $Sn1S_4$ - und die  $Sn3S_4$ -Tetraeder Bindungslängen von 223.2 bzw. von 229.2 pm. Damit unterscheidet sich der beobachtete Wert für das stärker substituierte Sn1 (87(3) At-% Ge) nur noch geringfügig von dem aus  $Li_4Ge_4$  [125] ermittelten Wert von 220.1 pm. Für die  $Sn3S_4$ -Tetraeder in  $K_2Sn_2Ge_2S_8$  und die  $Sn1S_4$ -Tetraeder in  $K_2Sn_3GeS_8$  ergibt sich bei gleichem Substitutionsgrad jeweils im Mittel eine Bindungslänge von 229.2 pm. Diese stimmt mit der gewichteten Bindungslänge  $(Sn,Ge)S_4$  von 229.4 pm bei 50%iger Substitution nahezu überein. Im Gegensatz dazu sind die Sn2–S-Bindungslängen nahezu konstant, was den geringen Substitutionsgrad auf dieser Position bestätigt.

Von geringerem Interesse sind die Koordinationssphären von Kalium (s. Abb. 4.29 u. Tab. C.8), weil die Abstände doch indirekt durch die dreidimensionale Anionenteilstruktur diktiert werden. Man beobachtet eine geringe Abnahme entsprechender Werte.



**Abbildung 4.28:** Darstellung der inäquivalenten Koordinationspolyeder am Tetrel in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Da sich die absolute Konfiguration von  $K_2Sn_4S_8$  von der in  $K_2Sn_{4-x}Ge_xS_8$  ( $x = 1, 2$ ) unterscheidet, ist eine entsprechende Invertierung an  $K_2Sn_4S_8$  vorgenommen worden, um einen besseren strukturellen Vergleich zu ermöglichen. Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben. (Tetrel: grau, S: rot).



**Abbildung 4.29:** Darstellung der Koordinationspolyeder um Kalium. Da sich die absolute Konfiguration von  $K_2Sn_4S_8$  von der in  $K_2Sn_{4-x}Ge_xS_8$  ( $x = 1, 2$ ) unterscheiden, ist eine entsprechende Invertierung an  $K_2Sn_4S_8$  vorgenommen worden, um einen besseren strukturellen Vergleich zu ermöglichen. Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben. (K: grün, S: rot).



# *Kapitel 5*

## *Alkalimetallmercurate*



## 5 Alkalimetallmercurate

### 5.1 Einleitung

In Kapitel 4 wurde bereits die Verwendung von Alkalimetallchalkogeniden bei der Darstellung gemischtvalenter Alkalimetallthiostannate beschrieben. Ein weiteres interessantes Einsatzgebiet stellen die Alkalimetallmercurate dar. Im Gegensatz zu den Zinkaten [126-145] und Cadmaten [146-157], deren Strukturchemie durch zahlreiche Arbeitsgruppen intensiv erforscht wurde, konnten innerhalb der letzten vierzig Jahre nur eine begrenzte Anzahl Mercurate isoliert und charakterisiert werden [158-169].

### 5.2 Strukturchemisches Umfeld

Seit den ersten Untersuchungen durch WOLTERS DORF [126] konnte in den ternären Systemen  $A-M-X$  ( $A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ;  $M = \text{Zn, Cd, Hg}$ ;  $X = \text{O, S, Se, Te}$ ) eine Vielzahl von Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden (s. Tab. 5.1 u. 5.2). Die Zusammensetzungen zeigen eine außerordentliche Variationsbreite, die vom alkalimetallarmen bis in den alkalimetallreichen Bereich reicht (s. Abb. 5.1). Nahezu alle bekannten Verbindungen befinden sich auf den quasibinären Schnitten  $A_2X-MX$ ; einzige Ausnahme stellt das Polychalkogenid  $\text{Rb}_4\text{Hg}_5\text{Te}_{13}$  [169] dar, dessen Charakterisierung im Jahre 2001 gelang.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte in vielen Fällen mit den klassischen Methoden der Festkörperchemie. Eine ebenfalls gebräuchliche Präparationsmethode ist die Verwendung eines  $A_2X_x$ -Fluxes ( $x = \text{S, Se}$ ;  $x \geq 1$ ) [170] niedrig schmelzender Alkalimetallpolychalkogenide. Weniger gebräuchlich ist der Einsatz von Precursor-Verbindungen als Alkalimetall- bzw. Übergangsmetallquelle wie z.B.  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  [137,138,144]. Eine Sonderstellung bezüglich der Präparation nehmen die beiden einzigen Telluromercurate ( $\text{Rb}_2\text{Hg}_3\text{Te}_4$  und  $\text{Rb}_4\text{Hg}_5\text{Te}_{13}$ ) ein, deren Synthese solvothermal mit Ethylendiamin als Solvens erfolgte [167,169].

**Tabelle 5.1:** Übersicht der bekannten alkalimetallarmen Verbindungen auf den quasibinären Schnitten  $A_2X-MX$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs$ ;  $M = Zn, Cd, Hg$ ;  $X = O, S, Se, Te$ ). Die angegebenen Literaturzitate wurden farblich der Abbildung 5.1 angepaßt: **Zinkate**, **Cadmate**, **Mercurate**. Die Formatierung des Zitates gibt Auskunft über die Art der Charakterisierung: **Einkristall**, **Pulver**, *Thermoanalyse*.

			$A_2X : MX$					
Alkalimetallarme Verbindungen	A	X	1:6 $A_2M_6X_7$	1:3 $A_2M_3X_4$	3:7 $A_6M_7X_{10}$	1:2 $A_2M_2X_3$	2:3 $A_4M_3X_5$	7:9 $A_{14}M_9X_{16}$
	Li	O						
	Na					[127,128,144]		
	K		[133,135]	[141]		[147]		
	Rb			[141]		[151]		
	Cs							
	Li	S	[168] <sup>a)</sup>					
	Na			[166]	[155]	[136]		
	K		[163,168]	[156] [163,168]		[154]		
	Rb		[168] <sup>b)</sup>	[137] [156]				
Cs	[168] <sup>c)</sup>		[137]					
Li	Se							
Na						[153]		
K			[156] [163,168]					
Rb		[168] <sup>b)</sup>	[156]					
Cs		[168] <sup>c)</sup>	[168]				[152]	
Li	Te							
Na								
K			[156]					
Rb			[157] [167]					
Cs			[157]					

a) Durch Pulvermessungen konnte die Verbindung  $Li_{1,8}Rb_{0,2}Hg_6S_7$  identifiziert werden.

b) Innerhalb der Mischungsreihe  $Rb_2Hg_6S_7 - Rb_2Hg_6Se_7$  konnte die Verbindung  $Rb_2Hg_6S_{3,5}Se_{3,5}$  durch Pulvermessungen identifiziert werden.

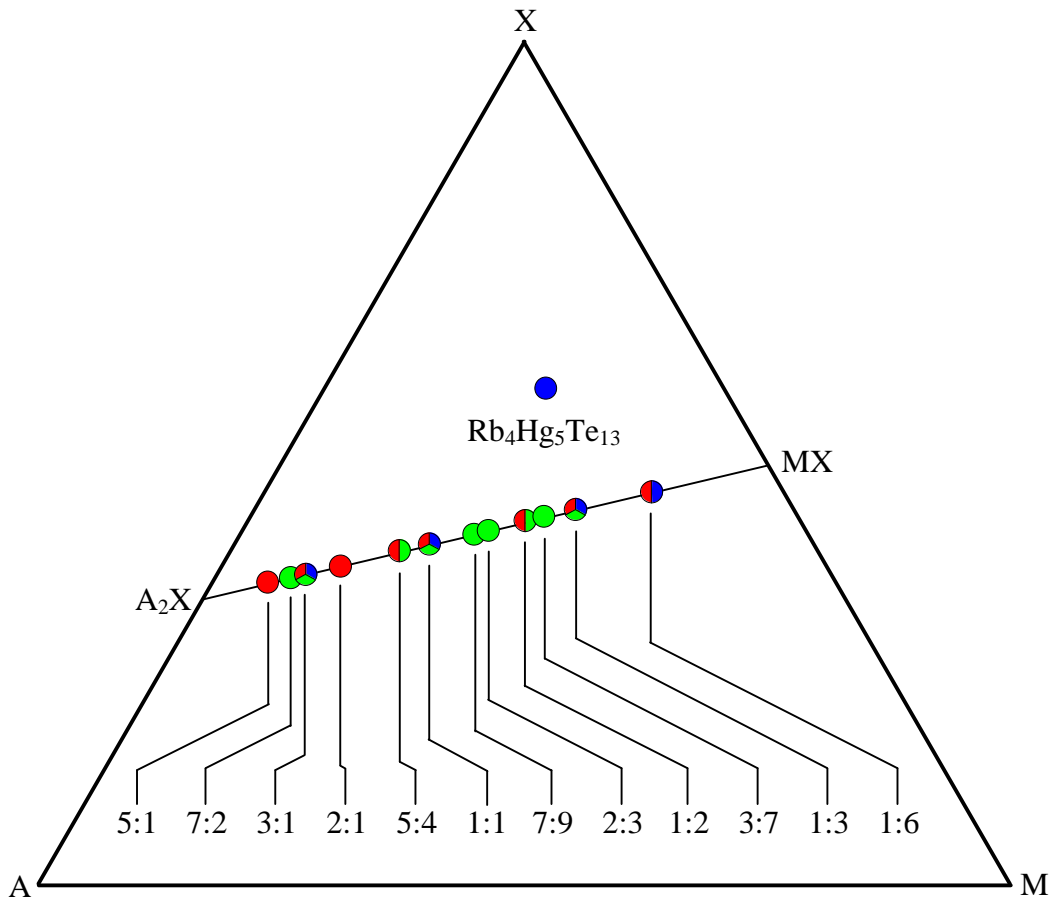
c) Innerhalb der Mischungsreihe  $Cs_2Hg_6S_7 - Cs_2Hg_6Se_7$  konnte die Verbindung  $Cs_2Hg_6S_{5,25}Se_{1,75}$  durch Pulvermessungen identifiziert werden.



**Tabelle 5.2:** Übersicht der bekannten alkalimetallreichen Verbindungen auf den quasibinären Schnitten  $A_2X-MX$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs$ ;  $M = Zn, Cd, Hg$ ;  $X = O, S, Se, Te$ ). Die angegebenen Literaturzitate wurden farblich der Abbildung 5.1 angepaßt: **Zinkate**, **Cadmate**, **Mercurate**. Die Formatierung des Zitates gibt Auskunft über die Art der Charakterisierung: **Einkristall**, **Pulver**, *Thermoanalyse*.

			$A_2X : MX$					
	A	X	1:1	5:4	2:1	3:1	7:2	5:1
			$A_2MX_2$	$A_{10}M_4X_9$	$A_4MX_3$	$A_6MX_4$	$A_{14}M_2X_9$	$A_{10}MX_6$
Alkalimetallreiche Verbindungen	Li	O	[130] [160]	[145]	[130,132]	[140]		
	Na		[143] [127,146] [158,159,164]	[142]	[139] <sup>a)</sup>	[126,130,131]	[130,149]	
	K		[127,128,129] [146,148] [158,159,162]		[139]	[151]		
	Rb		[133,134] [146,151] [159,162]		[139] <sup>a)</sup>	[151]		
	Cs		[134] [159]					
	Li							
	Na	S	[136,138] [150] [165]		[150]	[136,138] [150]		[136]
	K		[165]			[160,161]		
	Rb					[161]		
	Cs							
	Li	Se						
	Na							
	K					[161]		
	Rb					[161]		
	Cs							
	Li	Te						
	Na							
	K							
	Rb							
	Cs							

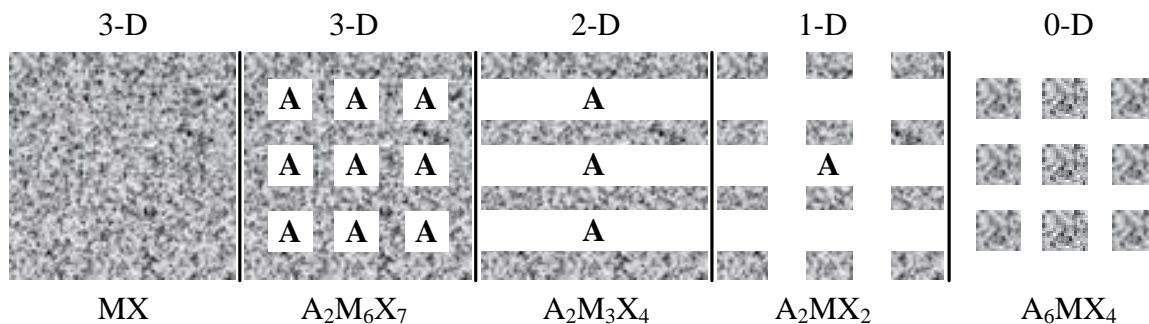
<sup>a)</sup> Es handelt sich hierbei um die Zusammensetzung  $Rb_7NaZn_2O_6$ .



**Abbildung 5.1:** Phasendiagramm des Systems A–M–X (A = Li, Na, K, Rb, Cs; M = Zn, Cd, Hg; X = O, S, Se, Te). Mit Ausnahme von  $\text{Rb}_4\text{Hg}_5\text{Te}_{13}$  [169] befinden sich alle bekannten Verbindungen auf den quasibinären Schnitten  $\text{A}_2\text{X}$ – $\text{MX}$ . Die Farbcodierung bezieht sich auf den Gehalt an Zn, Cd oder Hg (Zn: rot, Cd: grün, Hg: blau).

Aus Tabellen 5.1 und 5.2 ist zu entnehmen, dass nur wenige Verbindungen mit Selen oder Tellur bekannt sind und eine Häufung bei den  $\text{A}_2\text{X} : \text{MX}$ -Verhältnissen 1:6, 1:3; 1:1 und 3:1 auftritt.

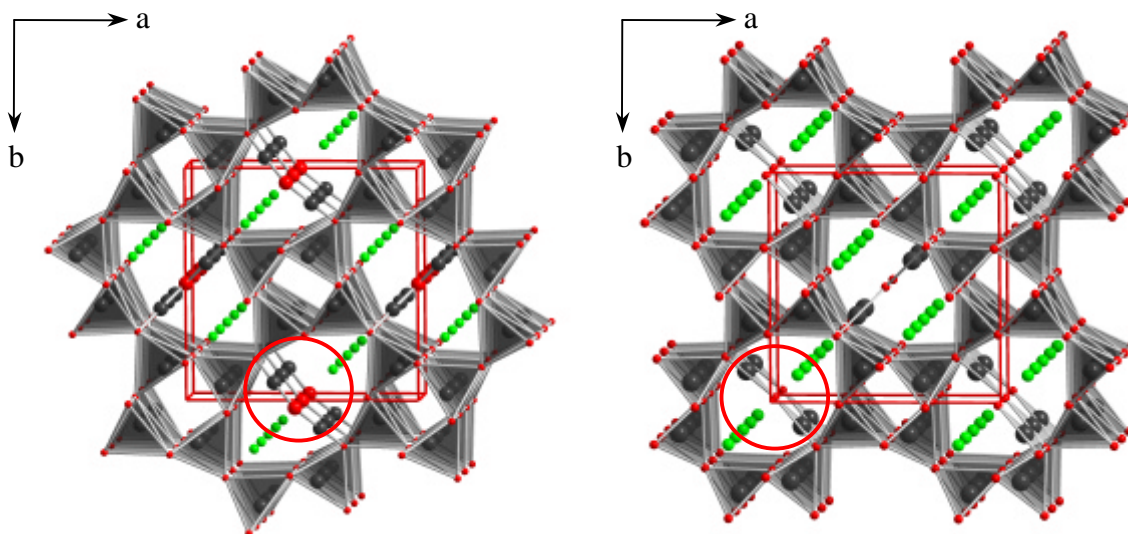
Strukturell kommt es durch die Erhöhung des Alkalimetallanteils zu einer Reduzierung der Dimensionalität des MX-Gerüsts (s. Abb. 5.2). Dieser Zusammenhang wurde bereits von KANATZIDIS für Alkalimetallcadmate [154,156] und -mercurate [168] auf den quasibinären Schnitten  $\text{A}_2\text{X}$ – $\text{MX}$  diskutiert, sinngemäß kann der Zusammenhang aber auch auf die bekannten Zinkate übertragen werden.



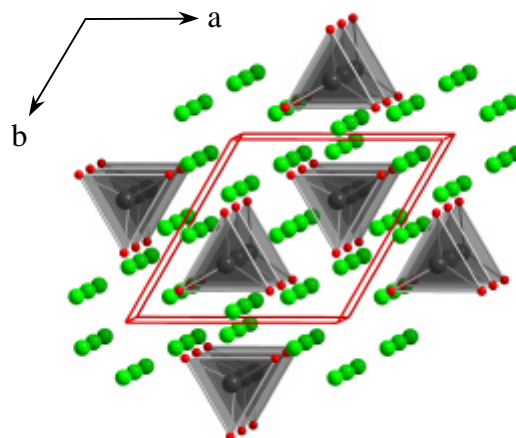
**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung der sukzessiven „Verdünnung“ von MX durch  $A_2X$ , beginnend mit der 3-D Gerüststruktur aus  $MX_{4/2}$ -Tetraedern in MX, über  $A_2M_6X_7$  (ausgedünntes 3-D Gerüst mit Poren und Kanälen),  $A_2M_3X_4$  (separierte Schichten) und  $A_2MX_2$  (isolierte Stränge) bis hin zu  $A_6MX_4$  (isolierte  $MX_4$ -Tetraeder).

Durch die „Verdünnung“ von MX mit  $A_2X$  wird aktiv in das M/X-Verhältnis eingegriffen. Während in MX und  $A_2M_6X_7$  ( $M/X \approx 1$ ) die Struktur größtenteils durch allseits eckenvernüpfte  $MX_{4/4}$ -Tetraeder getragen wird (s. Abb. 5.3), existieren in  $A_6MX_4$  und  $A_{14}M_2X_9$  ( $M/X \approx 1/4$ ) ausschließlich isolierte  $MX_4$ -Tetraeder (s. Abb. 5.4). Der Bereich zwischen den alkalimetallarmen bzw. -reichen Extremen bietet den Übergangselementen genügend Spielraum zur Ausbildung alternativer Koordinationssphären (z.B. lineare Koordination von Quecksilber oder trigonal planare Koordination von Zink [132-134,139]).

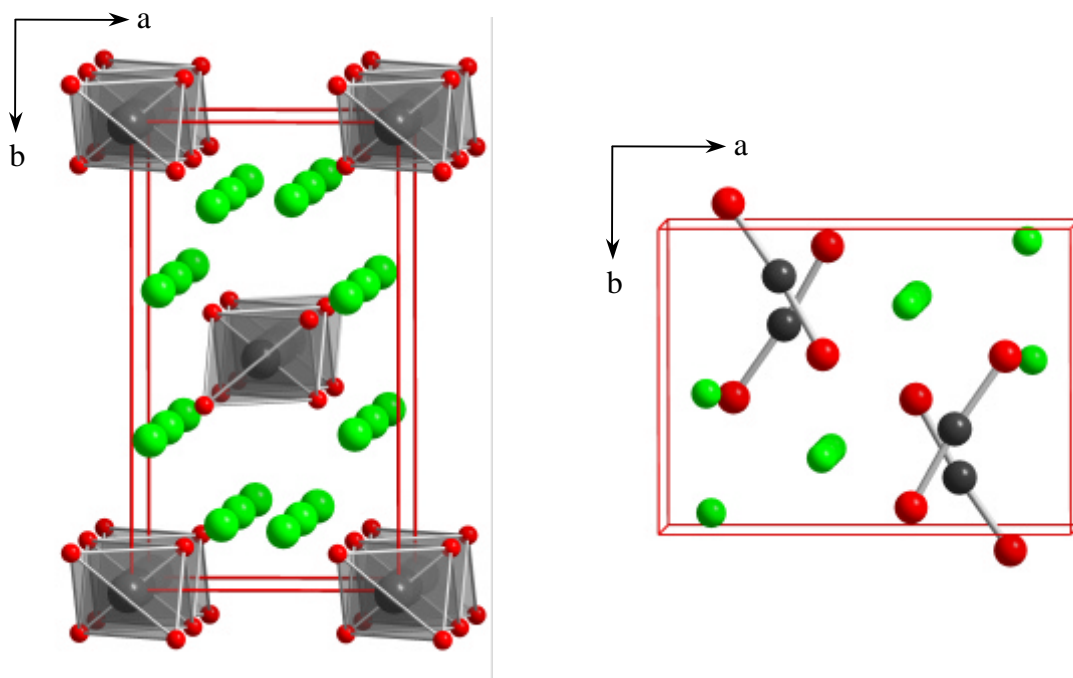
Die ausgeprägte Tendenz der Mercurate zur Ausbildung einer linearen Koordination kann exemplarisch an Verbindungen der Zusammensetzung  $A_2MX_2$  beobachtet werden. Bei dem M:X-Verhältnis von 1:2 bestehen die drei trivialsten Möglichkeiten im Aufbau einer dreidimensionalen Anionenteilstruktur aus allseits eckenverknüpften  $MX_{4/2}$ -Tetraedern, dem Aufbau kantenverknüpfter  $MX_{4/2}$ -Tetraedersträngen oder aber im Aufbau einer Struktur mit isolierten  $MX_2$ -Einheiten. Während in den Zinkaten und Cadmaten größtenteils lineare Tetraederstränge beobachtet werden, tritt bei den Mercuraten nur die dritte Variante auf (s. Abb. 5.5).



**Abbildung 5.3:** Strukturausschnitte von  $\text{K}_2\text{Hg}_6\text{S}_7$  [163,168] (RG:  $P\bar{4}2_1m$ ,  $a = 1380.5(8)$  pm,  $c = 408.0(3)$  pm,  $Z = 2$ ) und  $\text{K}_2\text{Zn}_6\text{O}_7$  [133,135] (RG:  $P4_2nm$ ,  $a = 1091.20(\cdot)$  pm,  $c = 332.5(\cdot)$  pm,  $Z = 2$ ) mit dreidimensionalen Gerüsten aus allseits eckenverknüpften  $\text{MX}_4$ -Tetraedern ( $M = \text{Hg}, \text{Zn}$ ). Neben einer Ursprungsverschiebung und unterschiedlichen Raumgruppen liegt der Hauptunterschied dieser Verbindungen in der Umgebung von M (rote Markierungen) in den großvolumigen Kanälen: linear für Hg, trigonal planar für Zn (K: grün; Hg, Zn: grau; O, S: rot).



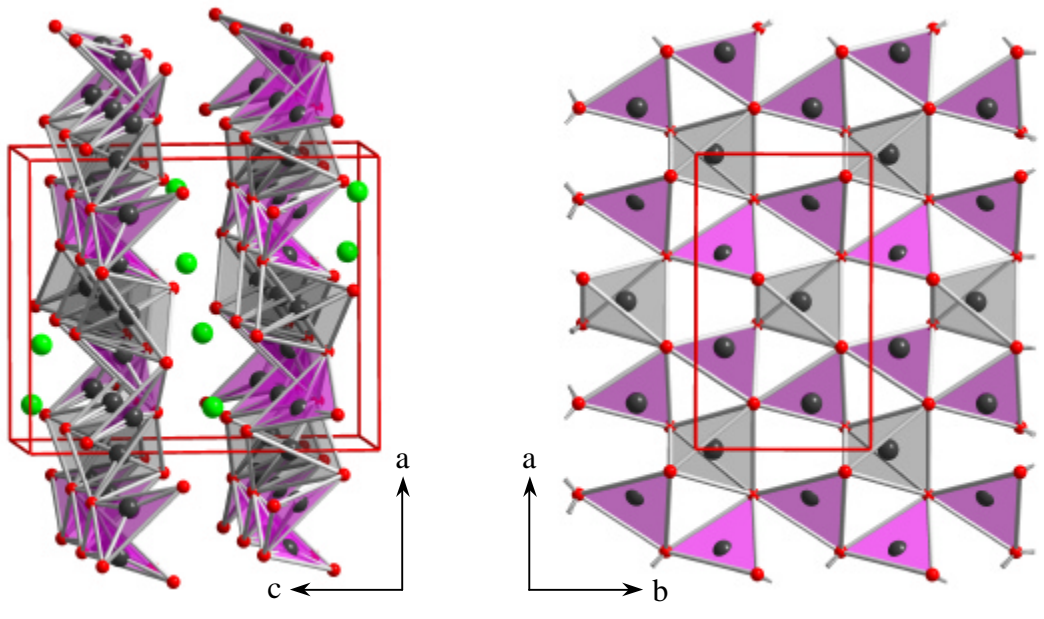
**Abbildung 5.4:** Strukturausschnitt von  $\text{K}_6\text{HgS}_4$  [160,161] (RG:  $P6_3mc$ ,  $a = 998(5)$  pm,  $c = 765(2)$  pm,  $Z = 2$ ) mit Blickrichtung nahe  $[001]$ . Deutlich zu erkennen sind die isolierten  $\text{HgS}_4$ -Tetraeder (K: grün, Hg: grau, S: rot).



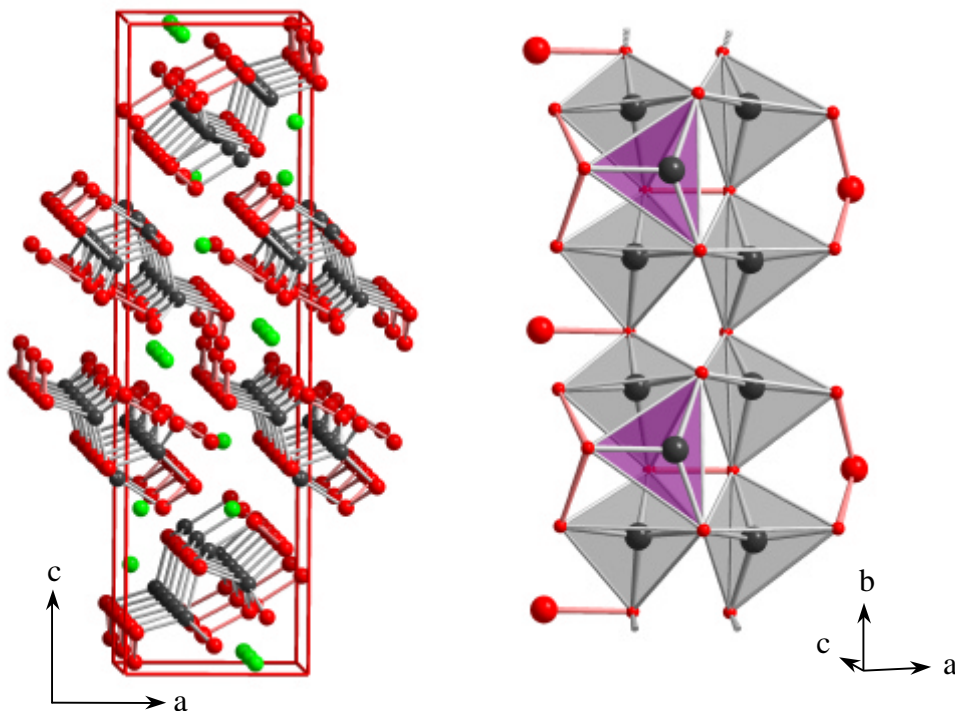
**Abbildung 5.5:** Strukturausschnitte von  $\text{K}_2\text{ZnO}_2$  [129] (RG: *Ibam*,  $a = 596.70(\cdot)$  pm,  $b = 1048.00(\cdot)$ ,  $c = 540.20(\cdot)$  pm,  $Z = 4$ ) und  $\text{K}_2\text{HgS}_2$  [165] (RG: *Pbcm*,  $a = 1069.7(6)$  pm,  $b = 795.8(8)$ ,  $c = 727.2(9)$  pm,  $Z = 4$ ) mit Blickrichtung nahe [001]. Während in  $\text{K}_2\text{HgS}_2$  nahezu lineare S–Hg–S-Einheiten vorliegen, kann man in  $\text{K}_2\text{ZnO}_2$  kantenvernüpfte  $\text{ZnO}_{4/2}$ -Tetraederstränge entlang [001] beobachten. Trotz der unterschiedlichen Strukturelemente liegt in beiden Fällen das M:X-Verhältnis ( $M = \text{Hg}, \text{Zn}$ ) von 1:2 vor (K: grün; Hg, Zn: grau; O, S: rot).

Bei den Schichtstrukturen unter Beteiligung von Zn oder Cd beobachtet man hauptsächlich tetraederähnliche Bauelemente. Die Mercurate zeigen aber auch hier wieder die Präferenz zur linearen Koordination: In  $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{S}_4$  [163,168] treten beispielsweise neben regulären  $\text{HgS}_4$ -Tetraedern auch stark verzerrte Polyeder mit einer (2+2)-Koordination auf. Bekannt sind aber auch hier Verbindungen mit trigonal planarer Umgebung (z.B.  $\text{Rb}_2\text{Hg}_3\text{Te}_4$  [167], s. Abb. 5.6).

Mit  $\text{Rb}_4\text{Hg}_5\text{Te}_{13}$  [169] existiert bislang erst eine Verbindung in den ternären Systemen A–M–X ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ;  $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), die nicht auf dem quasibinären Schnitt  $\text{A}_2\text{X}–\text{MX}$  liegt. Es handelt sich um ein Polytellurid, welches aus  ${}^\infty[\text{Hg}_5(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2\text{Te}_3]^{4-}$ -Strängen, separiert durch Rubidiumionen, besteht. Die Stränge verlaufen entlang [010] und enthalten neben eckenvernüpften  $\text{HgTe}_4$ -Tetraedern auch trigonal planare Baueinheiten (s. Abb. 5.7).



**Abbildung 5.6:** Strukturausschnitte von  $\text{Rb}_2\text{Hg}_3\text{Te}_4$  [167] (RG:  $Pbcn$ ,  $a = 1217.7(2)$  pm,  $b = 724.5(2)$ ,  $c = 1454.5(2)$  pm,  $Z = 4$ ) mit Blickrichtung nahe  $[010]$  und entlang  $[001]$ . Die unterschiedlichen Koordinationspolyeder sind farblich hervorgehoben. Bei der rechten Abbildung ist eine  $\text{Hg}_3\text{Te}_4$ -Schicht ohne die Rb-Zwischenschicht wiedergegeben (Rb: grün, Hg: grau, Te: rot).



**Abbildung 5.7:** Strukturausschnitt von  $\text{Rb}_4\text{Hg}_5\text{Te}_{13}$  [169] (RG:  $Pnma$ ,  $a = 980.3(2)$  pm,  $b = 912.4(2)$ ,  $c = 3471.4(7)$  pm,  $Z = 4$ ) mit Blickrichtung nahe  $[010]$ . In der rechten Abbildung ist ein Ausschnitt eines  ${}^1[\text{Hg}_5(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2\text{Te}_3]^{4+}$ -Stranges dargestellt. Die unterschiedlichen Koordinationspolyeder sind farblich hervorgehoben. Deutlich zu erkennen sind die rot markierten  $\text{Te}_2^{2-}$  bzw.  $\text{Te}_3^{2-}$ -Einheiten (Rb: grün, Hg: grau, Te: rot).

### 5.3 Beiträge zur Darstellung neuer Mercurate

Wie aus den Tabellen 5.1 und 5.2 ersichtlich, existieren auf den quasibinären Schnitten  $A_2X-MX$  ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ;  $M = Zn, Cd, Hg$ ;  $X = S, Se, Te$ ) eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten, von denen jedoch bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur eine begrenzte Anzahl realisiert werden konnte. Durch eine systematische Versuchsreihe sollte diese strukturchemisch interessante Verbindungsfamilie gegebenenfalls ergänzt werden. Die Untersuchungen beschränkten sich auf die Thio-, Seleno- und Telluromercurate von Natrium und Kalium. Es wurden alkalimetallarme und -reiche Zusammensetzungen auf den quasibinären Schnitten  $A_2X-HgX$  entsprechend Tabelle 5.3 untersucht.

**Tabelle 5.3:** Versuche zur Darstellung neuer Alkalimetallmercurate.

	<b>Alkalimetallarme Verbindungen</b>				
$A_2X : HgX$ - Verhältnis	$A_2Hg_5X_6$	$A_2Hg_4X_5$	$A_2Hg_3X_4$	$A_6Hg_7X_{10}$	$A_2Hg_2X_3$
	1:5	1:4	1:3	3:7	1:2
	<b>Alkalimetallreiche Verbindungen</b>				
$A_2X : HgX$ - Verhältnis	$A_2HgX_2$	$A_4HgX_3$	$A_6HgX_4$	$A_8HgX_5$	$A_{10}HgX_6$
	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1

Die Darstellung der Alkalimetallmercurate erfolgte durch Umsetzungen der binären Vorstufen  $A_2X$  und  $HgX$  ( $A = Na, K$ ;  $X = S, Se, Te$ ). Die Alkalimetallchalkogenide wurden in flüssigem Ammoniak synthetisiert (s. Kap. 2 u. Anlage A.1). Wegen der Luftempfindlichkeit der Alkalimetallchalkogenide wurden alle Präparationsschritte unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Nach der Einwaage wurden die Eduktmischungen in einem Achat-Mörser homogenisiert, die Ansätze geteilt und als lose Schüttungen bzw. in Form von Preßlingen (s. Anlage A.4) in ausgeheizten, evakuierten Quarzampullen eingeschmolzen und getempert.

Zur Ermittlung möglicher Reaktionstemperaturen wurden bereits im Vorfeld DTA-Messungen der Eduktmischungen durchgeführt. Mit einer Heizrate von  $\pm 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  wurden zwei Zyklen im Bereich von 298 – 1023 K durchlaufen. Aus dem ersten Zyklus konnten Reaktionstemperaturen abgeleitet werden; der zweite Zyklus kann Auskunft über sinnvolle

Tempertemperaturen geben.

Die durchschnittliche Temperdauer betrug eine Woche. Zum Teil wurden die Proben unter Schutzgas erneut homogenisiert und weiter getempert.

Die Probenvorbereitung zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen erfolgte ebenfalls in der Glovebox, da Reaktionen mit der Atmosphäre nicht ausgeschlossen werden konnten. Die Proben wurden in einer Hochvakuumfettmatrix zwischen zwei Mylar-Folien eingebettet und am D5000 vermessen; zeitaufwändigere Messungen in abgeschmolzenen Kapillaren wurden dadurch umgangen.

Die Experimente führten lediglich für die bereits bekannte Verbindung  $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$  [163,168] zu neuen Erkenntnissen. Diese Verbindung wird im folgenden ausführlich diskutiert.

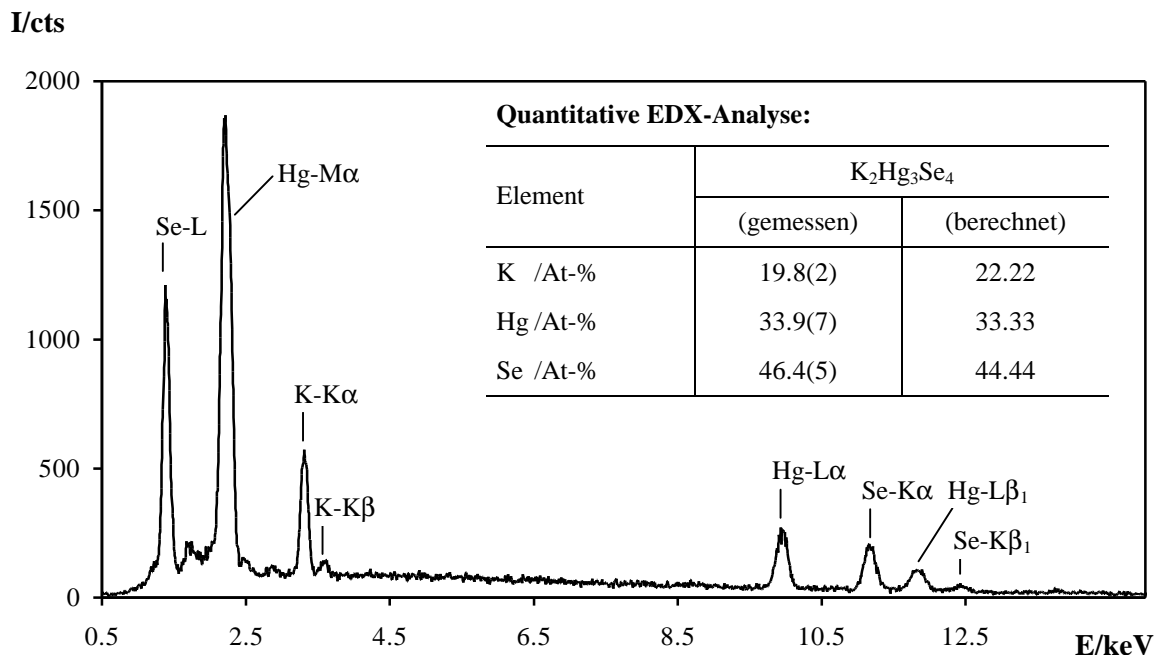


## 5.4 $K_2Hg_3Se_4$ – ein strukturchemischer Beitrag

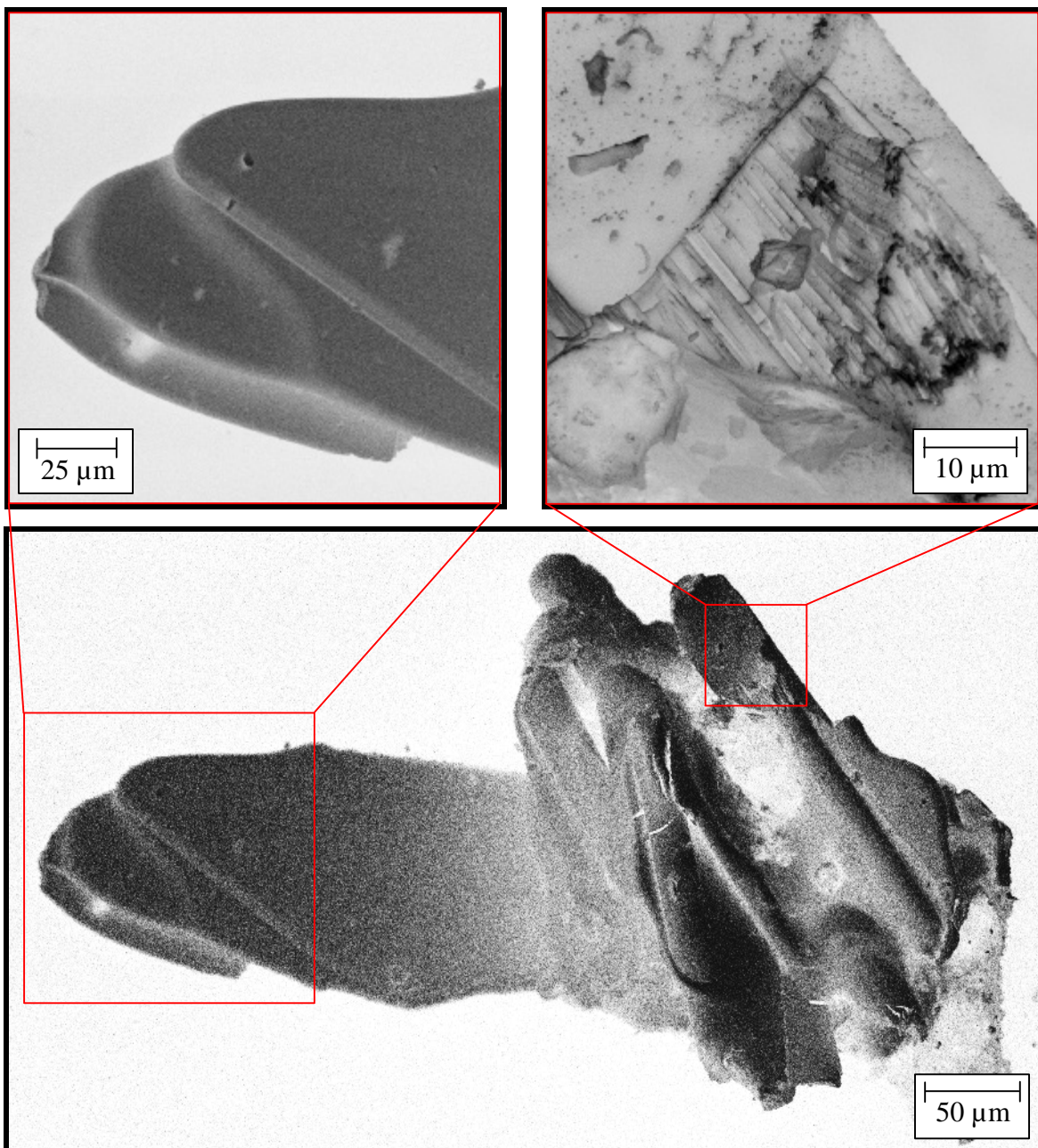
Die Struktur von  $K_2Hg_3Se_4$  konnte erstmals durch KANATZIDIS [163,168] beschrieben werden. Die hydrolyseempfindlichen roten Kristalle mit hexagonalem Habitus wurden durch Umsetzung von HgSe im  $K_2Se_x$ -Flux dargestellt.

### 5.4.1 Präparation und Eigenschaften der Probe

Während in einer Vielzahl der in Tabelle 5.3 beschriebenen Ansätze schwarze kuboktaedrische Kristalle der allgemeinen Zusammensetzung  $HgX$  ( $X = S, Se, Te$ ) beobachtet wurden, traten bei den Nominalzusammensetzungen „ $K_2Hg_4Se_5$ “ und „ $K_2Hg_5Se_6$ “ zusätzlich weinrote Kristalle in den inhomogenen Produkten auf. Diese Kristalle konnten bei Temperaturen zwischen 670 K und 720 K erhalten werden. Durch EDX-Analysen konnte die Anwesenheit von Kalium, Quecksilber und Selen bestätigt und die Zusammensetzung ermittelt werden (s. Abb. 5.8 u. 5.9).



**Abbildung 5.8:** EDX-Spektrum von  $K_2Hg_3Se_4$ -Kristallen mit einer repräsentativen quantitativen Analyse. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

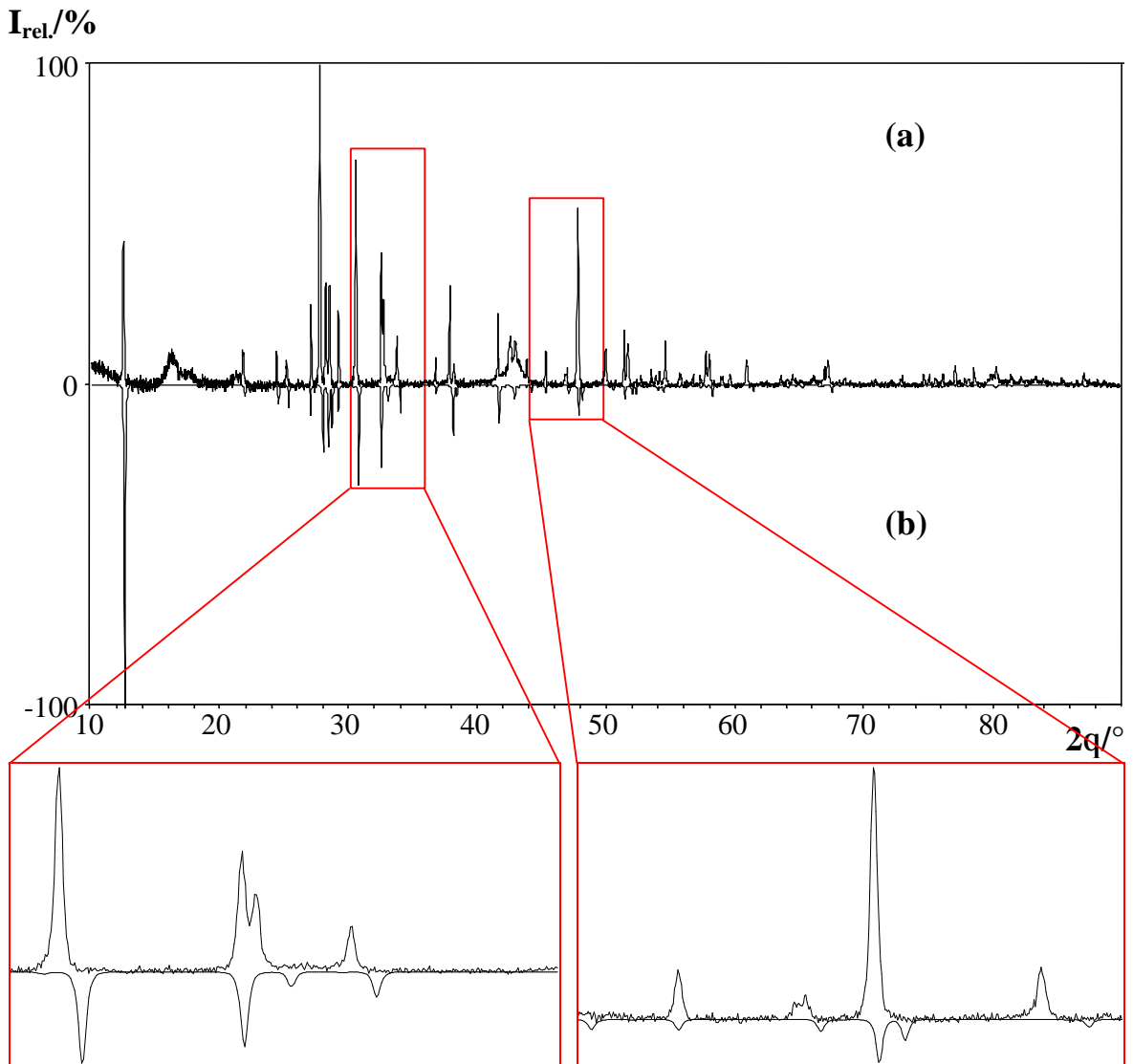


**Abbildung 5.9:** REM-Aufnahme stark verwachsener  $K_2Hg_3Se_4$ -Kristalle bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Trotz der elektrostatischen Aufladung der halbleitenden Verbindung ist die schichtartige Strukturierung deutlich zu erkennen.

## 5.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Zur endgültigen Charakterisierung der Verbindungen wurden einige Kristalle gemörsert und eingebettet in einer Fettmatrix pulverröntgenographisch untersucht. Das Pulverdiffraktogramm zeigte eine Verwandtschaft zu einem Diagramm, welches auf Basis der

Strukturdaten für die Verbindung  $K_2Hg_3Se_4$  [168] berechnet wurde. Es treten jedoch Unterschiede sowohl in der Intensitätsverteilung als auch bezüglich der Reflexlagen auf (s. Abb. 5.10), deutlich wird dies in den  $2\theta$ -Bereichen von  $30 - 36^\circ$  und  $44 - 51^\circ$ .



**Abbildung 5.10:** (a) Pulverdiffraktogramm gemörserter  $K_2Hg_3Se_4$ -Kristalle im Vergleich zu (b) einem auf Basis der bekannten Strukturdaten berechneten Diffraktogramm. Der erhöhte Untergrund bei  $2\theta$ -Werten von  $15^\circ$  und  $42^\circ$  ist auf Streuanteile der Fettmatrix bzw. der verwendeten Folie zurückzuführen. In den Ausschnittsvergrößerungen sind deutliche Unterschiede in den Reflexintensitäten und -lagen zu beobachten.

Während man die Intensitätsunterschiede auf Textur-Effekte zurückführen kann, bieten sich bei der Diskussion der Reflexlagen mehrere Möglichkeiten an:

- Fehlerhafte Zusammensetzung, Raumgruppe oder Zellparameter
- Zersetzung oder Phasenumwandlung während der Messung
- Fehlerhafte Daten in der Publikation

Vor der Einkristallstrukturanalyse wurde versucht, die Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Diffraktogrammen durch einen erneuten Datenabgleich und einer Verfeinerung der Gitterkonstanten zu minimieren. Hierbei wurde berücksichtigt, daß sich die publizierten Strukturdaten [168] auf Untersuchungen bei 153 K beziehen. Das aktuell gemessene Pulverdiffraktogramm sollte demzufolge zu kleineren  $2\theta$ -Werten verschoben sein; eine Verfeinerung der Gitterkonstanten verlief dennoch ergebnislos. Zur Aufklärung der beschriebenen Diskrepanzen wurde deshalb eine Einkristallstrukturuntersuchung durchgeführt.

### 5.4.3 Einkristallstrukturanalyse an $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$

Da es sich bei der vorliegenden Verbindung um eine luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz handelt, konnte die Einkristallpräparation nur unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Ein möglichst gut ausgebildeter Kristall wurde mit Apiezon<sup>®</sup> auf einem ausgezogenen Glasfaden fixiert, in ein Markröhrchen (Innendurchmesser: 0.3 mm, Wandstärke: 0.01 mm) überführt und eingeschmolzen.

Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem STOE IPDS-Flächendetektorsystem mit graphit-monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten sind in den Tabellen 5.4 - 5.6 zusammengestellt. Das simulierte reziproke Gitter (RECIPE, [29]) lies sich einem Individuum orthorhombischer Metrik zuordnen (CELL, [28]). Die Daten wurden anschließend integriert und Lorenz- sowie Polarisationsseffekte korrigiert (INTEGRATE, [31]). Die Kristallmetrik wurde im Anschluß durch die Lage von 8000 zufällig ausgewählten, signifikant bestimmten Reflexen (SELECT, [33]) erneut bestimmt und präzisiert. Nach der Datenreduktion gab die Reflexstatistik anhand eines N(Z)-Tests [35] einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe.

Tabelle 5.4: Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an  $K_2Hg_3Se_4$ .

Verbindung	$K_2Hg_3Se_4$
Pearson-Symbol	<i>oP36</i>
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	995.81
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (Nr.: 60)
Gitterkonstanten /pm	a = 1095.2(2) b = 676.76(7) c = 1414.8(2)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.0487(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	6.307
Farbe / Morphologie	Rot-transparente Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.30 × 0.20 × 0.14
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	293(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	50
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	-0.5 – 251.5, 1.5
Anzahl der Bilder	168
Belichtungszeit pro Bild /min	10
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.88 – 30.45
Meßbereich (hkl)	-15 ≤ h ≤ 15, -8 ≤ k ≤ 8, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	14383 / 1495 / 900
F(000)	1656
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.45^\circ$	93.6
Absorptionskoeffizient $\mu_{Mo-K\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	58.414
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission $T_{min}$ , $T_{max}$	0.0040, 0.0477
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	1495 / 0 / 47
$R_{int}$ , $R_\sigma$	0.1099, 0.0525
Goodness-of-fit on $F^2$	1.120
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / R1 [alle Reflexe]	0.0771 / 0.1119
wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / wR2 [alle Reflexe]	0.1687 / 0.1885
Restelektronendichte $\Delta\rho_{min.}$ , $\Delta\rho_{max.}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-4.781, 7.649

Die Kristallstrukturlösung und -verfeinerung [37,38] basierte auf dem Least-Squares-Verfahren unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome und wurde mit Direkten Methoden und anschließenden sukzessiven Differenzfourier-Synthesen mit anisotropen Auslenkungsparametern durchgeführt. Verfälschungen der Reflexintensitäten, bedingt durch den hohen Absorptionskoeffizienten, konnten durch eine numerisch optimierte Flächenbeschreibung [36] anhand eines ausreichend großen Satzes symmetrieäquivalenter Reflexe minimiert werden.

Bei der Strukturverfeinerung mit mehr als 30facher Überbestimmung konnten keine außergewöhnlichen kristallographischen Anomalien beobachtet werden. Im Rahmen der dreifachen Standardabweichungen sind alle Lagen voll besetzt (s. Tab. 5.5), und auch die anisotropen Auslenkungsparameter geben keinen Hinweis auf mögliche strukturelle Fehlinterpretationen (s. Tab. 5.6). Die etwas erhöhte Restelektronendichte ist in unmittelbarer Nachbarschaft zu Quecksilber lokalisiert.

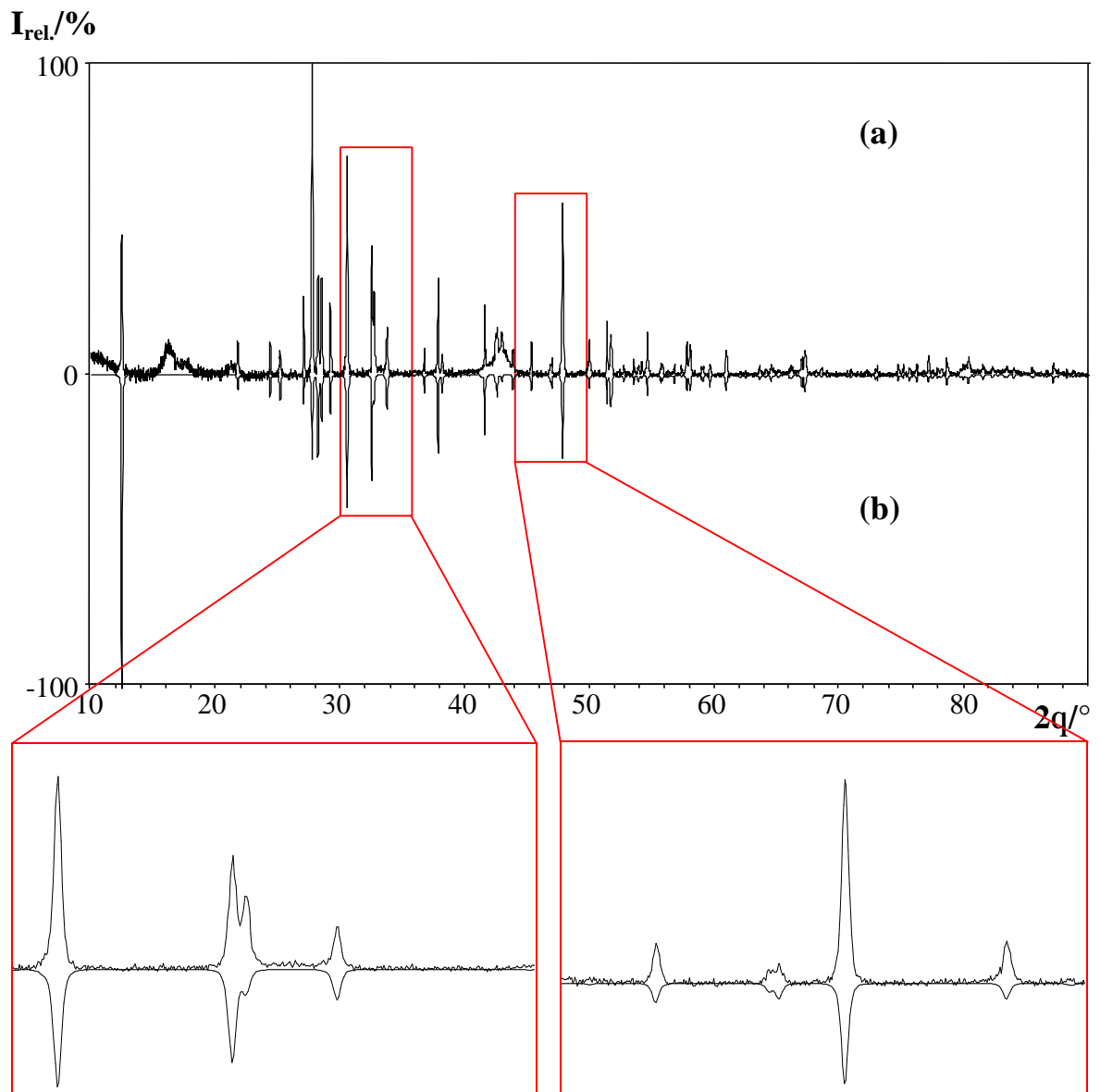
**Tabelle 5.5:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für  $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$	Besetzung
K	8d	0.1200(4)	0.2710(8)	0.5004(3)	445(17)	1
Hg1	8d	0.33818(7)	0.0837(2)	0.25760(5)	366(4)	0.93(2)
Hg2	4c	0	0.0822(2)	¼	363(5)	0.94(2)
Se1	8d	0.1340(2)	0.3197(3)	0.1383(1)	298(6)	0.98(2)
Se2	8d	0.3731(2)	0.3586(3)	0.3705(1)	316(7)	0.98(2)

**Tabelle 5.6:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
K	290(20)	570(40)	470(20)	-140(20)	2(17)	0(2)
Hg1	385(5)	333(6)	379(5)	-55(3)	11(3)	-4(3)
Hg2	364(7)	346(9)	380(7)	0	-28(4)	0
Se1	235(9)	325(12)	333(9)	-26(7)	14(6)	-19(7)
Se2	254(9)	364(13)	329(9)	-15(7)	18(6)	-47(7)

Anhand der neu bestimmten Zellparameter ist eine vollständige Indizierung des Pulverdiffraktogramms und eine Verfeinerung der Gitterkonstanten möglich (s. Tab. 5.7). Ein Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms gemörserter  $K_2Hg_3Se_4$ -Kristalle mit dem auf Basis der neu ermittelten Strukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Reflexlagen, jedoch noch immer leichte Unterschiede in der Intensitätsverteilung (s. Abb. 5.11).



**Abbildung 5.11:** (a) Pulverdiffraktogramm gemörserter  $K_2Hg_3Se_4$ -Kristalle im Vergleich zu (b) einem auf Basis der neu bestimmten Strukturdaten berechneten Diffraktogramm. Die vergrößerten Ausschnitte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

Tabelle 5.7: Vergleich der Gitterkonstanten und Volumina der Einkristall- und Pulvermessungen.

Gitterkonstanten	CAD4 (153 K, Mo-K $\alpha$ ) [168]	IPDS (293 K, Mo-K $\alpha$ )	D5000 (293 K, Cu-K $\alpha_1$ )
a/pm	1082.0(2)	1095.2(2)	1094.5(1)
b/pm	678.3(1)	676.76(7)	676.72(8)
c/pm	1404.2(3)	1414.8(2)	1414.6(1)
V/nm <sup>3</sup>	1.0306(5)	1.0487(2)	1.0477(3)

#### 5.4.4 Strukturbeschreibung von $K_2Hg_3Se_4$

$K_2Hg_3Se_4$  kristallisiert isotyp zu  $K_2Hg_3S_4$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbcn$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Abb. 5.12). Ein Strukturmerkmal von  $K_2Hg_3Se_4$  sind die eindimensionalen  ${}^1_{\infty}[Hg_3Se_4]^{2-}$ -Stränge.

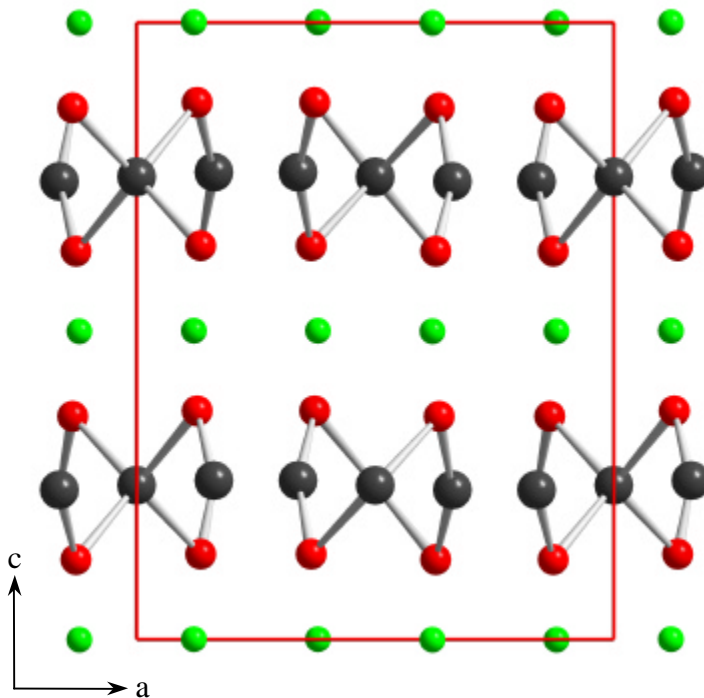
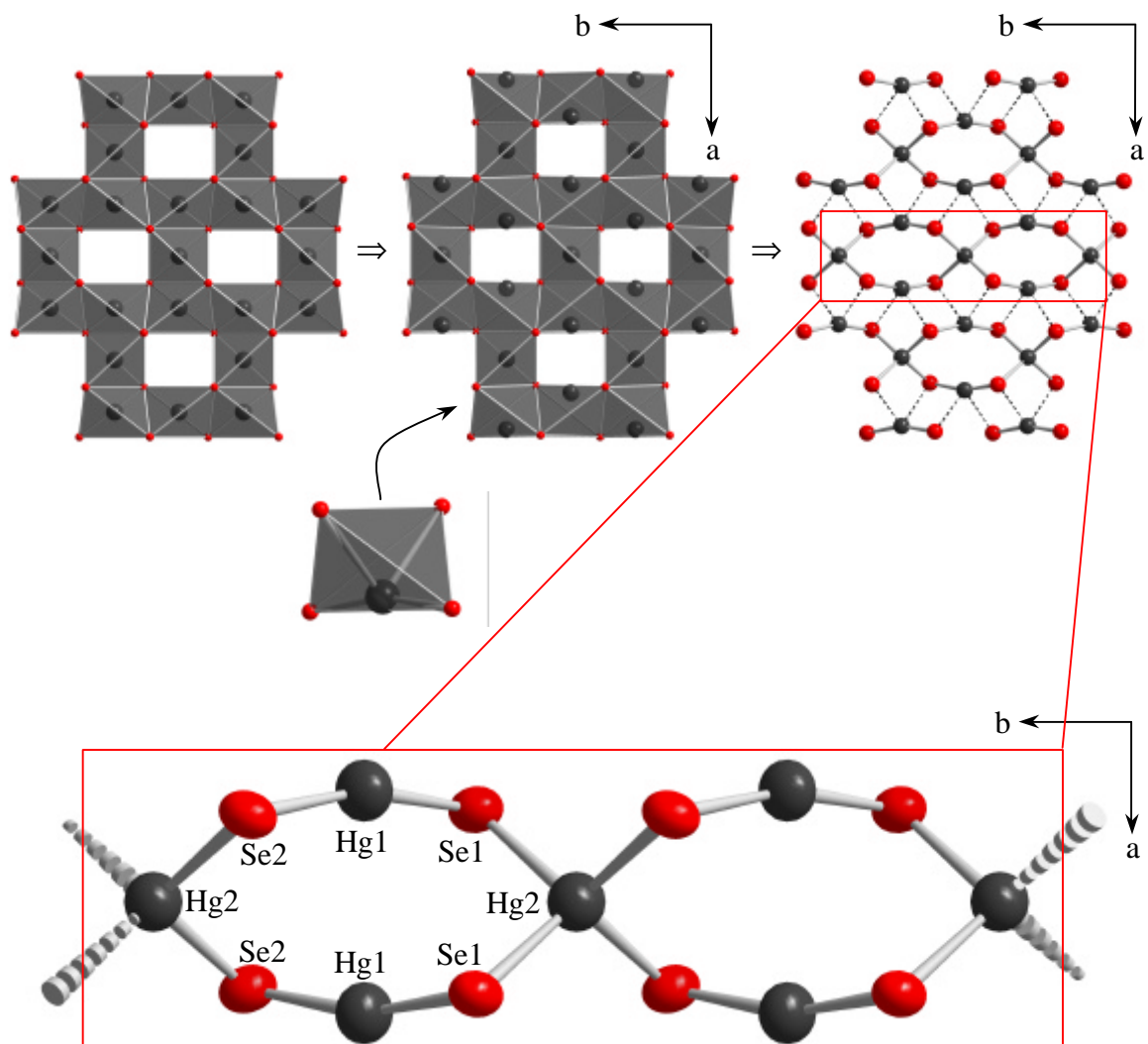


Abbildung 5.12: Strukturausschnitt der Verbindung  $K_2Hg_3Se_4$  mit Blickrichtung entlang [010], die Separation der eindimensionalen  $Hg_3Se_4$ -Stränge erfolgt entlang [001] durch Kaliumionen (K: grün, Hg: grau, Se: rot).

Hierin besteht der wesentliche Unterschied zu den Zinkaten und Cadmaten der allgemeinen Zusammensetzung  $A_2M_3X_4$  ( $A = K, Rb, Cs$ ;  $M = Zn, Cd$ ;  $X = S, Se, Te$ ) mit

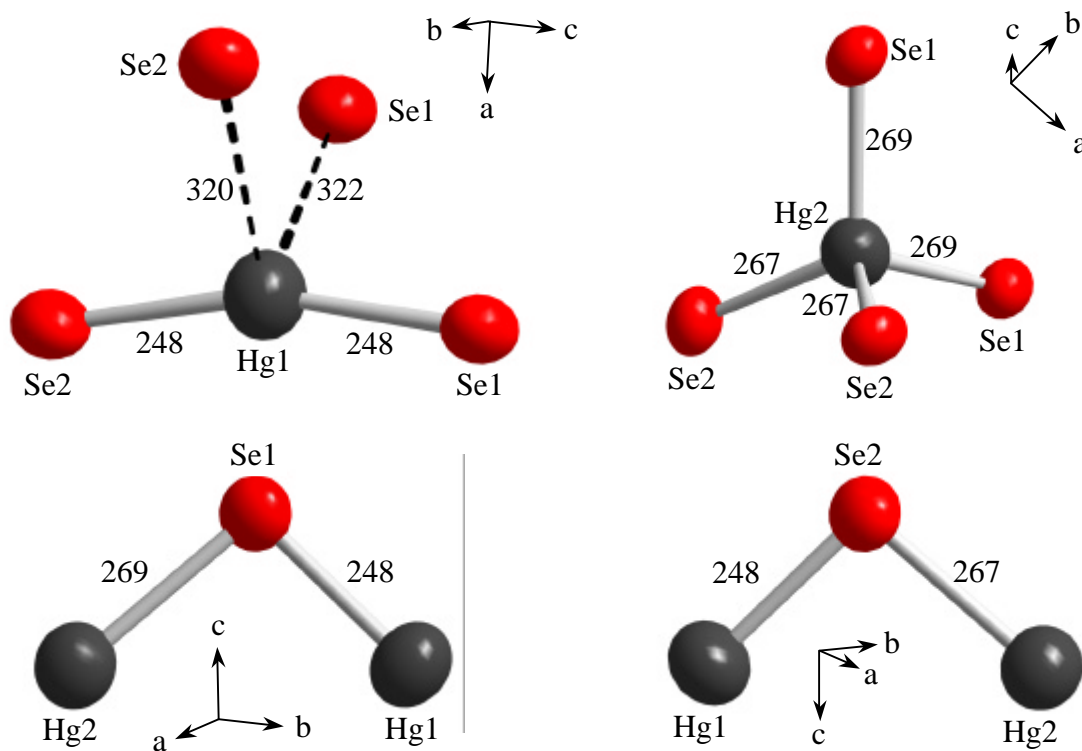


MX-Schichten bzw. ausgedünnten dreidimensionalen ZnO-Gerüsten im Fall von  $A_2Zn_3O_4$  ( $A = K, Rb$ ). Die Ursache besteht in der Präferenz des Quecksilbers zur linearen Koordination unter Ausbildung einer (2+2)-Umgebung. Durch partielle Auslenkung der Hg-Atome aus den Tetraederzentren (s. Abb. 5.13) wird eine Umgebung geschaffen, die der genannten Präferenz Rechnung trägt. Als unmittelbare Folge kommt es durch die strukturelle Verzerrung zur Reduzierung der Dimensionalität der Hg–Se-Teilstruktur. Aus den Schichtstrukturen bilden sich eindimensional unendliche  $HgSe_{4/2}(HgSe_{2/2})_2$ -Stränge entlang [010], die über sekundäre Wechselwirkungen mit den parallel verlaufenden Strängen pseudo-Schichten ausbilden.



**Abbildung 5.13:** Durch partielle Auslenkung der Hg-Atome aus den Tetraederzentren kommt es zur Ausbildung eindimensionaler Stränge, die über sekundäre Wechselwirkungen (schwarz gestrichelte Linien) pseudo-Schichten aufbauen.

Der mittlere interatomare Hg–Se-Abstand zwischen den einzelnen Strängen liegt mit 321 pm deutlich über der Hg–Se-Bindungslänge (s. Abb. 5.14 u. Tab. C.9 (Anhang)). Die mittleren Abstände des tetraedrisch koordinierten Quecksilbers innerhalb der Stränge zeigen mit 268 pm eine sehr gute Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert von 268 pm in  $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$  [168]. Die quasilinearen Se1–Hg1–Se2-Einheiten ( $163.8^\circ$ ) besitzen mit gemittelten 248 pm im Vergleich dazu deutlich reduzierte Bindungslängen bei guter Übereinstimmung mit 247 pm in  $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$  [168].

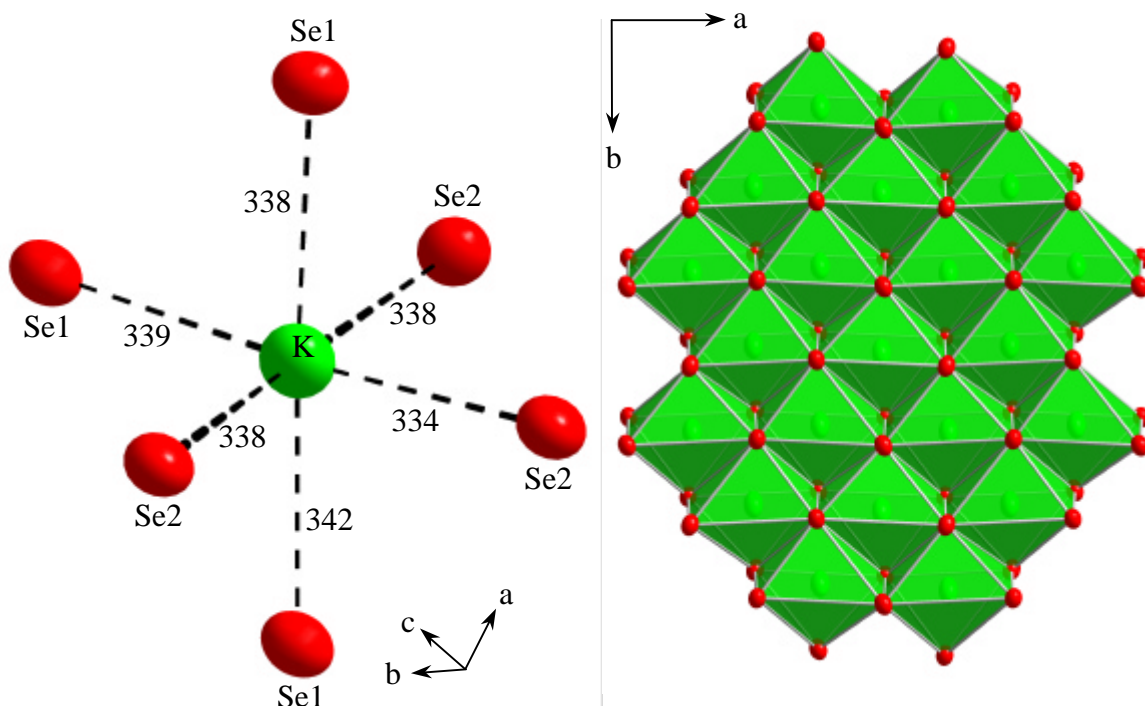


**Abbildung 5.14:** Koordination der kristallographisch inäquivalenten Hg- bzw. Se-Atome. Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben. (Hg: grau, Se: rot).

Die Separation der  $\text{Hg}_3\text{Se}_4$ -Stränge erfolgt entlang  $[001]$  durch hexagonal orientierte Kaliumschichten. Kalium wird dabei verzerrt oktaedrisch durch Selen koordiniert (s. Abb. 5.15 u. Tab. C.10). Die  $\text{KSe}_6$ -Oktaeder sind untereinander über vier Kanten in der Art verknüpft, daß sich ebene Schichten ausbilden.

Während der Vergleich der Hg–Se-Abstände mit der isotypen Verbindung  $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$  erfolgen konnte, muß bei den K–Se-Abständen auf alternative Verbindungen

zurückgegriffen werden. Neben der Verbindung  $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$  sind keine weiteren Einkristallstrukturdaten aus dem ternären System  $\text{K-M-Se}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ) mit einer sechsfachen Selen-Koordination des Kaliums bekannt. Der Mittelwert aus  $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$  (338 pm) zeigt aber eine sehr gute Übereinstimmung mit dem entsprechenden  $\text{K-Se}$ -Wert aus  $\text{K}_3\text{Fe}_2\text{Se}_4$  [171] (335 pm).



**Abbildung 5.15:** Darstellung der verzerrt oktaedrischen Koordination am Kalium und der kantenverknüpften  $\text{KSe}_6$ -Oktaeder in  $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$  mit Blickrichtung entlang  $[001]$ . Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben (K: grün, Se: rot).

### 5.4.5 Fazit

Vergleicht man die Lageparameter aus der Tief- und Raumtemperaturmessung, so können nur geringe Unterschiede beobachtet werden. Die Ursache für die schlechte Übereinstimmung der Pulverdiffraktogramme ist ausschließlich auf die veränderten Temperaturbedingungen zurückzuführen. Bedingt durch das stark anisotrope Ausdehnungsverhalten bei Temperaturerhöhung kommt es zu einer Reflexlagenverschiebung, die je nach Raumrichtungsanteil variiert. Während entlang  $[010]$  keine nennenswerte Änderung der Gitterkonstante auftritt, beobachtet man in Richtung  $[100]$

eine 1.2%ige und entlang [001] eine 0.77%ige Vergrößerung, jeweils bezogen auf die Raumtemperaturmessung. Die unterschiedlichen Änderungen stehen mit den strukturellen Besonderheiten im Einklang. Innerhalb der  $\text{Hg}_3\text{Se}_4$ -Stränge ist aufgrund des starren Gerüsts nahezu keine Ausdehnung entlang [010] möglich. Innerhalb der pseudo-Schichten ist eine Ausdehnung entlang [100] möglich, da zwischen den Strängen durch die sekundären Wechselwirkungen nur ein schwacher Zusammenhalt besteht. Die größte Ausdehnung wird entlang [001] beobachtet. In dieser Richtung erfolgt die Separation der pseudo-Schichten durch die Kaliumionen.

# ***Kapitel 6***

## ***Quecksilberhaltige Wirt-Gast-Verbindungen***



*> Wenn ich mich entschlief, einem weiteren Kreise rückhaltlos über persönliches Ungemach zu berichten, das an und für sich andere nichts angehe und der Veröffentlichung nicht wert wäre, so trieb mich dabei der heiße Wunsch, alle, die mit metallischem Quecksilber zu tun haben, aufs eindringlichste vor den Gefahren des flüchtigen Metalls zu warnen und ihnen die schlimmen Erfahrungen zu ersparen, die mir einen großen Teil meines Lebens verdorben haben. Ich kann über sie heute frei sprechen, weil sie glücklicherweise abgeschlossen in genügendem Abstände hinter mir liegen. < A. STOCK [172]*

## 6 Quecksilberhaltige Wirt-Gast-Verbindungen

### 6.1 Einleitung und Begriffsbildung

Mit der zufälligen Entdeckung der Kronenether durch Pedersen [173] wurde ein neues Kapitel innerhalb der Chemie geöffnet. Die Struktur der Kronenether erlaubt die Aggregation mehrerer identischer, aber auch fremdartiger Moleküle. Der Chemismus wird somit nicht nur durch das „einzelne“ Molekül, sondern auch durch die Konformation der einzelnen Kompartimente geprägt. Im Laufe der Zeit entstanden eine Fülle neuer Verbindungsklassen, deren Chemismus ebenfalls aus der Summe ihrer Bestandteile geprägt werden. Sideranden, Sphäranden, Cryptanden und Coronanden, H-Brücken-Donor-Akzeptor-Aggregate und Wirt-Gast-Verbindungen – dem Ideenreichtum der Synthesechemiker der Organischen Chemie waren keine Grenzen gesetzt.

Der Begriff der Supramolekularen Chemie stellt den Versuch einer Eingruppierung dieser Verbindungen dar:

*> Supramolekulare Chemie wird als Chemie „über das Molekül hinaus“ definiert, als Chemie der maßgeschneiderten intermolekularen Wechselwirkungen. In „Supramolekülen“ ist Information in Form von strukturellen Besonderheiten gespeichert. Aber nicht nur das*

*Zusammenwirken von Molekülen, sondern auch das von charakteristischen Molekülteilen (mit bestimmten Funktionen) wird als supramolekular angesprochen. < [174]*

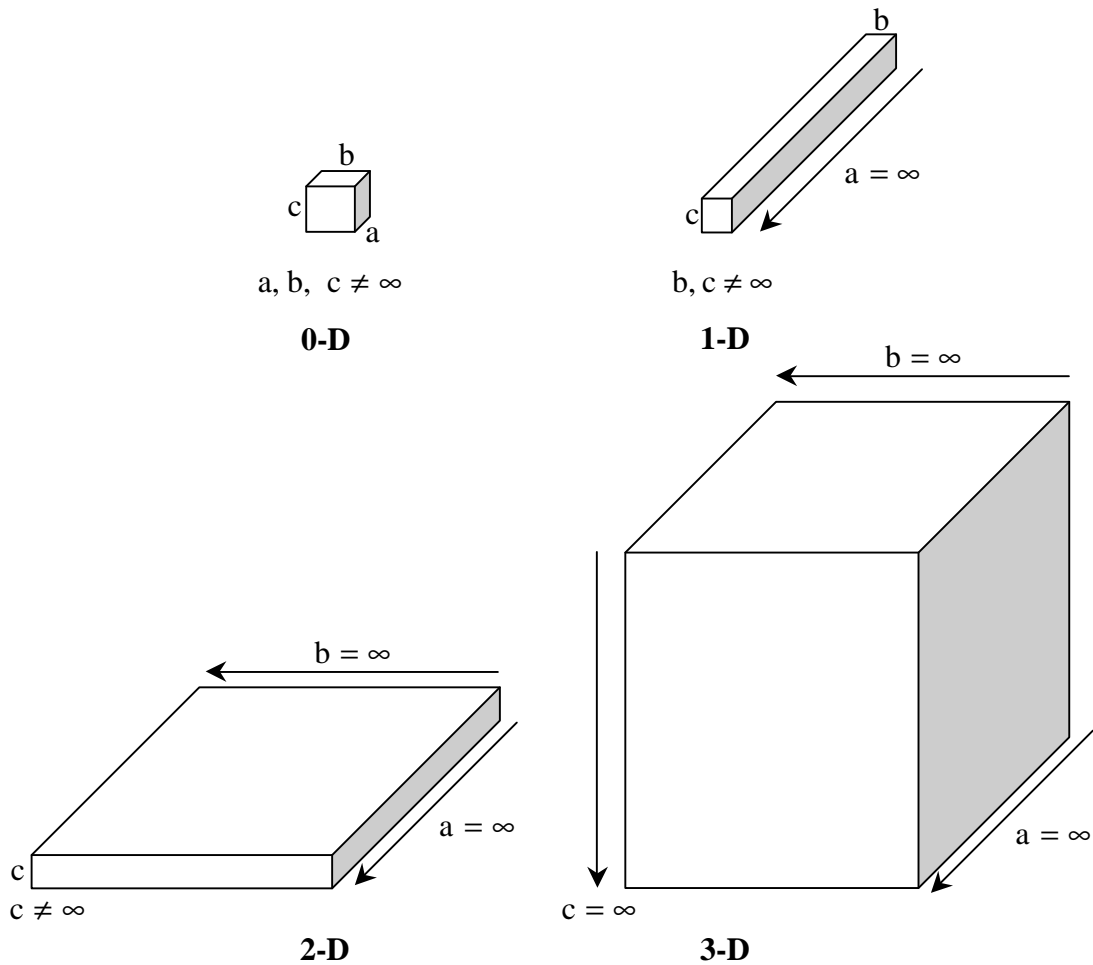
Nur zu gerne werden die Beiträge der Anorganischen Chemie vergessen – weil sie die Supramolekulare Chemie vielleicht nur verkomplizieren? Während in der Organischen Chemie häufig kovalente intramolekulare und schwache intermolekulare Wechselwirkungen wie z.B. vdW-WW oder Dipol-Dipol-WW beobachtet werden, fließen bei anorganischen Strukturen in vielen Fällen ionogene Bindungsanteile mit ein. Dieser Umstand wirkt sich erschwerend auf die Eingliederung vieler anorganischer Strukturen aus. Betrachtet man beispielsweise die Untergruppe der Wirt-Gast-Verbindungen, so sollten zwischen der Gast- und der Wirt-Spezies schwache intermolekulare Wechselwirkungen bestehen, die stark genug sein sollten, um den Zusammenhalt supramolekularer Aggregate zu ermöglichen, aber auch bei leicht veränderten Bedingungen den reversiblen Zerfall in die ursprünglichen Spezies zuzulassen [175]. Bei ionogenen intermolekularen Bindungsanteilen wird diese Bedingung nur unter Ladungsausgleich und Eingriff in den Chemismus beider Spezies erfüllt. Bei Betrachtung anorganischer Wirt-Gast-Verbindungen beschränkt man sich von daher auf eine Beschreibung der Dimensionalität und vernachlässigt Bildungsprinzip und Bindungscharakter.

Die Dimensionalität beschreibt hierbei die unbegrenzte Ausdehnung der Wirt-Spezies und variiert somit zwischen Null und Drei. Ein Wirt nullter Dimension (0-D) liegt bei uniformen, diskreten Einheiten begrenzter Ausdehnung vor; Wirte höherer Dimensionalität bilden räumlich unbegrenzte Kolumnar- (1-D), Schicht- (2-D) oder Gerüststrukturen (3-D) aus (s. Abb. 6.1).

Neben der räumlichen Ausdehnung werden in einigen Fällen zwei weitere Kriterien zur Klassifizierung herangezogen: zum einen die Form der Hohlräume, zum anderen die Ladungsverhältnisse innerhalb der Wirt-Gast-Beziehung. Ist der gebildete Hohlraum des Wirtes sphärisch oder schalenförmig, so ist der Hohlraum „geschlossen“. Finden sich jedoch genügend große Durchlässe, die einen ungehinderten Austausch der Gäste ermöglichen, so spricht man von „offenen“ Wirten.



Eine historische Unterteilung beruht auf einem Vergleich der Ladungsverhältnisse im Wirt-Gast-System. Werden wie bei den klassischen Kronenether-Alkalimetall-Kationen-Systemen nur Kationen eingelagert, so spricht man von einer elektronisch „normalen“ Struktur. Bei „inversen“ Systemen werden Anionen, bei „multiplen“ Systemen beliebige Gäste eingelagert.

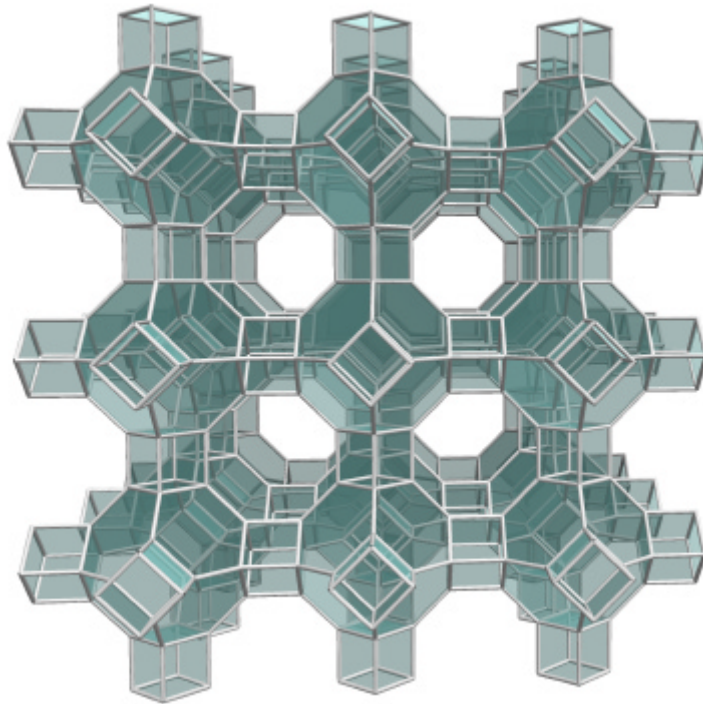


**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung der vier möglichen Dimensionalitäten eines Wirtes.

### 6.1.1 Dreidimensionale Wirt-Gast-Strukturen

Zu den klassischen Vertretern der 3-D-Wirte gehören die Tectosilicate, zu denen auch der künstlich hergestellte Zeolith A (s. Abb. 6.2) zählt. Bereits die griechische Namensgebung (Zeolith  $\equiv$  Siedestein) deutet auf die Wirt-Gast-spezifische Eigenschaft hin, den Gast unter „leicht“ veränderten Bedingungen wieder abzugeben.

Zeolithe bestehen aus eckenverknüpften  $[(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4]$ -Tetraedern, die ein Alumosilicatgerüst aufbauen, in dessen Hohlräume eine Vielzahl verschiedener Gäste eingelagert werden können. Der Ladungsausgleich erfolgt in der Regel durch gebundene Alkali- bzw. Erdalkali-Kationen, die gegebenenfalls gegen Fremdionen ausgetauscht werden können – eine Eigenschaft, die ihre Anwendung in der Wasserenthärtung findet. Ein weiteres Anwendungsgebiet beruht auf dem Vermögen der Zeolithe, ohne nennenswerte Beeinflussung des dreidimensionalen Gerüsts im getrockneten Zustand begierig Wasser aufzunehmen bzw. das „zeolithisch“ gebundene Wasser unter Temperaturerhöhung wieder abzugeben.

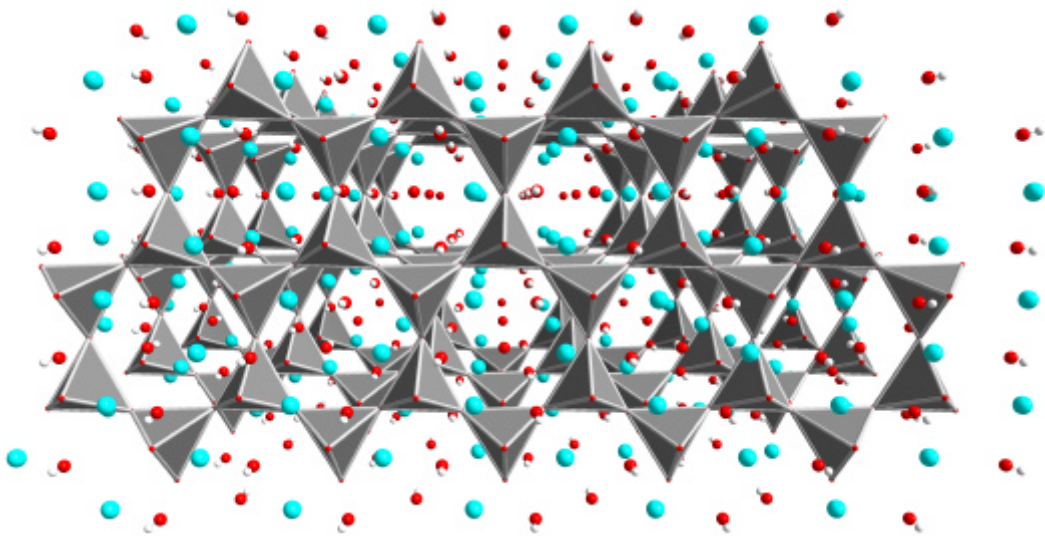


**Abbildung 6.2:** Strukturausschnitt des Zeolith A [176]. Dargestellt ist die Umhüllende des dreidimensionalen Alumosilicat-Gerüsts. Die Gegenionen befinden sich in den Kanälen des Systems.

## 6.1.2 Zweidimensionale Wirt-Gast-Strukturen

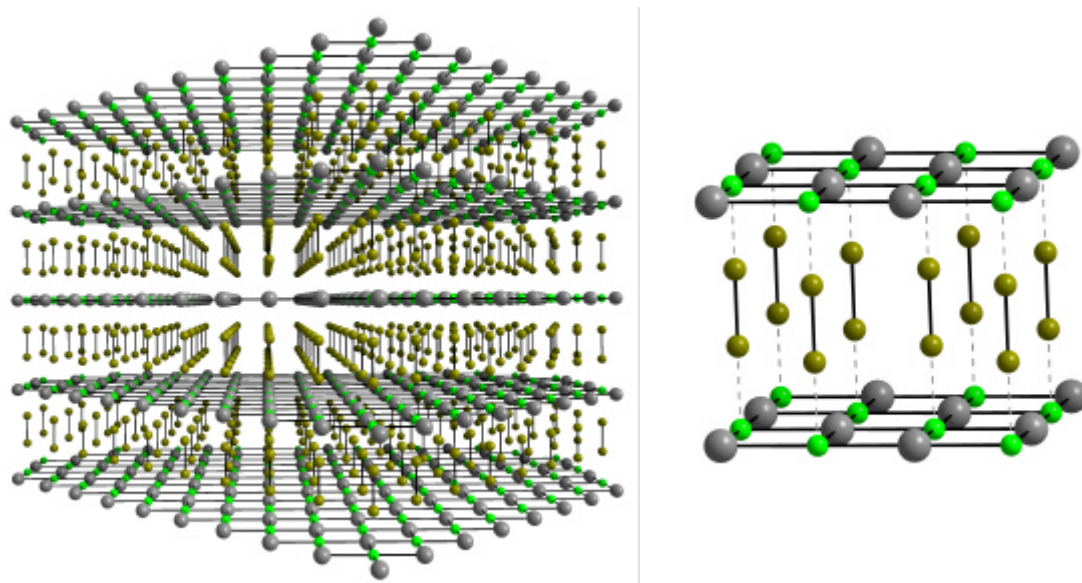
Wird die Dimensionalität reduziert, so kommt man zu den schichtartig aufgebauten Wirt-Gast-Verbindungen. Im Vergleich zu dreidimensionalen Strukturen kann sich der Wirt durch Änderung der Schichtabstände dem Gast anpassen. Die Verbindungen besitzen somit eine erstaunliche strukturelle Vielfalt. Ein weit verbreiteter Vertreter dieser

Verbindungen ist der seit Jahrtausenden bekannte Ton. Das Verwitterungsprodukt feldspathaltiger Gesteine besteht aus Alumosilicat- bzw. Silicatschichten, zwischen denen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallionen und Hydroxidionen eingelagert werden. Ein Vertreter der Phyllosilicate ist der Lizardite [177] ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ , s. Abb. 6.3), ein Serpentin-Analogon, dessen Silicatschichten durch Zweier-Doppelketten aufgebaut werden. Zwischen den Doppelketten befinden sich die Erdalkali- und Hydroxidionen, die ebenfalls schichtförmig angeordnet sind. Magnesium bildet in diesen Verbindungen das Zentrum kantenverknüpfter  $\text{Mg}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaeder, die mit den Tetraederschichten über gemeinsame Ecken direkt verknüpft sind.



**Abbildung 6.3:** Strukturausschnitt von Lizardite [177]. Dargestellt sind die aus eckenverknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern (grau) bestehenden Zweier-Doppelketten, die eingelagerten  $\text{Mg}^{2+}$ - (cyan) und Hydroxyionen (O: rot, H: weiß).

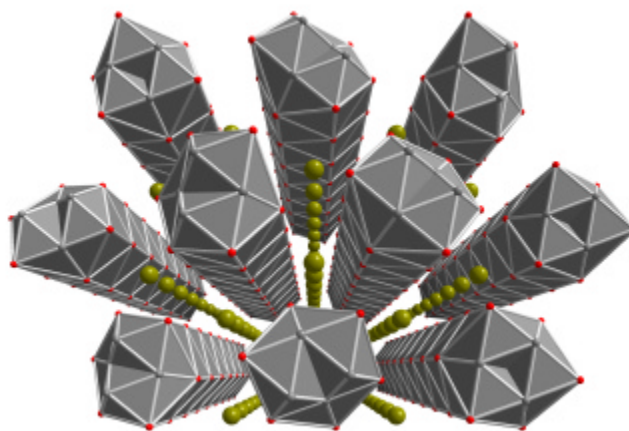
Mit  $\text{CsF}\cdot\text{Br}_2$  [178] soll im folgenden eine etwas ungewöhnliche Schichtstruktur vorgestellt werden. Durch Umsetzung von  $\text{CsF}$  mit  $\text{Br}_2$  entsteht bei Raumtemperatur eine Intercalations-Verbindung, dessen 2-D-Wirt man als „zweidimensionales Salz“ beschreiben könnte. Die Anordnung der Cäsium- und Fluoratome innerhalb der quadratisch planaren Schichten gleicht denen im Cäsiumfluorid bei nahezu identischen Cs–F-Abständen. Zwischen den deckungsgleich angeordneten  $\text{CsF}$ -Schichten befinden sich  $\text{Br}_2$ -Einheiten, die aufgrund der großen Abstände zwischen Wirt und Gast als nahezu isolierte  $\text{Br}_2$ -Moleküle mit entsprechenden Br–Br-Abständen betrachtet werden können (s. Abb. 6.4).



**Abbildung 6.4:** Perspektivische Darstellung der Verbindung CsF·Br<sub>2</sub> [178] und ein vergrößerter Strukturausschnitt. Der Wirt besteht aus deckungsgleich angeordneten quadratisch planaren Schichten aus Cäsium (grau) und Fluor (grün), zwischen denen sich „Br<sub>2</sub>-Moleküle“ (gelbgrün) befinden.

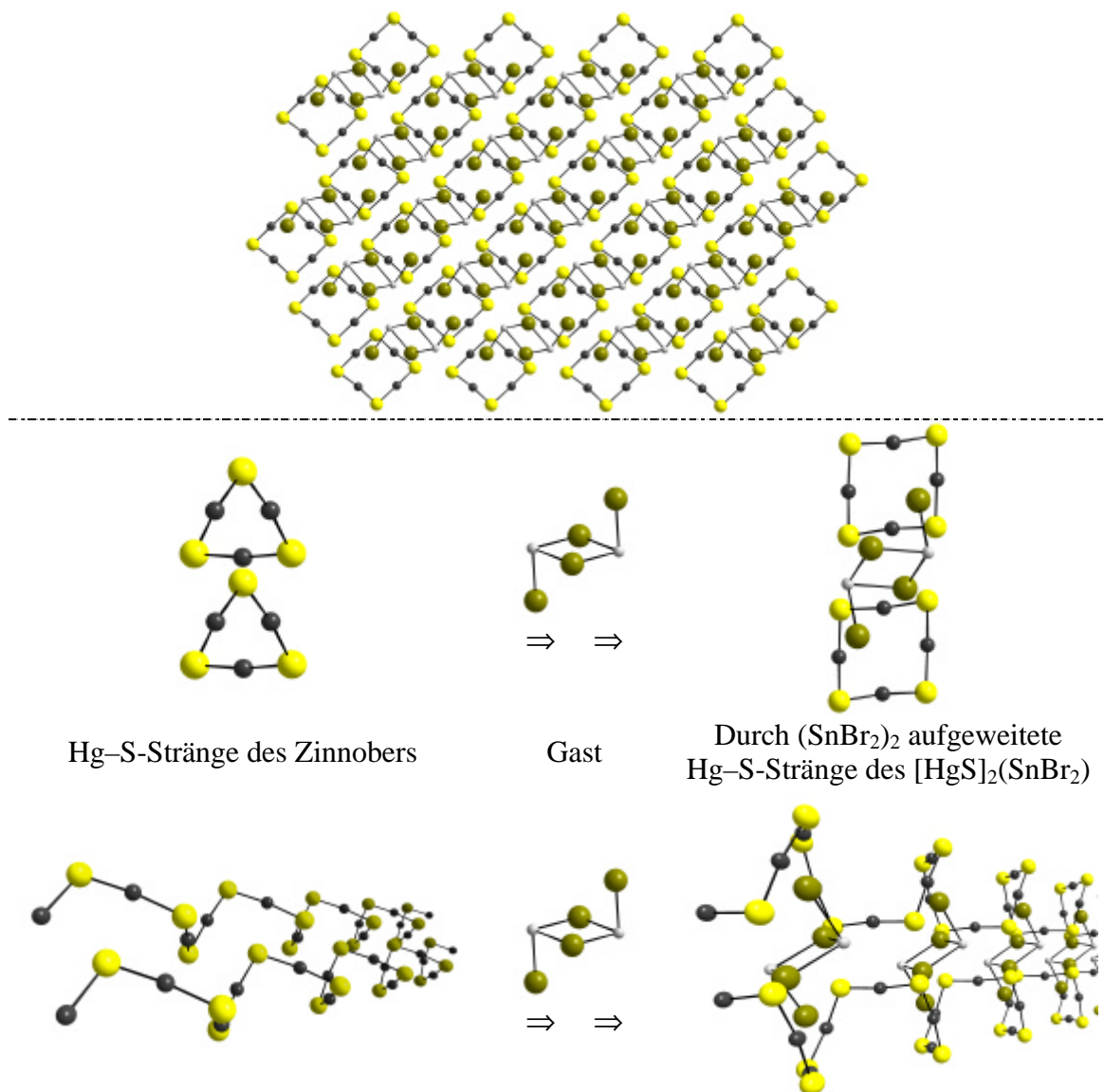
### 6.1.3 Eindimensionale Wirt-Gast-Strukturen

Reduziert man die Dimensionalität der Wirt-Gast-Strukturen erneut, so gelangt man zu den Kolumnar-Strukturen. Zwei Vertreter dieser 1-D-Strukturen sind TlMo<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> [179,180] und (HgS)<sub>2</sub>·SnBr<sub>2</sub> [181]. Erstere besteht aus linearen  $\infty^1[\text{Mo}_3\text{Se}_3]^-$ -Einheiten, zwischen denen sich isolierte Tl<sup>+</sup>-Ionen befinden (s. Abb. 6.5).



**Abbildung 6.5:** Perspektivische Darstellung der Verbindung TlMo<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> [179,180] mit linearen Einheiten aus  $\infty^1[\text{Mo}_3\text{Se}_3]^-$ -Strängen (grau) und isolierten Tl<sup>+</sup>-Ionen (gelbgrün).

Die zweite Verbindung zeichnet sich durch den helicalen Charakter der Wirt-Struktur aus, die in bemerkenswerter Weise dem Zinnober [182] gleicht. Formal läßt sich  $[\text{HgS}]_2(\text{SnBr}_2)$  durch Einlagerung von  $\text{SnBr}_2$  in die Struktur von  $\text{HgS}$  beschreiben. Die Helices werden hierbei durch die terminalen Halogenide leicht aufgeweitet. Aus dem pseudo-dreieckigen Querschnitt der  $\text{Hg-S}$ -Stränge wird eine pseudo-quadratische Anordnung (s. Abb. 6.6).



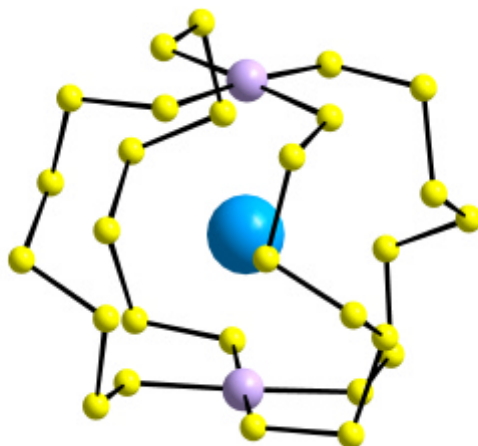
**Abbildung 6.6:** Stukturausschnitt von  $[\text{HgS}]_2(\text{SnBr}_2)$  und der formale Aufbau aus  $\text{Hg-S}$ -Strängen und  $\text{SnBr}_2$ -Dimeren. Die terminalen Br-Atome stören die helicale Struktur und führen zu einer Aufweitung, die in der perspektivischen Darstellung deutlicher wird (Hg: dunkelgrau, S: gelb, Sn: hellgrau, Br: gelbgrün).

## 6.1.4 Nulldimensionale Wirt-Gast-Strukturen

Als letztes sollen Vertreter für nulldimensionale Wirt-Gast-Strukturen vorgestellt werden. Diese bieten trotz der eingeschränkten Dimensionalität eine strukturelle Vielfalt. Bereits zu Beginn dieses Kapitels erfolgten die Definitionen „offener“, „geschlossener“, „elektrisch normaler“ und „elektrisch inverser“ Strukturen. Eindrucksvoll lassen sich diese Eigenschaften an den folgenden Strukturen verdeutlichen.

### 6.1.4.1 „Elektrisch normale“ Strukturen

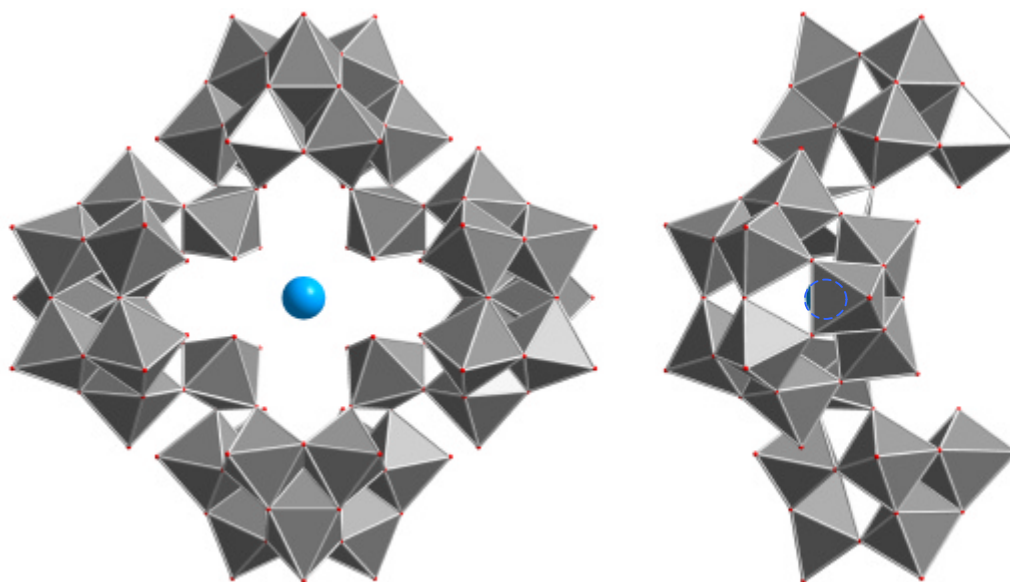
Ein Beispiel für ein geschlossenes, elektrisch normales Wirt-Gast-System stellt die Verbindung  $(\text{PPh})_2(\text{NH}_4\text{Me}_2)(\text{NH}_4)[\text{Pd}_2\text{S}_{28}]$  [183] dar. Aufmerksamkeit verdient der anorganische Teil, in dem ein 30-gliedriger Käfig realisiert wird. Der Wirt besteht aus zwei Pd-Atomen, die über vier  $\text{S}_7$ -Polysulfidketten verbrückt sind. Die zum Palladium nächsten und übernächsten Nachbarn liegen nahezu in einer Ebene und spannen somit einen voluminösen Hohlraum auf. Im Zentrum des  $[\text{Pd}_2\text{S}_{28}]^{4+}$ -Ions befindet sich ein  $\text{NH}_4^+$ -Ion (s. Abb. 6.7), mit einem Pd–N-Abstand von 315 pm und einem N–S-Abstand von mindestens 373 pm.



**Abbildung 6.7:** Strukturausschnitt der Verbindung  $(\text{PPh})_2(\text{NH}_4\text{Me}_2)(\text{NH}_4)[\text{Pd}_2\text{S}_{28}]$ . Das  $[\text{Pd}_2\text{S}_{28}]^{4+}$ -Ion dient als Wirt für ein  $\text{NH}_4^+$ -Ion (Pd: violett, S: gelb,  $\text{NH}_4^+$ : blau).

Ein Beispiel für offene Wirt-Gast-Strukturen ist die bezüglich ihrer Summenformel beeindruckende Verbindung  $(\text{NH}_4)_{23}(\text{NH}_4\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $18 \leq n \leq 20$ ) [184]. Der Wirt besteht aus vier über  $\text{WO}_6$ -Oktaeder eckenverknüpften  $(\text{AsW}_9\text{O}_{33})$ -Unterein-

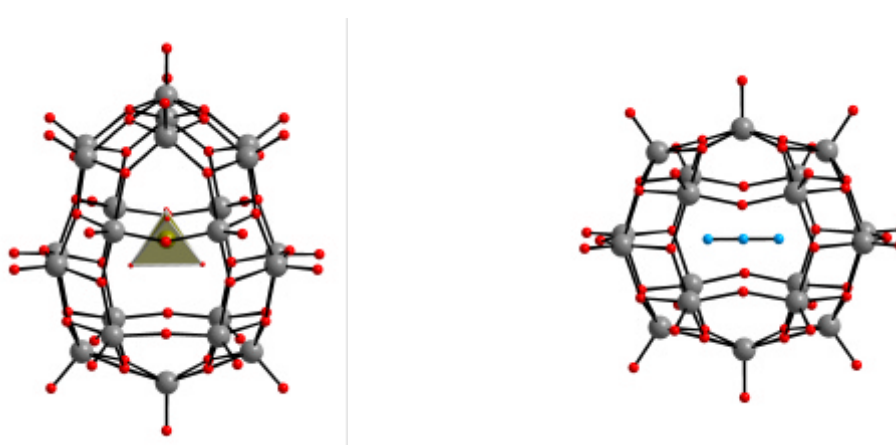
heiten, die eine zyklische Struktur aufbauen. Der so entstandene Wirt  $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$  kann aufgrund der zahlreichen Einbuchtungen Übergangsmetallionen inkorporieren (in diesem Beispiel  $(\text{Co}^{2+}(\text{H}_2\text{O}))_2$ ) und electrophile Gäste ( $\text{NH}_4^+$ ) beherbergen (s. Abb. 6.8), die gegen eine Vielzahl ein- und zweiwertiger Ionen ausgetauscht werden können.



**Abbildung 6.8:** Darstellung eines  $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$ -Wirtes (grau) mit eingelagertem  $\text{NH}_4^+$ -Ion (blau) in der Frontal- und in der Seitenansicht. Die Position des Gastes ist in der Seitenansicht schraffiert dargestellt.

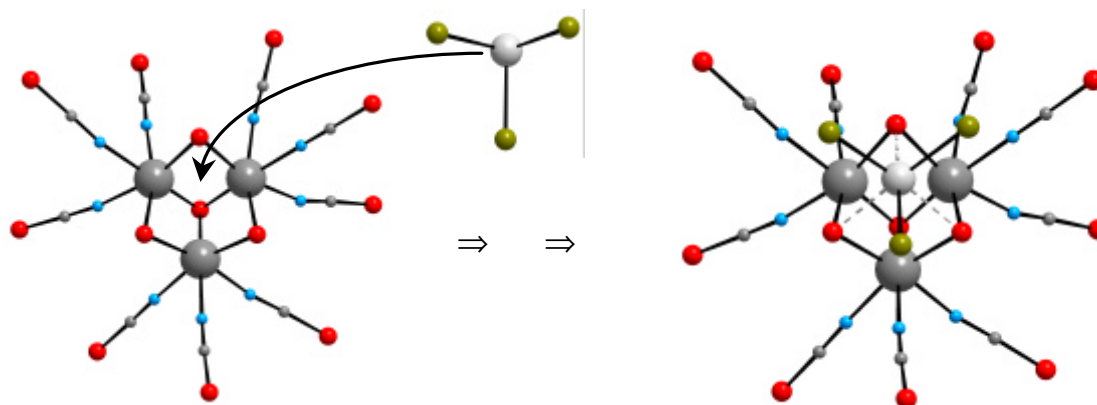
### 6.1.4.2 „Elektrisch inverse“ Strukturen

Während Polyoxowolframate eine ganze Reihe offener, elektrisch normaler Wirt-Strukturen aufbauen [185,186], sind Isopolyvanadate wegen der negativen Ladung des Wirtes in der Lage, nucleophile Gäste zu beherbergen [187,188]. Exemplarisch seien hier die Verbindungen  $(\text{NEt}_4)_6[\text{HV}_{22}\text{O}_{54}(\text{ClO}_4)]$  und  $(\text{NEt}_4)_5[\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{44}(\text{N}_3)]$  genannt. Die gemischtvalenten Wirte vom Typ  $[\text{HV}_8^{\text{IV}}\text{V}_{14}^{\text{V}}\text{O}_{54}]^{5-}$  und  $[\text{H}_2\text{V}_8^{\text{IV}}\text{V}_{10}^{\text{V}}\text{O}_{44}]^{5-}$  bilden Clusterhüllen aus ecken- und kantenverknüpften tetragonalen  $\text{VO}_5$ -Pyramiden. Die Form der Schalen paßt sich den unterschiedlichsten durch  $\text{NEt}_4$ -Salze eingetragenen Gästen durch Einschub weiterer V–O-Schichten an [189] (s. Abb. 6.9). Die Vielzahl entsprechender Verbindungen mit deutlich verändertem Platzbedarf des Gastes deutet auf einen templatgesteuerten Schalenaufbau hin. Die Darstellung entsprechender Polymolybdate oder Polywolframate scheitert an der Präferenz zur Ausbildung von  $(\text{Mo,W})\text{O}_6$ -Oktaedern.



**Abbildung 6.9:** Strukturausschnitt der Verbindungen  $(\text{NEt}_4)_6[\text{HV}_{22}\text{O}_{54}(\text{ClO}_4)]$  und  $(\text{NEt}_4)_5[\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{44}(\text{N}_3)]$ . Dargestellt sind die Wirte  $[\text{HV}_{22}\text{O}_{54}]^{5-}$  und  $[\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{44}]^{4-}$  mit den Gästen  $\text{ClO}_4^-$  bzw.  $\text{N}_3^-$  (V: grau, O: rot, N: blau, Cl: gelbgrün).

Neben den geschlossenen sind auch elektrisch inverse Wirte mit offenen Strukturen bekannt. Diese sind in der Lage nucleophile Gäste zu beherbergen. Eine entsprechende Verbindung ist  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[(\text{SCN})_9\text{W}_3\text{S}_4\text{SnCl}_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  [190]. Die maßgeblichen Strukturfragmente dieser Verbindung sind der  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{NCS})_9]^{5-}$ -Wirt und der  $\text{SnCl}_3^-$ -Gast. Die beiden stabilen Spezies reagieren in einer Art „Schlüssel-Schloß-Mechanismus“ miteinander, wobei das freie Elektronenpaar des  $\text{SnCl}_3^-$ -Ions als Schlüssel und die fehlende Ecke des  $\text{W}_3\text{S}_4$ -Würfels als Schloß agiert (s. Abb. 6.10).

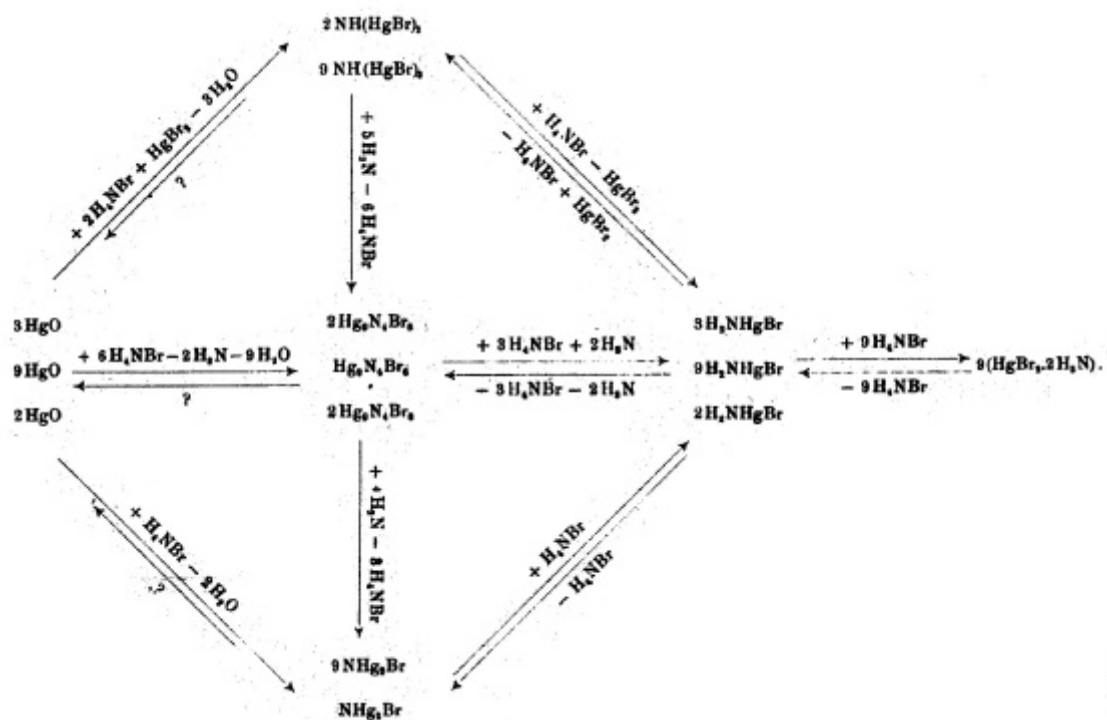


**Abbildung 6.10:** Strukturausschnitt der Verbindung  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[(\text{SCN})_9\text{W}_3\text{S}_4\text{SnCl}_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Entsprechend eines „Schlüssel-Schloß-Prinzips“ greift das  $\text{SnCl}_3^-$ -Ion mit dem freien Elektronenpaar in die fehlende Ecke der  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{NCS})_9]^{5-}$ -Einheit (W, C: grau, O: rot, N: blau, Sn: hellgrau, Cl: gelbgrün).



## 6.2 Quecksilberhaltige Wirt-Gast-Verbindungen

Innerhalb der Gruppe der anorganischen Wirt-Gast-Verbindungen zeichnen sich die Quecksilber-Pentelatom-Netzwerke durch ihre strukturelle Vielfalt aus. Die wohl bekannteste quecksilberhaltige Wirt-Gast-Verbindung ist die Millon'sche Base. Die Namensgebung geht auf den französischen Chemiker MILLON (1812–1867) zurück. Er beschrieb erstmals die beim Schütteln von HgO mit NH<sub>4</sub>OH entstehende schwerlösliche, blaßgelbe Verbindung [Hg<sub>2</sub>N]OH·2H<sub>2</sub>O. Die Salze der Millon'schen Base besitzen die allgemeine Formel [Hg<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (X = Halogen). Das Iodid tritt als Niederschlag beim NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nachweis mit alkalischer K<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>-Lösung (NEBLER REAGENZ; NEBLER, 1827–1905) auf. Die Untersuchungen über ammoniakalische Quecksilberverbindungen wurden in den Folgejahren weiter vorangetrieben, so daß bereits 1910 der erste geschichtliche Rückblick [191] unter dem Titel „Beiträge zur Kenntnis der ammoniakalischen Mercuribromidverbindungen“ (s. Abb. 6.11) erschien.



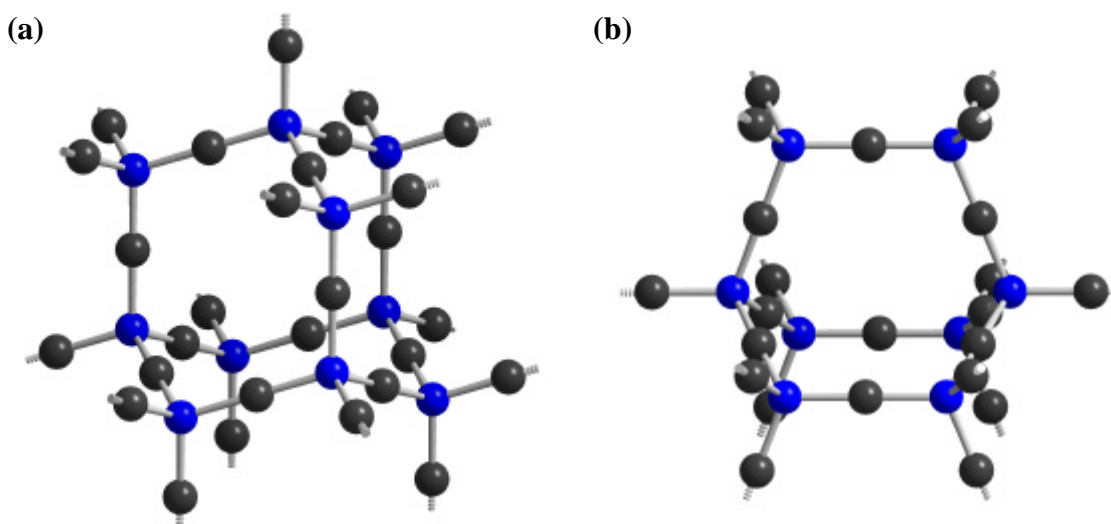
**Abbildung 6.11:** Ausschnitt einer historischen Publikation über Mercuribromidverbindungen [191] aus dem Jahr 1910.

In einem Übersichtsartikel aus dem Jahr 1994 [192] werden die Systeme IIB–V–VII detailliert beschrieben; es wird daher auf eine neuerliche Übersicht verzichtet. Der Fokus liegt im folgenden vielmehr auf dem Netzwerkdesign, dem Aufbau und der Kombination bzw. Blockierung der bisher beobachteten Strukturelemente.

### 6.2.1 Das $Z\text{Hg}_{4/2}$ -Strukturelement ( $Z = \text{Pentelatom}$ )

Die Struktur der Verbindung  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde in den 60er Jahren nahezu zeitgleich durch LIPSCOMB [193-195] und BRODERSEN [196-198] beschrieben. Beide berufen sich auf röntgenographische Pulveruntersuchungen und beschreiben das Hg–N–Gerüst in Analogie zum Si–O–Gerüst; allerdings wählten beide unterschiedliche Modifikationen. Während LIPSCOMB die Struktur als cristobalitähnlich beschreibt, bevorzugt BRODERSEN eine tridymitähnliche Beschreibung (s. Abb. 6.12).

Entsprechend der Ostwaldschen Stufenregel sollte die hexagonale Form stabiler als die kubische Form sein, da sie eine geringfügig höhere Dichte besitzt ( $\rho_{\text{hex}} = 7.33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{kub}} = 7.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Möglicherweise existieren beide Modifikationen, und die Autoren haben durch kleine Unterschiede in der Präparation die thermodynamisch bzw. die kinetisch begünstigte Modifikation erhalten.



**Abbildung 6.12:** (a) Hohlraum einer cristobalitähnlichen und (b) einer tridymitähnlichen Struktur (Hg: grau, N: blau).

Bei zahlreichen in der Literatur beschriebenen Untersuchungen konnten Niederschläge isoliert werden, deren Analysen Quecksilber-Pentelatom-Verhältnisse entsprechend der Millon'schen Base ergaben. Röntgenographische Untersuchungen in Form von Pulvermessungen liegen jedoch nur in wenigen, Einkristallstrukturanalysen nur in den wenigsten Fällen vor (s. Tab. 6.1 u. 6.2).

**Tabelle 6.1:** Übersicht der bekannten Verbindungen mit dreidimensionalen  $[Z(\text{Hg,Cd})_{4/2}]^+$ -Netzwerken (Struktur durch Pulver / **Einkristall** aufgeklärt).

Verbindung	tridymitähnlich	crystalinit-ähnlich	andere ZHg <sub>4</sub> -Motive
[Hg <sub>2</sub> N]OH·2H <sub>2</sub> O	[196-198]	[193-195]	
[Hg <sub>2</sub> N]OH·H <sub>2</sub> O	[196,199]	[200]	
[Hg <sub>2</sub> N]OH	[199]		
[Hg <sub>2</sub> N]F·3NH <sub>4</sub> F		[198]	
[Hg <sub>2</sub> N]F·NH <sub>4</sub> F	[198,201]	[198,201]	
[Hg <sub>2</sub> N]F·H <sub>3</sub> OF		[198]	
[Hg <sub>2</sub> N]Cl·H <sub>2</sub> O		[193]	
[Hg <sub>2</sub> N]Br	[196,198,202,203]		
[Hg <sub>2</sub> N]Br·H <sub>2</sub> O		[193]	
[Hg <sub>2</sub> N]I	[196,198]	[193]	
[Hg <sub>2</sub> N]NO <sub>3</sub>		[193,198,202]	[204, <b>205,206</b> ]
[Hg <sub>2</sub> N]HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O		[207]	
[Hg <sub>2</sub> N]HPO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O		[204]	
[Hg <sub>2</sub> N]HPO <sub>4</sub>			[204]
[Hg <sub>2</sub> N]HAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O		[207]	
[Hg <sub>2</sub> N]SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O		[204,207]	
[Hg <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		[204]	
[Hg <sub>2</sub> N]ClO <sub>4</sub>	[204]		
[Hg <sub>2</sub> N]CrO <sub>4</sub>		[204]	
[Hg <sub>2</sub> N](Cl,SO <sub>4</sub> ,MoO <sub>4</sub> ,CO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O		<b>[208]</b>	
[Hg <sub>2</sub> N](SO <sub>4</sub> ) <sub>0.25</sub> Cl <sub>0.5</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	<b>[209]</b>		
[Hg <sub>2</sub> N]CH <sub>3</sub> COO		[198]	
[Hg <sub>2</sub> P] <sub>2</sub> HgBr <sub>4</sub>	<b>[210]</b>		
[Hg <sub>2</sub> P] <sub>2</sub> ZnI <sub>4</sub>	<b>[211]</b>		
[Hg <sub>2</sub> As] <sub>2</sub> ZnI <sub>4</sub>	<b>[212]</b>		
[Cd <sub>2</sub> P] <sub>2</sub> CdBr <sub>4</sub>	<b>[213]</b>		

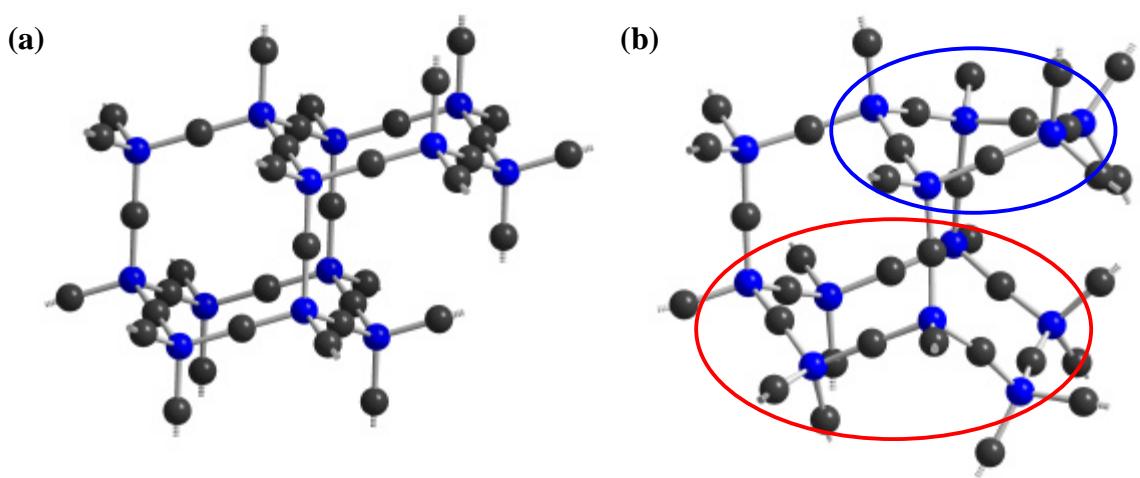
**Tabelle 6.2:** Die durch Einkristallstrukturanalysen bestätigten Verbindungen mit dreidimensionalem  $[Z(\text{Hg},\text{Cd})_{4/2}]^+$ -Netzwerk und deren Zellparameter.

Verbindung	RG	a/pm	b/pm	c/pm	b/°	Z
$[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$	$P4_132$	1540.4(1)		909.8(1)		20
$[\text{Hg}_2\text{N}](\text{X})\cdot\text{H}_2\text{O}$ <sup>a)</sup>	$F\bar{4}3m$	952.4(2)				1
$[\text{Hg}_2\text{N}](\text{SO}_4)_{0.25}\text{Cl}_{0.5}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$P6_3/mmc$	676.2(2)		1106.8(2)		4
$[\text{Hg}_2\text{P}]_2\text{HgBr}_4$	$P2_1$	777.6(3)	1222.6(3)	793.0(3)	121.34(1)	2
$[\text{Hg}_2\text{P}]_2\text{ZnI}_4$	$P2_1$	785.0(2)	1271.9(2)	786.1(3)	119.52(2)	2
$[\text{Hg}_2\text{As}]_2\text{ZnI}_4$ <sup>b)</sup>	$P2_1 / P2_1m$	797.7(9)	1295.4(4)	800(1)	119.9(1)	2 / 4
$[\text{Cd}_2\text{P}]_2\text{CdBr}_4$	$Pna2_1$	1218.9(0)	770.80(0)	1366.4(0)		4

<sup>a)</sup> Im Mineral Mosesite konnten die Gäste  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  nachgewiesen werden.

<sup>b)</sup> Für  $[\text{Hg}_2\text{As}]_2\text{ZnI}_4$  konnte die Raumgruppe nicht abschließend geklärt werden.

Die Quecksilber-Pentelatom-Gerüste der bekannten Verbindungen lassen sich mit Ausnahme von  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$  und  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{HPO}_4$  analog zu den Salzen der Millon'schen Base beschreiben. Während von  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{HPO}_4$  nur Pulverdaten bekannt sind, konnte die Struktur von  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$  durch NOCKEMANN [205,206] im Jahr 2002 aufgeklärt werden. Die Verbindung entsteht durch thermische Zersetzung von  $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$  und besitzt analog zu den bereits diskutierten Verbindungen ein Hg-Z-Gerüst aus allseits eckenverknüpften  $\text{ZHg}_{4/2}$ -Tetraedern (s. Abb. 6.13).



**Abbildung 6.13:** (a) Strukturausschnitt einer cristobalitähnlichen Verbindung und (b) von  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$  mit Fünf- und Siebenringen (blaue bzw. rote Markierung) (Hg: grau, N: blau).

In seinem Aufbau gleicht das Verknüpfungsmuster (s. Abb. 6.14) keiner bekannten  $\text{SiO}_2$ -Modifikation, sondern kristallisiert in einer dem Cristobalit verwandten Gerüststruktur mit variierenden Hohlräumen. Ursache ist die Aufweitung bzw. Stauchung des Netzwerks durch Einfügen bzw. Entfernen von  $\text{NHg}_{4/2}$ -Tetraedern. Die Gäste befinden sich in allen Hohlräumen der Struktur.

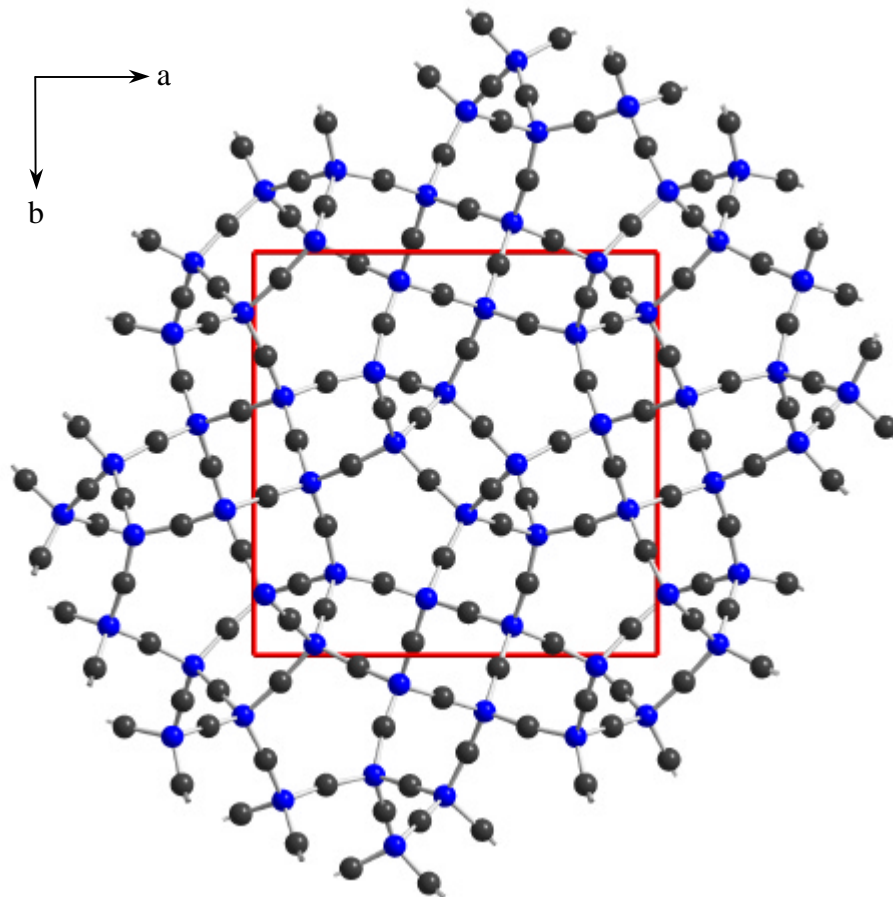


Abbildung 6.14: Projektion der Hg–N-Teilstruktur von  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$  entlang  $[001]$  (Hg: grau, N: blau).

### 6.2.2 Das $\text{Z}_2\text{Hg}_{6/2}$ -Strukturelement ( $\text{Z} = \text{Pentelatom}$ )

Neben den  $\text{ZHg}_{4/2}$ -Tetraedern werden in zahlreichen Hg–Z-Netzwerken  $\text{Z}_2\text{Hg}_{6/2}$ -Gruppen der höheren Pentelhomologen als Grundbaustein beobachtet. Es handelt sich um ethananaloge Baueinheiten mit kovalenten Z–Z-Bindungen. Während bei den ternären Alkalimetallchalkogenotetrelen (s. Kap. 3.6) nur die staggered-Konformation dieser Baueinheiten beobachtet wird, tritt bei den Hg–Z-Gerüsten auch die ekliptische Konformation auf.

Verbindungen mit Hg–Z-Netzwerken der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{Hg}_6\text{Z}_4]^{4+}$  lassen sich vollständig durch ethanaloge  $\text{Z}_2\text{Hg}_{6/2}$ -Gruppen beschreiben. Allerdings führt bereits dieses einfache Bauelement zu Strukturen, deren graphische Wiedergabe trotz der hochsymmetrischen Raumgruppen nur schwerlich gelingt. Tabelle 6.3 gibt eine Übersicht der bisher bekannten Vertreter dieser Verbindungen.

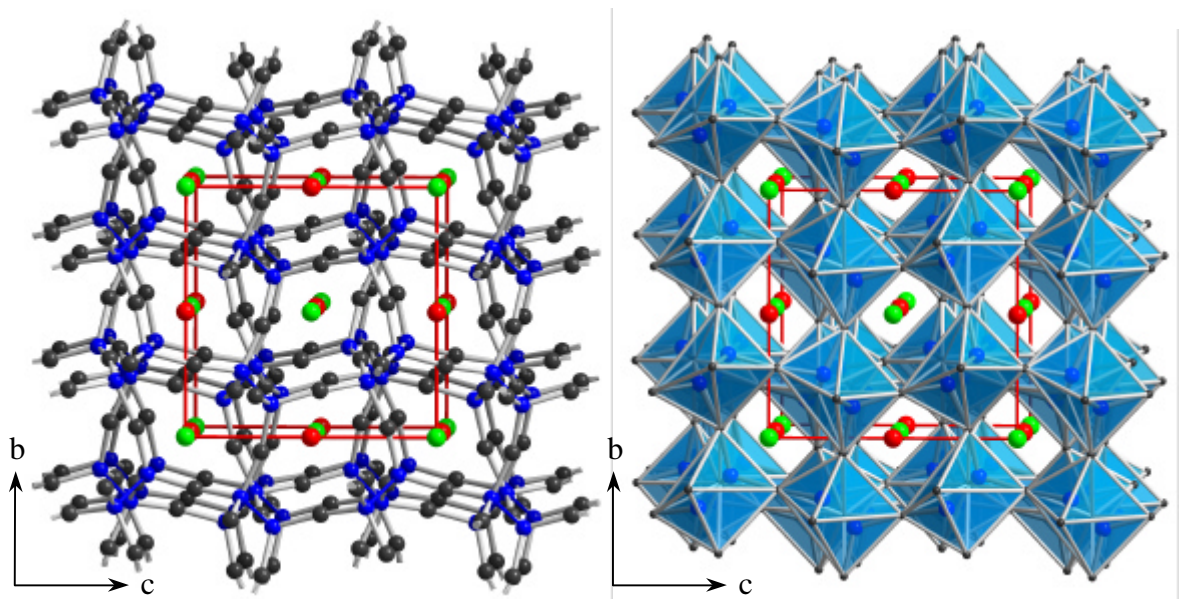
**Tabelle 6.3:** Übersicht der bekannten Verbindungen mit dreidimensionalem  $[(\text{Hg},\text{Cd})_6\text{Z}_4]^{4+}$ -Gerüst und die entsprechenden durch Einkristallstrukturanalysen ermittelten Zellparameter.

Verbindung	RG	a/pm	b/pm	c/pm	b/°	Z	Lit.
$[\text{Hg}_6\text{P}_4](\text{TiCl}_6)\text{Cl}$	$Pa\bar{3}$	1176.75(6)				4	[214]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InCl}_6)\text{Cl}$	$Pa\bar{3}$	1210.9(1)				4	[216]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{BiCl}_6)\text{Cl}$	$Pa\bar{3}$	1217.8(2)				4	[217]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{TiCl}_6)\text{Cl}$	$Pa\bar{3}$	1209.4(3)				4	[218]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{TiBr}_6)\text{Br}$	$Pa\bar{3}$	1230.9(3)				4	[218]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{CrBr}_6)\text{Br}$	$Pa\bar{3}$	1227.5(1)				4	[219]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{FeBr}_6)\text{Hg}_{0.6}$	$Pa\bar{3}$	1233.2(1)				4	[219]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{MoCl}_6)\text{Cl}$	$Pa\bar{3}$	1207.8(4)				4	[218]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{HgCl}_6)\text{Hg}_{0.4}$	$Pa\bar{3}$	1217.8(1)				4	[220]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{HgCl}_6)\text{Hg}_{0.5}^{\text{a)}}$							[221]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{YbBr}_6)\text{Br}$	$Pa\bar{3}$	1236.2(1)				4	[222]
$[\text{Hg}_6\text{As}_{2.2}\text{Sb}_{1.8}](\text{SbBr}_6)\text{Br}$	$Pa\bar{3}$	1270.4(1)				4	[223]
$[\text{Hg}_6\text{As}_{1.5}\text{Sb}_{2.5}](\text{SbBr}_6)\text{Br}$	$Pa\bar{3}$	1277.5(2)				4	[223]
$[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{SbBr}_6)\text{Br}^{\text{b)}}$	$Pa\bar{3}$	1300.3(1)				4	[217]
		1297.8(1)				4	[223]
$[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{BiBr}_6)\text{Br}$	$Pa\bar{3}$	1299.8(4)				4	[217]
$[\text{Cd}_6\text{P}_4]\text{CdCl}_6$	$Pa\bar{3}$	1194.0(3)				4	[224]
		1193.6(1)				4	[225]
$[\text{Hg}_6\text{P}_4](\text{SnCl}_3)\text{Cl}_3$	$P2_13$	1186.5(1)				4	[215]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{SnCl}_3)\text{Cl}_3\text{Hg}_{0.13}$	$P2_13$	1223.3(1)				4	[215]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{SnBr}_3)\text{Br}_3$	$P2_13$	1238.3(1)				4	[215]
$[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{SnI}_3)\text{I}_3\text{Hg}_{0.16}$	$P2_13$	1328.5(2)				4	[215]
$[\text{Hg}_3\text{As}_2]\text{TiCl}_3$	$Pbcm$	629.2(5)	1234.1(7)	1224.8(9)		4	[228]
$[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{TiBr}_3$	$Pbcm$	661.0(4)	1311.2(9)	1307.1(2)		4	[228]
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{AgCl}_3)_2$	$I2/a$	1469.0(1)	918.51(7)	2028.5(1)	93.170(1)	4	[229]

a)  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{HgCl}_6)\text{Hg}_{0.5}$  wird in [221] als verwandt zu  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{SbBr}_6)\text{Br}$  beschrieben.

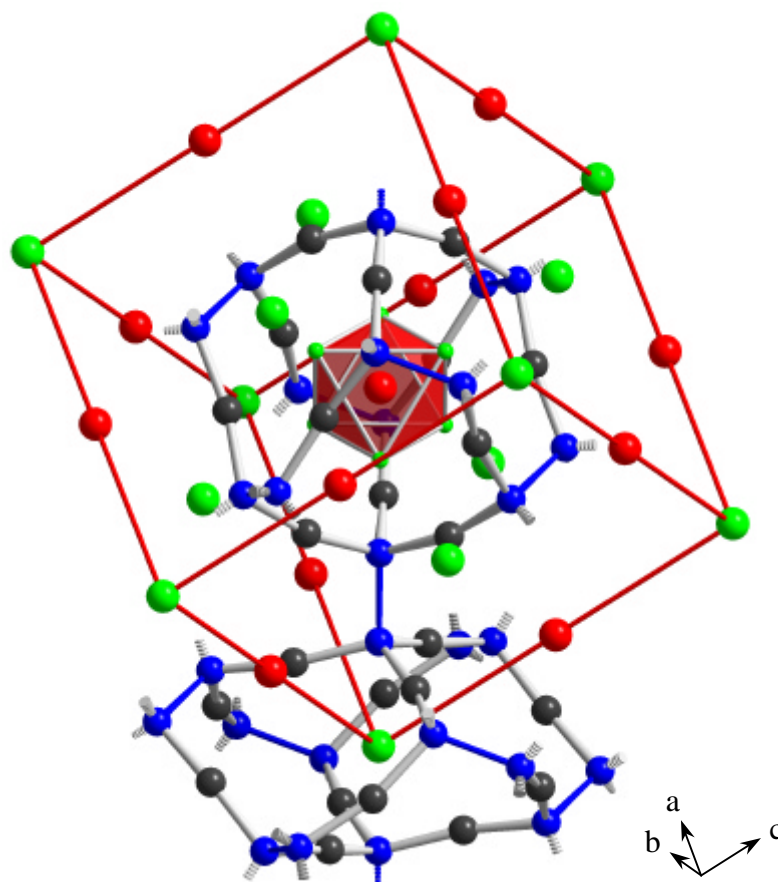
b)  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{SbBr}_6)\text{Br}$  wurde bereits als  $\text{HgSbBr}$  [226] bzw. als  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{Hg}_{0.7}\text{Br}_6)\text{Hg}_{0.3}$  [227] beschrieben.

Durch die Einführung einiger Vereinfachungen lassen sich die kubischen Verbindungen durch Kombination zweier Strukturtypen beschreiben. Das Hg–Z-Netzwerk läßt sich durch Reduzierung der Z–Z-Hanteln auf ihren geometrischen Schwerpunkt als verzerrte Variante der  $\text{ReO}_3$ -Struktur beschreiben. Die Gegenionen  $\text{MX}_6^{3-}$  und  $\text{X}^-$  bilden die NaCl-ähnliche Struktur. Es ergibt sich somit eine Variante der Perowskit-Struktur ( $\text{ABX}_3 \equiv \text{CaTiO}_3$ ) mit einer Alternanz in A ( $\text{A}_{1/2} \equiv \text{MX}_6^{3-}$  und  $\text{A}_{1/2} \equiv \text{X}^-$ ) (s. Abb. 6.15).



**Abbildung 6.15:** Identische Strukturausschnitte der Verbindungen des Typs  $[\text{Hg}_6\text{Z}_4](\text{MX}_6)\text{X}$  mit Blickrichtung nahe  $[100]$ . In der rechten Abbildung ist deutlich die Ähnlichkeit zur Perowskit-Struktur zu erkennen ( $\text{Z}$  = Pentelatom;  $\text{X}$  = Halogen;  $\text{Z}$ ,  $\text{Z}_2\text{Hg}_6^{4-}$  „Oktaeder“: blau;  $\text{X}$ : grün;  $\text{MX}_6$ : rot).

Die Verbindungen, die in der Raumgruppe  $\text{Pa}\bar{3}$  kristallisieren, zeichnen sich durch zwei unterschiedliche Hohlräume aus, die alternierend  $\text{MX}_6$ -Oktaeder bzw. Halogenidionen beherbergen (s. Abb. 6.16). Es sind jedoch auch Verbindungen bekannt, deren Strukturen einer gesonderten Betrachtung bedürfen: Bei diesen Verbindungen wird bereits durch die  $(\text{Hg,Cd})\text{X}_6^{4-}$ -Oktaeder eine vollständige Ladungskompensation erreicht. Die für Halogenidionen vorbehaltenen Hohlräume bleiben entweder unbesetzt oder stehen für neutrale Spezies zur Verfügung. In  $[\text{Cd}_6\text{P}_4]\text{CdCl}_6$  wird zudem mit 276 pm ein  $\text{Cd}^{\text{II}}\text{Cl}$ -Abstand zwischen Wirt und Gast beobachtet, der sich nur marginal von  $\text{Cd}-\text{Cl}$ -Abständen in den entsprechenden  $\text{CdCl}_6$ -Oktaedern unterscheidet (266 pm). Dieses Beispiel zeigt, daß die Grenze zwischen poröser Struktur und Wirt-Gast-Verbindungen fließend ist.



**Abbildung 6.16:** Strukturausschnitt der Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{Z}_4](\text{MX}_6)_X$  ( $M = \text{In, Sb, Bi, Ti, Fe, Mo, Yb}$ ;  $X = \text{Cl, Br}$ ) mit zwei unterschiedlichen Hohlräumen. Die Halogenidionen (grün) befinden sich ausschließlich in den kleineren, die  $\text{MX}_6$ -Oktaeder in den größeren Hohlräumen. Zum besseren räumlichen Verständnis der alternierenden Abfolge wurden die Oktaeder jeweils auf ihren geometrischen Schwerpunkt reduziert (rot). Die Pentelatome sind blau, Hg ist grau dargestellt.

Eine weitere Auffüllvariante tritt in  $[\text{Hg}_3\text{As}_2]\text{TlCl}_3$  und der isotypen Verbindung  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{TlBr}_3$  [228] auf. Die Verbindungen zeigen eine enge Verwandtschaft zu den im Vorfeld diskutierten Verbindungen. Auch hier läßt sich ein  $\text{ReO}_3$ -ähnliches Wirtgerüst beobachten. Die Hohlräume dieser Verbindungen, wie auch die Hohlräume der Verbindungen, die in der Raumgruppe  $P2_13$  kristallisieren, besitzen jedoch identische Hohlräume. Das Verknüpfungsmuster der  $\text{Z}_2\text{Hg}_{6/2}$ -Einheiten ist dabei identisch zu den bereits diskutierten Verbindungen, es tritt lediglich eine geringe Verzerrung der Strukturfragmente auf. Jeder Hohlraum beherbergt ein  $\text{TiX}_{6/2}$ -Oktaeder ( $X = \text{Cl, Br}$ ). Die Oktaeder sind wiederum entsprechend der  $\text{ReO}_3$ -Struktur verknüpft. Eine weitere Strukturvariante weist die Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{AgCl}_3)_2$  [229] auf; sie besitzt ebenfalls nahezu identische Hohlräume, durch die sich helicale Stränge eckenverknüpfter  $\text{AgCl}_{4/2}$ -Tetraeder erstrecken.

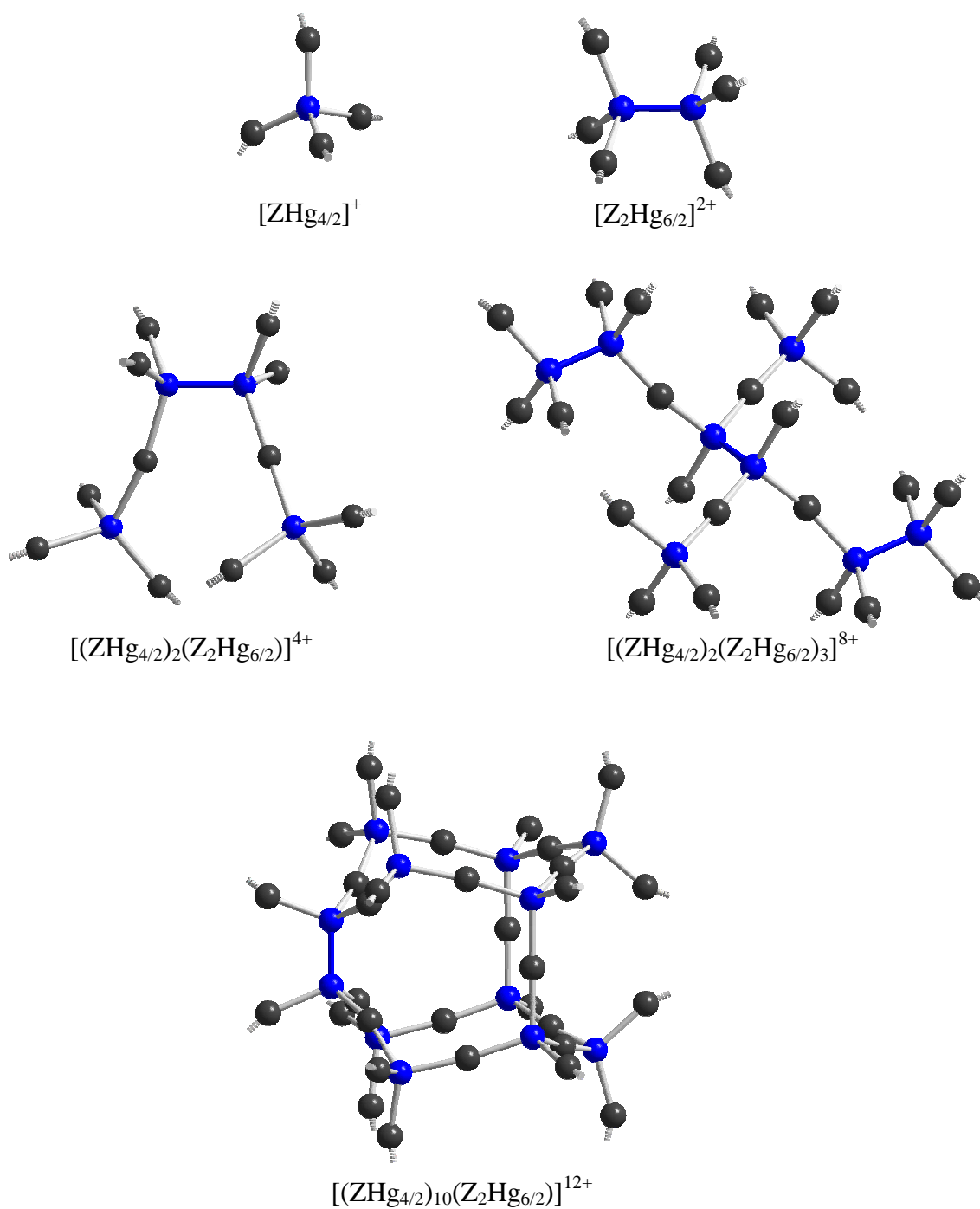


### 6.2.3 Variationen im Netzwerkdesign

Ogleich zahlreiche Verbindungen existieren, deren Hg–Z-Gerüste ausschließlich aus  $ZHg_{4/2}$ -Tetraedern bzw. ethananalogen  $Z_2Hg_{6/2}$ -Einheiten bestehen, sind bei der Vielzahl hypothetischer Kombinationsmöglichkeiten dieser beiden Fragmente nur eine begrenzte Anzahl bekannt. Die bis zum gegenwärtigen Zeitraum dargestellten Verbindungen (s. Tab. 6.4) besitzen überaus komplexe Netzwerkstrukturen. Zur Vereinfachung sind in Abbildung 6.17 ausschließlich die strukturbildenden Einheiten dargestellt. Die Zusammensetzungen der Verbindungen können durch eine einfache Ladungszuordnung innerhalb der Netzwerke vollständig verstanden werden. Das Pentelatom besitzt in den  $ZHg_{4/2}$ -Tetraedern die formale Oxidationsstufe -III bzw. in den  $Z_2Hg_{6/2}$ -Einheiten die Oxidationsstufe -II. Quecksilber wird ausschließlich in der zweiwertigen Form beobachtet. Die Verbindung mit dem geringsten  $Z^{II}$ -Anteil,  $[Hg_{23}As_{12}](ZnBr_4)_6$  [212], zeigt aufgrund des deutlichen  $ZHg_{4/2}$ -Überschusses bereits in ihrer strukturbildenden Einheit eine enge Verwandtschaft zu cristobalit- bzw. tridymitähnlichen Strukturen. Es treten sowohl sessel- als auch wannenförmige Fragmente auf. Letztere verlaufen senkrecht zu den sesselförmigen Hg–Z-Schichten und verknüpfen diese. Das Netzwerk dieser Verbindung besitzt zudem ekliptisch angeordnete  $Z_2Hg_{6/2}$ -Einheiten.

**Tabelle 6.4:** Übersicht der bekannten Verbindungen mit dreidimensionalem  $[(Hg,Cd)_6Z_4]^{4+}$ -Gerüst und deren durch Einkristallstrukturanalysen ermittelten Zellparametern.

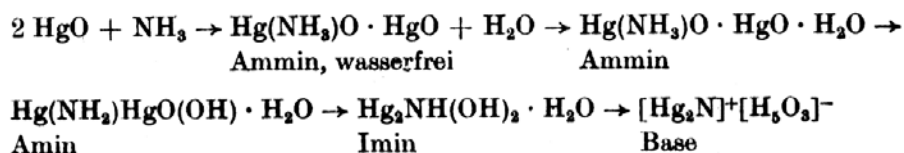
Verbindung	RG	a/pm	b/pm	c/pm	Z	Lit.
$[Hg_7P_4](SnBr_3)Br_3$	$P2_13$	1249.0(1)			4	[215]
$[Hg_7As_4](SnI_3)I_3$	$P2_13$	1311.0(1)			4	[230]
$[Hg_7As_4](AgI_3)_2$	$Pa\bar{3}$	1313.8(1)			4	[231]
$[Hg_{13}As_4](ZnCl_4)_4$	$Pnam$	2532.6(6)	1365.6(2)	1214.8(2)	4	[212]
$[Hg_{23}As_{12}](ZnBr_4)_6$	$P\bar{6}2m$	1346.2(2)		1217.5(2)	1	[212]



**Abbildung 6.17:** Strukturfragmente, die in Wirt-Gast-Verbindungen mit Hg-Z-Gerüsten realisiert werden. Die strukturbildenden Einheiten  $[\text{Z}_4\text{Hg}_7]^{4+}$ ,  $[\text{Z}_8\text{Hg}_{13}]^{8+}$  und  $[\text{Z}_{12}\text{Hg}_{23}]^{12+}$  lassen sich durch Kombination der beiden Einheiten  $[\text{ZHg}_{4/2}]^+$  und  $[\text{Z}_2\text{Hg}_{6/2}]^{2+}$  beschreiben (Hg: grau, Z (Pentelatom): blau).

## 6.2.4 Blockierung der Netzwerkbildung

Die Bildung der Millon'schen Base erfolgt durch Umsetzung von  $\text{NH}_4\text{OH}$  mit  $\text{HgO}$ . Während der Reaktion kommt es zu einem Austausch von Wasserstoff durch Quecksilber. In Untersuchungen aus den 50er und 60er Jahren beschäftigt sich WEBER [199,200,232-240] detailliert mit der Entwässerung bzw. dem Aufbau der Millon'schen Base. Durch infrarotspektroskopische Untersuchungen [240] konnte der postulierte Bildungsmechanismus [238] zwar gestützt (s. Abb. 6.18), der dreidimensionale Aufbau der Hg-Z-Gerüste (Z = Pentelatom) aus wäßriger Lösung aber letztlich nicht zufriedenstellend beschrieben werden.



Dabei wird folgendes Reaktionsschema angenommen:

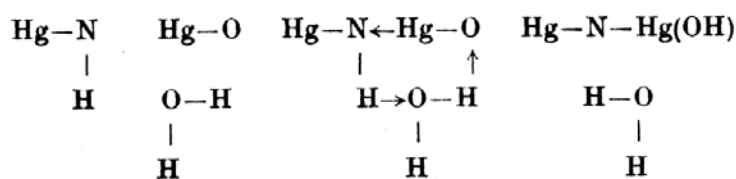
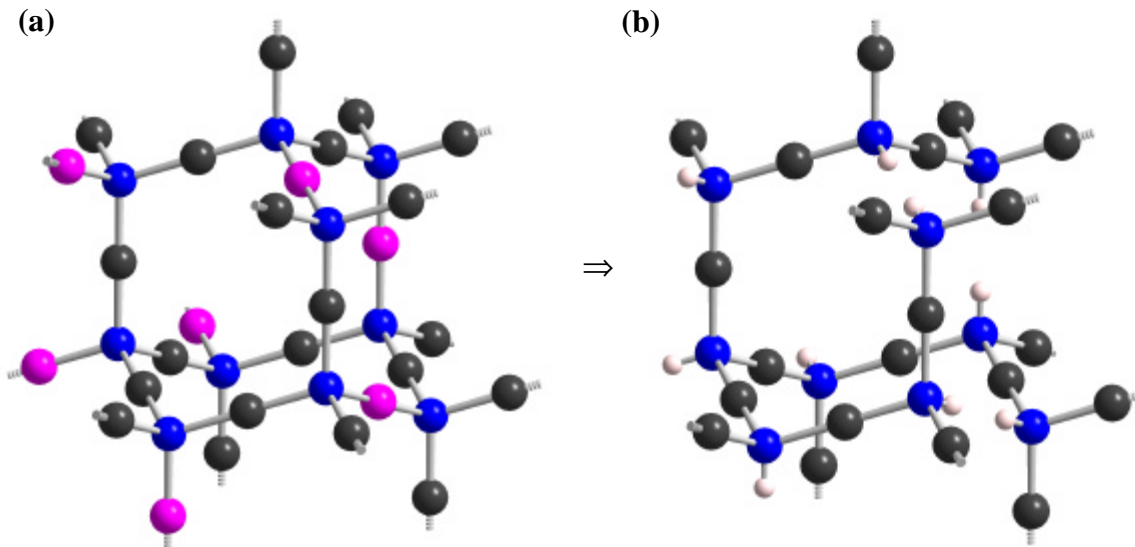
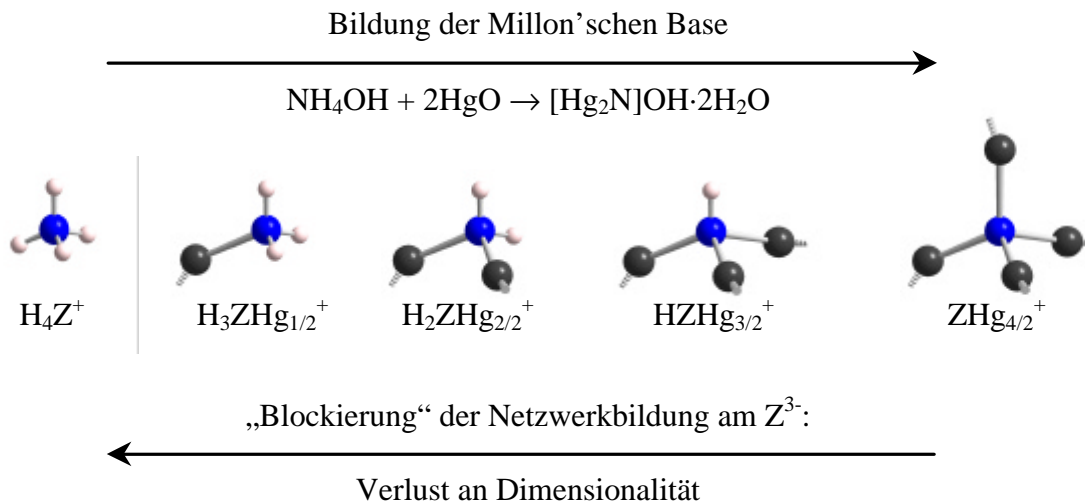


Abbildung 6.18: Ausschnitt einer Publikation aus dem Jahre 1965 [238].

Mit der Strukturaufklärung der isotypen Verbindungen  $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$  und  $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$  [205,206] konnte erstmals ein ausgedünntes cristobalitähnliches Netzwerk (s. Abb. 6.19) strukturell charakterisiert werden. Durch eine partielle Protonierung des Pentelatoms wird jeweils eine Tetraederverknüpfung blockiert. Das Wirt-Gerüst besteht somit aus  $\text{H}\text{N}\text{Hg}_{3/2}$ -Tetraedern, wie sie auch beim sukzessiven Aufbau der Millon'schen Base auftreten sollten (s. Abb. 6.20). Strukturen mit weiteren Protonierungen am Pentelatom konnten bisher nicht beobachtet werden.

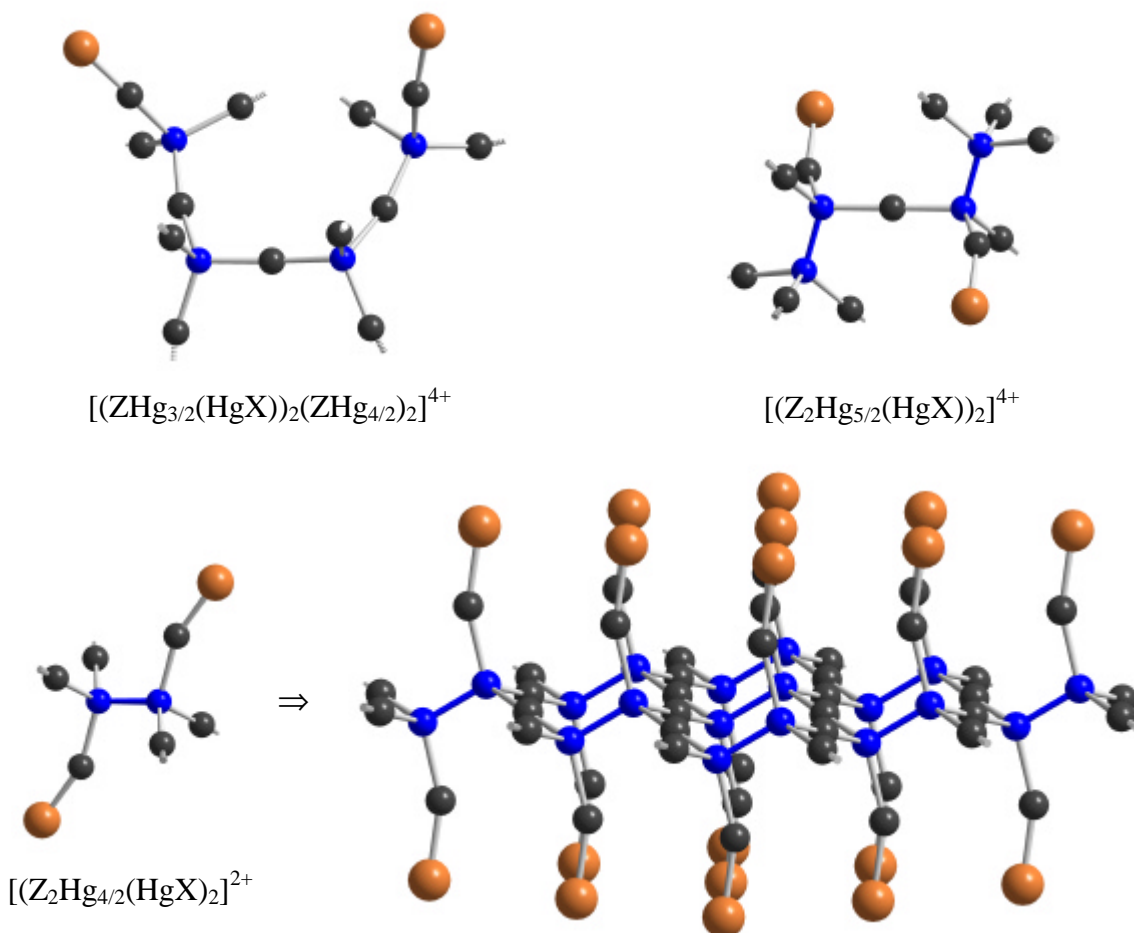


**Abbildung 6.19:** (a) Werden die violetten Atome aus einem cristobalitähnlichen Netzwerk entfernt und die nun freien Koordinationstellen am Pentelatom durch Wasserstoff blockiert, gelangt man zu dem idealisierten  $[\text{HNHg}_{3/2}]^+$ -Gerüst (b) der Verbindung  $\text{A}[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_3$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4$ ) [205,206] (Hg: grau, N: blau, H: hellgrau).



**Abbildung 6.20:** Idealisierte Darstellung der Strukturfragmente, die bei der Bildung der Millon'schen Base auftreten (Hg: grau, Z (Pentelatom): blau, H: hellgrau).

Eine andere Variante, eine Tetraederverknüpfung zu blockieren, besteht in der Terminierung des Quecksilbers durch Halogene oder ähnliche Endgruppen. Durch eine vollständige Absättigung gelangt man formal zu  $[\text{Z}(\text{HgX})_4]^+$ -Monomeren ( $\text{X} = \text{Halogenid}, \text{OH}^-$ ), der „Keimzelle“ der Millon'schen Base. In Abbildung 6.21 sind einige Beispiele dargestellt.

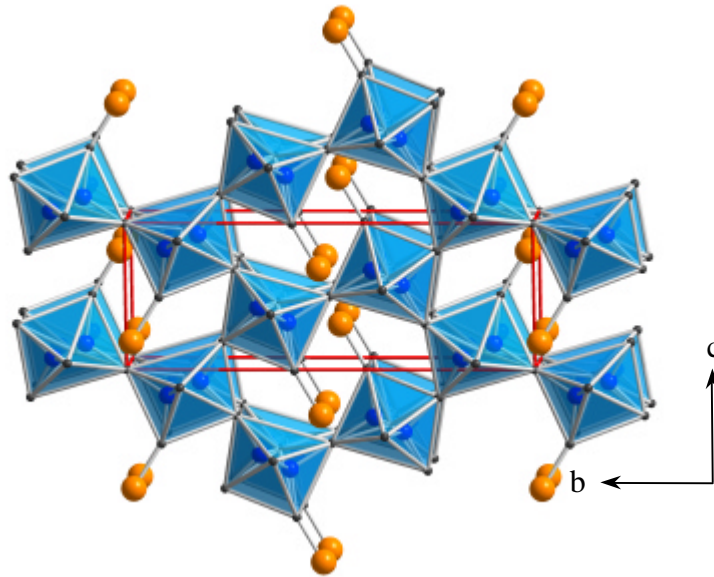


**Abbildung 6.21:** Strukturfragmente mit teilweiser Blockierung der Hg-Valenzen durch X. Die strukturbildenden Einheiten  $[Z_4Hg_9X_2]^{4+}$ ,  $[Z_4Hg_7X_2]^{4+}$  und  $[Z_2Hg_4X_2]^{2+}$  treten in den Verbindungen  $[Hg_9As_4Br_2](Bi_2Br_{10})$ ,  $[Hg_7P_4Br_2]Br_5$  und  $[Hg_2AsCl]Cl$  auf. Mit zunehmender Blockierung reduziert sich die Dimensionalität der Netzwerke (Hg: grau, Z (Pentelatom): blau, X (Halogenid): orange).

Eine Singularität bildet die von PUFF [241] isolierte und charakterisierte Wirt-Gast-Verbindung  $[Hg_9As_4Br_2](Bi_2Br_{10})$  (RG:  $P4_3$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1086.5(4)$  pm,  $c = 2835.7(2)$  pm). Die Gerüststruktur beherbergt in ihren Hohlräumen großvolumige  $Bi_2Br_{10}$ -Einheiten. Ermöglicht wird dies durch eine partielle Blockierung der Quecksilber-Valenzen innerhalb der strukturbildenden Einheit (s. Abb. 6.21).

Die Verbindung  $Hg_7P_4Br_6$  [242] (RG:  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 604.52(7)$  pm,  $b = 1984.8(2)$  pm,  $c = 755.96(8)$ ,  $\beta = 104.214(9)^\circ$ ) gleicht in ihrer Stöchiometrie der bereits diskutierten Verbindung  $[Cd_6P_4]CdCl_6$  (s. Tab. 6.3). Die Verbindungen unterscheiden sich aber in ihren strukturbildenden Einheiten. Während letztere ausschließlich

aus  $[Z_2Hg_{6/2}]^{2+}$ -Hanteln aufgebaut wird, ist in  $Hg_7P_4Br_6$  jeweils eines der Hg-Atome einer ethananalogen  $P_2Hg_6$ -Einheit halogeniert. Es ergibt sich somit die strukurbildende Einheit  $[(Z_2Hg_{5/2}(HgX))_2]^{4+}$ . Die  $ReO_3$ -ähnliche Wirtstruktur der formelgleichen Verbindung  $[Cd_6P_4]CdCl_6$  wird dadurch gestört; es kommt zur Ausbildung größerer Hohlräume (s. Abb. 6.22), in denen die Halogenidionen beherbergt werden.



**Abbildung 6.22:** Polyederdarstellung des Wirtgitters aus  $[Hg_7P_4Br_2]Br_5$  mit Blickrichtung nahe  $[100]$  (Hg: grau, P: blau, Br: orange).

Ein Beispiel für eine Verbindung mit der allgemeinen Zusammensetzung  $Hg_2ZX_2$  ( $Z =$  Pentelatom,  $X =$  Halogenid) stellt die Verbindung  $[Hg_2AsCl]Cl$  [243] dar (RG:  $I2/m$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 1391.4(2)$  pm,  $b = 821.0(1)$  pm,  $c = 889.6(2)$ ,  $\beta = 97.61(1)^\circ$ ). Durch Blockierung am Quecksilber kommt es zu einer Reduzierung der Dimensionalität der Wirt-Struktur. Die Terminierung eines Drittels der Quecksilberatome innerhalb der strukturellen Einheit führt zur Ausbildung von Schichten. In den Schichten treten 10-gliedrige sesselartige  $As_6Hg_4$ -Ringe auf (s. Abb. 6.21).

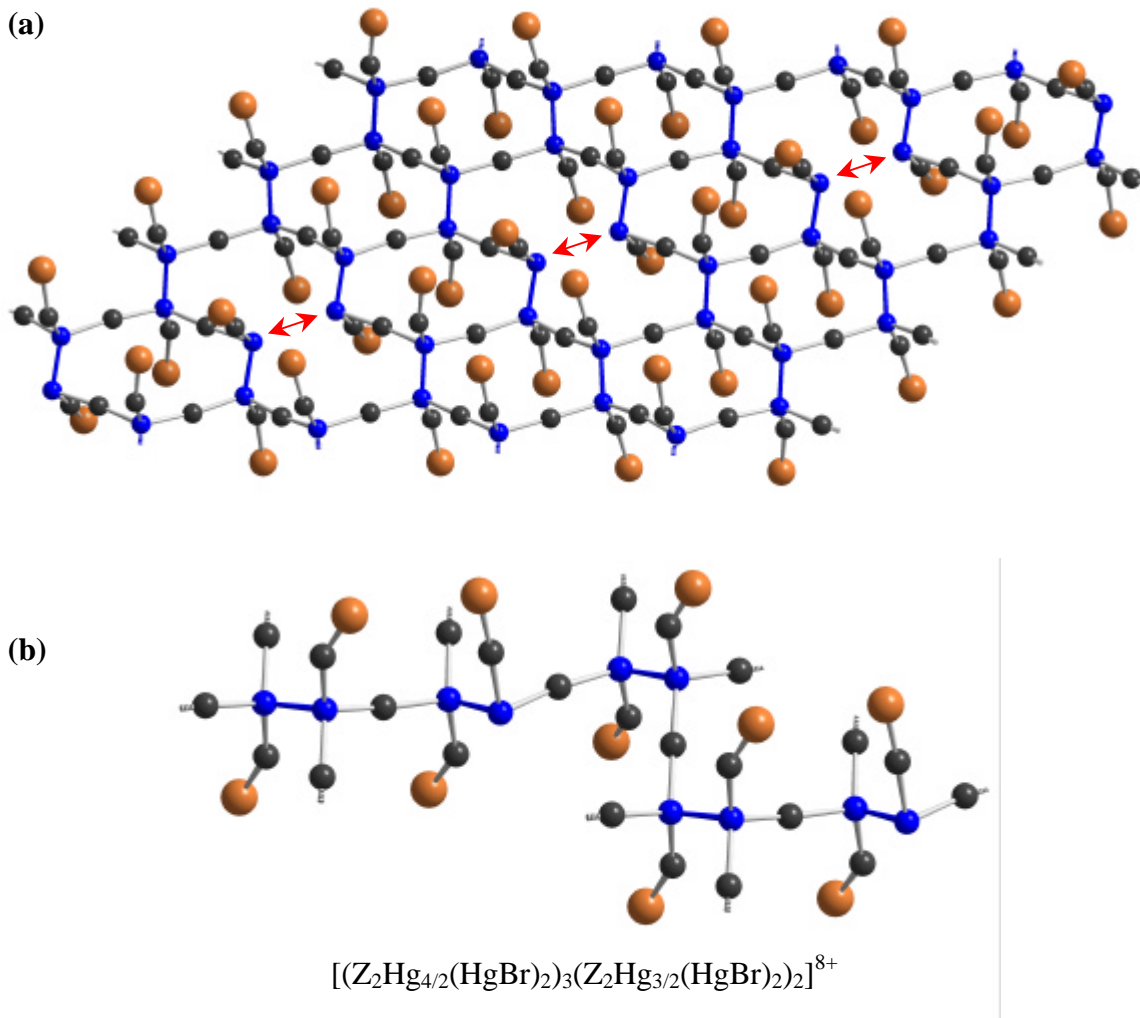
## 6.2.5 Ausnahmen bei der Netzwerkbildung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden zahlreiche Verbindungen vorgestellt, deren komplexe Gerüststrukturen sich auf die beiden Grundmotive  $[\text{ZHg}_{4/2}]^+$  und  $[\text{Z}_2\text{Hg}_{6/2}]^{2+}$  bzw. Verknüpfungsvariationen dieser Spezies oder teilweise Blockierungen zurückführen lassen. Es sind jedoch auch Verbindungen bekannt, die sich nicht in dieses Schema einordnen lassen.  $[\text{Hg}_{19}\text{As}_{10}\text{Br}_{10}]\text{Br}_8$  [243] (RG:  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 1125.5(3)$  pm,  $b = 1134.8(2)$  pm,  $c = 1229.5(3)$  pm,  $\alpha = 105.73(2)^\circ$ ,  $\beta = 105.72(2)^\circ$ ,  $\gamma = 109.15(2)^\circ$ ) ist ein Beispiel für eine Verbindung mit pseudo-tetraedrischer Koordination am Pentelatom. Man beobachtet eine nahezu identische zweidimensionale Wirtstruktur wie in den Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{Hg}_2\text{ZX}]\text{X}$  ( $Z = \text{Pentelatom}$ ,  $X = \text{Halogenid}$ ). Innerhalb der Schichten treten jedoch vereinzelte „Bruchstellen“ auf (s. Abb. 6.23). Ursache hierfür sind freie Elektronenpaare an gegenüberliegenden Pentelatomen, die einen Ringschluss verhindern. Der mittlere Abstand der Pentelatome über einer Bruchstelle liegt bei 393 pm.

Nicht berücksichtigt wurden in der bisherigen Diskussion weiterhin Strukturen, die  $Z_n$ - bzw.  $\text{Hg}_m$ -Cluster-Einheiten mit  $n > 2$  bzw.  $m > 1$  aufweisen. Als Beispiel für eine Verbindung mit  $Z_n$ -Clustern soll stellvertretend für die Zusammensetzung  $\text{Hg}_2\text{Z}_3\text{X}$  der Feststoff  $[\text{Hg}_2\text{As}_3]\text{Br}$  [221] (RG:  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 809.14(8)$  pm,  $b = 930.0(1)$  pm,  $c = 810.84(7)$  pm,  $\beta = 99.323(3)^\circ$ ) diskutiert werden. Die dreidimensionale Gerüststruktur dieser Verbindung enthält helicale  $(Z)_\infty$ -Schrauben (s. Abb. 6.24). Das Pentelatom mit der Formalladung (-I) befindet sich ausschließlich innerhalb dieser Schrauben und zeigt bezüglich der Koordination eine bemerkenswerte Alternanz. Während in den bisher beschriebenen Verbindungen das Pentelatom ausschließlich tetraedrisch koordiniert wird, tritt in der strukturbildenden Einheit von  $[\text{Hg}_2\text{As}_3]\text{Br}$  sowohl eine tetraedrische als auch eine pseudo-tetraedrische Koordination auf. Hervorgerufen wird dies durch ein freies Elektronenpaar am Pentelatom, das zwar einen Einfluß auf die Koordination, jedoch nicht auf die Formalladung ausübt.

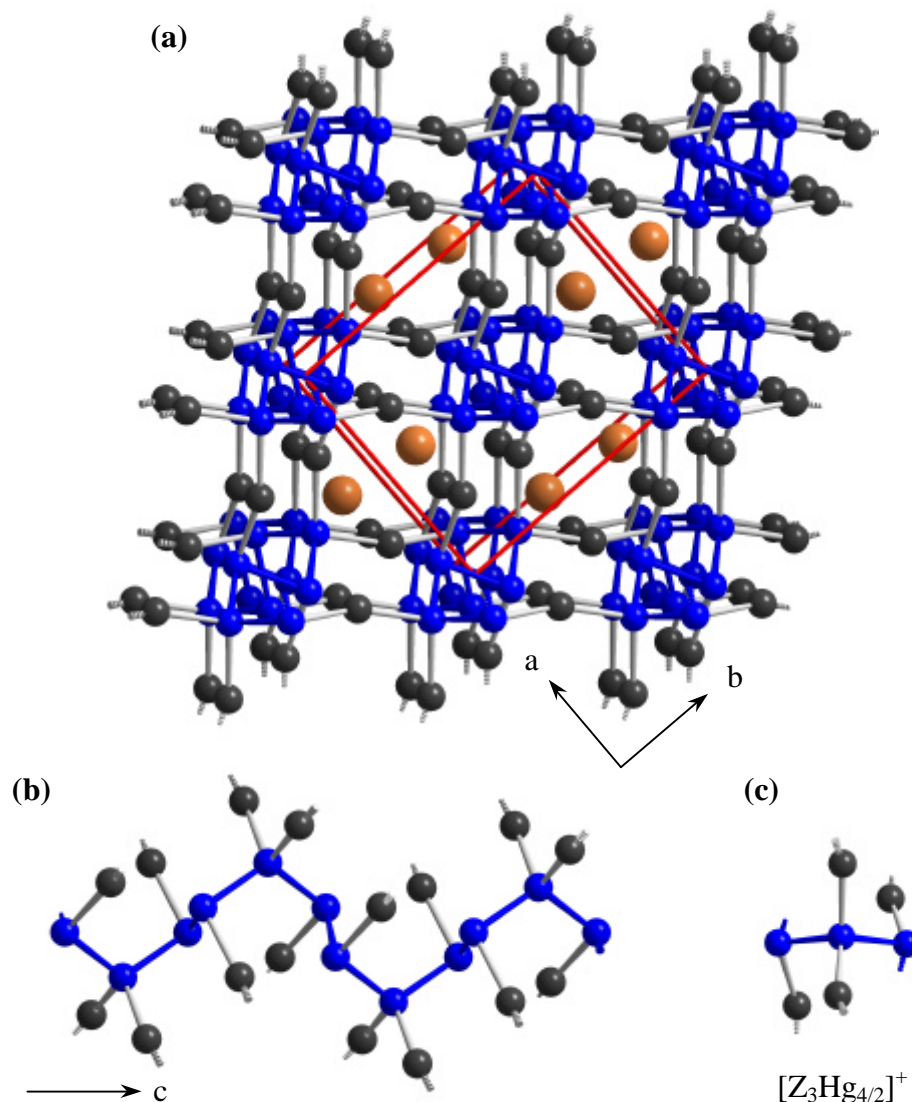
Ein Beispiel für eine Verbindung mit  $\text{Hg}_m$ -Einheiten ( $m > 1$ ) ist  $[\text{Hg}_{11}\text{As}_4](\text{GaBr}_4)_4$  (RG:  $C2/m$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 1327.2(1)$  pm,  $b = 755.8(2)$  pm,  $c = 2247.2(4)$  pm,  $\beta = 98.56(1)^\circ$ )

[244], in welcher neben  $\text{Hg}^{2+}$ -Spezies auch  $\text{Hg}_2^{2+}$  und  $\text{Hg}_3^{2+}$ -Einheiten beobachtet werden. Letztere dienen als Spacer zwischen gewellten  ${}^2[\text{Hg}_6\text{As}_6]^{6-}$ -Schichten. Zusammen ergibt sich ein dreidimensionales Netzwerk. Die ausgeprägte Elongation der  $\text{Hg}_3^{2+}$ -Spezies deutet auf starke Schwingungen innerhalb des kanalbildenden Gerüsts hin. Aufgrund der unterschiedlichen Spacer variieren nicht nur die Abmessungen der Kanäle, sondern auch die Orientierungen der eingelagerten  $\text{GaBr}_4$ -Tetraeder untereinander (s. Abb. 6.25). In den Kanälen mit  $\text{Hg}_3^{2+}$ -Spacern tritt eine Kopf-Kopf-Orientierung, in denen mit  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Spacern eine Fuß-Fuß-Orientierung auf. Die Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast werden durch die entsprechende Orientierung optimiert.



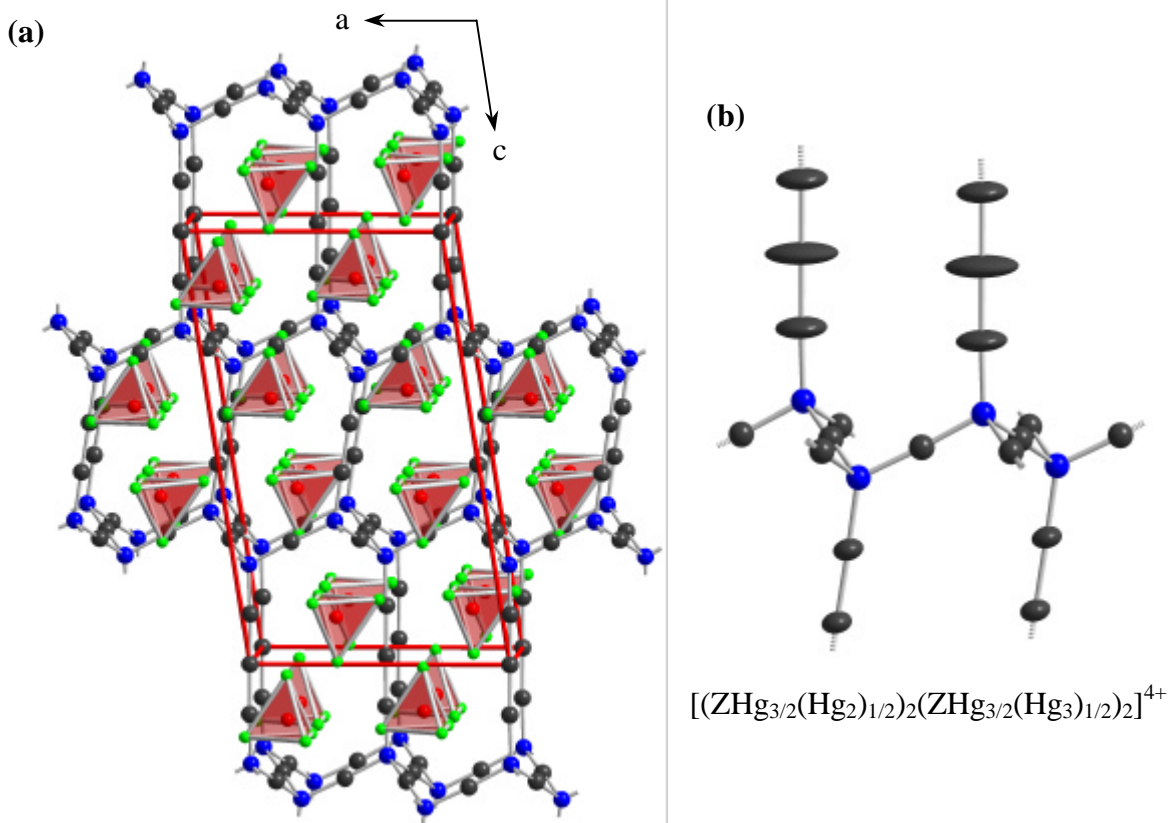
**Abbildung 6.23:** (a) Ausschnitt der zweidimensionalen Wirtstruktur der Verbindung  $[\text{Hg}_{19}\text{As}_{10}\text{Br}_{10}]\text{Br}_8$  und (b) der strukturbildenden Einheit. Die Positionen der „Bruchstellen“ innerhalb der Wirtstruktur sind durch rote Pfeile markiert (Hg: grau, As: blau, Br: orange).



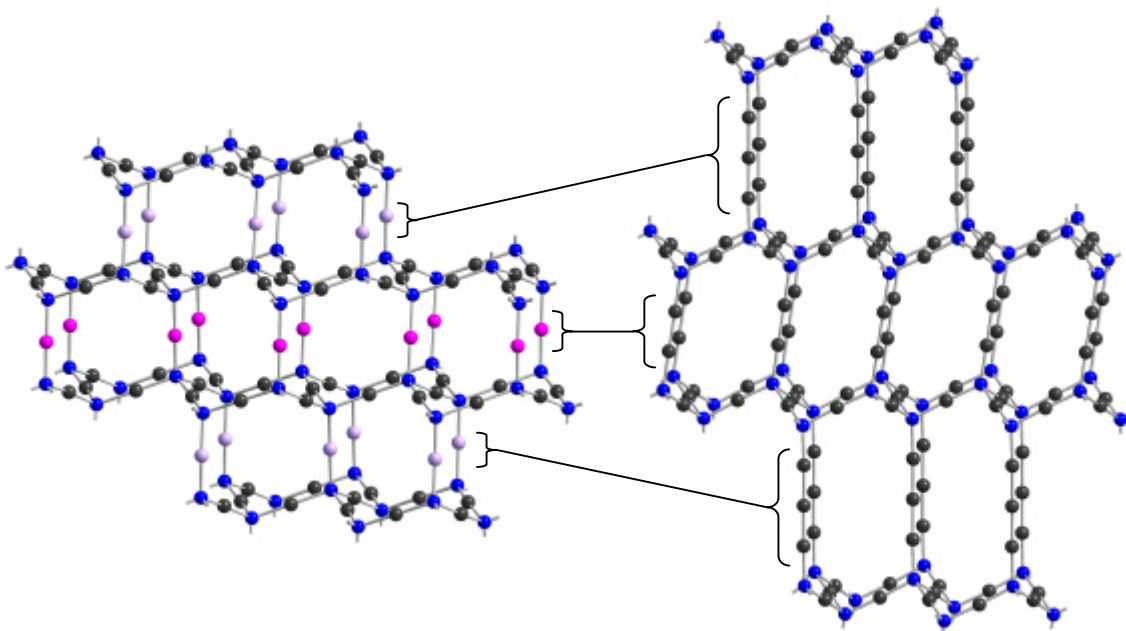


**Abbildung 6.24:** (a) Strukturausschnitt von  $[Hg_2As_3]Br$  [221] mit Blickrichtung nahe  $[001]$ ; (b) eine der charakteristischen helicalen  $(Z)_\infty$ -Schrauben; (c) strukturbildende Einheit  $[Z_3Hg_{4/2}]^+$  (Hg: grau, As: blau, Br: orange).

Von zusätzlichem Interesse ist bei dieser Verbindung die nahe Verwandtschaft zur Millon'schen Base. Betrachtet man das Grundgerüst der Verbindung  $[Hg_{11}As_4](GaBr_4)_4$ , so handelt es sich um eine gestreckte Variante des cristobalitähnlichen Netzwerks, in der entsprechend dem Platzbedarf des Gastes partiell  $Hg^{2+}$ -Ionen durch  $Hg_2^{2+} / Hg_3^{2+}$ -Spacer ersetzt werden (s. Abb. 6.26). Mit  $[Hg_{11}As_4](GaBr_4)_4$  schließt sich somit der Kreis zur Millon'schen Base. Diese Verbindung kann aber gleichzeitig auch die Basis für eine Vielzahl neuer quecksilberhaltiger Feststoffe bilden, die durch Variation der bekannten  $Hg_m^{2+}$ -Spacer ( $m \geq 2$ ) denkbar sind.



**Abbildung 6.25:** (a) Strukturausschnitt der Verbindung  $[\text{Hg}_{11}\text{As}_4](\text{GaBr}_4)_4$  mit Blickrichtung nahe  $[010]$  und (b) der strukturbildenden Einheit des dreidimensionalen Wirtes. Die Schwingungs-ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% (Hg: grau, As: blau, Ga: rot, Br: grün).



**Abbildung 6.26:** Durch Einbau von Spacern an den violett markierten  $\text{Hg}^{2+}$ -Positionen des Gerüsts der Millon'schen Base kann die Kanalgröße variiert werden (Hg: grau, As: blau).

### 6.3 Motivation weiterführender Untersuchungen

Die bereits bekannten Wirt-Gast-Verbindungen weisen unterschiedlichste Strukturfragmente innerhalb der Wirtstrukturen auf, die zum Teil häufiger auftreten, zum Teil aber auch Singularitäten darstellen. Besonders die Singularitäten zeigen, daß bei Wirt-Gast-Systemen, die auf der Kombination von Pentelatomen und Quecksilber basieren, eine ausgeprägte strukturelle Flexibilität besteht. Es scheint daher erfolgversprechend, die Systeme  $\text{Hg-Z-M-X}$  ( $Z = \text{P, As, Sb, Bi}$ ;  $M = \text{Al, Ga, In}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) zu untersuchen und einen Beitrag zum Verständnis dieser ionisch aufgebauten Wirt-Gast-Verbindungen zu leisten.

Geweckt wurde die Aufmerksamkeit für die quecksilberhaltigen Wirt-Gast-Systeme durch die Verbindung  $[\text{Hg}_{11}\text{As}_4](\text{GaBr}_4)_4$ , die im Jahre 2001 von OLENEV und SHEVELKOV isoliert werden konnte [244]. Die Darstellung von  $[\text{Hg}_{11}\text{As}_4](\text{GaBr}_4)_4$  erfolgte durch die festkörperchemische Umsetzung von  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ , Arsen und Gallium entsprechend dem molaren Verhältnis 3:5:4:4. Nach dreitägiger Reaktionsdauer bei 673 K konnte SHEVELKOV ein phasenreines polykristallines Produkt erhalten. Einkristalle konnten aus Ansätzen der Nominalzusammensetzung  $\text{Hg}_4\text{As}_2\text{GaBr}_4$  ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2:\text{As}:\text{Ga} = 2:2:1$ ) nach viertägiger Reaktionsdauer bei 673 K isoliert werden.

Das außergewöhnliche Netzwerk (s. Abb. 6.25) und die nahe Verwandtschaft zur Millon'schen Base war die Motivation für eigene Untersuchungen.

In Anlehnung an die in [244] beschriebene Vorgehensweise konnte zunächst durch Variation der Triele, Pentelatome und Halogene die Existenz der bereits bekannten Verbindungen  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InCl}_6)\text{Cl}$  [216] und  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{SbBr}_6)\text{Br}$  [217,223] bestätigt werden. Es wurde aber auch eine Vielzahl neuer Verbindungen isoliert und charakterisiert. Diese Verbindungen werden im folgenden ausführlich diskutiert.

## 6.4 Die Verbindung $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$

### 6.4.1 Präparation der Proben

Die Verbindung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  konnte erstmals aus einem Ansatz mit der Nominalzusammensetzung  $[\text{Hg}_{11}\text{Sb}_4](\text{GaCl}_4)_4$  analog zur SHEVELKOV'schen Verbindung [244] isoliert werden. Ein phasenreines Produkt kann durch Umsetzung von Edukten entsprechend der Nominalzusammensetzung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  erhalten werden.

Die Einwaage der Edukte  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ , Sb und Ga mit dem molaren Verhältnis 3:5:4:4 für Ansätze der Nominalzusammensetzung  $[\text{Hg}_{11}\text{Sb}_4](\text{GaCl}_4)_4$  bzw.  $\text{HgCl}_2$ , Sb und Ga im molaren Verhältnis 2:1:1 für Ansätze der Nominalzusammensetzung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  erfolgte auf einer nivellierten Waage mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1$  mg. Die Edukte wurden ohne vorheriges Homogenisieren in Quarzampullen überführt, eingeschmolzen und bei 543 K für durchschnittlich sieben Tage getempert. Traten nach der ersten Temperphase inhomogene Bereiche in den Ampullen auf, wurde das Zwischenprodukt unter Schutzgas homogenisiert und erneut getempert.

### 6.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Auf dem bordeauxroten Regulus befinden sich dunkelrote luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle mit kuboktaedrischem Habitus. Anhand rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen (s. Abb. 6.27) und EDX-Analysen konnte für diese Kristalle zweifelsfrei eine quaternäre Zusammensetzung (Hg, Sb, Ga, Cl) ermittelt werden (s. Abb. 6.28). Im Rahmen der gewählten Methode zeigt die quantitative EDX-Analyse eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten. Die Abweichungen sind zum einen auf die nicht optimale Orientierung des Kristalls und zum anderen auf elektrostatische Aufladungen zurückzuführen (Das Bedampfen der luftempfindlichen, schlecht leitenden Proben war nicht möglich). Bei der Quantifizierung führt dies zu Fehlern.

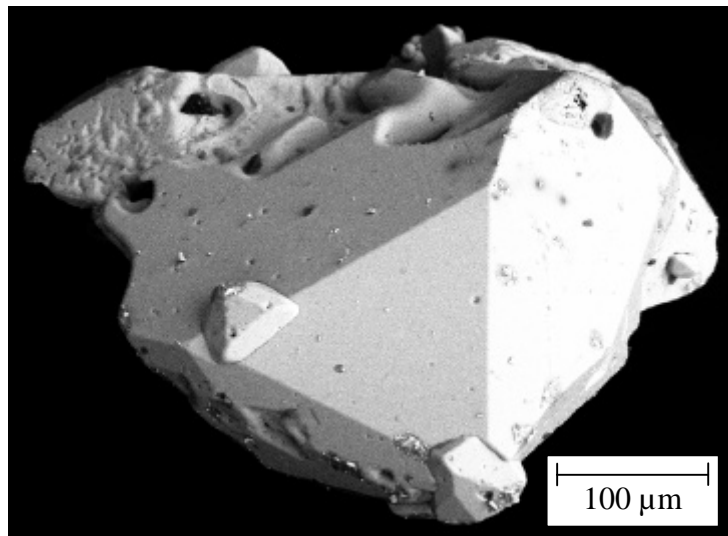


Abbildung 6.27: REM-Aufnahme eines verwachsenen kuboktaedrischen  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ -Kristalls.

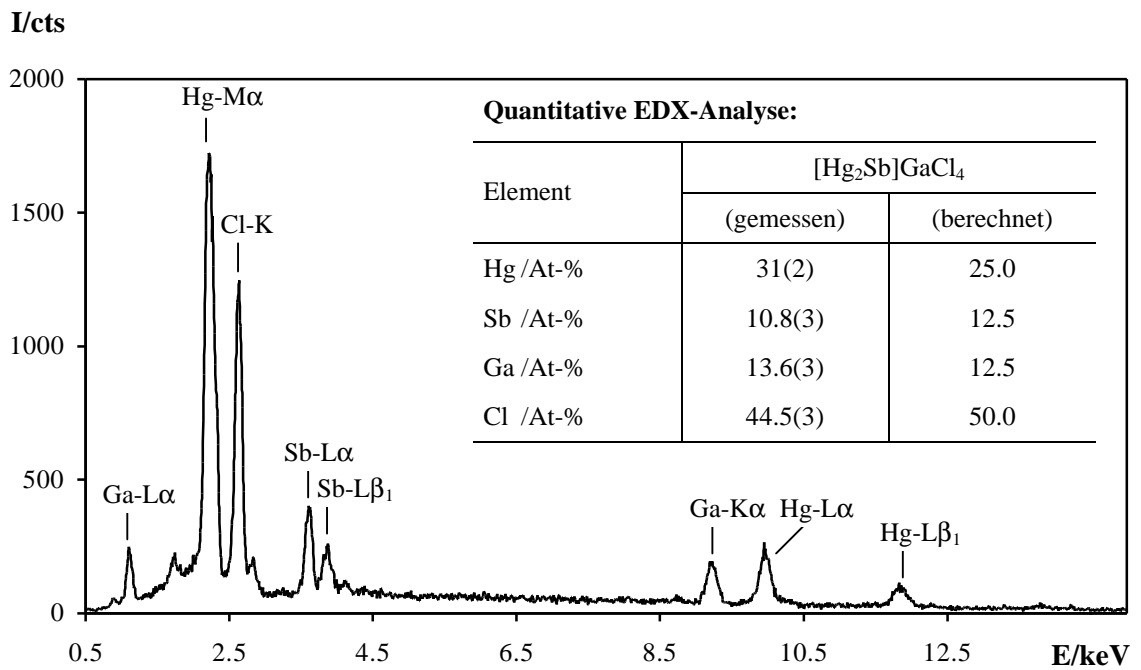


Abbildung 6.28: Repräsentatives EDX-Spektrum eines  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ -Kristalls und das Ergebnis einer quantitativen Analyse. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

### 6.4.3 Einkristallstrukturanalyse an $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$

Da es sich bei der vorliegenden Verbindung um eine luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz handelt, konnte die Einkristallpräparation nur unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Die Ampullen wurden in einer Glovebox geöffnet und möglichst gut ausgebildete Kristalle unter einem Lichtmikroskop von Verunreinigungen und makroskopischen Aufwachsungen befreit. Für die Einkristalluntersuchung wurden die Kristalle mit Apiezon<sup>®</sup> auf einem ausgezogenen Glasfaden fixiert, in Markröhrchen überführt und eingeschmolzen (Innendurchmesser: 0.5 mm, Wandstärke: 0.01 mm).

Die Einkristallstrukturanalyse erfolgte an einem STOE IPDS-Flächendetektorsystem mit graphit-monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur. Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten sind in den Tabellen 6.5 – 6.7 zusammengestellt. Die Reflexe ließen sich orthorhombisch indizieren (CELL, [28]), wobei die Analyse des reziproken Raumes (RECIPE, [29]) zeigte, daß es sich um ein Individuum mit einer kleinen Aufwachsung handelte. Die intensitätsschwachen Fremdreﬂexe des zweiten Individuums konnte aufgrund der geringen Reflexdichte ignoriert werden. Der Datensatz des Hauptindividuums wurde im entsprechenden Bravais-Typ integriert und Lorenz- sowie Polarisierungseffekte korrigiert; überlagerte Reflexe wurden nicht berücksichtigt (INTEGRATE, [31]). Die Kristallmetrik wurde im Anschluss durch die Lage von 8000 zufällig ausgewählten signifikanten Reflexen (SELECT, [33]) erneut verfeinert. Nach der Datenreduktion gab die Reflexstatistik anhand eines N(Z)-Tests [35] einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Die Kristallstrukturlösung [37] erfolgte mit Direkten Methoden und anschließenden sukzessiven Differenzfourier-Synthesen. Die Verfeinerung [38] basierte auf dem Least-Squares-Verfahren unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome. Verfälschungen der Reflexintensitäten, bedingt durch den hohen Absorptionskoeffizienten, wurden numerisch auf Basis eines ausreichend großen Satzes symmetrieäquivalenter Reflexe minimiert [36].

Tabelle 6.5: Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  (RT).

Verbindung	$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$
Pearson-Symbol	<i>oP68</i>
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	734.45
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (Nr.: 60)
Gitterkonstanten /pm	$a = 1200.23(4)$ $b = 876.15(4)$ $c = 1750.83(6)$
Volumen / $\text{nm}^3$	1.8411(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte / $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	5.299
Farbe / Morphologie	Rot-transparentes Kuboktaeder
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0.6 \times 0.4 \times 0.4$
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	293(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	55
$\varphi$ -Bereich / $^\circ$ , $\Delta\varphi$ / $^\circ$	0.0 – 200.0, 0.5
Anzahl der Bilder	400
Belichtungszeit pro Bild /min	9
Meßbereich ( $\Theta$ ) / $^\circ$	2.88 – 29.18
Meßbereich (hkl)	$-15 \leq h \leq 16, -12 \leq k \leq 12, -21 \leq l \leq 23$
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	18843 / 2481 / 2266
F(000)	2480
Vollständigkeit bis $\Theta = 29.18^\circ$	99.7
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ / $\text{mm}^{-1}$	40.119
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.0145, 0.0537
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	2481 / 0 / 84
$R_{\text{int}}, R_\sigma$	0.1805, 0.0777
Goodness-of-fit on $F^2$	1.069
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / R1 [alle Reflexe]	0.0541 / 0.0570
wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / wR2 [alle Reflexe]	0.1422 / 0.1450
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}, \Delta\rho_{\text{max.}}$ / $10^{-6}\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$	-3.819, 3.263

**Tabelle 6.6:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  (RT). Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$	Besetzung
Hg1	8d	0.26611(4)	0.17216(5)	0.12369(3)	292(2)	0.95(3)
Hg2	4c	½	0.45337(9)	¼	329(3)	0.95(3)
Hg3	4c	0	0	0	303(3)	0.95(3)
Sb1	8d	0.37594(6)	0.43731(8)	0.12384(4)	232(3)	0.96(3)
Ga1	8d	0.1092(1)	0.4179(2)	0.37170(8)	308(5)	0.95(3)
<b>Cl1</b>	<b>8d</b>	<b>0.0394(3)</b>	<b>0.3489(5)</b>	<b>0.0664(3)</b>	<b>574(15)</b>	<b>0.94(3)</b>
<b>Cl2</b>	<b>8d</b>	<b>0.2504(3)</b>	<b>0.4132(9)</b>	<b>0.4470(3)</b>	<b>770(20)</b>	<b>0.97(3)</b>
<b>Cl3</b>	<b>8d</b>	<b>0.1413(5)</b>	<b>0.258(1)</b>	<b>0.2814(4)</b>	<b>1540(60)</b>	<b>0.97(3)</b>
<b>Cl4</b>	<b>8d</b>	<b>0.4162(8)</b>	<b>0.141(1)</b>	<b>0.330(1)</b>	<b>2130(90)</b>	<b>1</b>

**Tabelle 6.7:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  (RT). Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg1	268(3)	208(3)	401(3)	-20(2)	-13(1)	-36(1)
Hg2	357(4)	272(4)	358(4)	0	-139(2)	0
Hg3	229(3)	303(4)	376(4)	5(2)	-8(2)	-14(2)
Sb1	221(4)	175(4)	300(5)	-6(2)	-49(2)	-10(2)
Ga1	226(7)	316(8)	381(9)	15(5)	-71(4)	-25(5)
<b>Cl1</b>	<b>422(19)</b>	<b>590(30)</b>	<b>710(30)</b>	<b>210(20)</b>	<b>129(17)</b>	<b>239(17)</b>
<b>Cl2</b>	<b>430(20)</b>	<b>1390(60)</b>	<b>490(20)</b>	<b>-40(30)</b>	<b>-221(17)</b>	<b>-60(30)</b>
<b>Cl3</b>	<b>620(30)</b>	<b>2750(140)</b>	<b>1250(60)</b>	<b>-1540(80)</b>	<b>280(30)</b>	<b>-460(50)</b>
<b>Cl4</b>	<b>1190(70)</b>	<b>1150(80)</b>	<b>4000(200)</b>	<b>1750(120)</b>	<b>450(100)</b>	<b>0(5)</b>

Die angegebenen Verfeinerungsdaten beziehen sich auf die beste von mehreren durchgeführten Einkristallmessungen. Die Natur der stark anisotropen Auslenkungsparameter der Halogenatome (besonders von Cl3 u. Cl4) sollte durch eine Tieftemperaturmessung aufgeklärt werden.



Die Vorgehensweise bei der Datenerfassung der Strukturlösung und -verfeinerung der Tieftemperaturmessung entsprach der bereits für die Raumtemperaturmessung beschriebenen Prozedur.

Die Reflexstatistik (N(Z)-Test) [35] deutet im Gegensatz zur RT-Messung auf das Vorliegen einer azentrischen Raumgruppe hin. Die Strukturlösung und -verfeinerung der Tieftemperaturmessung erfolgte zunächst in der Standardaufstellung  $Pna2_1$  (Nr. 33). Der Vergleich der Gitterkonstanten (s. Tab. 6.8) zeigte, daß für einen besseren strukturellen Vergleich der TT- und RT-Phase eine Zelltransformation (s. Gl. 6.1) der TT-Phase entsprechend der Aufstellung der RT-Phase vorteilhaft sei.

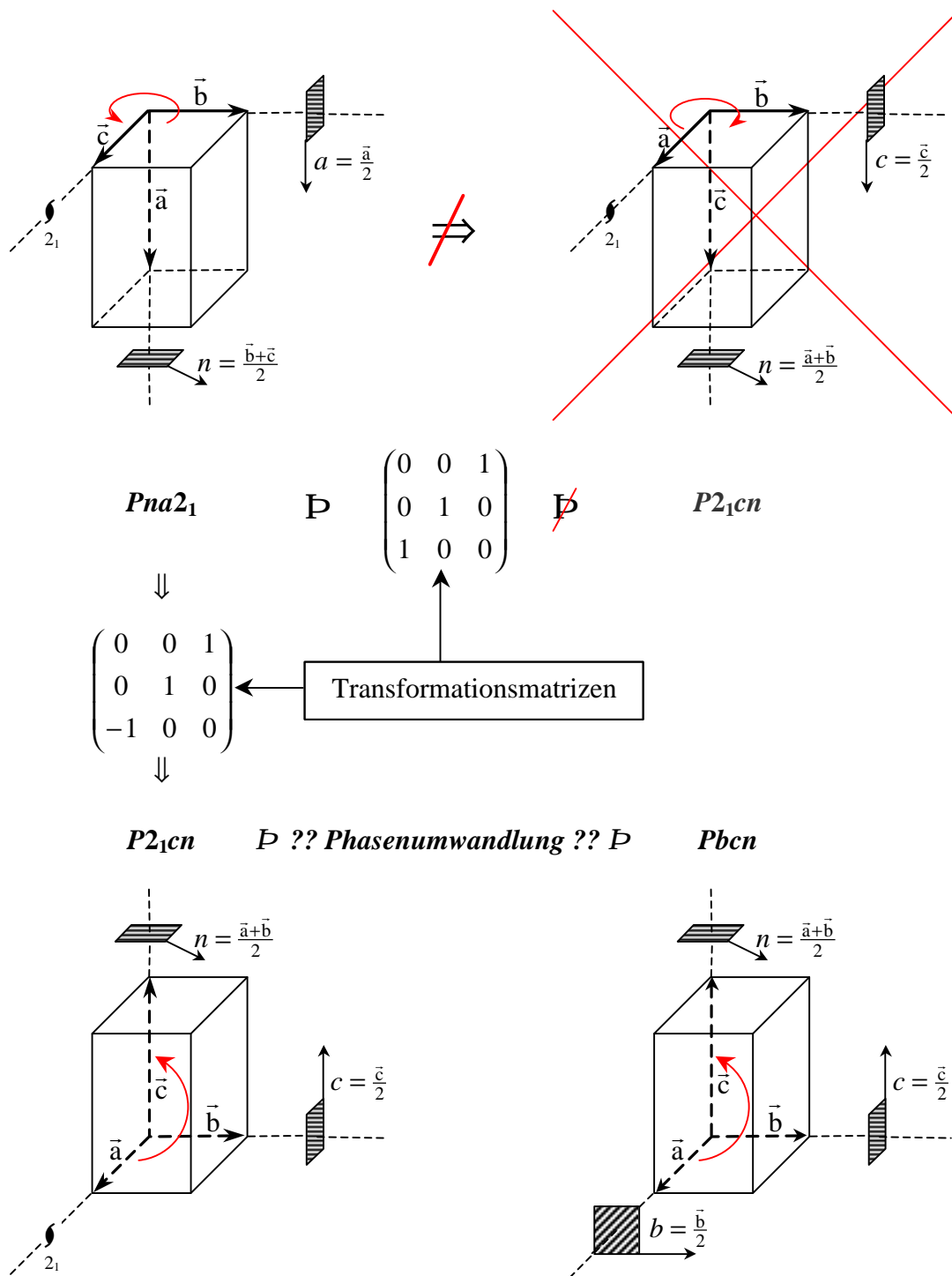
**Tabelle 6.8:** Vergleich der Gitterkonstanten und Volumina der Raum- und Tieftemperaturmessung von  $[Hg_2Sb]GaCl_4$ .

RG	T /K	a /pm	b /pm	c /pm	V /nm <sup>3</sup>
$Pbcn$	293(1)	12.0023(4)	8.7615(4)	17.5083(6)	1.8411(1)
$Pna2_1$	170(1)	17.4330(6)	8.7436(5)	11.9692(4)	1.8244(1)
$P2_1cn$	170(1)	11.9692(4)	8.7436(5)	17.4330(6)	1.8244(1)

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{Pna2_1} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{P2_1cn} \quad \text{Gl. 6.1}$$

Da sich die Transformation nicht nur auf die Gitterkonstanten, sondern auch auf die einzelnen Reflexe auswirkt, ist eine Vertauschung der Gitterkonstanten eine notwendige, aber keine hinreichende Operation. Um eine Umwandlung in die spiegelbildliche Darstellung zu vermeiden, muß zusätzlich eine Richtung invertiert werden (s. Abb. 6.29).

Nach der Transformation wird die Verwandtschaft der beiden Phasen bezüglich der Raumgruppen ersichtlich. Für die TT-Phase ergibt sich die Raumgruppe  $P2_1cn$ . Im Vergleich zur RT-Phase (RG:  $Pbcn$ ) fällt in der TT-Phase die Gleitspiegelebene  $b$  in Blickrichtung  $[100]$  weg. Für die weitere Diskussion wird ausschließlich die transformierte Aufstellung verwendet. Die Ergebnisse der Strukturlösung für die TT-Phase von  $[Hg_2Sb]GaCl_4$  sind in den Tabellen 6.9, 6.10 und C.11 zusammengefaßt.



**Abbildung 6.29:** Schematische Darstellung der raumgruppenbestimmenden Symmetrieeoperationen entlang den standardisierten Blickrichtungen [100], [010] und [001] für orthorhombische Systeme. Nicht jede Transformation ist erlaubt. Der „Drehsinn“, durch rote Pfeile dargestellt, muß erhalten bleiben.

**Tabelle 6.9:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  (TT). Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen. Die mit Großbuchstaben gekennzeichneten Lagen ergeben sich aus den Lagen der RT-Phase durch die Symmetriereduktion (z.B. Hg1 (RT)  $\rightarrow$  Hg1A + Hg1B (TT)).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Besetzung
Hg1A	4a	0.33168(6)	0.08298(7)	0.37541(4)	152(3)	0.96(2)
Hg1B	4a	0.86575(6)	0.08188(7)	0.12200(4)	151(3)	0.95(2)
Hg2	4a	0.59602(6)	0.29939(6)	0.24243(4)	159(2)	0.96(2)
Hg3	4a	0.60160(6)	0.24362(8)	0.49228(4)	150(2)	0.97(2)
Sb1A	4a	0.7233(1)	0.3169(1)	0.11756(6)	94(4)	0.95(2)
Sb1B	4a	0.4748(1)	0.3163(1)	0.37034(7)	111(4)	0.98(2)
Ga1A	4a	0.9896(2)	0.3311(2)	0.3771(1)	132(8)	0.96(3)
Ga1B	4a	0.2099(2)	0.3371(2)	0.1345(1)	146(7)	0.97(3)
Cl1A	4a	0.1353(4)	0.4216(5)	0.4369(4)	283(17)	0.91(3)
Cl1B	4a	0.0572(4)	0.3819(6)	0.0708(3)	265(15)	0.95(3)
Cl2A	4a	0.8397(4)	0.3808(6)	0.4435(3)	280(14)	1
Cl2B	4a	0.3452(4)	0.3045(6)	0.0533(3)	284(15)	0.96(3)
Cl3A	4a	0.9707(5)	0.4447(9)	0.2669(3)	370(20)	0.92(3)
Cl3B	4a	0.7496(4)	0.0327(6)	0.2940(4)	342(19)	0.94(3)
Cl4A	4a	0.0141(5)	0.0894(5)	0.3652(4)	275(18)	0.90(3)
Cl4B	4a	0.1924(5)	0.1373(6)	0.2055(4)	380(20)	0.90(3)

Ähnlich wie in der RT-Phase, lediglich in ihrem Betrag kleiner, fallen die ausgeprägt asymmetrischen Schwingungsellipsoide für die Cl3- und Cl4-Atome auf. Die Schwingungsellipsoide sind stark abgeflacht und gleichen in ihrer Form einem Diskus.

Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse mit Mo-Strahlung wurden durch eine zweite Untersuchung (RT und TT) mit Ag-Strahlung bestätigt. Insbesondere die im Vergleich zur RT-Phase nur schwach durchbrochenen Auslöschungsbedingungen machten dieses Vorgehen erforderlich. Durch die Verwendung der härteren Ag-Strahlung konnte der Absorptionskoeffizient von  $40.119 \text{ mm}^{-1}$  auf  $21.975 \text{ mm}^{-1}$  nahezu halbiert, und die elementspezifischen Absorptionseffekte somit deutlich reduziert werden. Die Messungen wurden von Dr. O. Oeckler am MPI für Festkörperchemie in Stuttgart durchgeführt. Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten sind in Tabelle C.12 – C.17 zusammengestellt.

**Tabelle 6.10:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  (TT). Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen. Die mit Großbuchstaben gekennzeichneten Lagen ergeben sich aus den Lagen der RT-Phase durch die Symmetriereduktion (z.B. Hg1 (RT)  $\rightarrow$  Hg1A + Hg1B (TT)).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg1A	115(4)	60(3)	281(4)	-6(2)	7(2)	-19(2)
Hg1B	124(4)	57(3)	272(4)	4(2)	-9(2)	42(2)
Hg2	150(3)	104(3)	222(4)	8(2)	54(3)	10(3)
Hg3	115(3)	107(3)	229(3)	1(2)	-19(3)	6.3(18)
Sb1A	77(6)	23(6)	182(6)	1(3)	11(4)	7(4)
Sb1B	92(6)	44(6)	197(6)	-5(3)	15(4)	8(4)
Ga1A	94(12)	77(10)	225(12)	34(6)	23(6)	1(7)
Ga1B	118(11)	71(9)	248(11)	-12(7)	24(7)	0(7)
Cl1A	220(20)	120(20)	510(40)	12(19)	-60(20)	-150(15)
Cl1B	210(20)	270(20)	320(30)	-50(20)	-59(19)	121(18)
Cl2A	210(20)	270(20)	360(30)	-20(20)	129(18)	57(17)
Cl2B	230(20)	290(20)	330(30)	-100(20)	160(20)	-34(18)
<b>Cl3A</b>	<b>250(30)</b>	<b>580(40)</b>	<b>280(30)</b>	<b>250(30)</b>	<b>60(20)</b>	<b>140(30)</b>
<b>Cl3B</b>	<b>210(20)</b>	<b>290(30)</b>	<b>530(40)</b>	<b>260(30)</b>	<b>-20(20)</b>	<b>-7(18)</b>
<b>Cl4A</b>	<b>280(30)</b>	<b>90(20)</b>	<b>460(30)</b>	<b>-100(20)</b>	<b>-70(20)</b>	<b>30(16)</b>
<b>Cl4B</b>	<b>380(30)</b>	<b>200(30)</b>	<b>560(40)</b>	<b>220(30)</b>	<b>120(30)</b>	<b>50(20)</b>

Die bisher diskutierten Messungen wurden an einem Kristall mit einer kleinen Aufwachsung durchgeführt. Im Vergleich zu den übrigen  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ -Kristallen, die vermessen wurden, zeichnete sich dieser Kristall durch das höchste Streuvermögen und die qualitativ höchstwertigen Messungen aus. Die Reflexe des zweiten Individuums konnten bei der Integration bedenkenlos vernachlässigt werden.

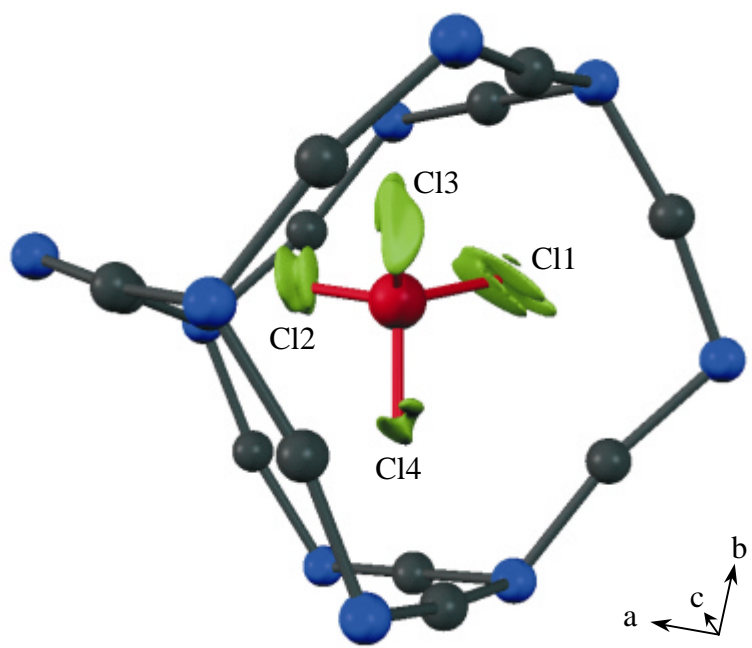
### 6.4.3.1 Anharmonische Verfeinerung

Gewöhnlich liefern röntgenographische Untersuchungen eine räumlich gemittelte Struktur. Werden jedoch innerhalb der Struktur zusätzlich Librationen oder Rotationen angeregt, so kommt aufgrund unterschiedlicher Zeitskalen für die Schwingung und Messung eine zusätzliche zeitliche Komponente hinzu. Durch anisotrope Temperaturfaktoren kann dieses Phänomen nicht ausreichend beschrieben werden, erlaubt doch der

Formalismus zweiter Ordnung für einen sphärischen Körper keine Zwischenmaxima. Erst eine anharmonische Verfeinerung höherer Ordnung bietet die Möglichkeit einer detailreicheren Modellierung.

Während eine anharmonische Verfeinerung für die TT-Struktur aufgrund der akzeptablen thermischen Auslenkungsparameter nur von untergeordnetem Interesse ist, bietet diese Art der Strukturverfeinerung die Möglichkeit einer dezidierteren Betrachtung der RT-Phase. Durch die beobachtete Symmetrierniedrigung beim Übergang von der RT- zur TT-Phase ist eine genauere Beschreibung der Elektronendichteverteilung für die einzelnen Cl-Lagen in der RT-Phase von Interesse.

Für die RT-Phase von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  wurden die Cl-Lagen bis zur fünften Ordnung verfeinert (Jana2000, [39]), während für die anderen Atomlagen die anisotrope Beschreibung beibehalten wurde. Aus der Verfeinerung resultierte für die Cl-Lagen ein komplexes Muster von flachen Zwischenminima und -maxima (s. Abb. 6.30).



**Abbildung 6.30:**  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder innerhalb der Kationenteilstruktur von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ . Die Darstellung zeigt eine Isofläche der anharmonisch verfeinerten Cl-Lagen (5. Ordnung), die restlichen Lagen wurden anisotrop verfeinert, aber isotrop dargestellt (Hg: grau, Sb: blau, Ga: rot).

Bei einer Libration (dynamische Fehlordnung) der Tetraeder sollte sich die Elektronendichte der einzelnen Lagen über den jeweiligen Bewegungsbereich verteilen, bei einer rein statistischen Verkippung der Tetraeder sollten sich dagegen nur zwei Dichtemaxima bei möglichst großer Auslenkung ergeben. Die Einführung von Splitlagen wäre nur im zweiten Fall sinnvoll.

Im vorliegenden Fall handelt es sich um eine Mischung der beiden vorgestellten Alternativen. Die  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder befinden sich in einem breiten Potentialtopf, in dem bereits durch geringe Energiezufuhr eine Umorientierung erfolgen kann. Die Einführung von Splitlagen würde ein falsches Bild der Struktur liefern.

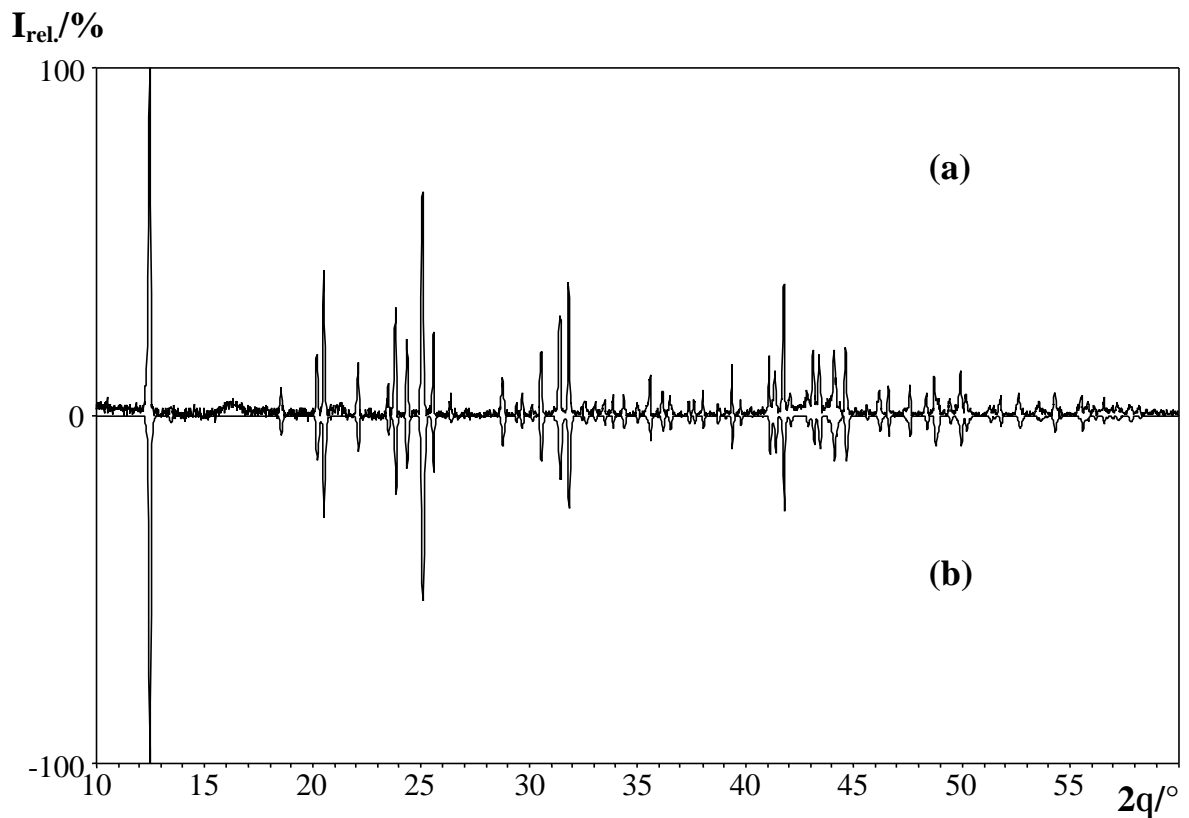
### 6.4.3.2 Pulveruntersuchungen

Ein Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit dem auf Basis der Einkristallstrukturdaten (RT) berechneten Pulverdiffraktogramm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Reflexlagen und Intensitätsverteilung (s. Abb. 6.31). Sämtliche Reflexe konnten indiziert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind zusammen mit den aus den Einkristalluntersuchungen resultierenden Werten in Tabelle 6.11 dargestellt.

**Tabelle 6.11:** Vergleich der Gitterkonstanten und Volumina der Einkristall- und Pulvermessungen von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ .

	Gitterkonstanten			
	a/pm	b/pm	c/pm	V/nm <sup>3</sup>
<b>IPDS (Mo-K<math>\alpha</math>)</b>	1200.23(4)	876.13(4)	1750.83(6)	1.8411(1)
<b>IPDS (Ag-K<math>\alpha</math>)</b>	1197.64(9)	873.84(7)	1743.6(1)	1.8248(2)
<b>D5000 (Cu-K<math>\alpha_1</math>)</b>	1203.7(5)	878.9(2)	1752.9(5)	1.854(1)

Die berechneten Pulverdiffraktogramme der RT- und TT-Struktur weisen trotz unterschiedlicher Auslöschungsbedingungen keine signifikanten Unterschiede auf. Es wurden daher keine TT-Pulveruntersuchungen durchgeführt.



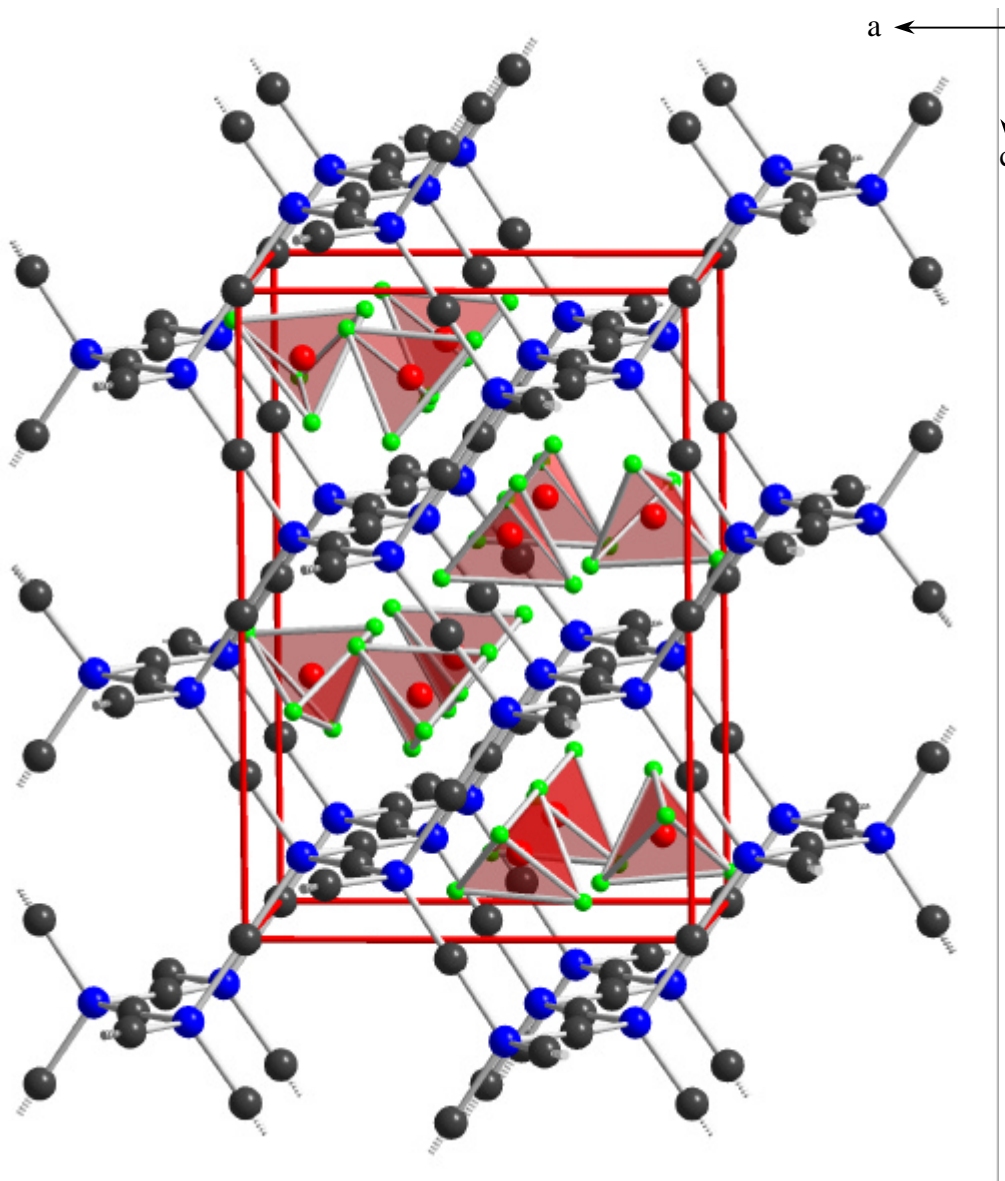
**Abbildung 6.31:** (a) Pulverdiffraktogramm von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  im Vergleich zu (b) einem auf Basis von Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm.

#### 6.4.4 Vergleich der Kristallstrukturen von TT- und RT- $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$

Für die Verbindung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  (s. Abb. 6.32) können auf Basis der vorgestellten Untersuchungen zwei Modifikationen als gesichert angenommen werden: eine zentrosymmetrische RT-Phase und eine azentrische TT-Phase. Die im folgenden diskutierten Werte beziehen sich ausschließlich auf die Einkristallmessungen mit Mo-Strahlung; diese Vorgehensweise erleichtert den späteren Vergleich mit  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$ . Die Messungen der beiden isotypen Verbindungen erfolgte mit identischen Meßbedingungen; methodenbehaftete Fehler sollten daher vergleichbar sein.

Die RT-Phase kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pbcn$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle, die TT-Phase in der azentrischen Raumgruppe  $P2_1cn$  mit ebenfalls acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Beide Phasen lassen sich

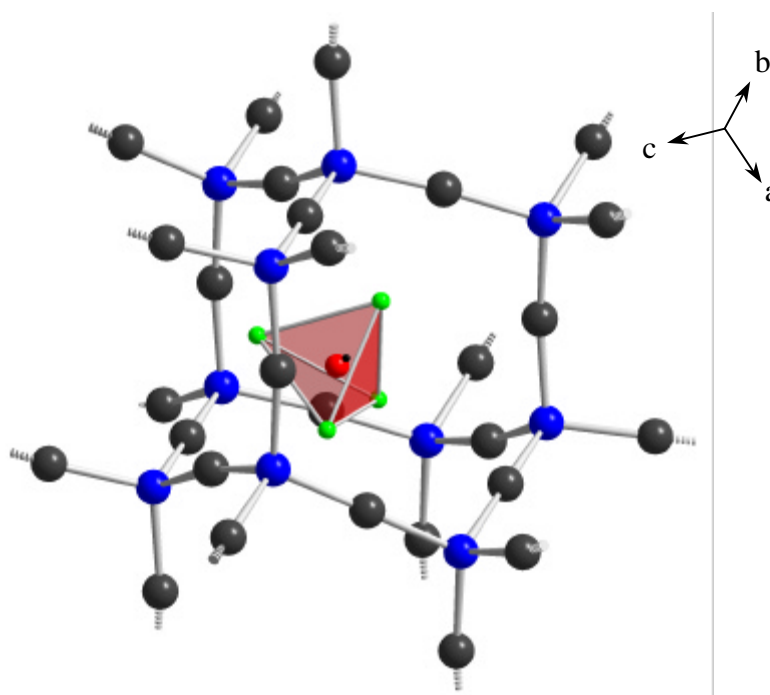
als dreidimensionale Wirt-Gast-Verbindung beschreiben. Der translationsgleiche Übergang  $Pbcn \xrightarrow{t_2} P2_1cn$  bedingt eine Inversionsverzwillung der TT-Phase. Die Ursache hierfür ist der Verlust der (100)-Spiegelebene, die zu einem Zwillingsselement wird. Aufgrund zweier gleichberechtigter Orientierungen relativ zu diesem Zwillingsselement sollten in der TT-Phase beide Zwillingsindividuen gleichwertig nebeneinander vorliegen. Mit einem FLACK-Parameter [120] von 0.66(1) ist dies auch näherungsweise erfüllt.



**Abbildung 6.32:** Strukturausschnitt der RT-Modifikation von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  mit Blickrichtung nahe [010]. In den Hohlräumen der Kationenteilstruktur befinden sich  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder (Hg: grau, Sb: blau, Ga: rot, Cl: grün).

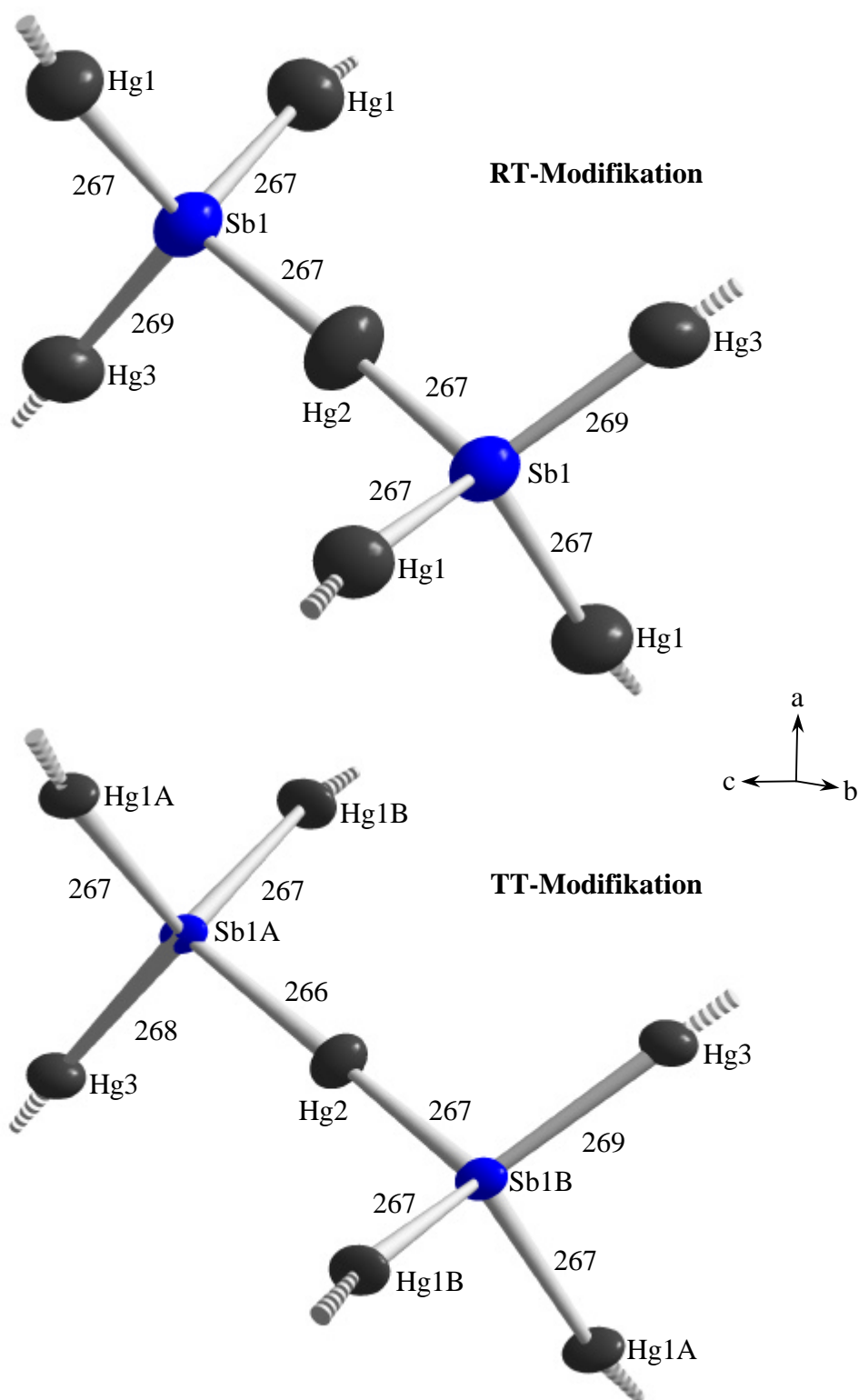


Das Kationenteilgerüst wird aus eckenverknüpften  $\text{SbHg}_{4/2}$ -Tetraedern gebildet, die analog zur Millon'schen Base eine cristobalitähnliche Struktur aufbauen (s. Abb. 6.33). In den Hohlräumen des Kationenteilgerüsts befinden sich die  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder, die in beiden Phasen leicht aus dem geometrischen Zentrum des Hohlraums ausgelenkt sind. In der RT-Phase beträgt die Abweichung 57 pm, in der TT-Phase 55 pm für die Ga1A-Lage bzw. 60 pm für die Ga1B-Lage.



**Abbildung 6.33:** Cristobalitähnlicher Hohlraum aus  $\text{SbHg}_{4/2}$ -Tetraedern (RT-Modifikation von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ ) mit eingelagertem  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder. Das Tetraederzentrum ist leicht aus dem geometrischen Zentrum des Hohlraums (schwarzer Punkt) ausgelenkt (Hg: grau, Sb: blau).

Die Sb–Hg-Bindungslängen des Kationenteilgerüsts weisen zwischen der RT- und der TT-Modifikation nur marginale Unterschiede auf (s. Abb. 6.34 u. Tab. C.18). Mit 267 pm liegen sowohl in der RT- als auch der TT-Phase die gemittelten Werte im Erwartungsbereich und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit entsprechenden Bindungslängen, wie sie beispielsweise in Verbindungen mit  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4]$ -Netzwerken beobachtet werden (s. Kap. 6.8).

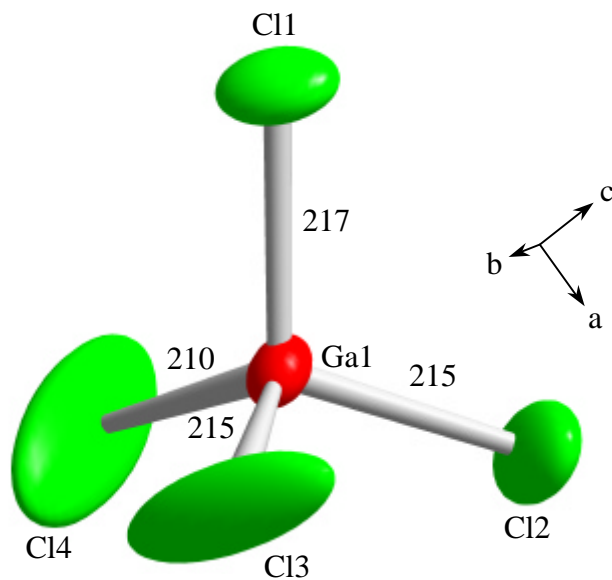


**Abbildung 6.34:** Strukturfragmente des Kationenteilgerüsts der RT- und TT-Modifikation von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ . Beide Ausschnitte zeigen bei gleicher Orientierung nahezu identische Motive. Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben.

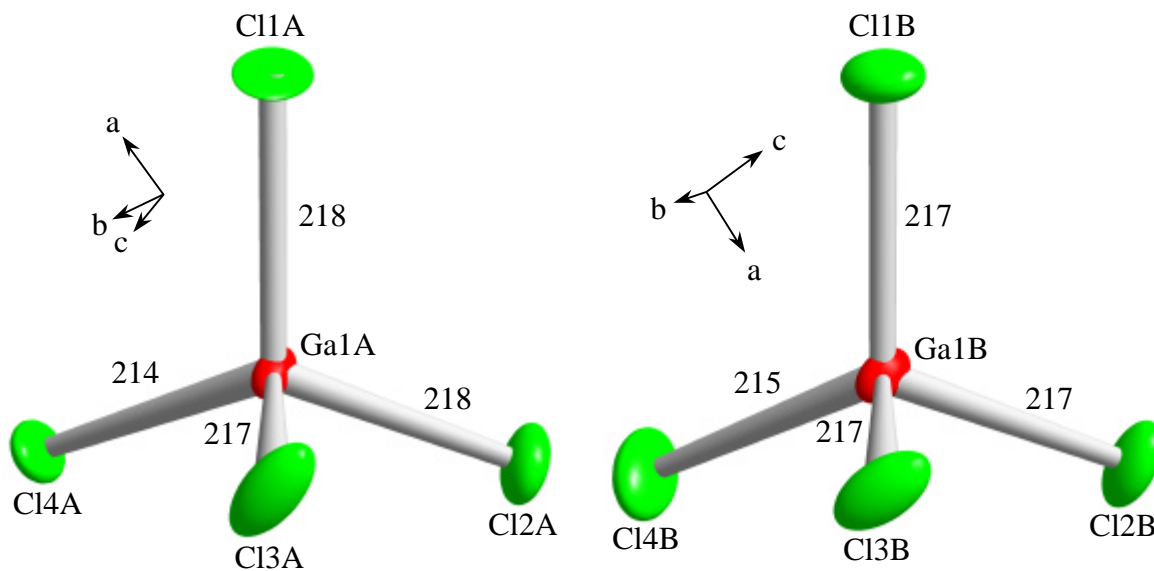
Während die Bindungslängen in einem engen Bereich liegen, ergibt sich für die Hg–Sb–Hg-Winkel ein ganz anderes Bild. In beiden Phasen weisen die  $\text{SbHg}_{4/2}$ -Tetraeder deutlich ausgeprägte Abweichungen vom Idealwert auf. In der RT-Phase werden die Extrema durch die beiden Winkel  $\text{Hg1}^1\text{–Sb1–Hg3}$  und  $\text{Hg1}^6\text{–Sb1–Hg3}$  mit  $116.78(3)^\circ$  bzw.  $101.2(2)^\circ$  gebildet (Symmetrieoperationen vgl. Tab. 6.15). In der TT-Phase treten vergleichbare Verzerrungen innerhalb der Tetraederwinkel auf ( $\text{Hg1A–Sb1A–Hg3}$ :  $118.32(4)^\circ$  und  $\text{Hg1B–Sb1B–Hg3}$ :  $116.26(4)^\circ$  bzw.  $\text{Hg1B–Sb1A–Hg3}$ :  $102.64(4)^\circ$  und  $\text{Hg1A–Sb1B–Hg3}$ :  $98.97(4)^\circ$ ). Die Unterschiede innerhalb der tetraederverbrückenden Sb–Hg–Sb-Fragmente in der RT- und TT-Phase sind ebenfalls gering. Einzige Ausnahme hierbei ist der symmetriebedingte lineare  $\text{Sb1–Hg3–Sb1}$ -Winkel in der RT-Phase; in der TT-Phase wird dieser Wert nicht mehr erreicht ( $177.11(5)^\circ$ ). Die Ursache ist möglicherweise in der Ausordnung der  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder (s. Abb. 6.35 u. Tab. C.19) zu sehen. Sind in der TT-Phase die Bewegungen weitestgehend eingefroren, können in der RT-Phase deutlich ausgeprägte Schwingungsellipsoide beobachtet werden, die auf eine gerichtete Libration um die energetisch begünstigten Positionen hinweisen. Durch die beginnende Rotation kommt es unweigerlich zu Veränderungen innerhalb der Wirt-Gast-Wechselwirkungen.

Die Ga–Cl-Bindungslängen der  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder sind in der TT-Phase mit gemittelten 217 pm im Vergleich zur RT-Phase (214 pm) deutlich verlängert. Insgesamt zeigen die Werte eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemittelten Werten aus  $\text{LiGaCl}_4$  (217 pm) [245]. Die Ursache für die scheinbare Kontraktion der Bindungslängen bei zunehmender Temperatur ist ein Resultat der Abstandsberechnung. Hierbei werden ausschließlich die Atompositionen, also die Schwerpunkte der Schwingungsellipsoide, berücksichtigt, nicht aber die stark ausgeprägten Schwingungsellipsoide und die gekoppelten thermischen Schwingungen der Bindungspartner. Werden diese Effekte ignoriert, kann dies zu fehlerhaften Bindungslängen führen; die zu erwartende Kontraktion beim Übergang von der RT- zur TT-Phase wird überkompensiert. Bekannt ist dieses Phänomen aus temperaturabhängigen Messungen von  $\text{LiAlCl}_4$  [246].

## RT-Modifikation

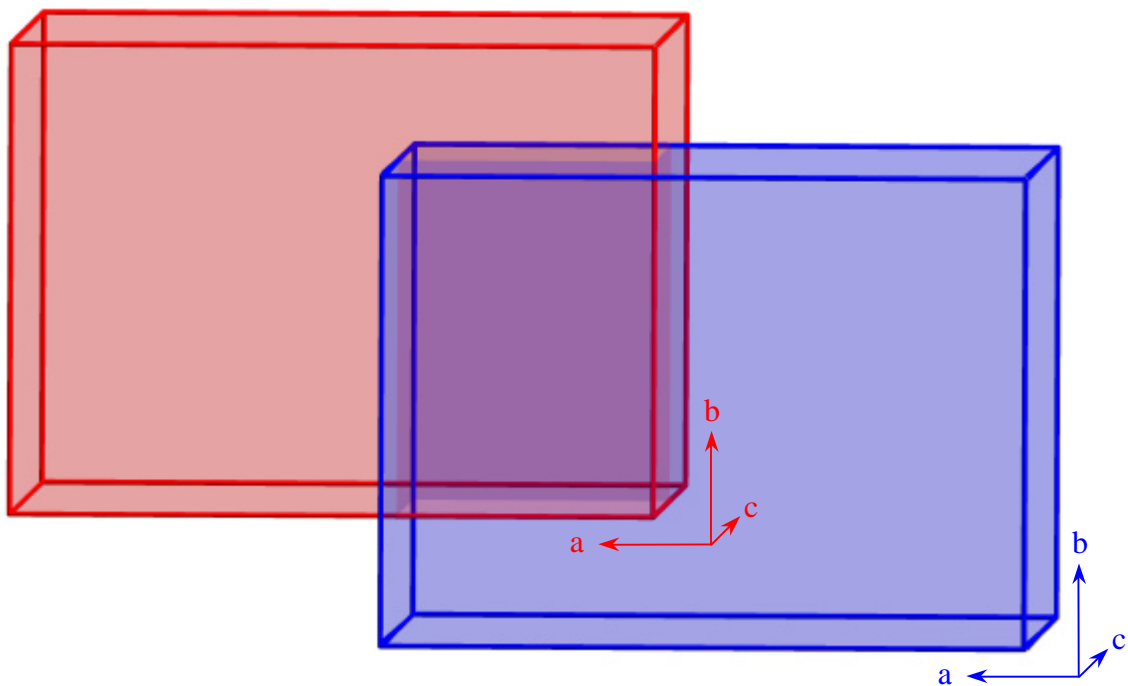


## TT-Modifikation



**Abbildung 6.35:** Vergleichende Darstellung der  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder in der RT- und TT-Modifikation von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ . Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen hierbei einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben.

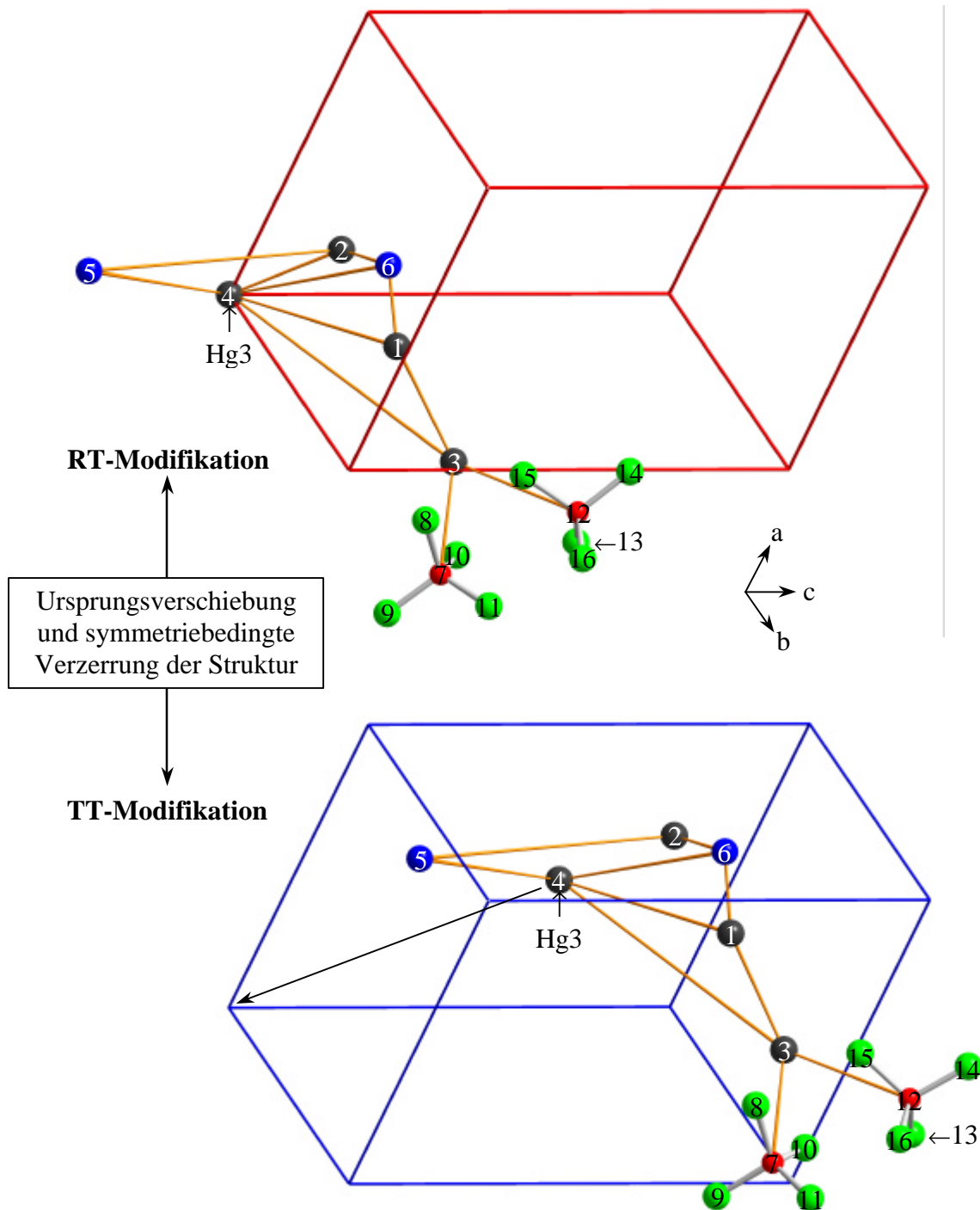
In beiden Phasen können identische Struktur motive beobachtet werden, deren Positionen sich aber in den jeweiligen Elementarzellen unterscheiden (s. Abb. 6.36). Der objektive Vergleich der Atompositionen setzt identische Strukturausschnitte voraus. Eine Überlagerung beider Strukturen wird durch den Umstand erschwert, daß es sich um eine Umwandlung von einer zentrischen in eine azentrische Raumgruppe handelt. Eine triviale Translationsoperation scheidet daher aus.



**Abbildung 6.36:** Relative Orientierung der Elementarzellen von RT- und TT-Modifikation (rot bzw. blau) von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ .

Als Bezugspunkt für die folgenden Betrachtungen des Strukturausschnitts und die spätere Ursprungsverschiebung wurde die Hg3-Lage verwendet, die sowohl in der TT- als auch in der RT-Modifikation die Wyckoff-Lage  $4a$  besetzt und somit nicht von einer umwandlungsbehafteten Aufspaltung betroffen ist.

Ausgehend von den Hg3-Lagen in der RT-Phase  $(0, 0, 0)$  und in der TT-Phase  $(0.60160(2), 0.24362(8), 0.49228(4))$  wurde sukzessiv ein Motiv aufgebaut und jeder Atomlage der TT-Phase eine entsprechende Lage der RT-Phase gegenübergestellt (s. Abb. 6.37).

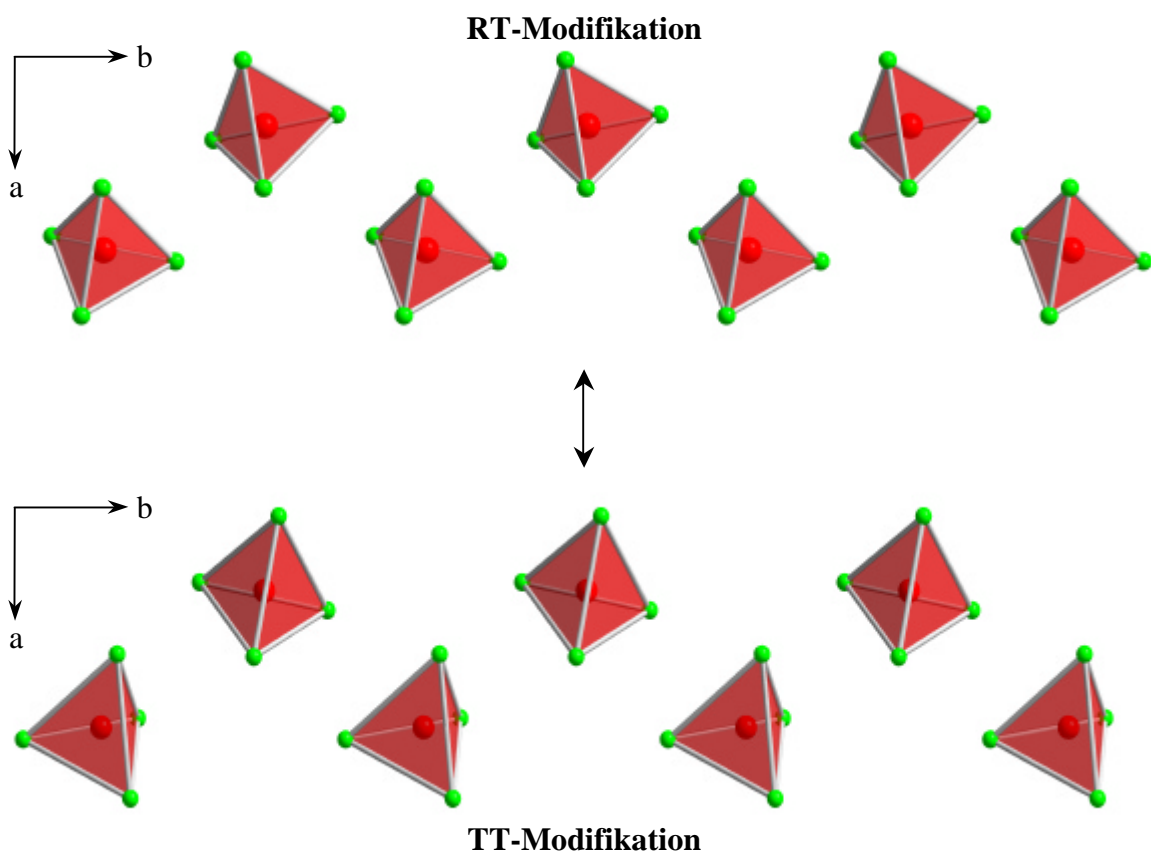


**Abbildung 6.37:** Vergleichende Darstellung ausgewählter Atome in der TT- und RT-Modifikation von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  (Nummerierung, vgl. Tab. 6.12). Die orangefarbenen Verbindungslinien dienen zur besseren Orientierung (Hg: grau, Sb: blau, Ga: rot, Cl: grün).

Nach Verschiebung der einzelnen Lageparameter um den Vektor, der sich aus der Verschiebung der Hg3-Lage ergibt, ist eine Differenzbildung möglich. Die Berechnungen dieser Differenzen (s. Tab. 6.12) bestätigen den starken Einfluß der Phasenumwandlung auf die GaCl<sub>4</sub>-Tetraeder, zeigen aber auch zum Teil Auswirkungen auf das Kationengerüst. Nahezu alle Abweichungen über 10 pm betreffen die Richtungen [010] und [001]. Initiiert wird dies durch eine Verkippung der GaCl<sub>4</sub>-Tetraeder, die hauptsächlich in diese Richtungen auftritt (s. Abb. 6.38). Während die Positionen der Tetraederzentren nahezu unverändert bleiben, treten bei den Cl-Positionen Abweichungen von bis zu 48 pm auf. Die maximale Abweichung innerhalb des Netzwerks wird bei den Positionen Sb1B → Sb1 mit 23.7(2) pm beobachtet.

**Tabelle 6.12:** Berechnete Differenzen vergleichbarer Atomlagen in der TT- und RT-Modifikation von [Hg<sub>2</sub>Sb]GaCl<sub>4</sub>. Hervorgehoben sind Abweichungen mit einer Größe von mehr als 10 pm zwischen beiden Modifikationen (Umrechnung der Atomlagen-Differenzen auf Basis der RT-Gitterkonstanten).

Nr.	Differenz der Atomlagen			Abweichung / pm			
	TT – RT	X <sub>TT-RT</sub>	Y <sub>TT-RT</sub>	Z <sub>TT-RT</sub>	X <sub>TT-RT</sub>	Y <sub>TT-RT</sub>	Z <sub>TT-RT</sub>
1	Hg1A – Hg1	-0.0038(1)	0.0012(1)	<b>0.00862(7)</b>	-4.6(1)	1.1(1)	<b>15.1(1)</b>
2	Hg1B – Hg1	-0.0020(1)	0.0023(1)	<b>0.00603(7)</b>	-2.4(1)	2.1(1)	<b>10.6(1)</b>
3	Hg2 – Hg2	-0.00558(6)	0.0036(2)	0.00015(4)	-6.7(1)	3.2(1)	0.3(1)
4	Hg3 – Hg3	0	0	0	0.0(1)	0.0(1)	0.0(1)
5	Sb1A – Sb1	-0.0024(2)	0.0106(2)	0.0014(1)	-2.9(2)	9.3(2)	2.5(2)
6	Sb1B – Sb1	-0.0028(2)	0.0028(2)	<b>0.0135(1)</b>	-3.4(2)	2.5(2)	<b>23.7(2)</b>
7	Ga1A – Ga1	-0.0028(3)	0.0074(4)	0.0023(2)	-3.3(3)	6.4(3)	4.1(3)
8	Cl1A – Cl1	-0.0057(7)	<b>-0.014(1)</b>	0.0044(7)	-6.8(8)	<b>-12.4(9)</b>	8(1)
9	Cl2A – Cl2	<b>-0.0115(7)</b>	<b>-0.038(2)</b>	<b>0.0112(6)</b>	<b>-13.8(8)</b>	<b>-33(1)</b>	<b>20(1)</b>
10	Cl3A – Cl3	<b>0.010(1)</b>	<b>0.053(2)</b>	<b>0.0222(8)</b>	<b>12(1)</b>	<b>47(2)</b>	<b>39(1)</b>
11	Cl4A – Cl4	-0.004(1)	<b>0.026(2)</b>	<b>-0.028(2)</b>	-4(2)	<b>23(2)</b>	<b>-48(3)</b>
12	Ga1B – Ga1	-0.0009(3)	0.0014(4)	0.0016(2)	-1.1(3)	1.2(3)	2.7(4)
13	Cl1B – Cl1	-0.005 (7)	<b>0.026(1)</b>	0.0033(6)	-6.0(8)	<b>22(1)</b>	6(1)
14	Cl2B – Cl2	-0.0068(7)	<b>0.039(2)</b>	<b>0.0074(6)</b>	-8.2(8)	<b>34(1)</b>	<b>13(1)</b>
15	Cl3B – Cl3	0.0067(9)	<b>-0.035(2)</b>	<b>0.0203(9)</b>	8(1)	<b>-30(2)</b>	<b>36(2)</b>
16	Cl4B – Cl4	0.007(1)	<b>-0.021(2)</b>	<b>-0.028(2)</b>	8(2)	<b>-19(2)</b>	<b>-48(3)</b>

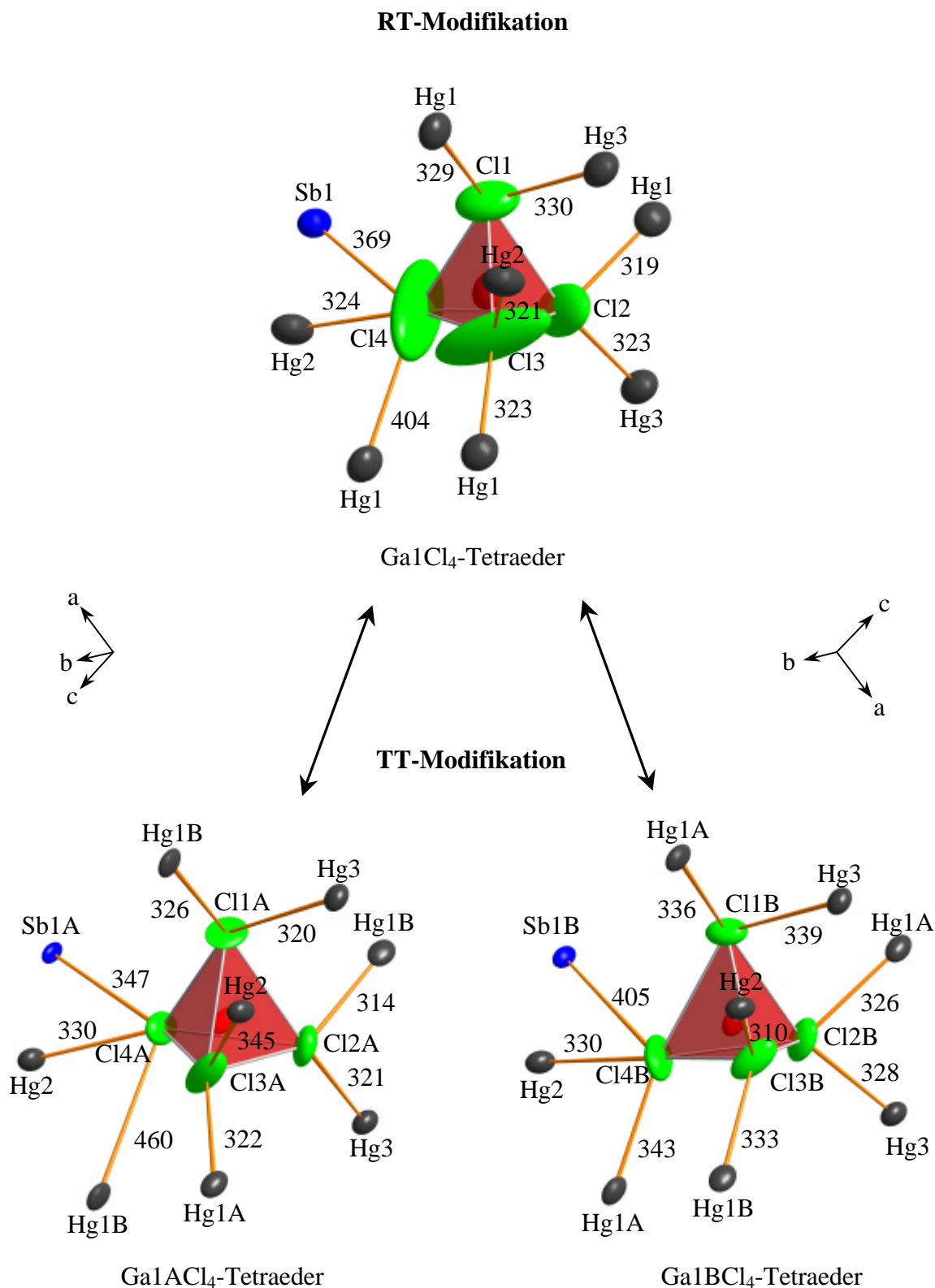


**Abbildung 6.38:** Darstellung der isolierten  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder in der TT- und RT-Phase. Die unterschiedlichen Orientierungen sind deutlich zu erkennen.

Aus den Änderungen der Cl-Lageparameter resultieren zum Teil deutliche Änderungen einzelner Wirt-Gast-Abstände (z.B.  $\text{Cl4-RT}$  und  $\text{Cl4A/B-TT}$ ). Beträgt der  $\text{Hg1-Cl4}$ -Abstand in der RT-Phase noch 404 pm, so kommt es durch die Ausordnung der einzelnen Tetraeder zu einer starken Änderung. Der  $\text{Hg1-Cl4}$ -Abstand (RT) spaltet in die beiden Abstände  $\text{Hg1A-Cl4B}$  und  $\text{Hg1B-Cl4A}$  (TT) mit 343 pm und 460 pm auf. Ähnliches gilt für den  $\text{Sb1-Cl4}$ -Abstand (369 pm (RT)  $\rightarrow$  347/405 pm (TT)).

Berücksichtigt man ausschließlich Wirt-Gast-Abstände unter 400 pm, so führt die Verkippung der Tetraeder in der TT-Phase zu veränderten Koordinationsverhältnissen (s. Abb. 6.39). Beispielsweise weist  $\text{Cl4-RT}$  kurze Abstände zu  $\text{Hg2}$  (324 pm) und  $\text{Sb}$  (369 pm) auf. Für die in der TT-Phase resultierende Lage  $\text{Cl4A}$  sind die Verhältnisse vergleichbar ( $\text{Cl4A}\cdots\text{Hg2}$ : 330 pm;  $\text{Cl4A}\cdots\text{Sb1A}$ : 347 pm),  $\text{Cl4B}$  ist dagegen an zwei Hg-Atome koordiniert ( $\text{Cl4B}\cdots\text{Hg2}$ : 330 pm;  $\text{Cl4B}\cdots\text{Hg1A}$ : 343 pm).





**Abbildung 6.39:** Vergleichende Darstellung der GaCl<sub>4</sub>-Tetraeder und deren Hg- bzw. Sb-Koordination in der TT- und RT-Modifikation von [Hg<sub>2</sub>Sb]GaCl<sub>4</sub>. Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben (Hg: grau, Sb: blau, Ga: rot, Cl: grün).

## 6.5 Die Phasenumwandlung von $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$

### 6.5.1 Einleitung

Die unterschiedlichen Strukturen von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  bei Raum- und Tieftemperatur sind durch Einkristallstrukturanalysen untersucht worden. Der strukturelle Unterschied läßt sich am eindrucksvollsten an der Umorientierung der  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder innerhalb der Hohlräume zeigen (s. Abb. 6.38). Wird bei einer Verbindung eine Phasenumwandlung beobachtet, stellt sich die Frage, ob es sich um einen „schleichenden“ oder einen abrupten Vorgang handelt. Dieser Frage soll im folgenden nachgegangen werden.

### 6.5.2 Phasenumwandlungen – Grundlagen

Für Phasenumwandlungen existieren zahlreiche Beschreibungsmöglichkeiten; ein Überblick wird in [247] gegeben. Unterscheiden kann man grundsätzlich zwischen der phänomenologischen, der kristallchemischen und der thermodynamischen Betrachtungsweise.

#### 6.5.2.1 Phänomenologische Betrachtungsweise

Die phänomenologische Interpretation beschränkt sich ausschließlich auf die augenscheinlichen Effekte. Verläuft beispielsweise aufgrund einer hohen Aktivierungsenergie eine Phasenumwandlung langsam, beobachtet man eine ausgeprägte Hysterese. Ein weiterer Diskussionspunkt ist das reversible und irreversible Verhalten der Umwandlungen. Letztere beschreiben einen einseitig verlaufenden Prozeß, der beispielsweise auftritt, wenn die benötigte Aktivierungsenergie für die Rückumwandlung nicht aufgebracht werden kann, die Phase sozusagen strandet. Die phänomenologische Betrachtung erlaubt aber auch eine Aussage über ein topotaktisches, epitaktisches, monotaktisches oder ataktisches Verhalten der Umwandlung. Hierunter versteht man fest definierte richtungsabhängige Orientierungsbeziehungen, die von dreidimensional (topotaktisch) bis nulldimensional (ataktisch) reichen.

### 6.5.2.2 Kristallchemische Betrachtungsweise

Die kristallchemische Interpretation der Phasenumwandlungen nach BUERGER [248] orientiert sich an den strukturellen Veränderungen. Berücksichtigt werden hierbei Änderungen in der ersten und zweiten Koordinationssphäre, aber auch Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen oder Änderungen des Bindungstyps.

Änderungen innerhalb der ersten Koordinationssphäre können nach zwei verschiedenen Prozessen verlaufen. In der rekonstruktiven Phasenumwandlung kommt es nach der Spaltung von Bindungen zur Ausbildung neuer Bindungen. Die Energie zur Bindungsspaltung ist sehr hoch, und die Umwandlung verläuft meist ataktisch; eine Orientierungsbeziehung zwischen beiden Phasen ist somit nur zufällig. Die dilatative Umwandlung erfolgt bei deutlich geringeren Aktivierungsenergien und ist in den meisten Fällen topotaktisch, da die Phasenumwandlung durch eine kontinuierliche Verschiebung der Atome erfolgt.

Bei den Änderungen der zweiten Koordinationssphäre unterscheidet man zwischen rekonstruktiven und displaziven Umwandlungen. Bei einer Änderung der zweiten Koordinationssphäre bleibt die erste Koordinationssphäre erhalten; dagegen ändert sich die Orientierung der Polyeder zueinander. In der rekonstruktiven Phasenumwandlung kommt es zu einer Veränderung des Verknüpfungsmusters, während bei der displaziven Umwandlung eine Verzerrung und/oder Drehung der Polyeder auftritt. Die Aktivierungsenergien displaziver Umwandlungen sind geringer als bei der rekonstruktiven Umwandlung; erstere verlaufen daher schneller. Da keine Polyederverknüpfungen gelöst werden, wird eine hohe Orientierungsbeziehung zwischen den einzelnen Phasen beobachtet; die Umwandlungen verlaufen in den meisten Fällen topotaktisch.

Für die Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen sind ebenfalls zwei Typen bekannt, die substitutiven und die distortiven Phasenumwandlungen. Erstere beschreibt Platzwechselvorgänge innerhalb der Struktur, wobei Atome, aber auch Leerstellen ihre Positionen wechseln können. Da auch bei dieser Umwandlung Bindungen gebrochen werden, ist die Aktivierungsenergie hoch; die Umwandlung verläuft dementsprechend langsam. Unter der distortiven Umwandlung versteht man eine durch kleine Verschiebungen einzelner Atome induzierte Phasenumwandlung. Die Ursache ist in einer Verkippung der Koordinations-

polyeder begründet, die zu einer Symmetrierniedrigung führt. Ein Spezialfall der distortiven Phasenumwandlung ist die rotative Umwandlung, bei der es zu einer Drehung der Koordinationspolyeder kommt. Da diese Umwandlungen ohne einen direkten Eingriff in die bestehenden Bindungsverhältnisse verlaufen, sind die Aktivierungsenergien gering, die Umwandlungen daher sehr schnell. Bei den substitutiven und distortiven Phasenumwandlungen bestehen direkte Orientierungsbeziehungen zwischen den beteiligten Phasen.

Den Abschluß der kristallchemischen Interpretationen bilden Phasenumwandlungen unter Änderungen des Bindungstyps. Am einfachsten läßt sich diese Art der Phasenumwandlung an dem reversiblen Übergang von metallischem  $\beta$ -Sn zu halbleitendem  $\alpha$ -Sn erklären (Zinnpest). Bei dieser Umwandlung ändert sich der Bindungscharakter von metallisch zu kovalent.

### 6.5.2.3 Thermodynamische Betrachtungsweise

Noch nicht diskutiert wurde die thermodynamische Betrachtung nach EHRENFEST [249]. Hierbei dient die Gibbs'sche Freie Enthalpie ( $G$ ) als Kriterium der Phasenumwandlung. Während sich die Freie Energie bei einer Phasenumwandlung kontinuierlich ändert, können sich andere thermodynamische Größen ( $Z_i$ ), z.B. die Entropie oder die spezifische Wärme, diskontinuierlich verhalten. Die Ordnung ( $n$ ) der Umwandlung orientiert sich an der Ordnung jener partiellen Ableitung ( $\partial^n G / \partial Z_i^n$ ), in der die erste Unstetigkeit auftritt.

### 6.5.2.4 Weiterführende Betrachtungsweisen

Wie bei den anderen Betrachtungsweisen ist die Interpretation stark idealisiert und beschreibt nur *einen* Gesichtspunkt der Phasenumwandlung. Bereits 1937 versuchte LANDAU [250] durch die Einführung eines Ordnungsparameters, die thermodynamische Betrachtung weiter zu präzisieren, um dadurch einen phänomenologischen Zugang für Phasenumwandlungen „gemischter“ Ordnung zu erhalten.

Ein anderes Vorgehen wurde von ROY [251] vorgeschlagen. In einer dreidimensionalen Auftragung sollten die strukturellen, kinetischen und thermodynamischen Aspekte berücksichtigt werden. Diese feinere Rasterung sollte eine präzisere Beschreibung und einen besseren Vergleich von Phasenumwandlungen ermöglichen.

### 6.5.2.5 Die Landau-Theorie

Für die folgenden röntgenographischen Untersuchungen ist ein dezidierterer Blick auf die Landau-Theorie nötig [250,252,253]. Durch die Einführung des Ordnungsparameters ist eine Unterscheidung von Phasen aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften am Umwandlungspunkt möglich. Die über eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung verbundenen Phasen stehen in einer direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehung [254], durchlaufen somit entweder einen translationsgleichen, klassengleichen oder isomorphen Übergang.

Die Diskussion der Effekte wird durch eine Potenzreihenentwicklung der Gibbs'schen Freien Enthalpie ( $G$ ) nach dem Ordnungsparameter ( $Q$ ) ermöglicht. Die Gibbs'sche Freie Enthalpie ist somit nicht nur eine Funktion der Temperatur ( $T$ ) und des Druckes ( $p$ ), sondern auch des Ordnungsparameters (s. Gl. 6.2).

$$G(p,T,Q) = G_0(p,T) + aQ + \frac{1}{2} bQ^2 + \frac{1}{3} cQ^3 + \frac{1}{4} dQ^4 + \dots \quad \text{Gl. 6.2}$$

Hierin ist  $G_0$  die freie Enthalpie bei  $Q = 0$ . Aus den notwendigen und hinreichenden Bedingungen für das Erreichen eines Minimums (s. Gl. 6.3) und deren konsequente Anwendung auf die Reihenentwicklung (s. Gl. 6.4 u. 6.5) lassen sich bereits Vorhersagen für die Koeffizienten  $a$  und  $b$  der symmetrischeren Phase oberhalb der Umwandlungstemperatur ( $T_c$ ) treffen, die bei Phasenstabilität einzuhalten sind (s. Gl. 6.6).

$$(\partial G/\partial Q)_{p,T} = 0 \quad \wedge \quad (\partial^2 G/\partial Q^2)_{p,T} > 0 \quad \text{Gl. 6.3}$$

$$(\partial G/\partial Q)_{p,T} = a + bQ + cQ^2 + dQ^3 + \dots = 0 \quad \text{Gl. 6.4}$$

$$(\partial^2 G/\partial Q^2)_{p,T} = b + 2cQ + 3dQ^2 + \dots > 0 \quad \text{Gl. 6.5}$$

$$A = (\partial G/\partial Q) \Big|_{T \geq T_c} = 0 \quad \wedge \quad B = (\partial^2 G/\partial Q^2) \Big|_{T \geq T_c} > 0 \quad \text{Gl. 6.6}$$

Für den Koeffizienten  $d$  des  $Q^4$ -Gliedes muß es sich analog zu  $b$  ebenfalls um eine positive Größe handeln, da andernfalls die Freie Enthalpie für große  $Q$ -Werte gegen  $-8$

streben würde. Sollen durch die Reihenentwicklung Umwandlungen höherer Ordnungen beschrieben werden, müssen die Glieder ungerader Potenz wegfallen, um mögliche Sprungstellen zu vermeiden; die entsprechenden Koeffizienten müssen somit Null werden.

Wird die Reihe nach der vierten Potenz abgebrochen, lassen sich die zugehörigen Ableitungen deutlich reduzieren (s. Gl. 6.7 – 6.9).

$$\text{Gl. 6.7} \quad G(p,T,Q) = G_0(p,T) + \frac{1}{2} bQ^2 + \frac{1}{4} dQ^4$$

$$\text{Gl. 6.8} \quad (\partial G/\partial Q)_{p,T} = bQ + dQ^3 = Q \cdot (b + dQ^2) = 0$$

$$\text{Gl. 6.9} \quad (\partial^2 G/\partial Q^2)_{p,T} = b + 3dQ^2 > 0$$

Für die erste Ableitung ergeben sich zwei Lösungen: eine für die höhersymmetrische ( $Q = 0$ ) und eine für die niedersymmetrische Phase (s. Gl. 6.10).

$$\text{Gl. 6.10} \quad Q = \pm(-b/d)^{1/2}$$

Eine reelle Lösung dieser Gleichung ist nur bei  $b/d < 0$  möglich. Unter der Berücksichtigung, daß der Koeffizient des Gliedes mit der höchsten Potenz einen Wert positiven Wert besitzen muß, um die Stabilität der Phase zu gewährleisten, kann Gleichung 6.10 nur erfüllt werden, wenn  $b < 0$  wird. Diese Aussage setzt an der Umwandlungstemperatur ( $T_c$ ) einen Vorzeichenwechsel voraus, da für die symmetrischere Phase ( $T = T_c$ ) entsprechend Gleichung 6.6 für den Koeffizienten des quadratischen Gliedes  $b > 0$  gilt. Erfüllt werden die Bedingungen durch eine temperaturabhängige Gestaltung von  $b$  (s. Gl. 6.11).

$$\text{Gl. 6.11} \quad b = b' \cdot (T - T_c) \quad \text{mit} \quad b' = \text{konst.} > 0$$

Wird diese Funktion in Gleichung 6.10 implementiert, erhält man eine allgemeingültige Gleichung, die eine Einteilung der Phasenumwandlungen ermöglicht (s. Gl. 6.12).

$$\text{Gl. 6.12} \quad Q = \pm(-b'/d \cdot (T - T_c))^{1/2} \quad \text{bzw.} \quad Q = \pm(-b'/d \cdot (T - T_c))^\beta \quad \text{mit} \quad \beta = 1/2$$

Für eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung erhält man einen kritischen Exponenten von  $\beta = 1/2$ . In diesem Fall spricht man von einem idealen Landau-Verhalten, bei dem die Umwandlung ausschließlich durch weitreichende („long-range“) Kräfte bestimmt wird. Aufgrund der zahlreichen Vereinfachungen und Unzulänglichkeiten der Theorie sind auch Exponenten möglich, die von  $\beta = 1/2$  abweichen. Bei einem Wert von  $\beta = 1/4$  spricht man von einem trikritischem Verhalten, das durch lokale („short-range“) Kräfte bestimmt wird. Bei Phasenumwandlungen mit  $\beta < 1/4$  wird ein diskontinuierliches Verhalten beobachtet; man spricht von Umwandlungen partiell erster Art.

### 6.5.3 Bestimmung des kritischen Exponenten

Der kritische Exponent kann bei Kenntnis der jeweiligen Auslöschungsbedingungen aus einer temperaturabhängigen Intensitätsmessung der symmetrieabhängigen Reflexe erfolgen. Die Proportionalität von Intensität und dem Quadrat des Ordnungsparameters (s. Gl. 6.13) erlaubt dessen Berechnung.

$$Q^2 \propto I \quad \Rightarrow \quad I^{1/2} \propto |T - T_c|^\beta \quad \text{Gl. 6.13}$$

Bei der Phasenumwandlung der Verbindung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  (TT:  $P2_1cn$ , RT:  $Pbcn$ ) ergeben sich für die TT-Phase durch den Verlust der Gleitspiegelebene  $b$  unterschiedliche Auslöschungsbedingungen für die  $0kl$ -Reflexe (s. Abb. 6.40).

Die Datenerfassung erfolgte mit einem Enraf-Nonius CAD4 mit graphit-monochromatisierter  $\text{Ag-K}\alpha$ -Strahlung. Für die temperaturabhängigen Messungen mußte der Meßaufbau modifiziert werden. Die Kühlung des Kristalls erfolgte über einen laminaren Stickstoffstrom, der von oben über den Kristall geleitet wurde.

ORTHORHOMBIC, Laue class $mmm$ ( $2/m$ $2/m$ $2/m$ )										
Reflection conditions							Laue class $mmm$ ( $2/m$ $2/m$ $2/m$ )			
$hkl$	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	Extinction symbol	Point group		
								222	$mm2$ $m2m$ $2mm$	$mmm$
		$l$		$h$		$l$	$P2_1--$ $P-c-$ $P--n$	$P2_122$ (17)		$Pmc2_1$ (26) $Pm2_1n$ (31)
		↓		↓		↓	↓			
	×	$l$	$h+k$	$h$	$k$	$l$	$P-cn$		$P2_1cn$ (33)	$Pmcn$ (62)
		↑		↑		↑				
		$k$	$l$	$h+k$	$h$	$k$	$Pbcn$			$Pbcn$ (60)
		↑		↑		↑	↑			
		$k$				$k$	$Pb--$		$Pbm2_1$ (26)	$Pbmm$ (51)
		$l$				$l$	$P-c-$		$Pmc2_1$ (26)	$Pmcm$ (51)
			$h+k$	$h$	$k$		$P--n$		$Pm2_1n$ (31)	

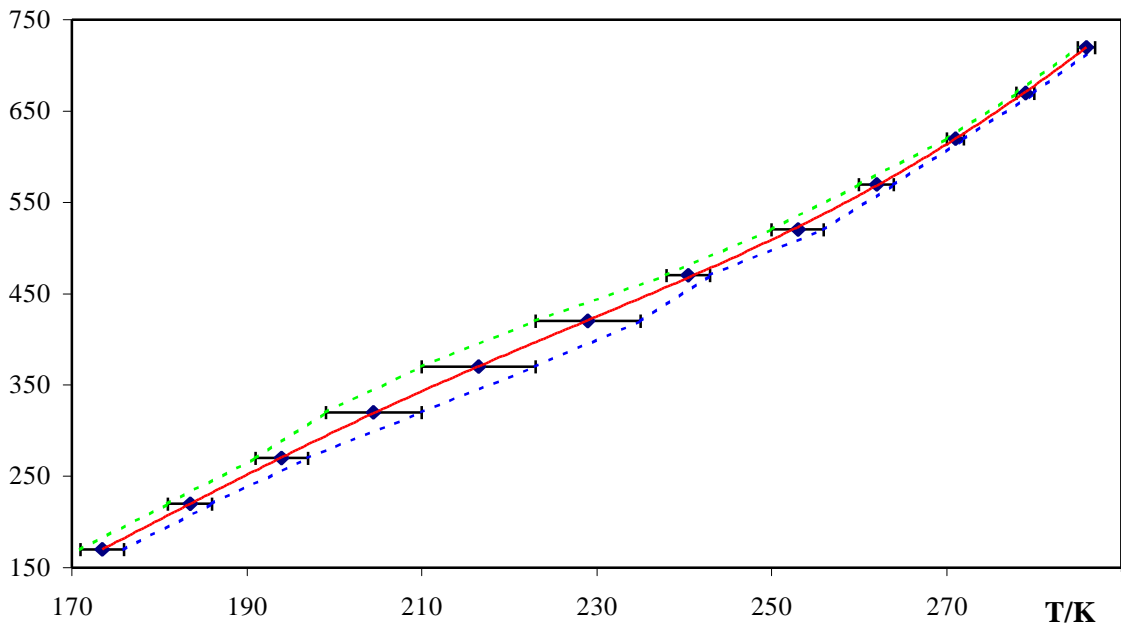
Abbildung 6.40: Vergleich der Auslöschungsbedingungen für die Raumgruppen  $P2_1cn$  und  $Pbcn$ .

Die Temperierung des  $N_2$ -Stroms erfolgte über eine Heizwendel im Inneren eines verspiegelten und evakuierten Dewar-Rohres. Die Stabilisierung der laminaren Strömung wurde durch einen Trägergasmantel erreicht. Um eine Eisbildung am Kristall während den TT-Messungen zu verhindern, wurde das CAD4 hermetisch von der Umgebungsluft abgeschlossen und die Luftfeuchtigkeit durch die Verwendung eines Trockenmittels (Sicapent) verringert.

Die exakte Fokussierung des Stickstoffstroms und die Ermittlung der Heizraten erfolgte über ein externes Thermoelement. Dieses wurde vor und nach der Meßreihe an den Ort des Kristalls gebracht und ermöglichte neben der Ermittlung einer Kalibrierkurve für die Heizrate (s. Abb. 6.41) auch eine Kontrolle des Aufbaus, da bereits kleinste Veränderungen der Geometrie zu signifikanten Temperaturänderungen am Kristall führen können.



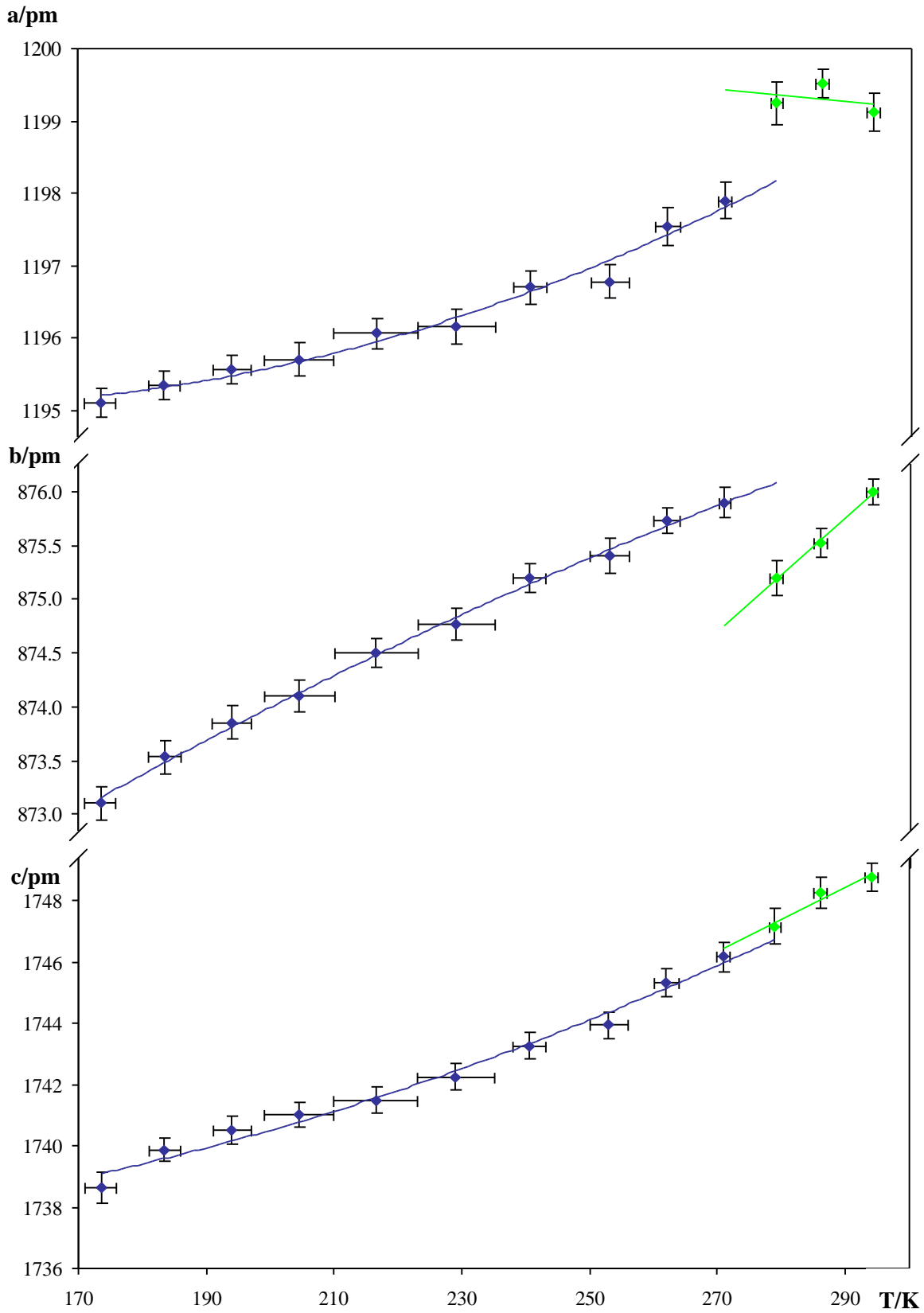
## Reglereinstellung



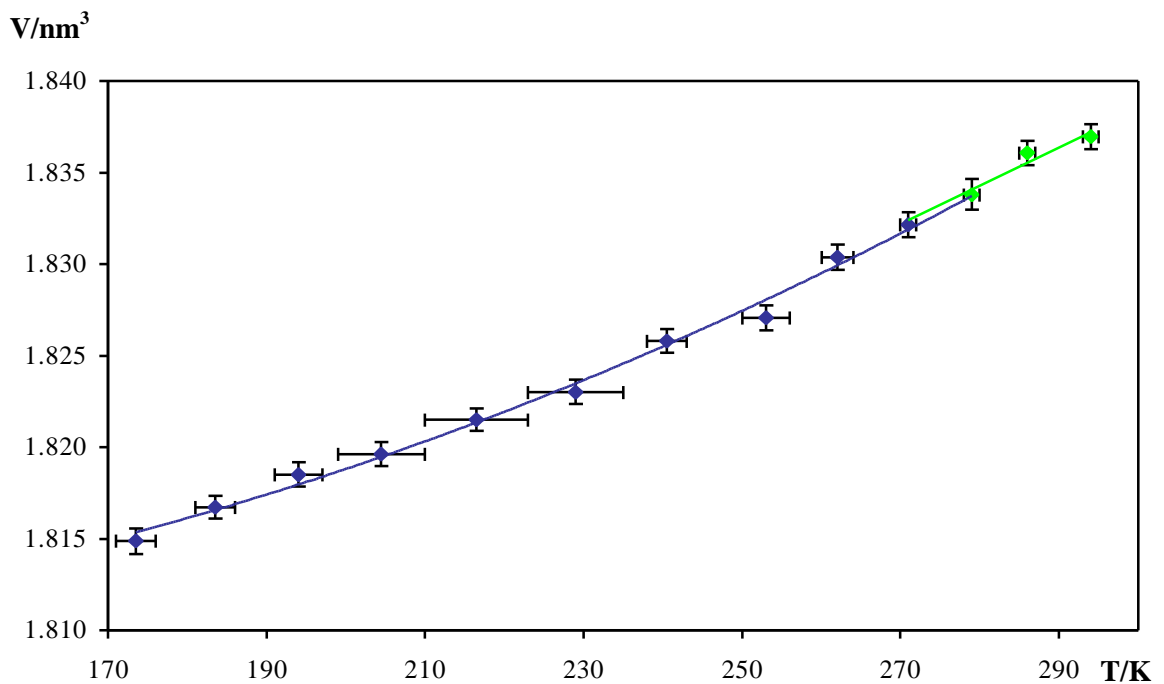
**Abbildung 6.41:** Temperatur und zugehörige Reglereinstellung vor (grün) und nach (blau) den temperaturabhängigen Messungen. Für die spätere Auswertung wurde der Mittelwert (rot) verwendet.

Die spindelförmige Aufspaltung der Meßwerte ist auf den verwendeten Regler zurückzuführen und muß toleriert werden. Die maximale Differenz zur mittleren Kalibrierkurve liegt im Bereich von 200 K bis 240 K bei 6.5 K. Bei Minimal- und Maximallast der Steuereinheit treten nur marginale Unterschiede von ca. 1 K zum Mittelwert der Kalibrierkurven auf.

Vor den eigentlichen Messungen wurden bei Raumtemperatur über einen Suchmodus 25 Reflexe mit unterschiedlichen  $\chi$ -Werten gemessen und indiziert. Für eine Präzisierung der Zellparameter wurde anschließend eine manuelle Auswahl 25 intensitätsstarker Reflexe getroffen, die in beiden Phasen vorhanden waren und die drei Raumrichtungen möglichst gleichmäßig repräsentierten. Durch wiederholte Zellbestimmung bei unterschiedlichen Temperaturen wurden die Gitterkonstanten als Funktion der Temperatur bestimmt (s. Abb. 6.42 u. 6.43). Über die Zellparameter wurde im Verlauf der späteren Untersuchungen (die einzelnen Messungen bedurften mehrerer Tage) die Proben-temperatur verifiziert.



**Abbildung 6.42:** Die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Trendlinien der TT-Phase (blau) und RT-Phase (grün) wurden über den Bereich der Phasenumwandlung extrapoliert.



**Abbildung 6.43:** Das Zellvolumen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Trendlinien der TT-Phase (blau) und RT-Phase (grün) wurden über den Bereich der Phasenumwandlung extrapoliert.

Bereits die Auftragungen der Zellparameter  $a$  und  $b$  in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen Sprungstellen im Bereich von 271 K bis 279 K, die auf eine Phasenumwandlung erster Ordnung schließen lassen. Der Verlauf der Gitterkonstante  $c$  als auch der Verlauf des Zellvolumens ist in diesem Bereich dagegen stetig. Aus diesen Parametern ergeben sich somit keine Hinweise auf eine Phasenumwandlung. Den entgeltigen Beweis für eine Phasenumwandlung kann daher nur die Auftragung der Intensitäten der  $0kl$ -Reflexe als Funktion der Temperatur erbringen.

Durch die unterschiedlichen Auslöschungsbedingungen der RT- und TT-Phase (s. Abb. 6.40) sollten die Intensitäten der  $0kl$ -Reflexe beim Übergang in die höhersymmetrische Phase (Umwandlungstemperatur ( $T_c$ ), TT→RT) auf Null zurückgehen, während die Intensitäten der übrigen Reflexe weitestgehend von der Umwandlung unberührt bleiben sollten.

Für eine erfolgreiche Intensitätsbestimmung der  $0kl$ -Reflexe wurde zunächst die Apertur an die Reflexprofile angepaßt. Hierfür wurden  $\omega\theta$ -plots der 25 intensitätsstarken

Reflexe aus der SETANG-Reihe verwendet. Anschließend erfolgte die Auswahl möglichst intensitätsstarker  $0kl$ -Reflexe sowie von Intensitätskontroll- und Orientierungskontrollreflexen bei tiefer Temperatur (174(3) K). In der folgenden Meßroutine wurden die ausgewählten Reflexe gezielt angesteuert und deren Intensität bei den zuvor bestimmten Temperaturen im  $\omega/2\theta$ -Modus vermessen. Jeder Messung ging eine Überprüfung der Zellparameter voraus. Für die Verbindung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  wurde eine stetige Intensitätsabnahme der  $0kl$ -Reflexe beobachtet; bei 279 K ist die Intensität gleich Null (s. Abb. 6.44).

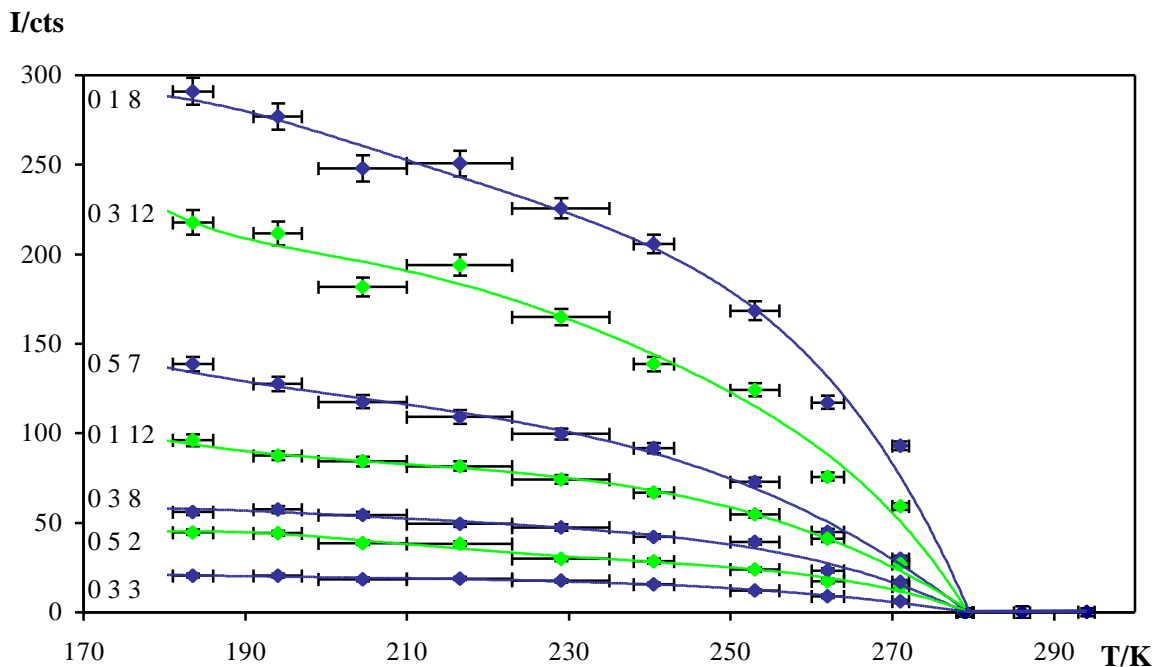


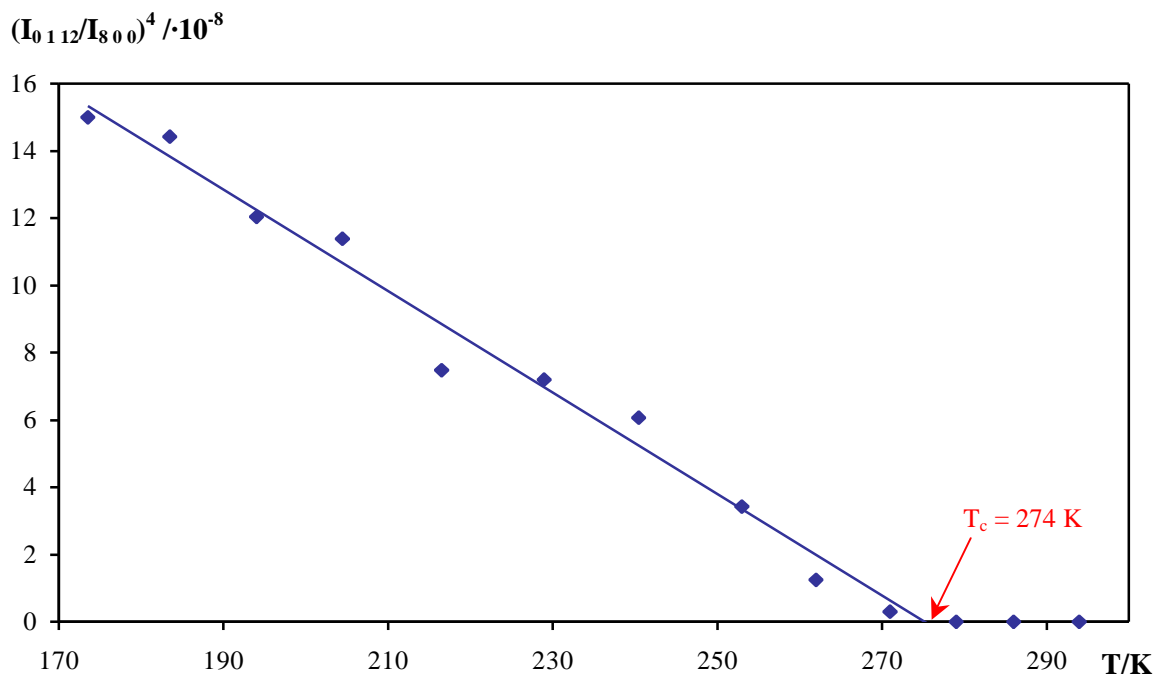
Abbildung 6.44: Intensitäten ausgewählter  $0kl$ -Reflexe in Abhängigkeit von der Proben­temperatur.

Durch die Intensitätsbestimmung der  $0kl$ -Reflexe und die Normierung mittels Intensitätskontrollreflexen ( $I_k$ ) ist die Bestimmung des Landau-Faktors möglich. Unter Berücksichtigung von Gleichung 6.13 erhält man für die normierten  $0kl$ -Reflexe die Proportionalität (s. Gl. 6.14),

Gl. 6.14 
$$(I_{0kl}/I_k)^{1/2} \propto |T - T_c|^\beta$$

in der jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt die Umwandlungstemperatur noch

unbestimmt ist. Für die Berechnung des Landau-Faktors ist eine Extrapolation der Umwandlungstemperatur durch Auftragung der normierten Intensitäten der  $0kl$ -Reflexe als Funktion der Temperatur notwendig. Eine lineare Funktion wird näherungsweise bei einer Auftragung von  $(I_{0kl}/I_k)^4 = f(T)$  beobachtet (s. Abb. 6.45). Für die fünf intensivitätsstärksten  $0kl$ -Reflexe erhält man nach der Normierung im Mittel eine Umwandlungstemperatur von 274 K. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den zeitgleich erfolgten TT-DSC-Messungen (s. Kap. 6.5.6) überein (Durschnittswert aus vier Zyklen: 276.5 K). Aufgrund des exakteren Verfahrens erfolgte die Bestimmung des Landau-Faktors mit der aus den DSC-Messungen bestimmten Umwandlungstemperatur.



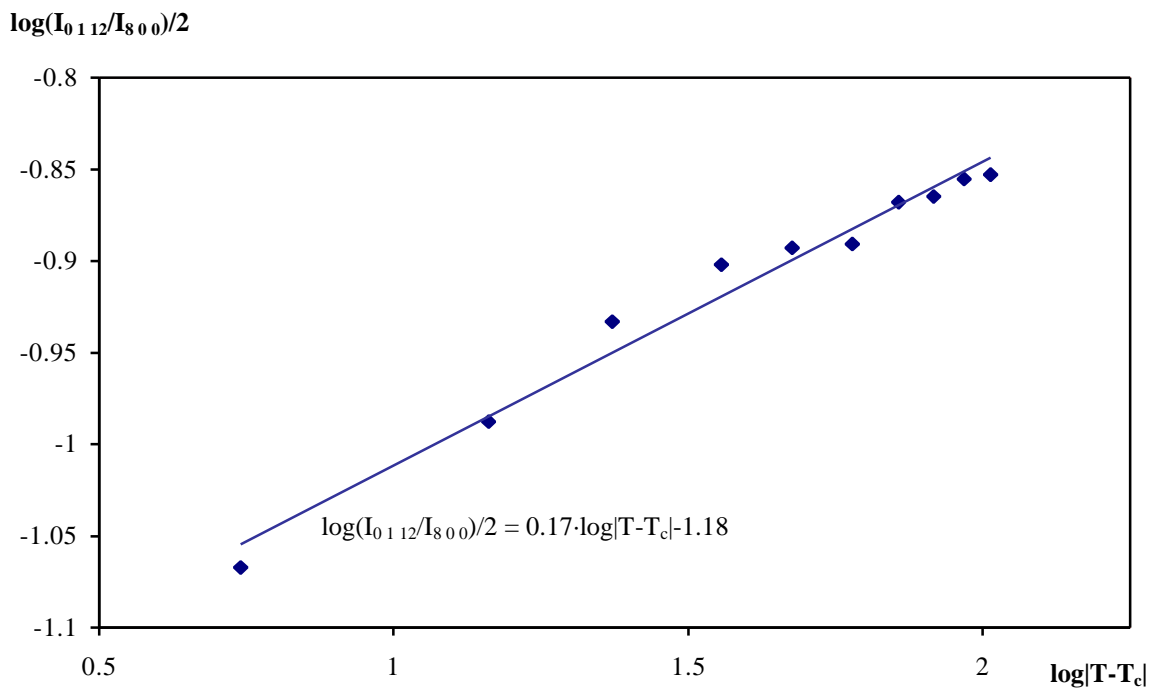
**Abbildung 6.45:** Graphische Bestimmung der Umwandlungstemperatur ( $T_c$ ) am Beispiel des 0 1 12-Reflexes durch Auftragung von  $(I_{0112}/I_{800})^4$  als Funktion der Temperatur (T).

Durch Logarithmieren der Gleichung 6.14 erhält man einen Ausdruck (s. Gl. 6.15), der eine einfache graphische Bestimmung des Landau-Faktors ermöglicht. Entsprechend der allgemeinen Geradengleichung ( $y = mx + b$ ) läßt sich der kritische Exponent ( $\beta$ ) aus der Steigung der Ausgleichsgeraden entnehmen (s. Abb. 6.46).

$$\log(I_{0kl}/I_k)/2 \propto \beta \cdot \log |T - T_c|$$

Gl. 6.15

Aus den temperaturabhängigen Messungen der Intensitäten der fünf intensivsten und somit aussagekräftigsten  $0kl$ -Reflexe erhält man einen mittleren kritischen Exponenten von 0.19. Dieser Wert liegt im Erfahrungsbereich diskontinuierlicher Umwandlungen partiell erster Art. Im Hinblick auf das diskontinuierliche Verhalten der Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  und das kontinuierliche Verhalten des Zellvolumens und der Gitterkonstante  $c$  ist diese Beschreibung gerechtfertigt.



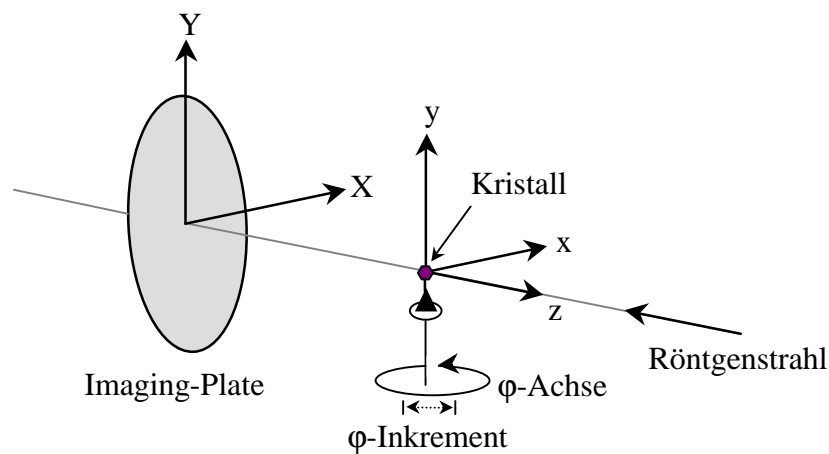
**Abbildung 6.46:** Graphische Bestimmung des Landau-Faktors am Beispiel des  $0112$ -Reflexes. Die Steigung der jeweiligen Geraden entspricht dem Landau-Faktor.

### 6.5.4 Präzessionsaufnahmen

Zusätzlich zu den temperaturabhängigen Einkristallmessungen am CAD-4 konnte die Phasenumwandlung von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  durch Präzessionsschichten, die auf Basis von IPDS-Daten berechnet wurden (SPACE, [34]), verifiziert werden.

Für Standardmessungen wird das optimale  $\phi$ -Inkrement aus den Gitterkonstanten, dem Plattenabstand und der verwendeten Röntgenstrahlung ermittelt. Die anschließende Messung erfolgt bei gleichzeitiger Drehung des Kristalls um den ermittelten Wert

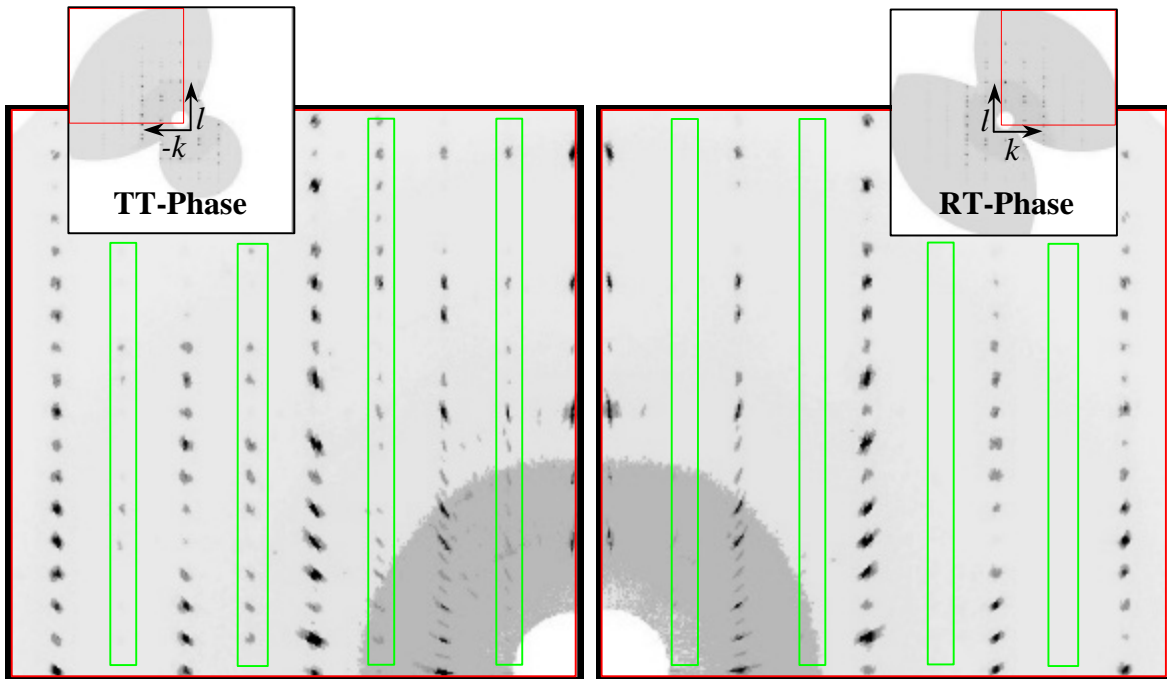
(Rotation) oder bei kleineren  $\varphi$ -Inkrementen mit einer oszillierenden Bewegung. Zur Anfertigung aussagekräftiger Präzessionsschichten sind diese  $\varphi$ -Inkmente ( $\Delta\varphi$ ) in den meisten Fällen zu groß. Um eine präzise Wiedergabe der Intensitätsverteilungen und möglichst vollständige  $hkl$ -Schichten zu erhalten, wurde ein  $\varphi$ -Inkrement von  $0.5^\circ$  und ein Meßbereich von  $200^\circ$  in  $\varphi$  gewählt. Die Meßanordnung ist der Abbildung 6.47 zu entnehmen.



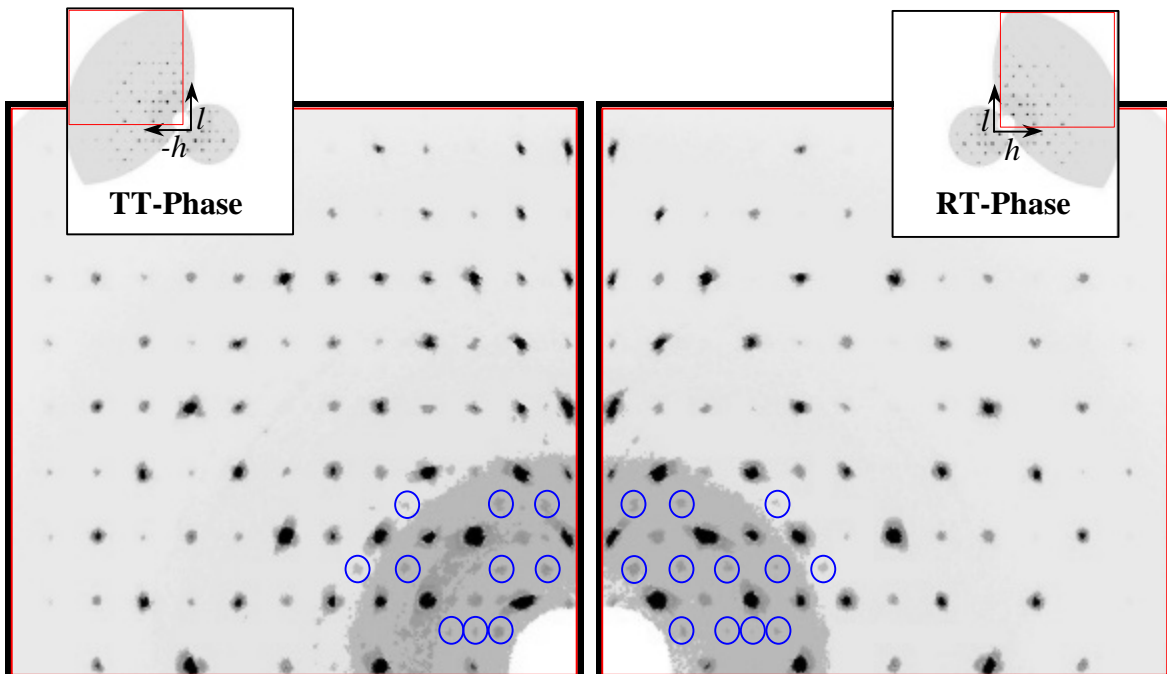
**Abbildung 6.47:** Schematischer Strahlengang des Röntgenstrahls und die zugrundeliegenden Koordinatensysteme.

Die erhaltenen Präzessionsaufnahmen der  $0kl$ -Schicht zeigen die für  $P2_1cn$  und  $Pbcn$  typischen Auslöschungsbedingungen. In der RT-Messung ist die Auslöschungsbedingung  $0kl$ :  $k = 2n+1$  erfüllt, nicht aber in der TT-Messung (s. Abb. 6.48).

Bei genauerer Betrachtung treten in den beiden Phasen weitere Reflexe auf ( $I \ll 0.01 \cdot I_{\max}$ ,  $I_{\max} = 65535$  counts), die sich nicht ganzzahlig indizieren lassen, sich aber durch eine  $4 \times 4 \times 4$ -Überstruktur erklären ließen. In der  $h0l$ -Schicht (s. Abb. 6.49) treten beispielsweise zahlreiche Reflexe auf, die von der Phasenumwandlung unberührt bleiben, sich aber nicht mit den gewählten Gitterpunkten in Einklang bringen lassen. Sie zählen zu den intensivitätsstärksten Überstrukturreflexen. Eine Interpretation als  $\lambda/2$ -Reflexe scheidet aufgrund fehlender intensivitätsstarker  $\lambda$ -Reflexe aus. Für eine exaktere Beschreibung ist der Informationsgewinn durch die Reflexe jedoch zu gering.



**Abbildung 6.48:** Simulierte Präzessionsaufnahmen der  $0kl$ -Schichten von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  im Vergleich. Für die TT-Messung wird die Auslöschungsbedingung  $0kl: k = 2n+1$  nicht erfüllt, sehr wohl aber in der RT-Messung (grün).

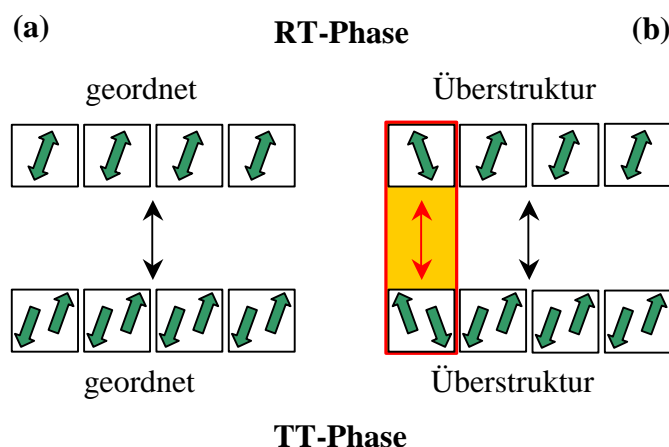


**Abbildung 6.49:** Simulierte Präzessionsaufnahmen der  $h0l$ -Schicht von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  im Vergleich. In beiden Phasen treten Überstrukturreflexe auf (blau).



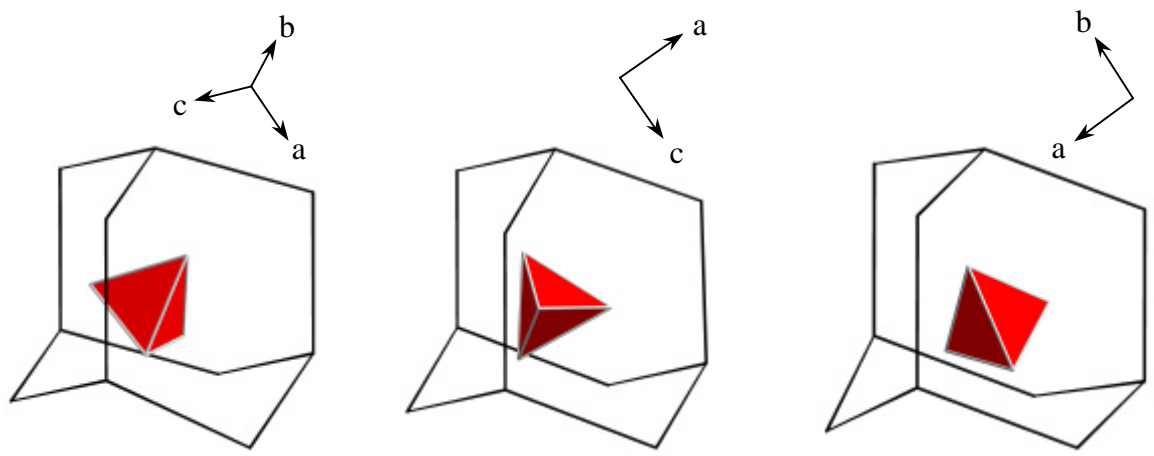
Die Überstruktur könnte durch das Auftreten eines komplizierteren Verkipfungsmusters hervorgerufen werden. Bei den geringen Energien, die für rotatorische Umwandlungen notwendig sind, kann die Möglichkeit einer partiellen Umorientierung der  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder in den weiträumigen Hohlräumen postuliert werden.

Die Tetraeder in den geordneten und umorientierten Bereichen sollten identische Charakteristika aufweisen. In der RT-Phase der umorientierten Bereiche sollten daher ebenfalls ausgeprägte zigarrenförmige Schwingungsellipsoide der Cl-Lagen vorliegen. Beim Übergang in die TT-Phase kommt es zur Aufspaltung der Lagen und einem „Einrasten“ der  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder (s. Abb. 6.50). Da es sich bei der Fehlorientierung um ein phasenübergreifendes Phänomen handelt, bleiben auch die Überstruktureffekte erhalten.



**Abbildung 6.50:** Schematische Darstellung der Tetraederorientierung (a) geordnet und (b) mit einer Fehlorientierung (rot/gelb hinterlegt). Die grünen Doppelpfeile symbolisieren die Tetraeder in der RT-Phase. Beim Übergang in die TT-Phase „rasten“ die Tetraeder in den Extrempositionen ein (aufgrund der Lagenaufspaltung jeweils zwei einfache Pfeile).

Begünstigt wird eine mögliche Fehlorientierung durch die hohe Pseudosymmetrie des Hohlräume. Verständlich wird dies bei einer Reduzierung des Käfigs auf das adamantanartige Sb-Gerüst (s. Abb. 6.51); so sind sechs Orientierungen mit nahezu deckungsgleichem Gerüst, aber deutlich unterschiedlicher Ausrichtung des eingelagerten Gastes möglich. Bezogen auf die Gesamtstruktur bedeutet dies, daß neben der bekannten Wirt-Gast-Orientierung fünf potentielle  $\text{GaCl}_4$ -Orientierungen denkbar sind, in denen vergleichbare Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast auftreten.



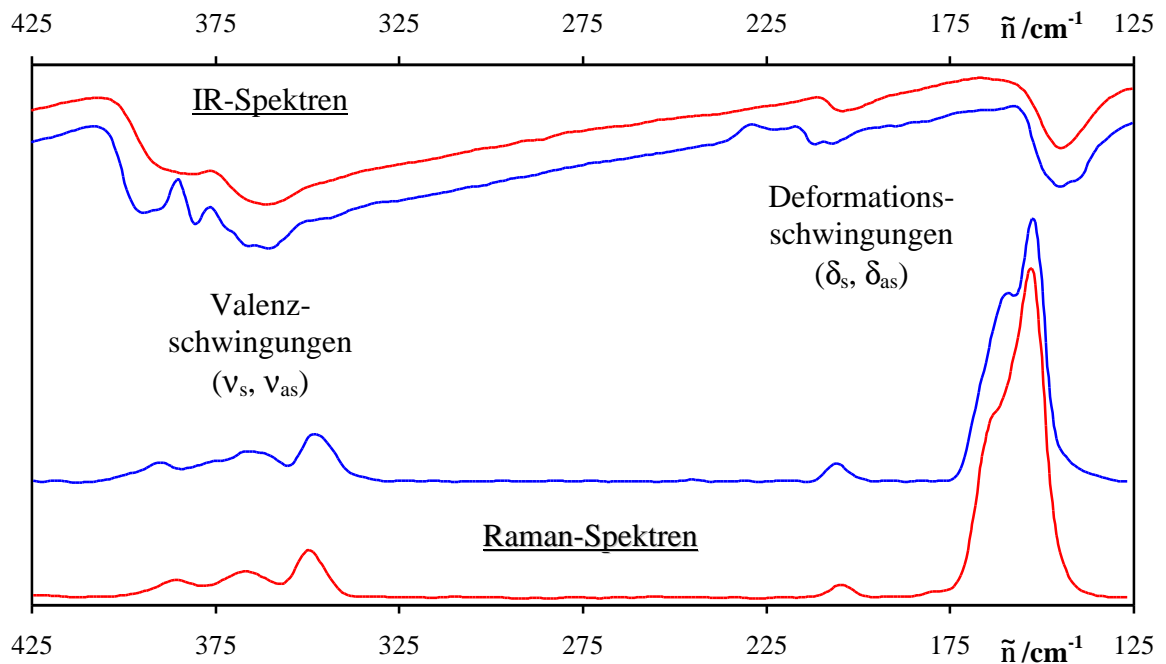
**Abbildung 6.51:** Eine Auswahl schematischer Darstellungen der Hohlräume (bei RT) mit den eingelagerten Gästen. Das durch Antimon aufgespannte adamantanartige Konstrukt zeigt bei den unterschiedlichen Blickrichtungen nur marginale Unterschiede, die Ausrichtung des Gastes ändert sich jedoch stark.

### 6.5.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Neben der röntgenographischen Methode bietet sich in vielen Fällen die schwingungsspektroskopische Untersuchung von Phasenübergängen an. Aufgrund der hohen Wirt-Gast-Abstände und der zu vernachlässigenden Bindungsordnung sind im vorliegenden Fall keine nennenswerten Wirt-Gast-Schwingungen zu erwarten. Die Änderungen innerhalb des Hg-Sb-Gerüsts sind ebenfalls sehr gering; ein signifikanter Einfluß der Phasenumwandlung auf die Hg-Sb-Schwingungen ist daher nicht zu erwarten. Die größten Erfolgsaussichten für den schwingungsspektroskopischen Nachweis der Phasenumwandlung sollten bei den Ga-Cl-Schwingungen bestehen. Die Symmetrierniedrigung beim Übergang in die TT-Phase könnte zu einer Aufspaltung des Bandensystems führen. Durch Auftragung der Halbwertsbreite der einzelnen Banden als Funktion der Temperatur sollte eine Bestimmung der Umwandlungstemperatur möglich sein.

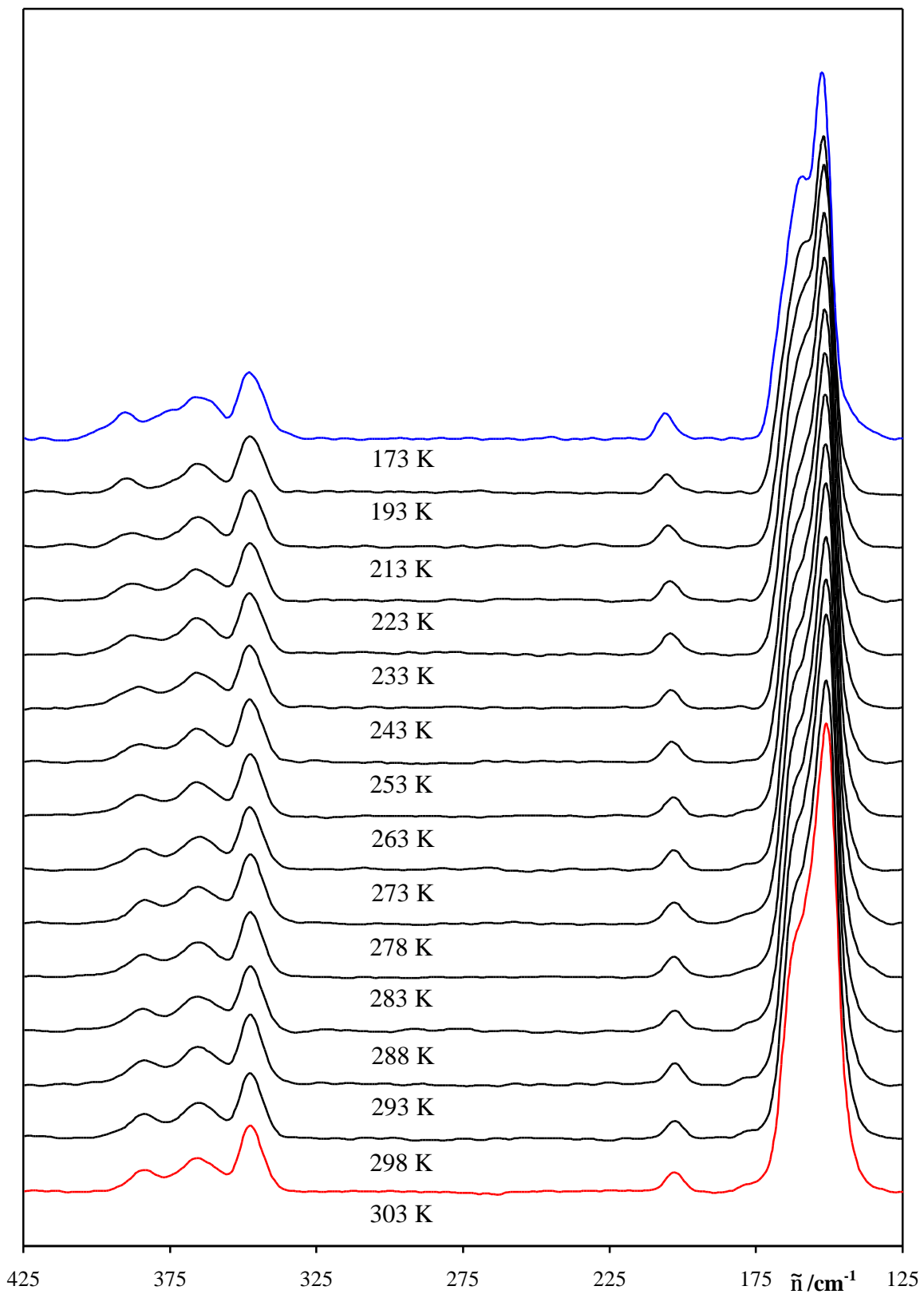
Für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden gemörserte  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ -Kristalle verwendet. Eine Verfälschung der Messungen durch Nebenprodukte ist daher ausgeschlossen.

Erste Übersichtspektren bestätigen, daß der Bereich der Valenz- und Deformations-schwingungen isolierter  $\text{GaCl}_4$ -Tetraeder [255] ( $125 \text{ cm}^{-1}$  bis  $425 \text{ cm}^{-1}$ ) für die Untersuchungen am günstigsten ist. Sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum kann bei der TT-Messung (98 K) im Vergleich zur RT-Messung ein abweichendes Bandenprofil und die Aufspaltung einzelner Banden beobachtet werden (s. Abb. 6.52).



**Abbildung 6.52:** Vergleich der IR- und Ramanspektren bei RT (rot) und TT (blau). In der TT-Messung beobachtet man eine Aufspaltung der Bandensysteme.

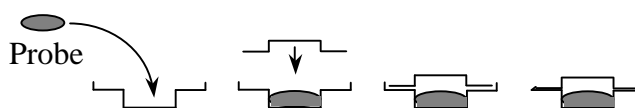
Aufgrund einer fehlenden Probenaufnahme für stark luftempfindliche Proben mußte auf langwierige temperaturabhängige IR-Meßserien verzichtet werden. Die Untersuchungen beschränkten sich daher auf eine temperaturabhängige Meßreihe der ramanaktiven Schwingungen (s. Abb. 6.53). Mit sinkender Temperatur kann eine deutliche Separation der Deformationsbanden im Wellenzahlbereich von  $125 \text{ cm}^{-1}$  bis  $175 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Eine Auftragung der ermittelten Halbwertsbreiten als Funktion der Temperatur zeigt jedoch bei allen im Meßbereich auftretenden Banden keine Hinweise auf eine Phasenumwandlung im Bereich um 273 K.



**Abbildung 6.53:** Ramanspektren im Wellenzahlbereich von  $125\text{ cm}^{-1}$  bis  $425\text{ cm}^{-1}$  bei Temperaturen von  $173\text{ K}$  (blau) bis  $303\text{ K}$  (rot).

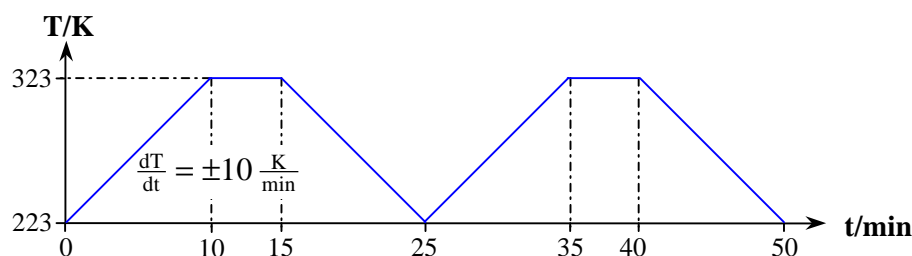
## 6.5.6 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Bestimmung der exakten Umwandlungstemperatur und -enthalpie wurden TT-DSC-Messungen durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden ausschließlich gemörserte  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ -Kristalle verwendet. 10.0 mg bzw. 10.4 mg des Pulvers wurden unter Argon in teflonbeschichtete Aluminium-Pfännchen gegeben und die Pfännchen anschließend unter Argon kalt verschweißt (s. Abb. 6.54).



**Abbildung 6.54:** Schematische Darstellung der Kaltverschweißung der teflonbeschichteten Al-Pfännchen.

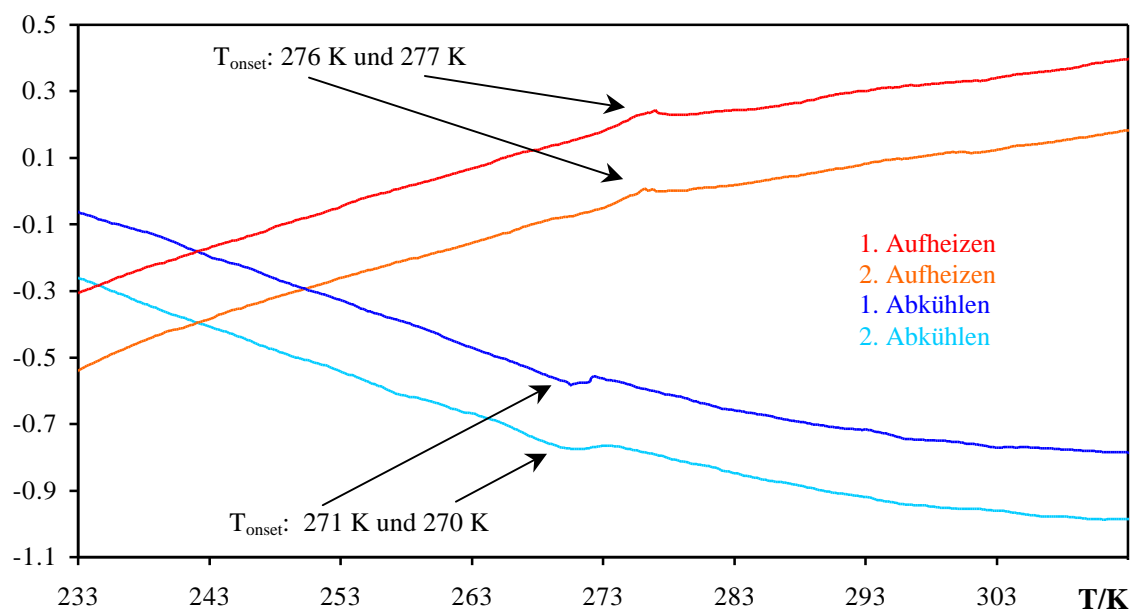
Um eine Gefährdung der TT-DSC durch Reaktion mit dem Tiegelmaterial und/oder eine Freisetzung von Gasen auszuschließen, wurde eine der Proben zunächst außerhalb der DSC über die Zieltemperatur hinaus erwärmt. Die Messungen erfolgten mit identischen Meßparametern ( $\text{N}_2$ -Durchfluß: 50.0 ml/min, Heizrate:  $\pm 10 \text{ K/min}$ ), unterschieden sich aber in den Start- und Endtemperaturen. Beide Proben zeigten trotz des veränderten Temperaturprogramms im Temperaturbereich von 223 K bis 323 K einen kleinen thermischen Effekt, der jeweils im zweiten Zyklus (s. Abb. 6.55) reproduziert werden konnte. Zusätzlich beobachtete man bei der ersten Probe einen Effekt bei 236 K. Da es sich hierbei um den Schmelzpunkt von Quecksilber handelt, kann von einer partiellen Zersetzung der Probe infolge der erhöhten thermischen Belastung ausgegangen werden.



**Abbildung 6.55:** Schematische Darstellung des Temperaturprogramms für die TT-DSC-Messung der zweiten Messung.

In den Aufheizkurven wird jeweils ein endothermer, in den Abkühlkurven ein exothermer Effekt beobachtet (s. Abb. 6.56). Thermische Effekte, insbesondere mit kleinen Umwandlungsenthalpien, werden in der Nähe des Gefrierpunkts von Wasser häufig fehlinterpretiert, da sie durch adsorbiertes Wasser entstehen können. Diesem Umstand wurde bei den vorliegenden Messungen Rechnung getragen. Ein kontinuierlicher N<sub>2</sub>-Strom verhinderte die Adsorption von Wasser am Probenträger, bereits adsorbiertes Wasser wurde spätestens nach Durchlaufen des ersten Zyklus eliminiert. Die vorliegenden Ergebnisse sind reproduzierbar (s. Tab. 6.13); sie liefern neben der exakten Umwandlungstemperatur auch die Umwandlungsenthalpie.

### DSC-Signal/mW



**Abbildung 6.56:** Ausschnitt der TT-DSC-Messung der zweiten, nicht vorbehandelten Probe.

Aus den kalibrierten Messungen ergibt sich ein mittlerer Wert von 73 J/mol für die Umwandlung TT→RT. Dieser Wert liegt deutlich unter den Werten für rekonstruktive Phasenumwandlungen, wie sie beispielsweise bei der Umwandlung von Quarz zu Coesit beobachtet wird ( $\Delta H = 2.9$  kJ/mol, [247]). Die geringe Umwandlungsenergie zwischen den beiden Phasen von [Hg<sub>2</sub>Sb]GaCl<sub>4</sub> und die Tatsache, daß diese Umwandlung nahezu ausschließlich aus der Verkippung der GaCl<sub>4</sub>-Tetraeder resultiert, würde die Möglichkeit einer spontanen partiellen Umorientierung einzelner Domänen begünstigen (Überstruktur).

**Tabelle 6.13:** Übersicht der thermischen Effekte der TT-DSC-Messungen.

<b>1. Probe</b>	<b>T /K</b>	<b>Integriertes DSC-Signal /mJ</b>		<b>Interpretation</b>
Einwaage: 10.0 mg	236.4	1.44	(1. Aufheizen)	Smp. von Hg
	236.5	1.13	(2. Aufheizen)	
	276.3 <sup>a)</sup>	0.87 <sup>e)</sup>	(1. Aufheizen)	Phasenumwandlung
	276.7 <sup>a)</sup>	0.95 <sup>e)</sup>	(2. Aufheizen)	
	270.1 <sup>b)</sup>	-0.83 <sup>e)</sup>	(1. Abkühlen)	
	270.6 <sup>b)</sup>	-0.95 <sup>e)</sup>	(2. Abkühlen)	
<b>2. Probe</b>	<b>T /K</b>	<b>Integriertes DSC-Signal /mJ</b>		<b>Interpretation</b>
Einwaage: 10.4 mg	277.0 <sup>a)</sup>	1.17 <sup>c)</sup>	(1. Aufheizen)	Phasenumwandlung
	276.1 <sup>a)</sup>	1.06 <sup>c)</sup>	(2. Aufheizen)	
	270.6 <sup>b)</sup>	-0.81 <sup>d)</sup>	(1. Abkühlen)	
	269.7 <sup>b)</sup>	-1.11 <sup>d)</sup>	(2. Abkühlen)	
<b>Durchschnitt</b>	<b>T /K</b>	<b>Integriertes DSC-Signal /mJ</b>		<b>Umwandlungsenthalpie</b>
	276.5	1.12		TT→RT 73 J/mol
	270.3	-0.96		RT→TT -73 J/mol

<sup>a,b)</sup> Werte werden für die gemittelte Umwandlungstemperatur TT→RT bzw. RT→TT herangezogen.

<sup>c,d)</sup> Werte werden für die gemittelte Umwandlungsenthalpie TT→RT bzw. RT→TT herangezogen.

<sup>e)</sup> Werte können aufgrund der teilweisen Zersetzung der Probe nicht für Berechnungen herangezogen werden.

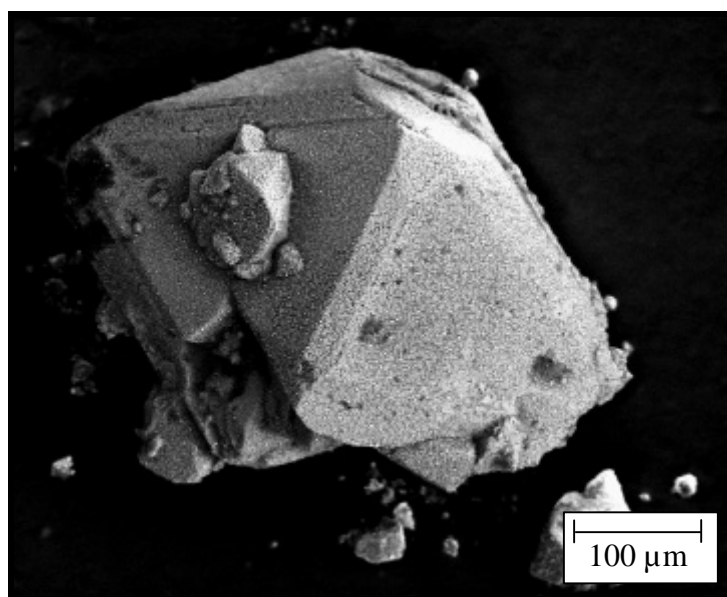
## 6.6 Die Verbindung $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$

### 6.6.1 Präparation der Proben

Die Synthese von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  erfolgte in Anlehnung an die Darstellung von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ . Die Edukte  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Sb}$  und  $\text{Al}$  wurden entsprechend dem molaren Verhältnis 2:1:1 umgesetzt. Ein phasenreines Produkt konnte in Ansätzen dieser Zusammensetzung nach einer durchschnittlichen Temperdauer von sieben Tagen bei 493 K erhalten werden.

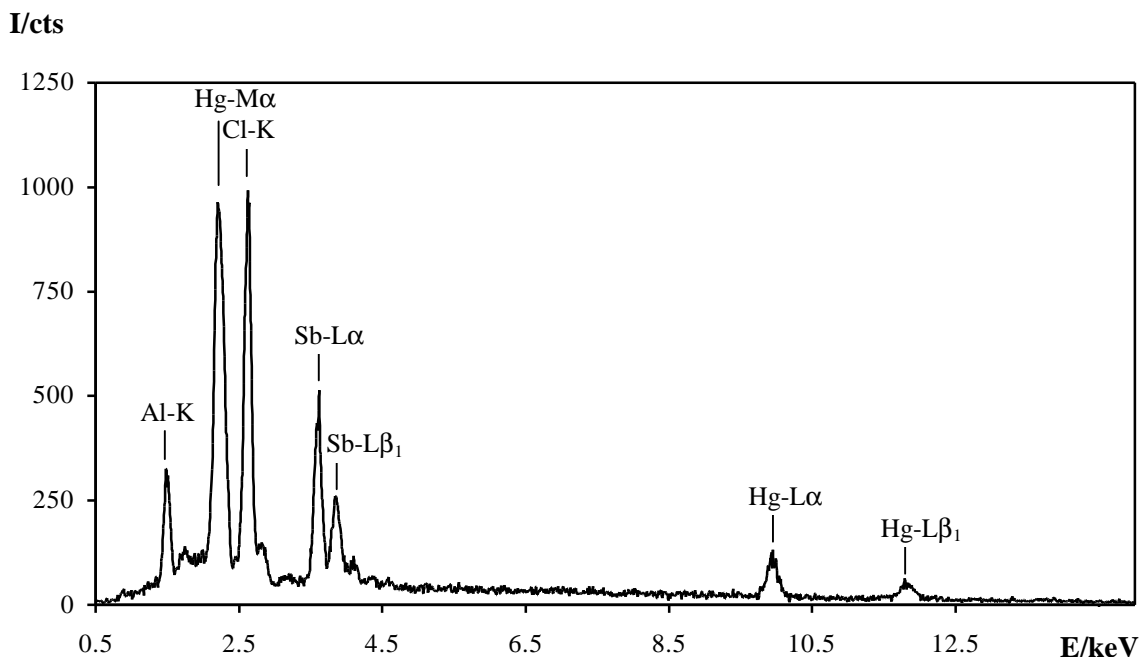
### 6.6.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Kristalle der Verbindung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  gleichen in Farbe und Habitus den Kristallen der Gallium-Verbindung, weisen jedoch eine deutlich ausgeprägtere Empfindlichkeit gegen Luft und Feuchtigkeit auf. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (s. Abb. 6.57) zeigen aufgrund einer partiellen Zersetzung eine pockenartige Strukturierung der Kristalloberfläche. Auf eine quantitative EDX-Analyse wurde daher verzichtet. Durch qualitative Untersuchungen konnten dennoch zweifelsfrei die Elemente Hg, Sb, Al und Cl in diesen Kristallen nachgewiesen werden (s. Abb. 6.58).



**Abbildung 6.57:** REM-Aufnahme eines verwaschenen kuboktaedrischen  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$ -Kristalls.





**Abbildung 6.58:** Repräsentatives EDX-Spektrum eines  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$ -Kristalls. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

### 6.6.3 Einkristallstrukturanalyse an $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$

Die Einkristallpräparation erfolgte wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindung unter Schutzgasatmosphäre. Für die Einkristalluntersuchung wurden die Kristalle mit Apiezon<sup>®</sup> auf einem ausgezogenen Glasfaden fixiert, in Markröhrchen überführt und eingeschmolzen (Innendurchmesser: 0.3 mm, Wandstärke: 0.01 mm).

Unter Berücksichtigung der bei  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  beobachteten Phasenumwandlung wurde für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  sowohl eine RT- als auch eine TT-Messung (RT: 293 K, TT: 173 K) durchgeführt. Die Einkristallstrukturanalyse erfolgte an einem STOE IPDS-Flächendetektorsystem mit graphit-monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung. Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten sind in den Tabellen C.20 – C.25 zusammengestellt. Die Reflexe ließen sich orthorhombisch indizieren (CELL, [28]). Die Daten wurden anschließend integriert und Lorenz- sowie Polarisierungseffekte korrigiert (INTEGRATE, [31]). Die Gitterparameter wurden im Anschluß durch die Lage von 8000 signifikanten Reflexen (Select, [33]) verfeinert. Nach der Datenreduktion konnten anhand der Reflexstatistik (N(Z)-Tests [35]) für die RT-Phase eine zentrosymmetrische und für die TT-Phase eine

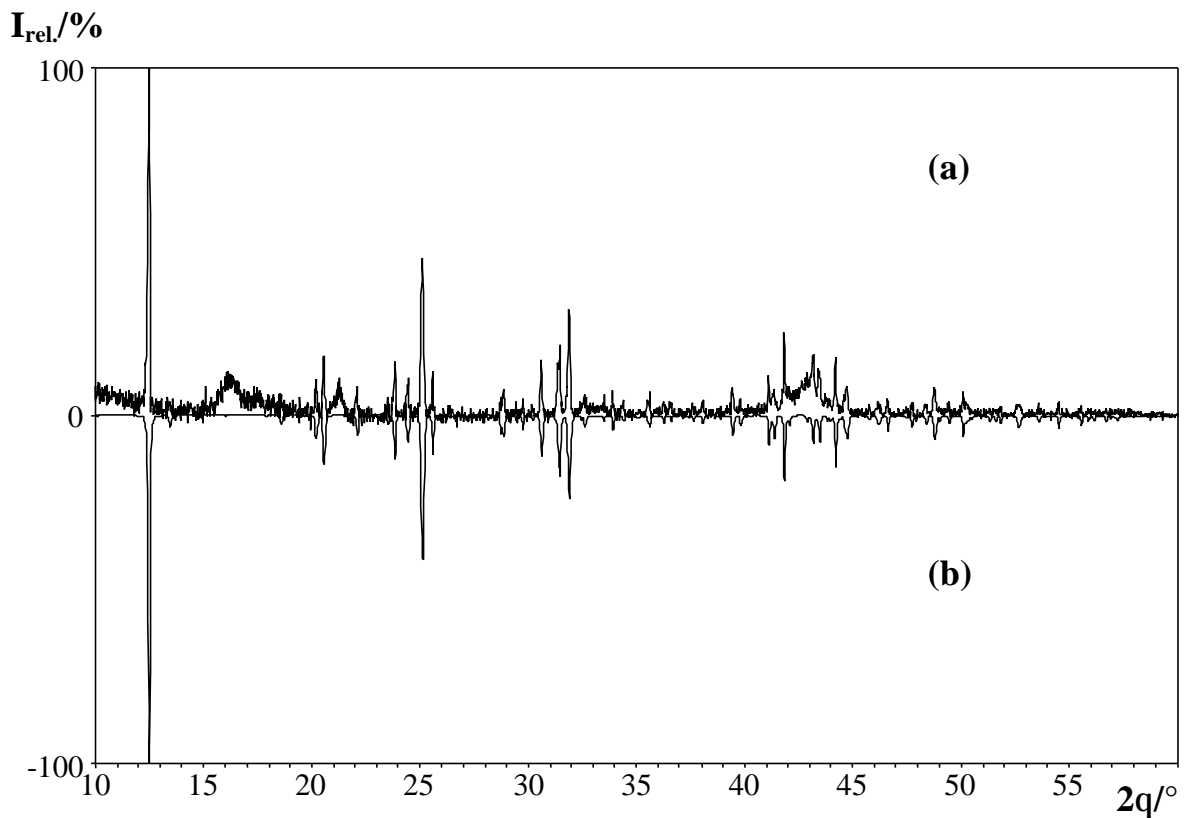
azentrische Raumgruppe angenommen werden. Die Kristallstrukturlösungen [37] gelangen mit Direkten Methoden und anschließenden sukzessiven Differenzfourier-Synthesen. Die Verfeinerungen basierten auf dem Least-Squares-Verfahren unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome [38]. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch. Die zugrunde liegende Flächenbeschreibung wurde auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert [35,36].

Für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  beobachtet man analog zu  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  eine RT- und eine TT-Modifikation (RT:  $Pbcn$ , TT:  $P2_1cn$ ). Entsprechend treten in der RT-Phase ausgeprägte anisotrope Auslenkungsparameter für die Halogenidionen auf. In der TT-Phase fallen ebenfalls die ausgeprägt asymmetrischen Schwingungsellipsoide für die Cl3- und Cl4-Atome auf. Die Schwingungsellipsoide sind stark abgeflacht und gleichen in ihrer Form einem Diskus.

Ein Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit dem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramms zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Reflexlagen und Intensitätsverteilung (s. Abb. 6.59). Die verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tabelle 6.14 im Vergleich zu den Einkristall- und Pulverdaten der Verbindung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  aufgeführt.

**Tabelle 6.14:** Vergleich der Gitterkonstanten und Volumina der Einkristall- und Pulvermessungen von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  <sup>\*)</sup> und  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  <sup>\*\*)</sup>.

	Gitterkonstanten			
	a/pm	b/pm	c/pm	V/nm <sup>3</sup>
<b>IPDS (Mo-K<math>\alpha</math>)</b> <sup>**)</sup>	1200.23(4)	876.13(4)	1750.83(6)	1.8411(1)
<b>IPDS (Mo-K<math>\alpha</math>)</b> <sup>*)</sup>	1197.71(5)	878.26(4)	1752.37(7)	1.8433(1)
<b>D5000 (Cu-K<math>\alpha_1</math>)</b> <sup>*)</sup>	1199.4(2)	879.1(1)	1753.6(3)	1.8489(7)
<b>D5000 (Cu-K<math>\alpha_1</math>)</b> <sup>**)</sup>	1203.7(5)	878.9(2)	1752.9(5)	1.854(1)



**Abbildung 6.59:** (a) Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  im Vergleich zu (b) einem auf Basis der aus Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm. Der erhöhte Untergrund bei  $2\theta$ -Werten von  $15^\circ$  und  $42^\circ$  ist auf Streuanteile der Fett-Matrix bzw. der verwendeten Folie zurückzuführen.

#### 6.6.4 Verifizierung der Phasenumwandlung

Für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  konnte eine Phasenumwandlung partiell erster Ordnung mit einem entsprechenden thermischen Effekt bei DSC-Messungen beobachtet werden. Die von Dr. T. Nilges (Universität Regensburg) durchgeführten TT-DSC-Messungen an  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  zeigen dagegen im Temperaturbereich von 173 K bis 298 K keine thermischen Effekte. Für die durch Einkristallstrukturuntersuchungen belegte Phasenumwandlung muß daher eine Umwandlung höherer Ordnung angenommen werden.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen, insbesondere temperaturabhängige Ramanmessungen, konnten nicht zur Verifizierung der Phasenumwandlung herangezogen werden. Bereits bei  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  wurden die Messungen durch die thermische Zersetzung des Probenmaterials erschwert. Für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  konnten trotz diffusem Fokus und

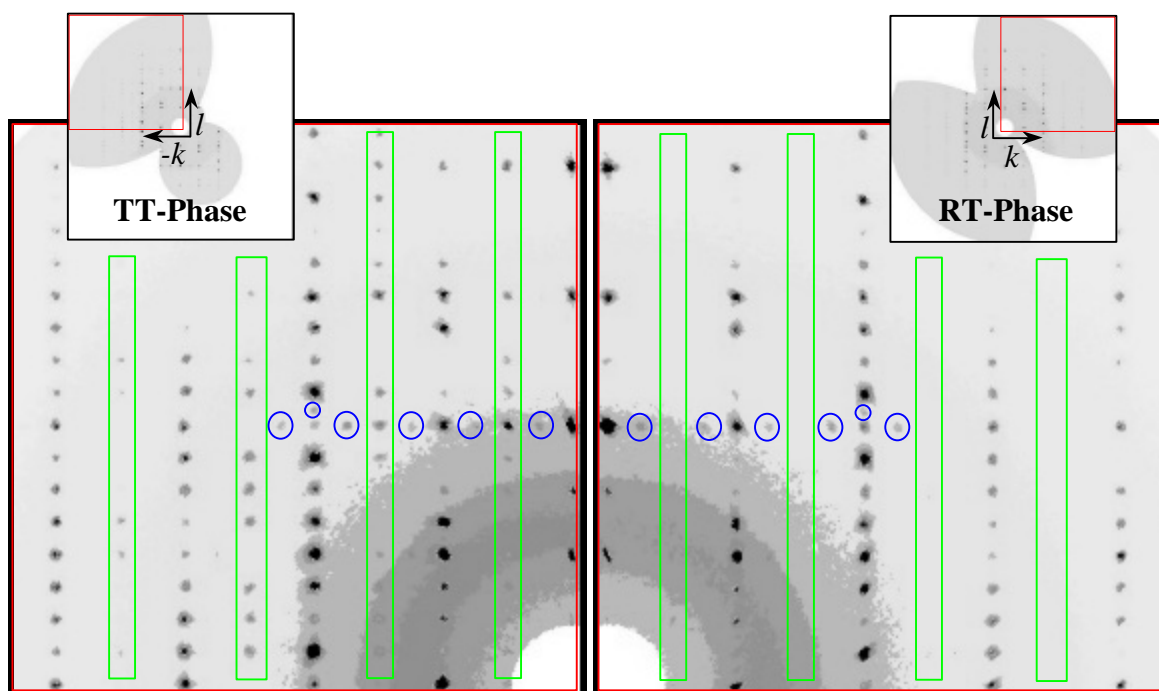
minimalster Laserleistung keine auswertbaren Spektren erhalten werden. IR-spektroskopische Untersuchungen konnten wegen fehlender Probenträger für stark luftempfindliche Proben ebenfalls nicht erfolgen.

Die Phasenumwandlung von der TT- zur RT-Phase ist bereits bei  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  diskutiert und durch temperaturabhängige Messungen symmetrierelevanter Reflexe bestätigt worden. Für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  ist auf eine entsprechende kosten- und zeitintensive Messung am CAD4 verzichtet worden. Eine Verifizierung der TT- bzw. RT-Phasen von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  erfolgte ausschließlich über reziproke Schichten, die aus Langzeitmessungen mit kleinem  $\phi$ -Inkrement errechnet wurden (SPACE, [34]).

Von Interesse ist beim Übergang von  $P2_1cn$  nach  $Pbcn$  die  $0kl$ -Schicht. Nur hier läßt sich die Auslöschungsbedingung ( $0kl: k = 2n+1$ ) beobachten, die in der RT-, nicht aber in der TT-Phase Gültigkeit besitzt; auf eine Wiedergabe der übrigen Schichten soll daher an dieser Stelle verzichtet werden. Ein Vergleich der Präzessionsaufnahmen (s. Abb. 6.60) zeigt die nahe Verwandtschaft beider Raumgruppen, sie geben aber auch das entscheidende Unterscheidungsmerkmal wieder. Die ermittelten Raumgruppen lassen sich aus den Auslöschungsbedingungen ableiten.

Es treten jedoch sowohl in der TT- als auch der RT-Phase intensitätsschwache Reflexe ( $I < 0.01 \cdot I_{\text{max}}$ ,  $I_{\text{max}} = 65535$  counts) auf, die sich nicht in der gewählten Metrik ganzzahlig indizieren lassen. Einzelne Überstrukturreflexe werden in beiden Phasen beobachtet und bleiben somit von der Phasenumwandlung unberührt. Die gekennzeichneten Reflexe liegen auf  $0k8$  mit  $k = \frac{1}{2} \pm m$  ( $m = 1-5$ ) (s. Abb. 6.60). Sie zählen zu den intensivitätsstärksten Überstrukturreflexen. Es handelt sich nicht um  $\lambda/2$ -Reflexe, da entsprechende intensivitätsstarke  $\lambda$ -Reflexe fehlen.

Bei genauerer Betrachtung werden in allen drei Raumrichtungen vereinzelte Reflexe ( $I \ll 0.01 \cdot I_{\text{max}}$ ,  $I_{\text{max}} = 65535$  counts; z.B: 1.25 4.00 2.25, 0.50 2.25 4.50 (TT) oder -6.25 0.00 10.75, -2.50 0.75 4.50 (RT)) beobachtet, die sich durch eine  $4 \times 4 \times 4$ -Überstruktur erklären lassen. Wie bereits in  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  diskutiert, können Domänen mit variierenden Tetraederausordnungen für diese Reflexe verantwortlich sein. Die Reflexdichte und die Intensitäten sind jedoch für eine erfolgreiche Stukturlösung in dieser Zelle zu gering.



**Abbildung 6.60:** Simulierte Präzessionsaufnahmen der  $Ok_l$ -Schichten von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  im Vergleich. Für die TT-Messung wird die Auslöschungsbedingung  $Ok_l: k = 2n+1$  nicht erfüllt, sehr wohl aber in der RT-Messung (grün). Es treten in beiden Phasen Überstrukturreflexe auf (blau).

### 6.6.5 Vergleich der Kristallstrukturen von TT- und RT- $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$

$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  kristallisiert sowohl in der RT- als auch in der TT-Phase isotyp zu  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ . Dementsprechend wird das Kationenteilgerüst aus eckenverknüpften  $\text{SbHg}_{4/2}$ -Tetraedern gebildet, die analog zur Millon'schen Base eine cristobalitähnliche Struktur aufbauen. In den Hohlräumen des Kationenteilgerüsts befinden sich die eingelagerten  $\text{AlCl}_4$ -Tetraeder, die in beiden Phasen leicht aus dem geometrischen Zentrum ausgelenkt sind (57 pm (RT); Al1A: 56 pm, Al1B: 60 pm (TT)). Bindungslängen und -winkel können den Tabellen C.26 und C.27 entnommen werden. Eine detaillierte Strukturbeschreibung wurde bereits für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  gegeben. Eine vergleichende Zusammenstellung der wichtigsten Abstände innerhalb der RT- und TT-Phasen von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  und  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  ist in Tabelle 6.15 gegeben. Zur Orientierung können sinngemäß die Abbildungen in Kapitel 6.4.4 herangezogen werden. Die Phasenumwandlung wirkt sich auch bei der Aluminiumverbindung in erster Linie auf die

Orientierung der  $\text{AlCl}_4$ -Tetraeder aus und führt bei der TT-Phase wiederum zu deutlich kleineren Schwingungsellipsoiden, insbesondere bei den Chloratomen (s. Abb. 6.61). Die Bindungslängen innerhalb der  $\text{AlCl}_4$ -Tetraeder korrespondieren sehr gut mit dem für  $\text{LiAlCl}_4$  [246] berechneten mittleren Al–Cl-Abstand von 214 pm. Die bereits für die Galliumverbindung diskutierte scheinbare Elongation der Ga–Cl-Bindungslänge beim Übergang von der RT- zur TT-Phase kann auch in den  $\text{AlCl}_4$ -Tetraedern beobachtet werden. Die Verschiebungen der einzelnen Atompositionen beim Übergang zur TT-Phase sind für die Al- und Ga-Verbindungen fast identisch (s. Tab. 6.16).

**Tabelle 6.15:** Vergleich einiger ausgezeichneter Abstände [pm] in der RT- und TT-Modifikation von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{MCl}_4$  (M = Al, Ga).

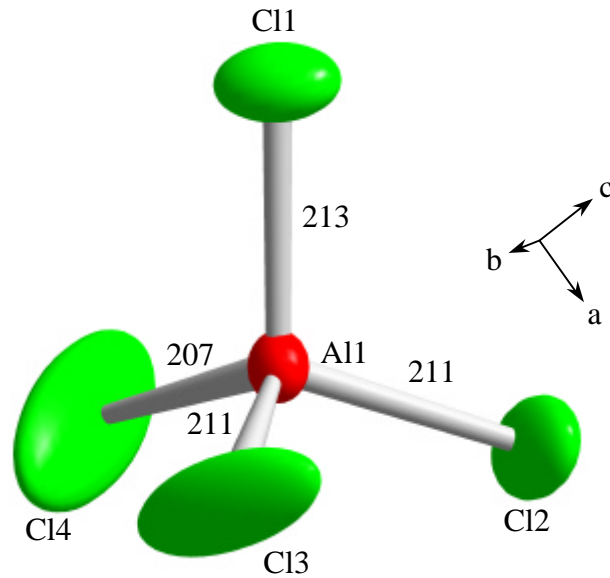
Abstand <sup>a,b,c)</sup>	M = Al	M = Ga	M = Al	M = Ga	Abstand
	RT-Modifikation		TT-Modifikation		
Sb1–Hg1 <sup>1</sup>	267.53(8)	267.10(8)	267.3(1)	266.7(1)	Sb1A–Hg1A Sb1B–Hg1A
			265.6(1)	266.5(1)	
Sb1–Hg1 <sup>6</sup>	267.22(8)	267.23(8)	267.8(1)	267.1(1)	Sb1A–Hg1B Sb1B–Hg1B
			266.5(1)	266.7(1)	
Sb1–Hg2	266.81(7)	266.76(7)	266.0(1)	266.1(1)	Sb1A–Hg2 Sb1B–Hg2
			267.0(1)	266.5(1)	
Sb1–Hg3	268.59(8)	268.69(7)	267.1(1)	267.8(1)	Sb1A–Hg3 Sb1B–Hg3
			269.4(1)	268.8(1)	
Cl4 <sup>⋯</sup> Hg1	410(1)	404(2)	458.8(5)	459.7(7)	Cl4A <sup>⋯</sup> Hg1B Cl4B <sup>⋯</sup> Hg1A
			349.2(7)	343.2(7)	
Cl4 <sup>⋯</sup> Hg2	328.7(9)	324(1)	334.6(5)	330.3(6)	Cl4A <sup>⋯</sup> Hg2 Cl4B <sup>⋯</sup> Hg2
			332.4(6)	329.9(6)	
Cl4 <sup>⋯</sup> Sb1	369.6(8)	369(1)	350.3(5)	346.9(5)	Cl4A <sup>⋯</sup> Sb1A Cl4B <sup>⋯</sup> Sb1B
			404.7(6)	405.1(6)	

a) Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z ; <sup>2)</sup> -x+1/2, -y+1/2, z+1/2 ; <sup>3)</sup> -x, y, -z+1/2 ; <sup>4)</sup> x+1/2, -y+1/2, -z ; <sup>5)</sup> -x, -y, -z ;  
<sup>6)</sup> x-1/2, y-1/2, -z-1/2 ; <sup>7)</sup> x, -y, z-1/2 ; <sup>8)</sup> -x-1/2, y-1/2, z.

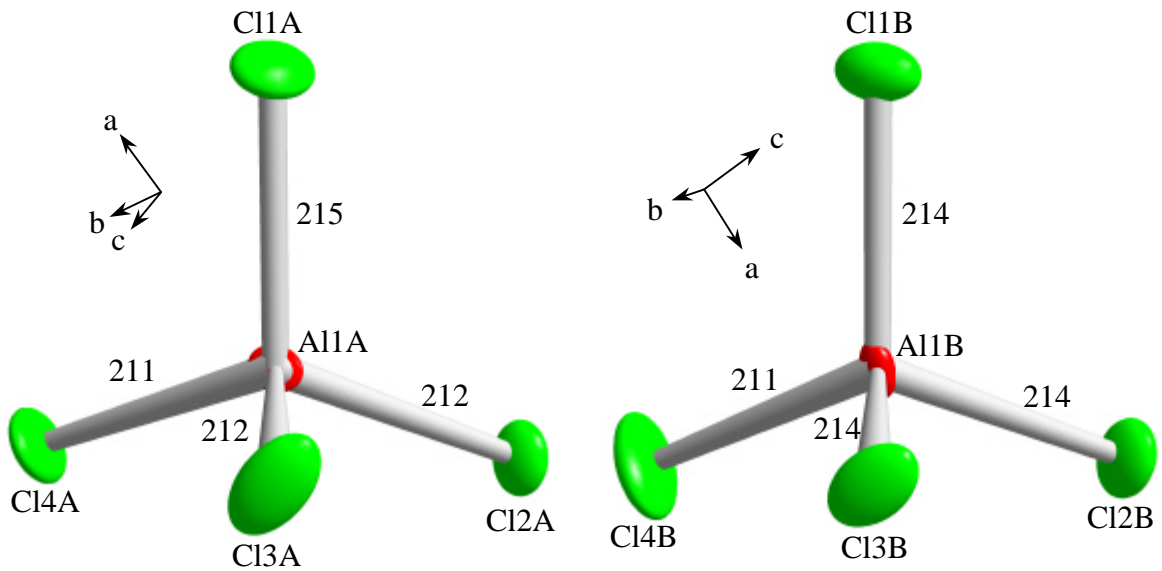
b) vgl. Abb. 6.34

c) vgl. Abb. 6.39

## RT-Modifikation



## TT-Modifikation



**Abbildung 6.61:** Vergleichende Darstellung der  $\text{AlCl}_4$ -Tetraeder in der RT- und TT-Modifikation von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$ . Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen hierbei einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben.

**Tabelle 6.16:** Berechnete Differenzen vergleichbarer Atomlagen in der TT- und RT-Modifikation von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{MCl}_4$  (M = Al, Ga). Hervorgehoben sind Abweichungen mit einer Größe von mehr als 10 pm zwischen beiden Modifikationen (Umrechnung der Atomlagen-Differenzen auf Basis der RT-Gitterkonstanten).

Nr. <sup>a)</sup>	TT – RT <sup>a)</sup>	Abweichung / pm					
		$X_{\text{TT-RT}}$		$Y_{\text{TT-RT}}$		$Z_{\text{TT-RT}}$	
		M = Al	M = Ga	M = Al	M = Ga	M = Al	M = Ga
1	Hg1A – Hg1	-4.7(1)	-4.6(1)	0.7(1)	1.1(1)	<b>14.7(1)</b>	<b>15.1(1)</b>
2	Hg1B – Hg1	-2.3(1)	-2.4(1)	1.6(1)	2.1(1)	<b>10.2(1)</b>	<b>10.6(1)</b>
3	Hg2 – Hg2	-6.8(1)	-6.7(1)	2.8(1)	3.2(1)	0.5(1)	0.3(1)
4	Hg3 – Hg3	0.0(1)	0.0(1)	0.0(1)	0.0(1)	0.0(1)	0.0(1)
5	Sb1A – Sb1	-4.0(2)	-2.9(2)	9.8(2)	9.3(2)	2.3(2)	2.5(2)
6	Sb1B – Sb1	-4.4(2)	-3.4(2)	2.2(2)	2.5(2)	<b>22.6(2)</b>	<b>23.7(2)</b>
7	M1A – M1	-6(1)	-3.3(3)	4.9(9)	6.4(3)	3.4(7)	4.1(3)
8	Cl1A – Cl1	-6.6(8)	-6.8(8)	<b>-11.4(9)</b>	<b>-12.4(9)</b>	7(1)	8(1)
9	Cl2A – Cl2	<b>-13.4(8)</b>	<b>-13.8(8)</b>	<b>-31(1)</b>	<b>-33(1)</b>	<b>18.4(7)</b>	<b>20(1)</b>
10	Cl3A – Cl3	10(1)	<b>12(1)</b>	<b>44(2)</b>	<b>47(2)</b>	<b>36(1)</b>	<b>39(1)</b>
11	Cl4A – Cl4	-6(1)	-4(2)	<b>20(1)</b>	<b>23(2)</b>	<b>-42(2)</b>	<b>-48(3)</b>
12	M1B – M1	-3(1)	-1.1(3)	1.0(9)	1.2(3)	2.5(7)	2.7(4)
13	Cl1B – Cl1	-8.7(8)	-6.0(8)	<b>23(2)</b>	<b>22(1)</b>	6(1)	6(1)
14	Cl2B – Cl2	-9(1)	-8.2(8)	<b>31(1)</b>	<b>34(1)</b>	<b>12.1(7)</b>	<b>13(1)</b>
15	Cl3B – Cl3	6(1)	8(1)	<b>-29(2)</b>	<b>-30(2)</b>	<b>32(2)</b>	<b>36(2)</b>
16	Cl4B – Cl4	10(1)	8(2)	<b>-17(1)</b>	<b>-19(2)</b>	<b>-48(2)</b>	<b>-48(3)</b>

<sup>a)</sup> Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 6.37.



## 6.7 Die Verbindung $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$

### 6.7.1 Präparation der Proben

Die Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  konnte erstmals als Teilprodukt aus einem Ansatz mit der Nominalzusammensetzung  $[\text{Hg}_{11}\text{As}_4](\text{InBr}_4)_4$  isoliert werden.

Die Einwaage der Edukte  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ , As und In erfolgte entsprechend dem molaren Verhältnis 3:5:4:4 ( $[\text{Hg}_{11}\text{As}_4](\text{InBr}_4)_4$ ). Die Edukte wurden ohne vorheriges Homogenisieren in Quarzampullen überführt, eingeschmolzen und bei 553 K für 16 Tage getempert. Falls nach der ersten Temperphase inhomogene Bereiche (insbesondere nicht abreagierte Edukte) in den Ampullen auftraten, wurde das Zwischenprodukt unter Schutzgas homogenisiert und erneut getempert.

Ein phasenreines Produkt konnte auch in Ansätzen entsprechend der Zusammensetzung  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2:\text{HgBr}_2:\text{As}:\text{In} = 5:2:8:2$ ) und optimierten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden.

### 6.7.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Auf dem roten Regulus konnten vereinzelte weinrote Kristalle mit gestumpft-kuboktaedrischem Habitus (s. Abb. 6.62) beobachtet werden, die eine geringe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit aufwiesen. Anhand von EDX-Analysen konnte die Zusammensetzung der Kristalle ermittelt werden (s. Abb. 6.63).

Bei  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  handelt es sich ebenso wie bei den bereits diskutierten Verbindungen  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) um einen Halbleiter oder Isolator. Bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV kann ohne Aufbringen einer leitenden Schicht eine Aufladung von ca. 5 kV beobachtet werden. Die vergleichsweise geringe Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit ermöglicht für diese Verbindung eine Graphitierung der Probe. Im Rahmen der gewählten Methode zeigt die quantitative EDX-Analyse eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten.

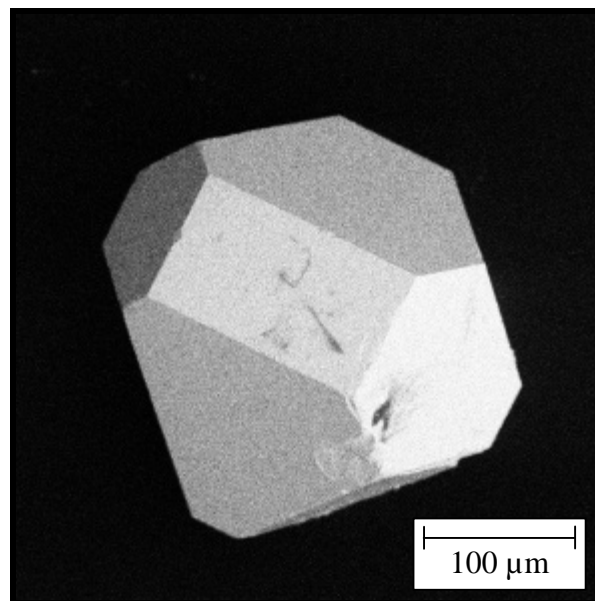


Abbildung 6.62: REM-Aufnahme eines gestumpft-kuboktaedrischen  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ -Kristalls.

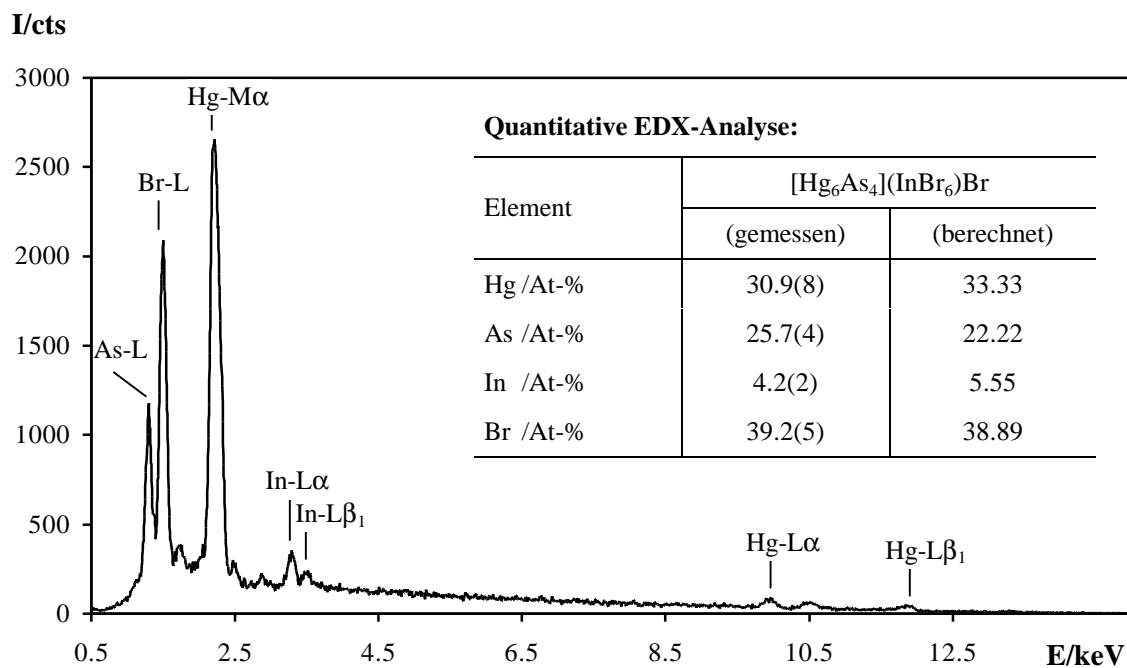


Abbildung 6.63: Repräsentatives EDX-Spektrum eines kohlebedampften  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ -Kristalls und das Ergebnis einer quantitativen Analyse. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

### 6.7.3 Einkristallstrukturanalyse an $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$

Die Präparation der Einkristalle erfolgte unter Schutzgasatmosphäre. Für die Einkristalluntersuchung wurden die Kristalle in ein Markröhrchen überführt, fixiert und eingeschmolzen (Innendurchmesser: 0.2 mm, Wandstärke: 0.01 mm).

Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem STOE IPDS-Flächendetektorsystem mit graphit-monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten sind in den Tabellen 6.17 – 6.19 zusammengestellt. Die Reflexe ließen sich kubisch indizieren [28], die Analyse des reziproken Raumes [29] gab keinen Hinweis auf eine Verzwilligung. Die Daten wurden anschließend in dem entsprechenden Bravais-Typ integriert und Lorenz- sowie Polarisierungseffekte korrigiert [31]. Die Kristallmetrik wurde im Anschluß durch die Lage von 8000 signifikant bestimmten Reflexen präzisiert [33]. Nach der Datenreduktion gab die Reflexstatistik anhand eines N(Z)-Tests [35] einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Die Kristallstrukturlösung [37] erfolgte mit Direkten Methoden und anschließenden sukzessiven Differenzfourier-Synthesen. Die Verfeinerung basierte auf dem Least-Squares-Verfahren [38] unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome. Die Absorptionskorrektur wurde numerisch auf Basis eines ausreichend großen Satzes symmetrieäquivalenter Reflexe durchgeführt [36].

Bei der Strukturverfeinerung mit nahezu 30facher Überbestimmung konnten keine kristallographischen Anomalien beobachtet werden. Im Rahmen der dreifachen Standardabweichungen sind alle Lagen voll besetzt (s. Tab. 6.18), und auch die anisotropen Auslenkungsparameter sind nicht auffällig (s. Tab. 6.19).

Tabelle 6.17: Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ .

Verbindung	$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$
Pearson-Symbol	<i>c</i> P92
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	2177.41
Raumgruppe	<i>Pa</i> $\bar{3}$ (Nr.: 205)
Gitterkonstanten /pm	a = 1235.11(5)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.8842(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	7.676
Farbe / Morphologie	Rot-transparentes gestumpftes Kuboktaeder
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.12 × 0.10 × 0.10
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	293(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	50
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	-0.5 – 200.5, 1.0
Anzahl der Bilder	201
Belichtungszeit pro Bild /min	10
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.86 – 30.44
Meßbereich (hkl)	-17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 17
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	21459 / 959 / 830
F(000)	3624
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.44^\circ$	99.6
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	71.695
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission $T_{\text{min}}$ , $T_{\text{max}}$	0.0022, 0.0259
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	959 / 0 / 35
$R_{\text{int}}$ , $R_\sigma$	0.1116, 0.0305
Goodness-of-fit on $F^2$	1.120
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / R1 [alle Reflexe]	0.0325 / 0.0446
wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / wR2 [alle Reflexe]	0.0654 / 0.0697
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-1.855, 1.484

**Tabelle 6.18:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$	Besetzung
Hg	24d	0.19296(3)	0.30187(3)	0.45970(3)	222(2)	0.99(1)
As1	8c	0.15802(6)	0.15802(6)	0.15802(6)	122(5)	0.99(1)
As2	8c	0.27247(6)	0.27247(6)	0.27247(6)	121(5)	0.98(1)
In	4b	½	0	0	175(5)	1
Br1	24d	0.45199(7)	0.20621(7)	0.04323(7)	188(3)	1.00(1)
Br2	4a	0	0	0	332(9)	0.99(2)

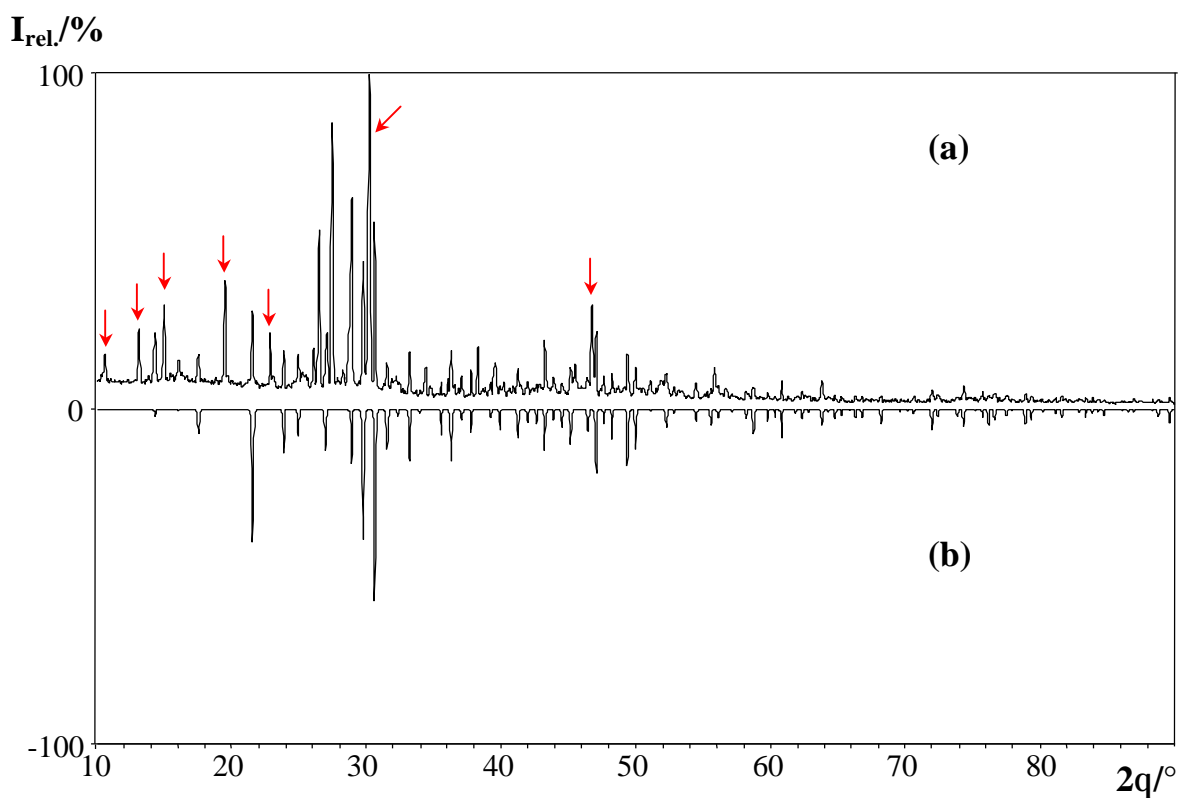
**Tabelle 6.19:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg	258(2)	249(2)	158(2)	-35(1)	39(1)	-30(1)
As1	122(5)	122(5)	122(5)	4(3)	4(3)	4(3)
As2	121(5)	121(5)	121(5)	1(2)	1(2)	1(2)
In	175(5)	175(5)	175(5)	-7(3)	7(3)	-7(3)
Br1	200(4)	183(4)	182(4)	-2(3)	20(3)	3(3)
Br2	332(9)	332(9)	332(9)	-85(5)	-85(5)	-85(5)

Gestützt wurde die Einkristallstrukturanalyse durch Pulvermessungen am D5000. Da nur vereinzelte Kristalle in den äußerst inhomogenen Produkten vorlagen, erfolgte eine Verifizierung der Einkristallstruktur durch Vergleich des berechneten Pulverdiffraktogramms mit dem gemessenen Diffraktogramm des vollständig gemörserten Regulus. Neben den Reflexen von  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  ließen sich eine Vielzahl an Fremdreﬂexen beobachten (s. Abb. 6.64). Die Indizierung ausgewählter Reflexe und die Verfeinerung der Gitterkonstanten war dennoch möglich (s. Tab. 6.20).

**Tabelle 6.20:** Vergleich der Gitterkonstanten und Volumina von  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  auf Basis der Einkristall- und Pulvermessungen.

	Gitterkonstanten	
	a/pm	V/nm <sup>3</sup>
<b>IPDS (Mo-K<math>\alpha</math>)</b>	1235.11(5)	1.8842(1)
<b>D5000 (Cu-K<math>\alpha_1</math>)</b>	1235.8(2)	1.8872(5)



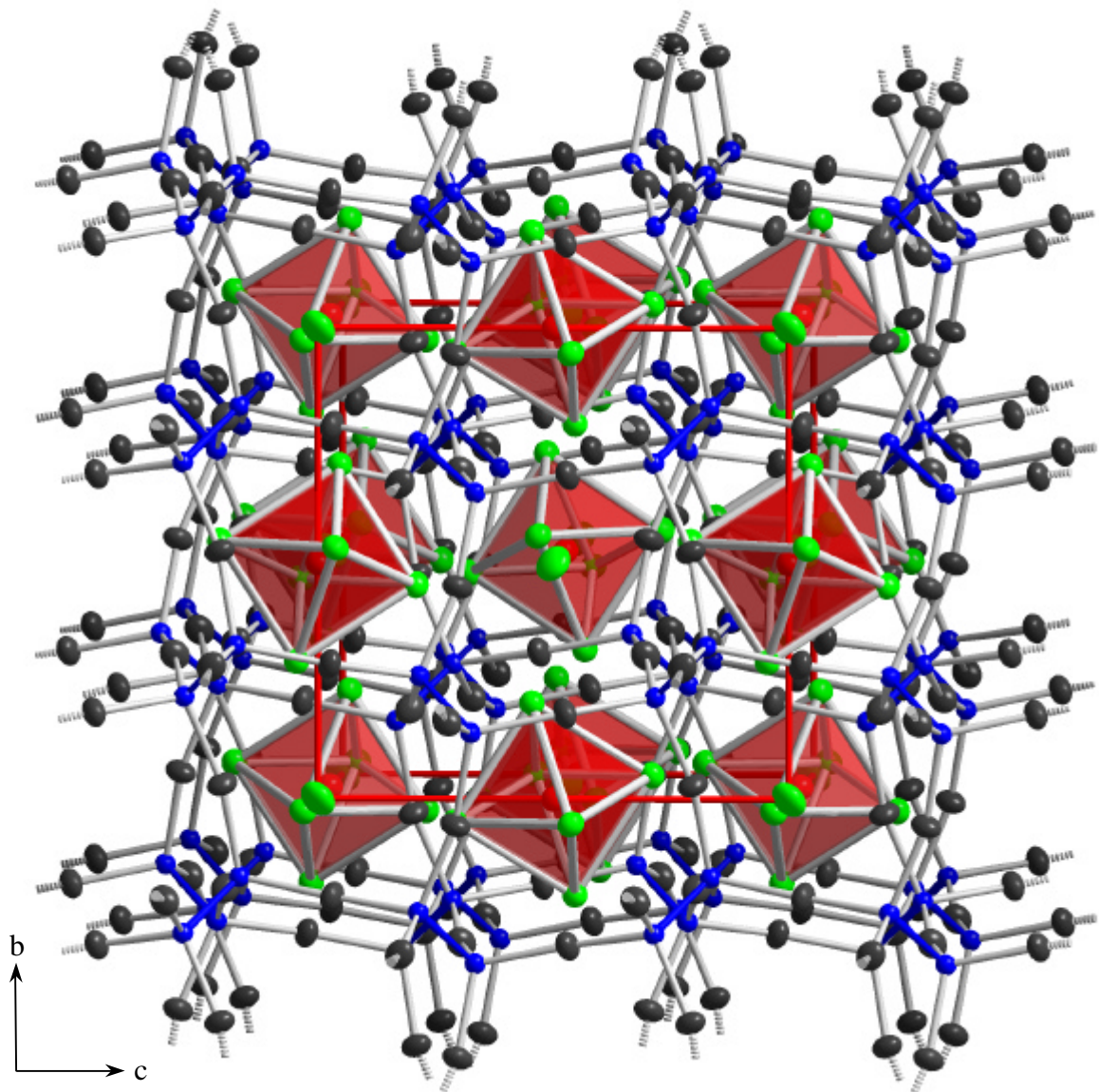
**Abbildung 6.64:** (a) Pulverdiffraktogramm von [Hg<sub>6</sub>As<sub>4</sub>](InBr<sub>6</sub>)Br im Vergleich zu (b) einem auf Basis von Einkristallstrukturdaten berechneten Difraktogramm. Die Intensitätsskalierung erlaubt einen Vergleich zwischen dem gemessenen und berechneten Difraktogramm. Die intensivstärksten Reflexe stammen von einer Fremdphase (rote Markierungen).

### 6.7.4 Strukturbeschreibung von [Hg<sub>6</sub>As<sub>4</sub>](InBr<sub>6</sub>)Br

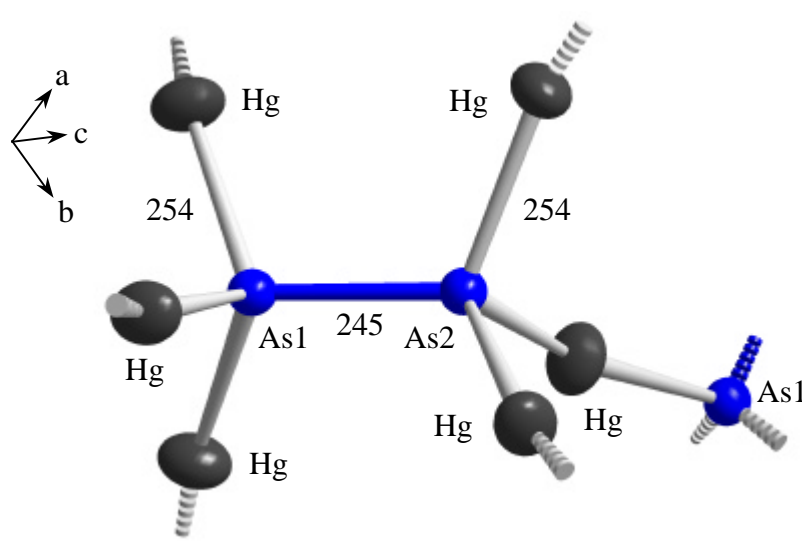
Die Verbindung [Hg<sub>6</sub>As<sub>4</sub>](InBr<sub>6</sub>)Br kristallisiert isotyp zu [Hg<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>](SbBr<sub>6</sub>)Br [217,223] in der Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Abb. 6.65). Das charakteristische Strukturmerkmal der Kationenteilstruktur sind die ethananalogen As<sub>2</sub>Hg<sub>6/2</sub>-Einheiten (s. Abb. 6.66 u. Tab. C.28). Diese allseits eckenverknüpften Einheiten bilden ein großporiges dreidimensionales Wirt-Gerüst aus.

In solche dreidimensionalen Kationenteilgerüste aus ethananalogen As<sub>2</sub>Hg<sub>6/2</sub>-Einheiten kann eine erstaunliche Vielfalt an Gästen eingelagert werden (s. Tab. 6.3). Die Gitterkonstanten zeigen eine Variationsbreite, die von  $a = 1207.8(4)$  pm in [Hg<sub>6</sub>As<sub>4</sub>](MoCl<sub>6</sub>)Cl [218] bis zu  $a = 1236.2(1)$  pm in [Hg<sub>6</sub>As<sub>4</sub>](YbBr<sub>6</sub>)Br [222] reicht. Hervorgerufen werden diese signifikanten Unterschiede durch den unterschiedlich großen Platzbedarf der Gäste,

der mit einer Änderung der As–As- und As–Hg-Abstände von 241 pm auf 245 pm bzw. von 249 pm auf 254 pm einhergeht. Eine Verzerrung des dreidimensionalen Gerüsts wird dagegen kaum beobachtet. Es treten nur marginale Unterschiede der Hg–As–Hg- bzw. As–As–Hg-Winkel und der Hg–As–As–Hg-Torsionswinkel auf.



**Abbildung 6.65:** Strukturausschnitt der Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  mit Blickrichtung nahe  $[100]$ . In den Hohlräumen des dreidimensionalen Wirt-Gerüsts befinden sich alternierend Bromidionen und  $\text{InBr}_6$ -Oktaeder. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%. (Hg: grau, As: blau, In: rot, Br: grün).

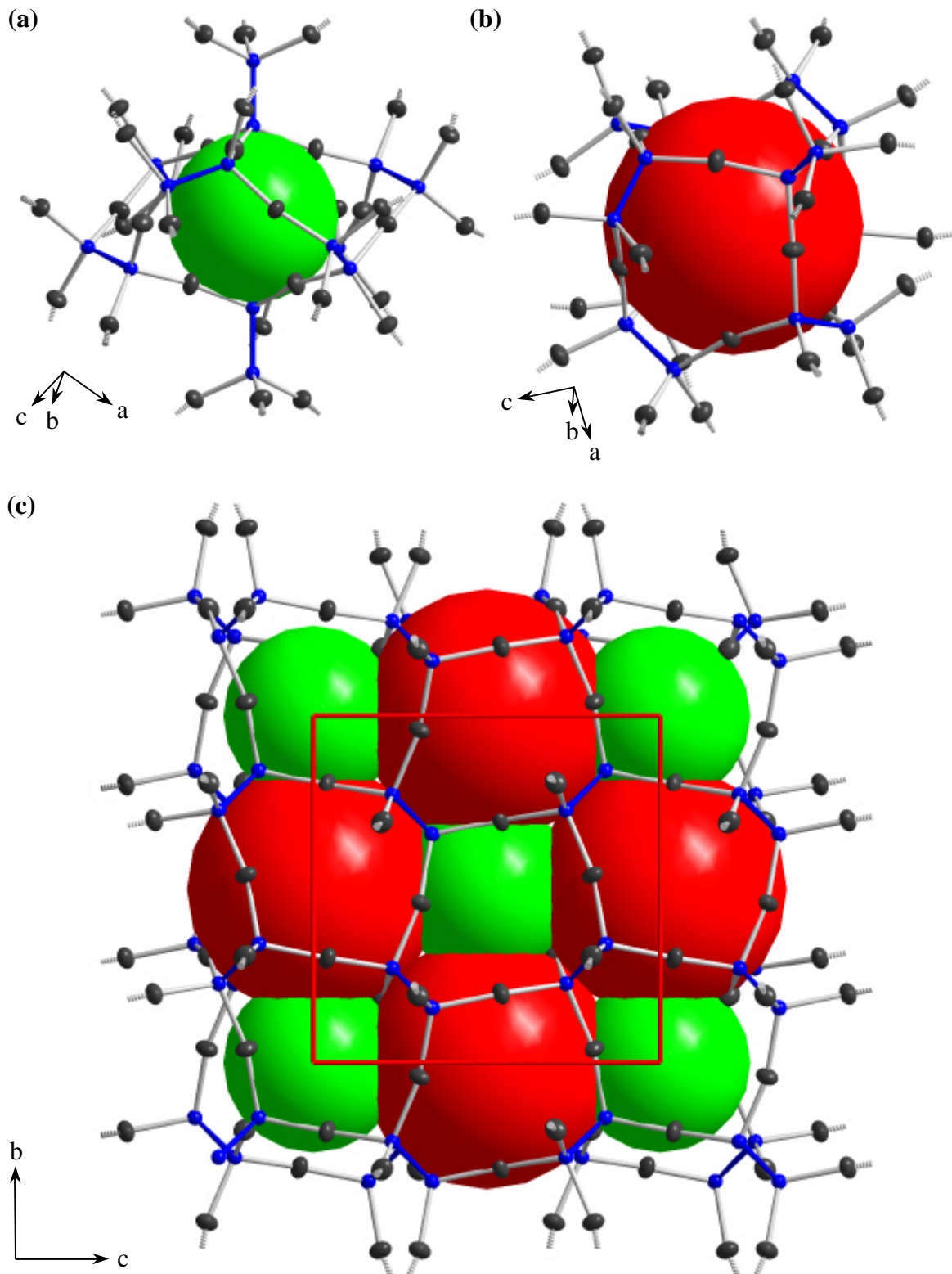


**Abbildung 6.66:** Koordination der kristallographisch inäquivalenten Hg- bzw. As-Atome. Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben (Hg: grau, As: blau). Exemplarisch wurde für ein Hg-Atom die vollständige erste Koordinationssphäre dargestellt.

Die Gitterkonstante von  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  ( $a = 1235.11(5)$  pm) entspricht nahezu dem Wert für  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{YbBr}_6)\text{Br}$  [222]. Dementsprechend sollten in beiden Kationenteilgerüsten vergleichbare Bindungslängen und -winkel vorliegen. Im Rahmen der dreifachen Standardabweichung ist dies auch erfüllt.

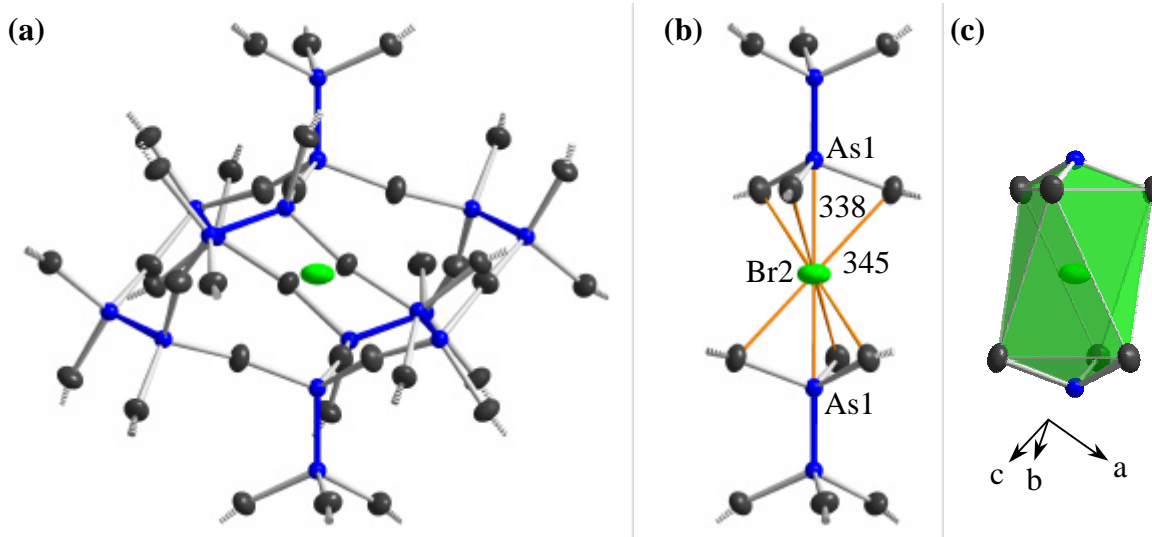
In Analogie zu  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{SbBr}_6)\text{Br}$  und den isotypen Vertretern bauen die  $\text{As}_2\text{Hg}_{6/2}$ -Einheiten Hohlräume unterschiedlicher Größe auf. Für einen Vergleich der Hohlräume wird die kleinste Distanz zwischen dem Kationenteilgerüst und dem Schwerpunkt des jeweiligen Hohlräume ermittelt und somit die größte „sterisch ungestörte“ Sphäre bestimmt. Abweichungen von der Kugelsymmetrie der Hohlräume werden nicht berücksichtigt. Die Hohlräume mit den zu 0,0,0 symmetrieäquivalenten Zentren besitzen ein „freies“ Volumen von  $0.162 \text{ nm}^3$ , die Hohlräume mit den zu  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  symmetrieäquivalenten Zentren besitzen ein deutlich größeres „freies“ Volumen von  $0.369 \text{ nm}^3$ . Ein Vergleich mit  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{YbBr}_6)\text{Br}$  zeigt auch hier eine sehr gute Übereinstimmung: Die Volumina betragen  $0.165 \text{ nm}^3$  bzw.  $0.371 \text{ nm}^3$ . Entsprechend der freien Volumina beherbergen die kleineren Hohlräume die Halogenidionen und die größeren Hohlräume die oktaedrischen Anionen. In Blickrichtung der Achsen ergeben sich schachbrettartige Hohlräummuster sich durchdringender „freier“ Volumina (s. Abb. 6.67).





**Abbildung 6.67:** Darstellung der beiden idealisierten Hohlräume und deren Kombination. (a) Hohlraum um isolierte Bromidionen und (b) um InBr<sub>6</sub>-Oktaeder sowie (c) deren schachbrettartige Anordnung bei Blickrichtung entlang [100]. Die dargestellten Schwingungsellipsoide der Kationenteilstruktur entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Hg: grau, As: blau).

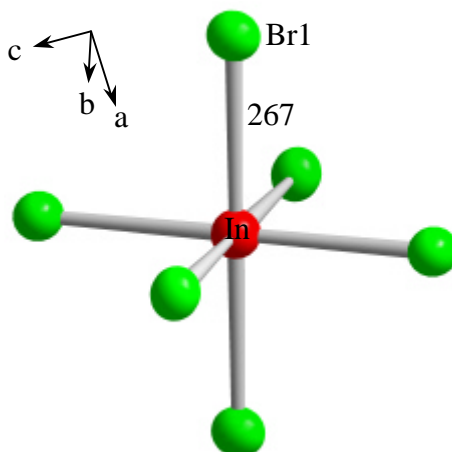
Die isolierten Halogenidionen werden entlang der dreizähligen Achse zweifach durch As und sechsfach durch Hg koordiniert (s. Abb. 6.68). In einer etwas weiter gefaßten Koordinationssphäre befinden sich in einem Abstand von 372 pm bereits die nächstgelegenen Br-Atome der sechs benachbarten  $\text{InBr}_6$ -Oktaeder. Das Wechselspiel attraktiver Wirt-Gast- und abstoßender Gast-Gast-Wechselwirkungen bei hoher Koordination in einem symmetrischen Umfeld führt zu einer fehlordnungsfreien Fixierung der Bromidionen in den Zentren der Hohlräume. Dementsprechend beobachtet man nur geringe thermische Auslenkungsparameter.



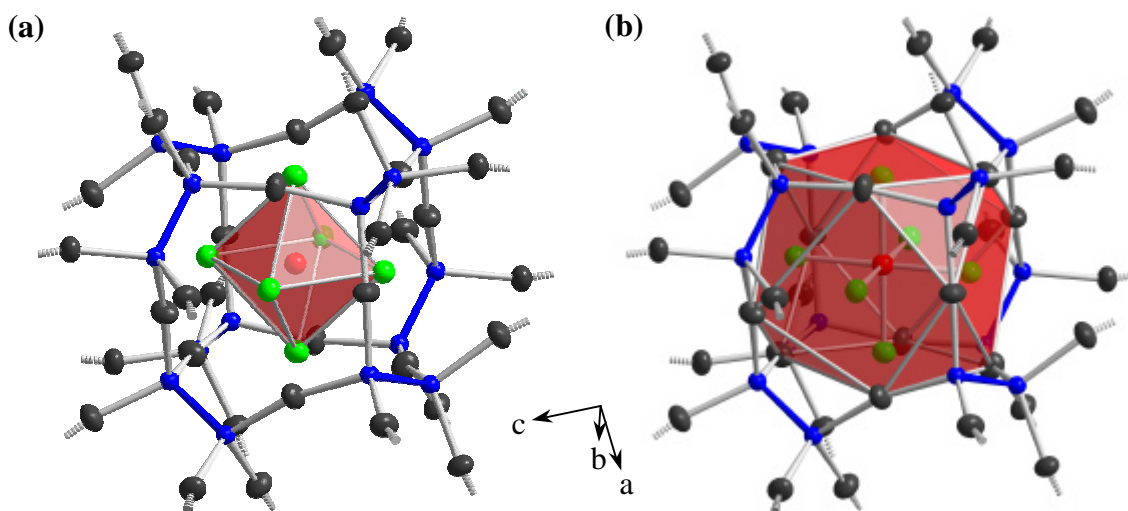
**Abbildung 6.68:** (a) Darstellung des isolierten Bromidions im Zentrum des kleineren Hohlräume, (b) die erste Koordinationssphäre des Halogenids und (c) das so aufgespannte zweifach überkappte trigonale Antiprisma (jeweils bei gleicher Orientierung). Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben. Die dargestellten Schwingungsellipsoide der Kationenteilstruktur entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Hg: grau, As: blau, Br: grün).

Die  $\text{InBr}_6$ -Oktaeder (s. Abb. 6.69 u. Tab. C.29) besitzen aufgrund der speziellen Lage des Zentralatoms eine nahezu ideale Oktaedersymmetrie, die nur durch eine leichte Verzerrung der Br–In–Br-Winkel gestört wird. Die In–Br-Bindungslänge zeigt mit 266.90(8) pm eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturwerten bei gleicher Koordination; beispielsweise wird in  $\text{In}_7\text{Br}_9$  [256] eine mittlere In–Br-Bindungslänge von 268 pm beobachtet.

Die  $\text{InBr}_6$ -Oktaeder sind kuboktaedrisch von Hg umgeben, wobei die Dreiecksflächen der Kuboktaeder entlang der dreizähligen Achse orientiert sind (s. Abb. 6.70). Die Ecken der  $\text{InBr}_6$ -Oktaeder weisen in Richtung der jeweiligen Zentren der verzerrten Rechtecksflächen, der gemittelte  $\text{Hg}\cdots\text{Br}$ -Abstand beträgt 325 pm.



**Abbildung 6.69:** Darstellung der oktaedrischen Koordination um Indium. Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Abstand ist gerundet und in pm angegeben (Br: grün, In: rot).



**Abbildung 6.70:** (a) Darstellung der  $\text{InBr}_6$ -Oktaeder im Zentrum des größeren Hohlraums und (b) der kuboktaedrischen Hg-Umgebung des Oktaeders (jeweils bei gleicher Orientierung). Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben. Die dargestellten Schwingungsellipsoide der Kationenteilstruktur entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Hg: grau, As: blau, In: rot, Br: grün).

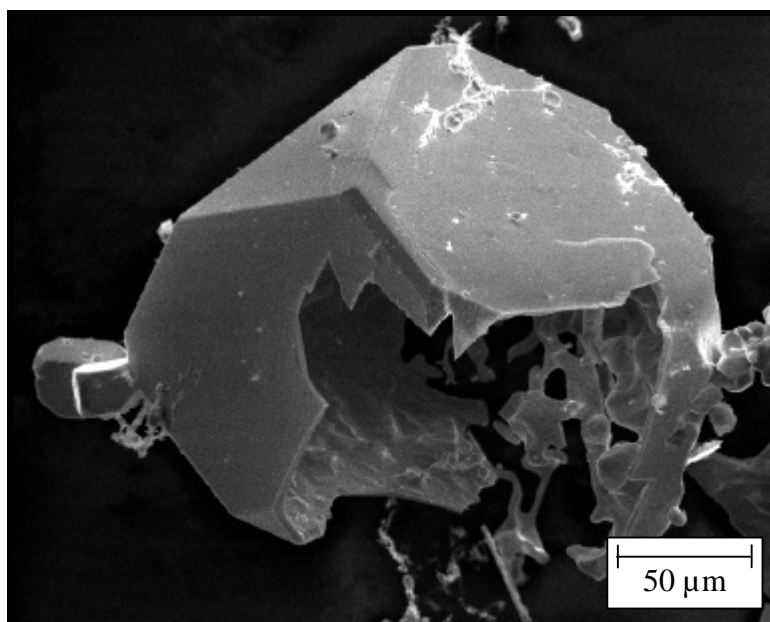
## 6.8 Die Verbindung $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$

### 6.8.1 Präparation der Proben

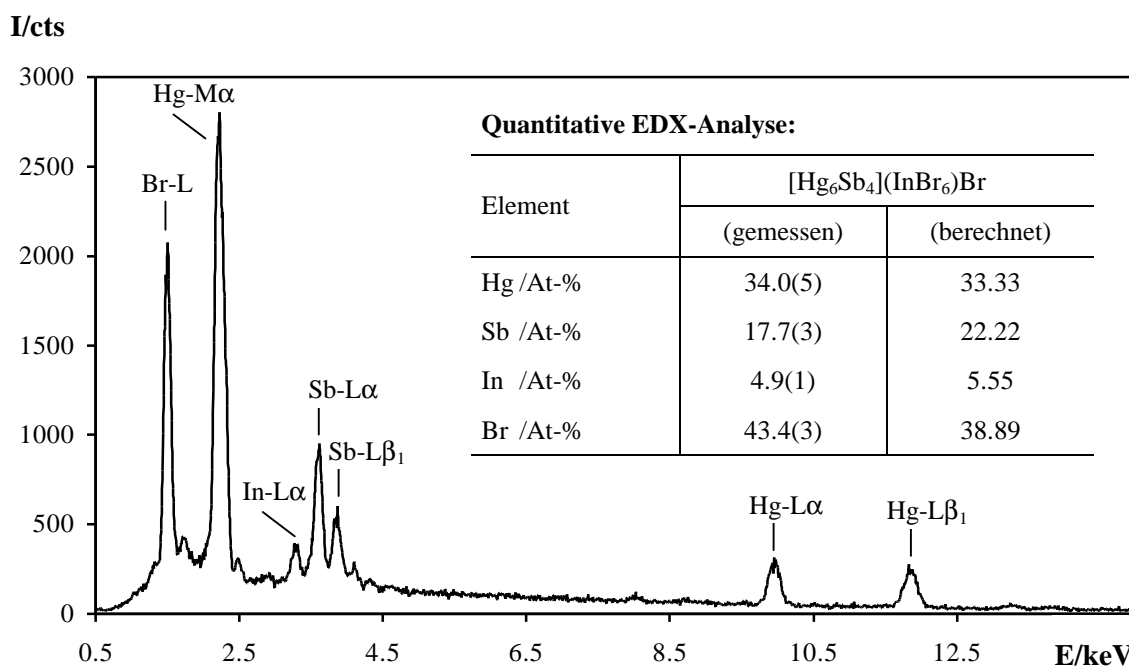
Die Darstellung der Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  erfolgte analog zu  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  durch Umsetzung von  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{Sb}$  und  $\text{In}$ . Der Ansatz der Nominalzusammensetzung  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  wurde ohne vorheriges Homogenisieren bei 553 K für sieben Tage getempert.

### 6.8.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Auf dem roten Regulus konnten vereinzelte weinrote, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle mit gestumpft kuboktaedrischem Habitus isoliert werden. Anhand rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen (s. Abb. 6.71) und EDX-Analysen kohlebedampfter Proben konnten für diese Kristalle zweifelsfrei die Elemente Hg, Sb, In und Br nachgewiesen und die Zusammensetzung ermittelt werden (s. Abb. 6.72). Wegen der starken Aufladung während der Messung ist die quantitative EDX-Analyse nur bedingt aussagekräftig.



**Abbildung 6.71:** REM-Aufnahme einer gestumpft-kuboktaedrischen „Kristallhülle“ der Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ .



**Abbildung 6.72:** Repräsentatives EDX-Spektrum eines [Hg<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>](InBr<sub>6</sub>)Br-Kristalls und das Ergebnis einer quantitativen Analyse. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

### 6.8.3 Einkristallstrukturanalyse an [Hg<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>](InBr<sub>6</sub>)Br

Für die Einkristalluntersuchung wurden die Kristalle unter Schutzgas mit Apiezon<sup>®</sup> auf einem ausgezogenen Glasfaden fixiert, in Markröhrchen überführt und eingeschmolzen (Innendurchmesser: 0.3 mm, Wandstärke: 0.01 mm). Die Vorgehensweise bei der Datenerfassung, Strukturlösung und -verfeinerung unterschied sich nur unwesentlich von der Vorgehensweise bei der entsprechenden Arsenverbindung. Eine Übersicht der wichtigsten Meß- und Verfeinerungsdaten wird in den Tabellen C.30 und C.31 (s. Anhang) gegeben.

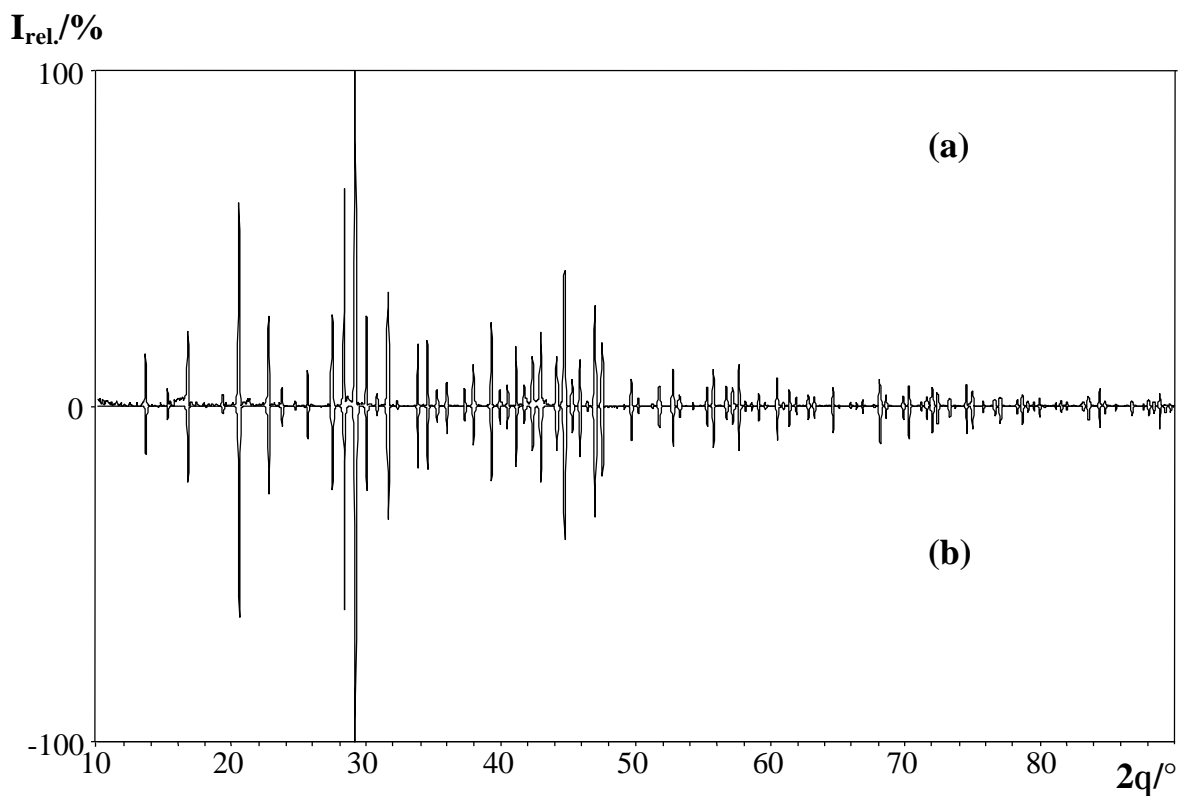
Im Vergleich zur isotypen As-Verbindung treten bei [Hg<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>](InBr<sub>6</sub>)Br für die Br<sub>2</sub>-Lage deutlich anisotrope Schwingungsellipsoide auf (s. Tab. 6.21). Die Ursache hierfür liegt in den vergleichsweise großen Hohlräumen, die durch das Hg–Sb-Gerüst aufgespannt werden. In diesen Hohlräumen hat das Halogenidion mehr Bewegungsfreiraum.

Die Richtigkeit der Einkristallstrukturanalyse wird durch Pulvermessungen am D5000 bestätigt. Ein Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit dem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramm zeigt eine sehr gute Über-

einstimmung der Reflexlagen und -intensitäten (s. Abb. 6.73). Die verfeinerten Gitterkonstanten auf Basis der Einkristall- und Pulveruntersuchungen sind in Tabelle 6.22 im Vergleich zu den entsprechenden Werten der Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  aufgeführt.

**Tabelle 6.21:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ . Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg	476(5)	462(5)	228(4)	-68(3)	52(3)	25(3)
Sb1	200(6)	200(6)	200(6)	29(4)	29(4)	29(4)
Sb2	223(6)	223(6)	223(6)	-3(4)	-3(4)	-3(4)
In	219(10)	219(10)	219(10)	-17(5)	17(5)	-17(5)
Br1	302(9)	231(8)	282(9)	-4(6)	37(6)	14(6)
<b>Br2</b>	<b>670(30)</b>	<b>670(30)</b>	<b>670(30)</b>	<b>-258(15)</b>	<b>-258(15)</b>	<b>-258(15)</b>



**Abbildung 6.73:** (a) Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  im Vergleich zu (b) einem auf Basis von Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm.

**Tabelle 6.22:** Vergleich der Gitterkonstanten und Volumina auf Basis von Einkristall- und Pulvermessungen für  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  und  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ .

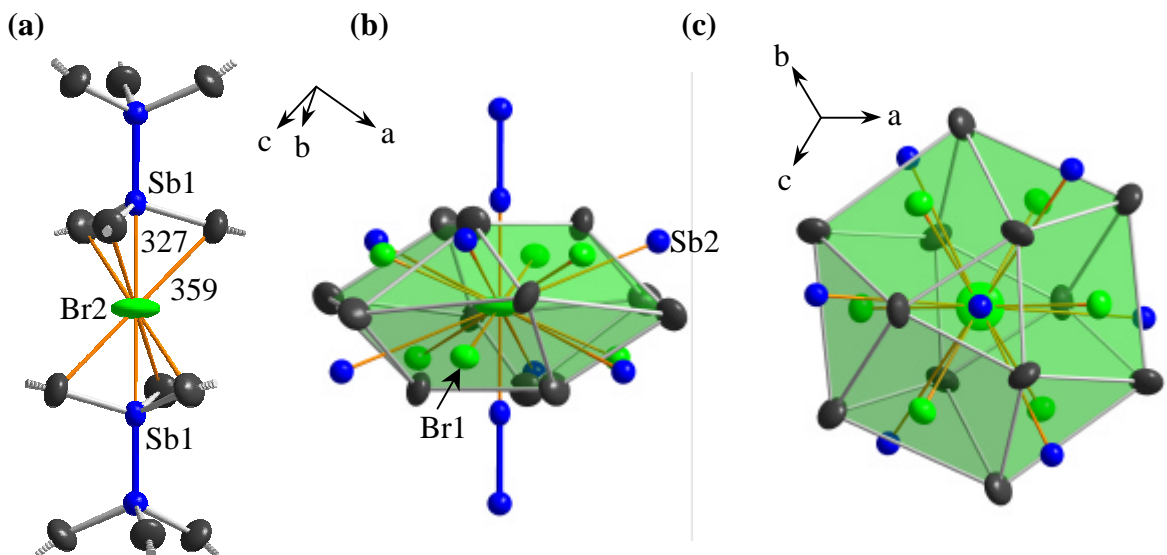
Verbindung	Meßgerät	Gitterkonstanten	
		a/pm	V/nm <sup>3</sup>
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$	IPDS (Mo-K $\alpha$ )	1235.11(5)	1.8842(1)
	D5000 (Cu-K $\alpha_1$ )	1235.8(2)	1.8872(5)
$[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$	IPDS (Mo-K $\alpha$ )	1296.16(8)	2.1776(4)
	D5000 (Cu-K $\alpha_1$ )	1296.30(4)	2.1783(2)

### 6.8.4 Strukturbeschreibung von $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$

Die Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  kristallisiert isotyp zu  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  in der Raumgruppe  $P\bar{a}3$ . Im Gegensatz zu den As-haltigen Verbindungen konnte bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur eine begrenzte Anzahl von Verbindungen mit Antimon isoliert und charakterisiert werden (s. Tab. 6.3). Während man bei den As-haltigen Verbindungen eine ausgeprägte Variationsbreite der Gitterkonstanten beobachtet, liegen die entsprechenden Werte aller bisher bekannten Verbindungen mit Hg–Sb-Netzwerk nahe 1300 pm. Im Rahmen der Beschreibung von  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  wurde ein direkter Einfluß des Gastes auf die Bindungslängen im Wirtgerüst und damit auch auf die Dimensionen der Elementarzelle diskutiert. Mit einer Gitterkonstante von  $a = 1296.16(8)$  pm weicht der Wert für  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  nur wenig von den bekannten Verbindungen mit Hg–Sb-Gerüst ab; entsprechend sind die Hg–Sb- und Sb–Sb-Bindungslängen fast identisch.

In Analogie zu  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  beobachtet man Hohlräume unterschiedlicher Größe. Während die Hohlräume, die die  $\text{SbBr}_6$ -Oktaeder beherbergen, im Vergleich zur As-haltigen Verbindung ( $0.369 \text{ nm}^3$ ) mit  $0.413 \text{ nm}^3$  ein deutlich größeres „freies“ Volumen aufweisen, verringert sich das Volumen der kleineren Hohlräume signifikant. Definiert man auch hier die Größe des „freien Volumens“ über den kürzesten Abstand zweier gegenüberliegender Atome, läßt sich über die  $\text{Sb1}\cdots\text{Sb1}$ -Distanz ein „freies Volumen“ von  $0.147 \text{ nm}^3$  für den kleinen Hohlraum ermitteln. Dieser Wert korreliert mit den Werten der bekannten Sb-haltigen Verbindungen, zeigt jedoch gegenüber  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  ( $0.162 \text{ nm}^3$ ) eine 10%ige Volumenreduktion.

Die beobachtete Verringerung des „freien Volumens“ der kleinen Hohlräume beim Übergang vom Hg–As- zum Hg–Sb-Netzwerk steht nur scheinbar im Widerspruch zur Vergrößerung der Zellvolumina. Im Gegensatz zu einer isometrischen Vergrößerung der großen Lücken tritt bei den kleinen Hohlräumen eine strukturbedingte Ausdehnung vorwiegend senkrecht zu [111] auf. Das kugelsymmetrische Hohlraummodell kann dies nur unzureichend beschreiben (s. Abb. 6.74). Tatsächlich hat dieser Hohlraum die Form eines stark gestauchten Hg-Kuboktaeders. Die thermischen Auslenkungsparameter der diskreten Halogenidionen passen sich den geänderten Bedingungen an; im Vergleich zu  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  sind die Schwingungsellipsoide von Br2 stark abgeflacht.



**Abbildung 6.74:** (a) Darstellung der Koordinationssphäre des Halogenidions im Zentrum des kleineren Hohlraums und (b) des bei gleicher Blickrichtung und (c) entlang [111] unter Berücksichtigung der erweiterten Koordinationssphäre aufgespannten, mehrfach überkappten kuboktaederähnlichen Hohlraums. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben. Die dargestellten Schwingungsellipsoide der Kationenteilstruktur entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die eingelagerten  $\text{InBr}_6$ -Oktaeder befinden sich ebenfalls in den Zentren verzerrter Hg-Kuboktaeder. Verknüpft werden beide Typen von Kuboktaedern über gemeinsame Vierecksflächen (s. Abb. 6.75). Die Dreiecksflächen der kleineren Kuboktaeder sind senkrecht zu den homonuklearen Z–Z-Hanteln orientiert. Eine detaillierte Strukturbeschreibung wurde bereits für  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  gegeben. Eine vergleichende Zusammenstellung der Wirt-Gast-Abstände für  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  und  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$



ist in Tabelle 6.23 gegeben. Zur Orientierung können sinngemäß die Abbildungen in Kapitel 6.7.4 herangezogen werden. Bindungslängen und -winkel für  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  können den Tabellen C.32 und C.33 (s. Anhang) entnommen werden.

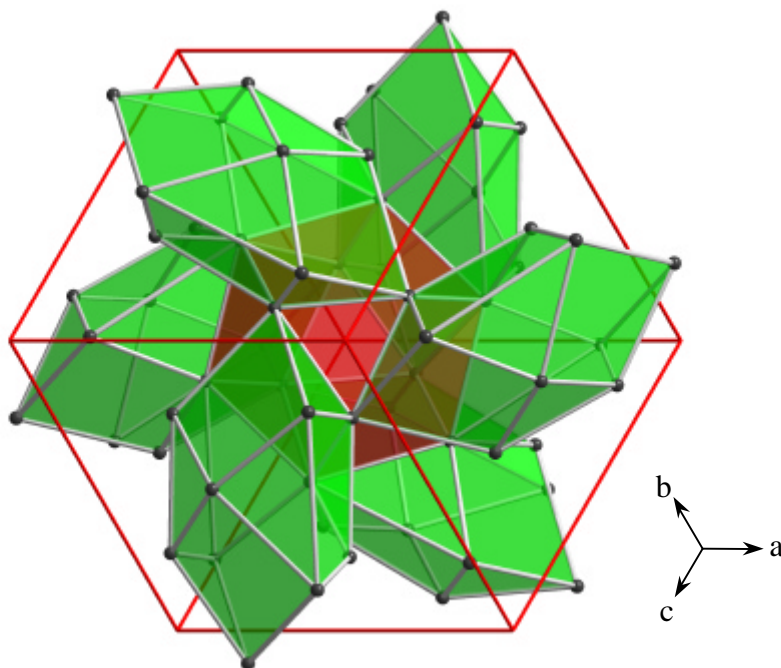
**Tabelle 6.23:** Vergleich einiger ausgezeichneter Abstände [pm] in den Verbindungen  $[\text{Hg}_6\text{Z}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  (Z = As, Sb).

Abstand <sup>a,b)</sup>	Z = As	Z = Sb	Abstand <sup>c)</sup>	Z = As	Z = Sb
In–Br1	266.90(8)	269.4(2)	Br2···Z1 (2x)	338.0(1)	327.2(1)
Br1···Hg <sup>1</sup>	336.3(1)	361.5(2)	Br2···Hg (6x)	345.2(0)	359.3(1)
Br1···Hg <sup>20</sup>	323.2(1)	349.0(2)	Br2···Br1 (6x)	371.5(1)	401.5(2)
Br1···Hg <sup>15</sup>	320.2(1)	333.7(2)	Br2···Z2 (6x)	520.8(1)	548.2(1)
Br1···Hg <sup>5</sup>	320.0(1)	333.7(2)	Br2···Hg (6x)	534.1(0)	566.0(1)

a) Symmetrioperationen: <sup>1)</sup> x, y, z; <sup>2)</sup> -x+1/2, -y, z+1/2; <sup>3)</sup> -x, y+1/2, -z+1/2; <sup>4)</sup> x+1/2, -y+1/2, -z; <sup>5)</sup> z, x, y; <sup>6)</sup> z+1/2, -x+1/2, -y; <sup>7)</sup> -z+1/2, -x, y+1/2; <sup>8)</sup> -z, x+1/2, -y+1/2; <sup>9)</sup> y, z, x; <sup>10)</sup> -y, z+1/2, -x+1/2; <sup>11)</sup> y+1/2, -z+1/2, -x; <sup>12)</sup> -y+1/2, -z, x+1/2; <sup>13)</sup> -x, -y, -z; <sup>14)</sup> x-1/2, y, -z-1/2; <sup>15)</sup> x, -y-1/2, z-1/2; <sup>16)</sup> -x-1/2, y-1/2, z; <sup>17)</sup> -z, -x, -y; <sup>18)</sup> -z-1/2, x-1/2, y; <sup>19)</sup> z-1/2, x, -y-1/2; <sup>20)</sup> z, -x-1/2, y-1/2; <sup>21)</sup> -y, -z, -x; <sup>22)</sup> y, -z-1/2, x-1/2; <sup>23)</sup> -y-1/2, z-1/2, x; <sup>24)</sup> y-1/2, z, -x-1/2.

b) vgl. Abbildung 6.70.

c) vgl. Abbildung 6.68 und 6.74.



**Abbildung 6.75:** Strukturausschnitt der Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  mit Blickrichtung entlang [111]. Es sind ausschließlich die durch Hg aufgespannten verzerrten Kuboktaeder dargestellt. Die kleinen (grün) und großen (rot) Hohlräume sind über gemeinsame Vierecksflächen verbunden.

## 6.9 Die Verbindung $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$

### 6.9.1 Präparation der Proben

Die Verbindung  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  wurde erstmals aus Ansätzen der Nominalzusammensetzung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]_2\text{GaBr}_4$  isoliert.

Die Einwaage der Edukte  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , Sb und Ga erfolgte entsprechend dem molaren Verhältnis 2:2:1 ( $[\text{Hg}_2\text{Sb}]_2\text{GaBr}_4$ ). Die Ansätze wurden ohne vorheriges Homogenisieren in Quarzampullen überführt, eingeschmolzen und für 14 Tage bei 593 K getempert.

Ein nahezu phasenreines Produkt konnte aus Ansätzen entsprechend der Nominalzusammensetzung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaBr}_4$  nach Tempern bei 583 K erhalten werden. Die Einwaage der Edukte  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , Sb und Ga erfolgte entsprechend dem molaren Verhältnis 1:1:2:1.

### 6.9.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Nach dem Tempern befinden sich auf dem bordeauxroten Regulus Kristalle, die im Auflicht schwarz und im Durchlicht dunkelrot erscheinen. Im Vergleich zu den bereits diskutierten Verbindungen zeichnet sich  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  durch seine Luftbeständigkeit aus. Anhand rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen (s. Abb. 6.76) und EDX-Analysen an mit Gold besputterten Proben konnte für diese Kristalle zweifelsfrei die Elemente Hg, Sb, Ga und Br nachgewiesen und die Zusammensetzung ermittelt werden (s. Abb. 6.77). Im Rahmen der Genauigkeit der gewählten Methode zeigt die quantitative EDX-Analyse eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

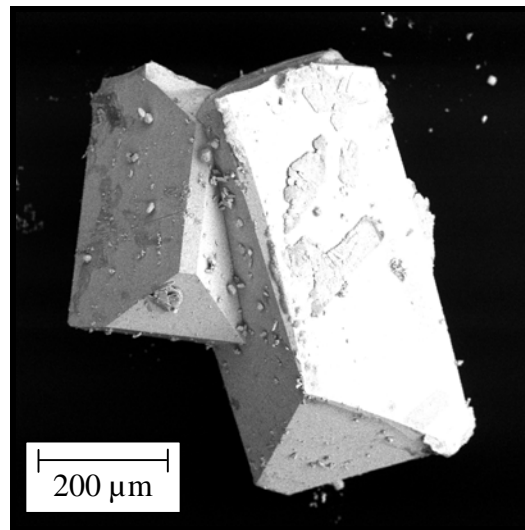


Abbildung 6.76: REM-Aufnahmen verwachsender  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$ -Kristalle.

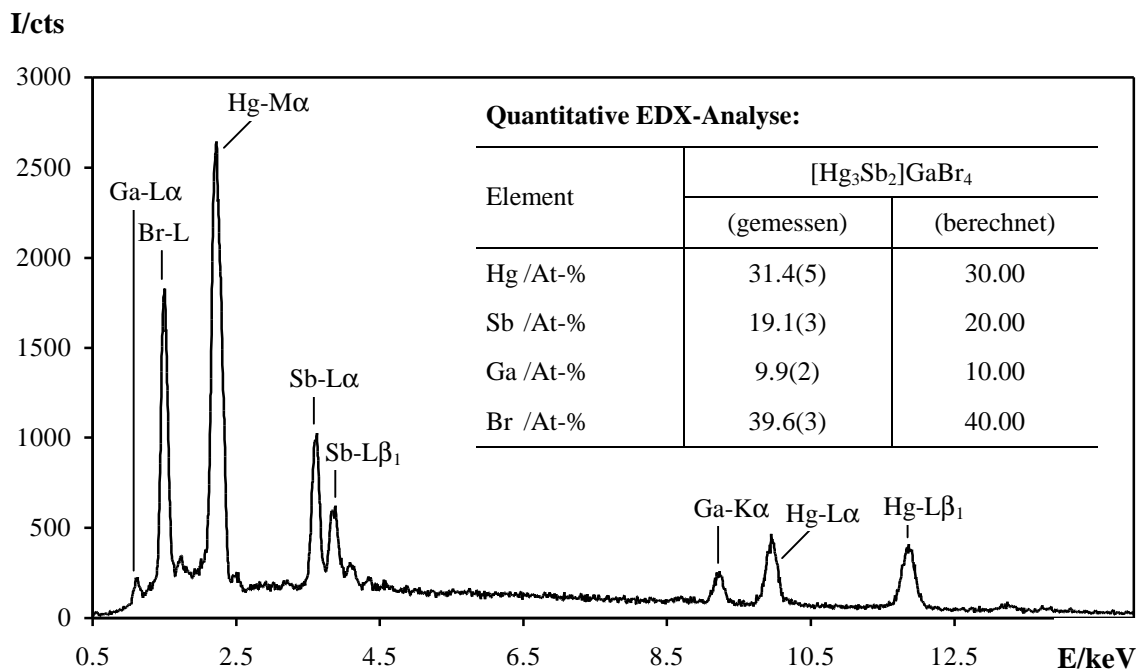


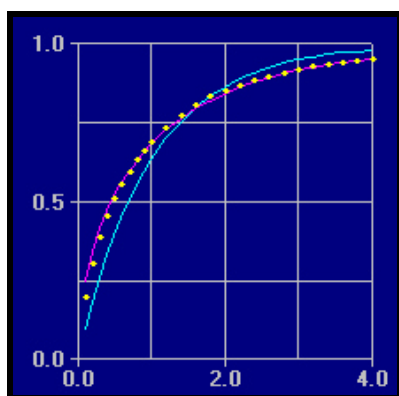
Abbildung 6.77: Repräsentatives EDX-Spektrum eines mit Gold besputterten  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$ -Kristallbruchstücks und das Ergebnis einer repräsentativen quantitativen Analyse. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

### 6.9.3 Einkristallstrukturanalyse an $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$

Trotz der Luftstabilität dieser Verbindung erfolgte die Einkristallpräparation unter Schutzgasatmosphäre, um eine unerwünschte Inkorporation neutraler Gäste (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) zu

vermeiden. Für die Einkristalluntersuchung wurden die Kristalle mit Apiezon<sup>®</sup> auf einem ausgezogenen Glasfaden fixiert, in Markröhrchen überführt und eingeschmolzen (Innendurchmesser: 0.3 mm, Wandstärke: 0.01 mm).

Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem STOE IPDS-Flächendetektorsystem mit graphit-monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten sind in den Tabellen 6.24 – 6.26 zusammengestellt. Die Reflexe ließen sich orthorhombisch indizieren (CELL, [28]), wobei die Analyse des reziproken Raumes (RECIPE, [29]) zeigte, daß es sich um ein Hauptindividuum und ein intensitätsschwaches zweites Individuum handelte. Die Reflexe des zweiten Individuums wurden bei der Integration vernachlässigt. Der Datensatz der Hauptkomponente wurde anschließend in dem entsprechenden Bravais-Typ integriert und Lorenz- sowie Polarisierungseffekte korrigiert, überlagerte Reflexe wurden nicht berücksichtigt (INTEGRATE, [31]). Die Kristallmetrik wurde im Anschluß durch die Lage von 8000 signifikant bestimmten Reflexen (SELECT, [33]) erneut verfeinert. Nach der Datenreduktion gab die Reflexstatistik anhand eines N(Z)-Tests [35] einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe (s. Abb. 6.78). Die Kristallstrukturlösung [37] erfolgte mit Direkten Methoden und anschließenden sukzessiven Differenzfourier-Synthesen. Die Verfeinerung [38] basierte auf dem Least-Squares-Verfahren unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome. Verfälschungen der Reflexintensitäten bedingt durch den hohen Absorptionskoeffizienten, wurden numerisch auf Basis eines ausreichend großen Satzes symmetrieäquivalenter Reflexe minimiert [36].



Average	Z-1	(Z-1) <sup>2</sup>	(Z-1) <sup>3</sup>	Z-1  <sup>3</sup>
all data	0.946	2.034	8.768	9.404
H,K,L	0.943	2.036	8.914	9.542
0,K,L	0.872	1.568	5.083	5.846
H,0,L	1.116	2.734	11.102	11.790
H,K,0	0.871	1.307	2.796	3.530
		theoretical		
acentric	0.736	1.000	2.000	2.415
centrosym.	0.968	2.000	8.000	8.691

Abbildung 6.78 Ergebnisse des N(Z)-Tests [35] für [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>]GaBr<sub>4</sub>. Die Meßwerte (gepunktet) verlaufen auf der Kurve für zentrosymmetrische Verbindungen (magenta).

Tabelle 6.24: Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$ .

Verbindung	$[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$
Pearson-Symbol	<i>oP88</i>
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1234.63
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr.: 62)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 1375.49(8) b = 1269.0(1) c = 1478.19(9)
Volumen / $\text{nm}^3$	2.5802(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte / $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	6.357
Farbe / Morphologie	Dunkelrotes Prisma
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0.36 \times 0.20 \times 0.16$
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	293(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	60
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	-0.5 – 155.5, 1.0
Anzahl der Bilder	156
Belichtungszeit pro Bild /min	35
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.58 – 27.91
Meßbereich (hkl)	$-14 \leq h \leq 18, -16 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 19$
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	17687 / 3204 / 2499
F(000)	4104
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.91^\circ$	99.3
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ / $\text{mm}^{-1}$	54.085
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.0053, 0.0374
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3204 / 0 / 127
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.1121, 0.0669
Goodness-of-fit on $F^2$	1.172
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / R1 [alle Reflexe]	0.0712 / 0.0868
wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / wR2 [alle Reflexe]	0.1844 / 0.1899
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}, \Delta\rho_{\text{max.}}$ / $10^{-6}\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$	-3.199, 4.310

**Tabelle 6.25:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$ . Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Besetzung
Hg1	8d	0.0434(1)	0.0227(1)	0.70453(7)	327(4)	0.98(2)
Hg2	8d	0.29874(9)	0.0211(1)	0.90805(9)	332(4)	0.96(2)
Hg3	4a	0	0	0	287(6)	0.96(2)
Hg4	4c	0.3833(1)	¼	0.3648(1)	312(6)	0.97(2)
Sb1	8d	0.3819(1)	0.0417(1)	0.3637(1)	220(6)	0.95(2)
Sb2	8d	0.4746(2)	0.0948(2)	0.9536(1)	265(7)	0.95(2)
Ga1	8d	0.2016(5)	0.1947(5)	0.1516(4)	230(20)	0.48(2)
Ga2	8d	0.2940(5)	0.1955(5)	0.6567(4)	230(20)	0.47(2)
<b>Br1</b>	<b>8d</b>	<b>0.2979(3)</b>	<b>0.0006(3)</b>	<b>0.6493(3)</b>	<b>486(15)</b>	<b>0.96(3)</b>
<b>Br2</b>	<b>4c</b>	<b>0.3616(3)</b>	¼	<b>0.1430(3)</b>	<b>319(16)</b>	<b>0.96(3)</b>
<b>Br3</b>	<b>4c</b>	<b>0.1203(4)</b>	¼	<b>0.0236(3)</b>	<b>387(18)</b>	<b>0.94(3)</b>
<b>Br4</b>	<b>4c</b>	<b>0.1252(4)</b>	¼	<b>0.2828(3)</b>	<b>477(18)</b>	<b>1</b>
<b>Br5</b>	<b>4c</b>	<b>0.2121(4)</b>	¼	<b>0.7849(3)</b>	<b>417(19)</b>	<b>0.95(3)</b>
<b>Br6</b>	<b>4c</b>	<b>0.2128(4)</b>	¼	<b>0.5275(3)</b>	<b>398(18)</b>	<b>0.95(3)</b>
<b>Br7</b>	<b>4c</b>	<b>0.4527(4)</b>	¼	<b>0.6610(5)</b>	<b>480(20)</b>	<b>0.95(3)</b>

Im Rahmen der Strukturverfeinerung resultierten zwei Ga-Lagen in den Zentren strukturell nicht realisierbarer flächenverknüpfter Doppeltetraeder. Bei Freigabe der Besetzungsfaktoren resultierte im Rahmen der dreifachen Standardabweichung für beide Lagen eine Halbbesetzung.

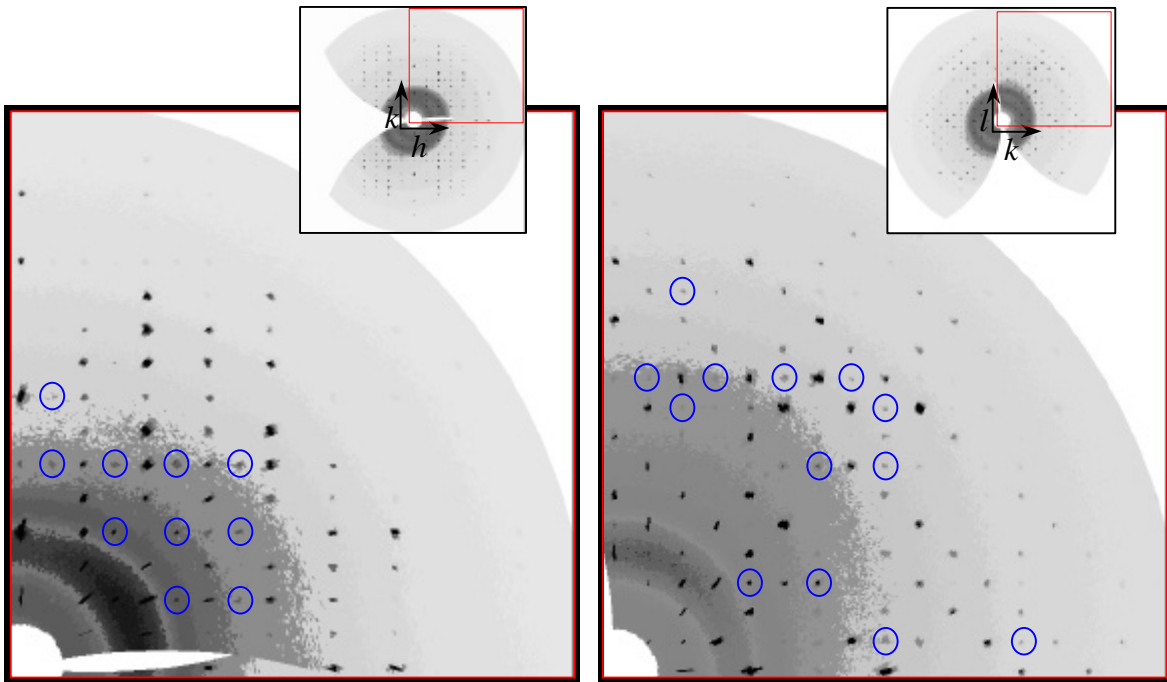
Bereits im Vorfeld wurden zahlreiche Messungen durchgeführt, deren Resultate aufgrund von Mehrlingsbildungen mit schlechten Gütefaktoren behaftet waren ( $R_{\text{int}}$ : 0.3482,  $R_{\sigma}$ : 0.1464). Da eine Halbbesetzung das Resultat einer falschen Raumgruppe oder einer übersehenen Überstruktur sein könnte, erfolgten zum damaligen Zeitpunkt Langzeitmessungen mit kleinem  $\varphi$ -Inkrement und großem Plattenabstand (Belichtungszeit: 20 Minuten,  $\Delta\varphi$ : 0.5°,  $\varphi$ -Bereich: -0.5–200°, Plattenabstand: 120 mm). Die simulierten Präzessionsaufnahmen (SPACE, [34]) gaben keinen Hinweis auf eine Überstruktur. Es wurde jedoch aufgrund des reduzierten Streuwinkelbereichs ( $\theta_{\text{max}} = 18.32^\circ$ ) eine Auffächerung einzelner Reflexe beobachtet.

**Tabelle 6.26:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$ . Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

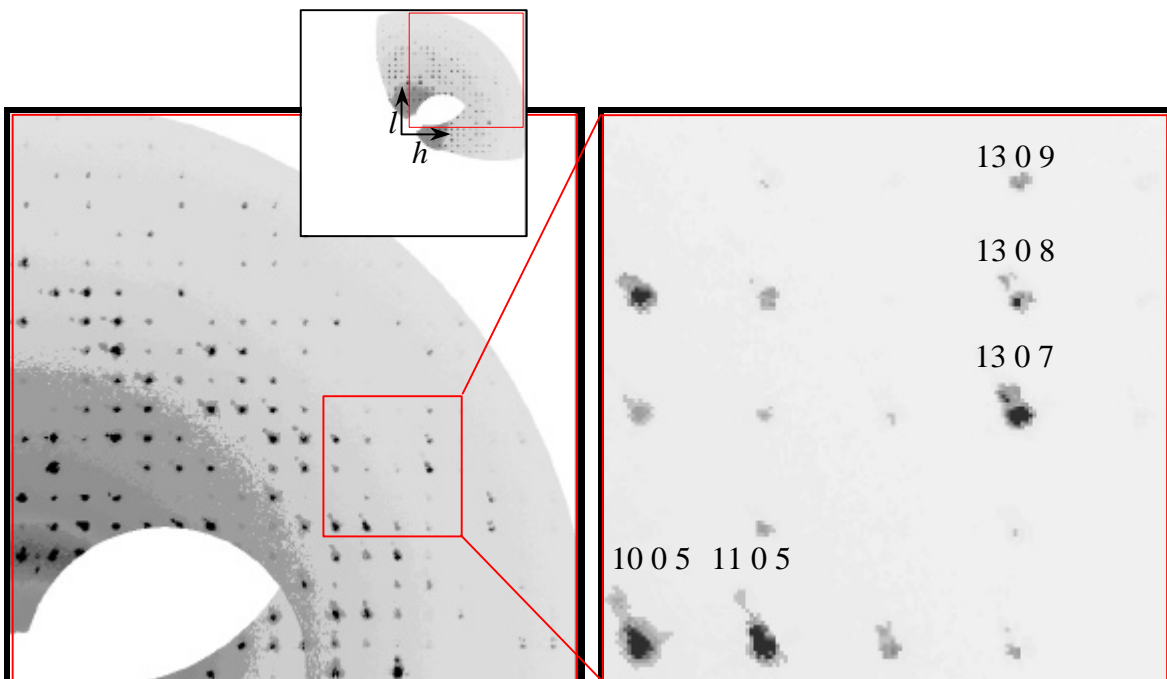
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg1	393(79)	406(7)	181(6)	19(4)	-64(5)	0(5)
Hg2	275(7)	415(7)	305(7)	-5(5)	-31(5)	-15(5)
Hg3	329(10)	339(9)	194(8)	-63(6)	48(6)	20(7)
Hg4	409(11)	287(9)	241(9)	0	-12(7)	0
Sb1	268(11)	269(10)	124(9)	10(6)	0(7)	4(10)
Sb2	291(11)	301(11)	202(10)	-77(7)	16(8)	-16(8)
Ga1	320(40)	260(40)	110(30)	-10(20)	-20(20)	-20(30)
Ga2	270(40)	220(30)	200(30)	-30(20)	70(20)	10(20)
<b>Br1</b>	<b>550(30)</b>	<b>460(20)</b>	<b>440(20)</b>	<b>3(15)</b>	<b>184(18)</b>	<b>-30(17)</b>
<b>Br2</b>	<b>330(30)</b>	<b>440(30)</b>	<b>180(20)</b>	<b>0</b>	<b>13(17)</b>	<b>0</b>
<b>Br3</b>	<b>550(30)</b>	<b>390(30)</b>	<b>220(20)</b>	<b>0</b>	<b>-150(20)</b>	<b>0</b>
<b>Br4</b>	<b>490(30)</b>	<b>680(40)</b>	<b>260(20)</b>	<b>0</b>	<b>110(20)</b>	<b>0</b>
<b>Br5</b>	<b>600(40)</b>	<b>370(30)</b>	<b>290(30)</b>	<b>0</b>	<b>240(20)</b>	<b>0</b>
<b>Br6</b>	<b>270(30)</b>	<b>510(30)</b>	<b>250(20)</b>	<b>0</b>	<b>0(2)</b>	<b>0</b>
<b>Br7</b>	<b>270(30)</b>	<b>480(30)</b>	<b>690(40)</b>	<b>0</b>	<b>80(20)</b>	<b>0</b>

Bei den hier vorliegenden Daten handelt es sich um die Ergebnisse der bisher qualitativ hochwertigsten Einkristallstrukturanalyse dieser Verbindung. Obwohl sich der vermessene Kristall durch vergleichsweise hohe Reflexintensitäten auszeichnete, mußte die Messung mit einer Belichtungszeit von 35 Minuten pro Bild durchgeführt werden.

Die Reflexstatistik zeigte vor der Absorptionskorrektur einige sehr schwache, aber signifikant bestimmte Auslöschungsdurchbrecher ( $I \ll 0.005 \cdot I_{\text{max}}$ ,  $I_{\text{max}} = 65535$  counts). Da es sich hierbei ausschließlich um  $hk0$ - bzw.  $0kl$ -Reflexe handelte, wurden Präzessionsaufnahmen simuliert (s. Abb. 6.79). Die für die Raumgruppe  $Pnma$  gültigen Auslöschungsbedingungen  $hk0$ :  $h = 2n+1$  und  $0kl$ :  $k+l = 2n+1$  (Gleitspiegelebenen  $a$  bzw.  $n$ ) wurden durchbrochen. Für eine erfolgreiche Stukturlösung der Überstruktur reichte jedoch die Reflexdichte und auch die jeweilige Reflexintensität nicht aus. Zusätzlich konnte bei dieser Langzeitmessung eine Auffächerung der Reflexe beobachtet werden (s. Abb. 6.80). Dieses Phänomen wurde bereits ansatzweise in den vorangegangenen Messungen beobachtet und trat nur in den senkrecht zu  $[010]^*$  gelegenen Schichten auf.



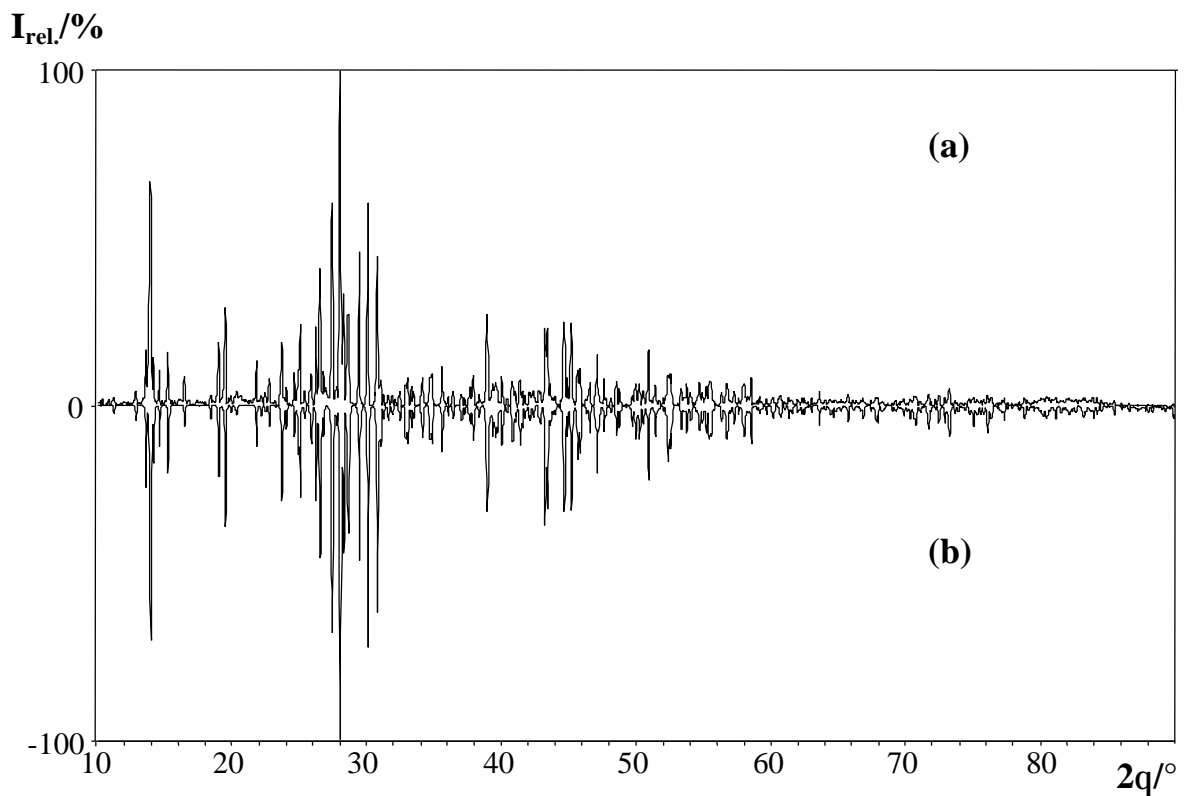
**Abbildung 6.79:** Simulierte Präzessionsaufnahmen der  $hk0$ - und  $0kl$ -Schicht von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}]\text{GaBr}_4$ . Die Auslöschungsbedingungen  $hk0: h = 2n+1$  und  $0kl: k+l = 2n+1$  werden durchbrochen. Es treten intensitätsschwache Überstruktureflecke auf (blau).



**Abbildung 6.80:** Simulierte Präzessionsaufnahmen der  $h0l$ -Schicht von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  bei unterschiedlichen Vergrößerungen.



Gestützt wurde die vorliegende Einkristallstrukturanalyse in der Raumgruppe *Pnma* durch Pulvermessungen am D5000. Der Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit dem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Reflexlagen und Intensitätsverteilungen (s. Abb. 6.81). Die Indizierung der Reflexe und die anschließende Verfeinerung der Gitterkonstanten bestätigt die Metrik (s. Tab. 6.27).



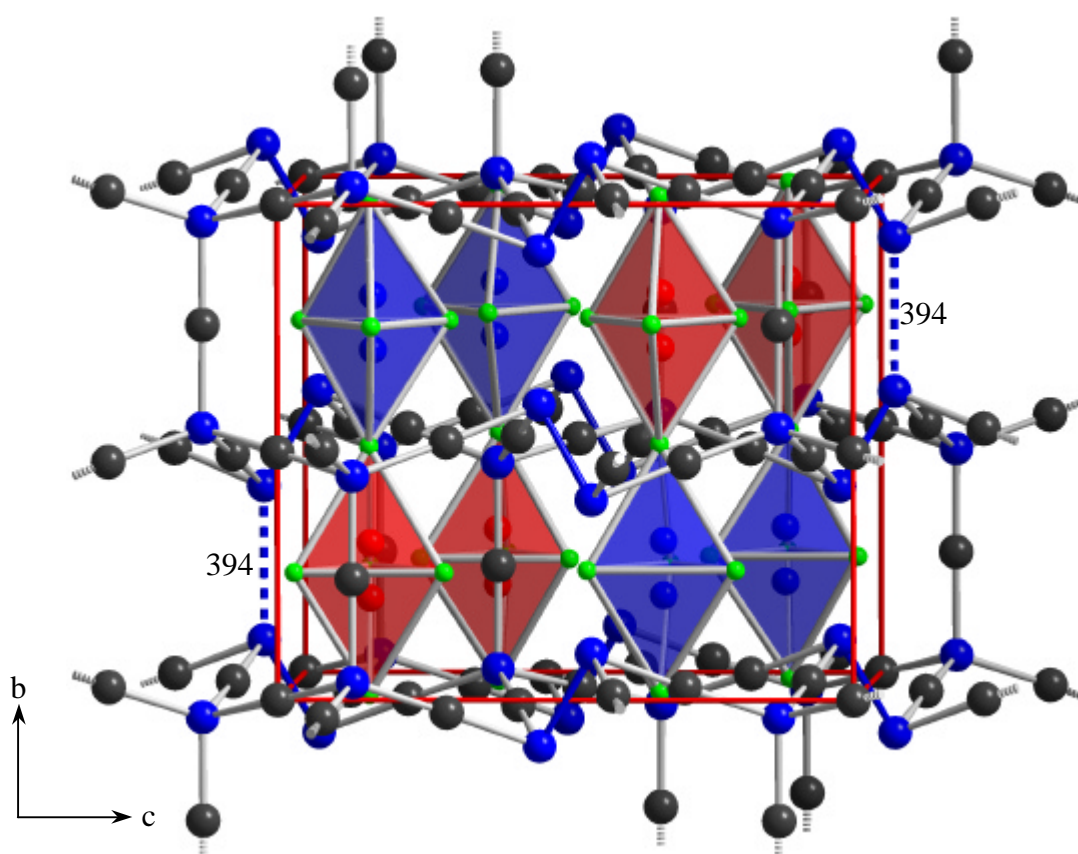
**Abbildung 6.81:** (a) Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  im Vergleich zu (b) einem auf Basis von Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm.

**Tabelle 6.27:** Vergleich der Gitterkonstanten und Volumina aus den Einkristall- und Pulvermessungen von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$ .

	Gitterkonstanten			
	a/pm	b/pm	c/pm	V/nm <sup>3</sup>
<b>IPDS (Mo-K<math>\alpha</math>)</b>	1375.49(8)	1269.0(1)	1478.19(9)	2.5802(3)
<b>D5000 (Cu-K<math>\alpha_1</math>)</b>	1377.1(2)	1270.8(2)	1478.7(2)	2.5878(9)

### 6.9.4 Strukturbeschreibung von $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$

Innerhalb der Gruppe quecksilberhaltiger Wirt-Gast-Verbindungen konnte mit  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  eine Verbindung erhalten werden, die in einem neuen Strukturtyp kristallisiert (RG:  $Pnma$ ,  $Z = 8$ ; s. Abb. 6.82). Die Wirt-Struktur zeichnet sich durch eine Kombination von  $\text{SbHg}_{4/2}$ -Tetraedern und  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{4/2}\text{E}_2$ -Einheiten (E = Freies Elektronen-paar) aus. Aufgrund der strukturell eindeutig unterscheidbaren Pentellagen handelt es sich entsprechend der Definition von ROBIN und DAY [114] um eine gemischtvalente Verbindung erster Art.

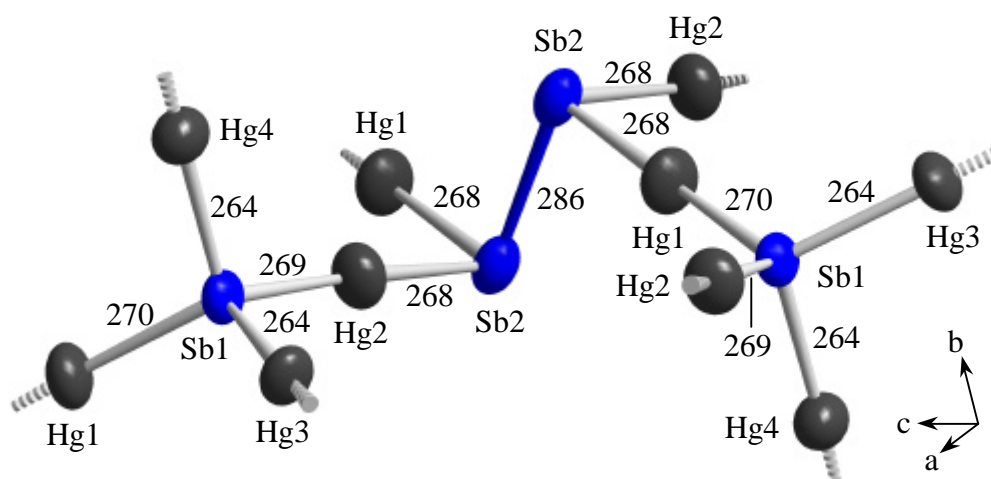


**Abbildung 6.82:** Strukturausschnitt der Verbindung  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  mit Blickrichtung nahe  $[100]$ . Die gestrichelten Linien markieren den  $\text{Sb}\cdots\text{Sb}$ -Abstand benachbarter  $\text{Sb-Sb}$ -Hanteln. In den Hohlräumen des dreidimensionalen Wirt-Gerüsts befinden sich formal eindimensionale Stränge alternierend ecken- und „flächenverknüpfter“  $\text{GaBr}_4$ -Tetraeder. Die flächenverknüpften Tetraeder können nicht gleichzeitig besetzt sein ( $\text{Ga1Br}_4$ : rot,  $\text{Ga2Br}_4$ : blau, Hg: grau, Sb: blau, Br: grün).

Im Vergleich zu den bekannten ethananalogen  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{6/2}$ -Einheiten können die hier erstmals beobachteten  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{4/2}\text{E}_2$ -Einheiten als „hydrazinanalogue“ beschrieben werden.

Unter der Annahme einer Formalladung von +II für Quecksilber und -II für Antimon ergibt sich für die  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{4/2}\text{E}_2$ -Einheiten formal ein neutraler Charakter. Die positive Ladung des Wirt-Gerüsts wird ausschließlich von den einfach positiv geladenen  $\text{SbHg}_{4/2}$ -Tetraedern getragen.

In der strukturbildenden Einheit von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  werden zwei unterschiedliche Koordinationssphären für Antimon beobachtet (s. Abb. 6.83). Die Bindungslängen, besonders aber die Bindungswinkel der hydrazinanalogen  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{4/2}\text{E}_2$ -Einheiten, werden im Vergleich zu entsprechenden Werten von ethananalogen  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{6/2}$ -Fragmenten maßgeblich durch den erhöhten Platzbedarf der freien Elektronenpaare (E) beeinflusst (s Tab. 6.28 u. C.35).



**Abbildung 6.83:** Strukturbildende Einheit des Kationenteilgerüsts von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$ . Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben. (Hg: grau, Sb: blau).

**Tabelle 6.28:** Vergleich der gemittelten Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{4/2}\text{E}_2$ -Einheit in  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  und der  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{6/2}$ -Einheiten in  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ .

	$[\text{Sb}_2\text{Hg}_{4/2}\text{E}_2]^{\pm 0}$	$[\text{Sb}_2\text{Hg}_{6/2}]^{2+}$
Sb–Sb	285.6	277.7
Sb–Hg	268.1	264.4
Hg–Sb–Hg	88.9	109.8
Sb–Sb–Hg	92.7	108.5

Der strukturelle Einfluß der freien Elektronenpaare läßt sich eindrucksvoll an den binären Hydriden der Pentelatome zeigen. Ausgehend von dem H–Z–H-Bindungswinkel von  $107.8^\circ$  für  $\text{NH}_3$  nimmt der Winkel aufgrund des zunehmenden Platzbedarfs des freien Elektronenpaares bis auf  $91.6^\circ$  in  $\text{SbH}_3$  (Wert für  $\text{BiH}_3$  unbestimmt!) ab [257].

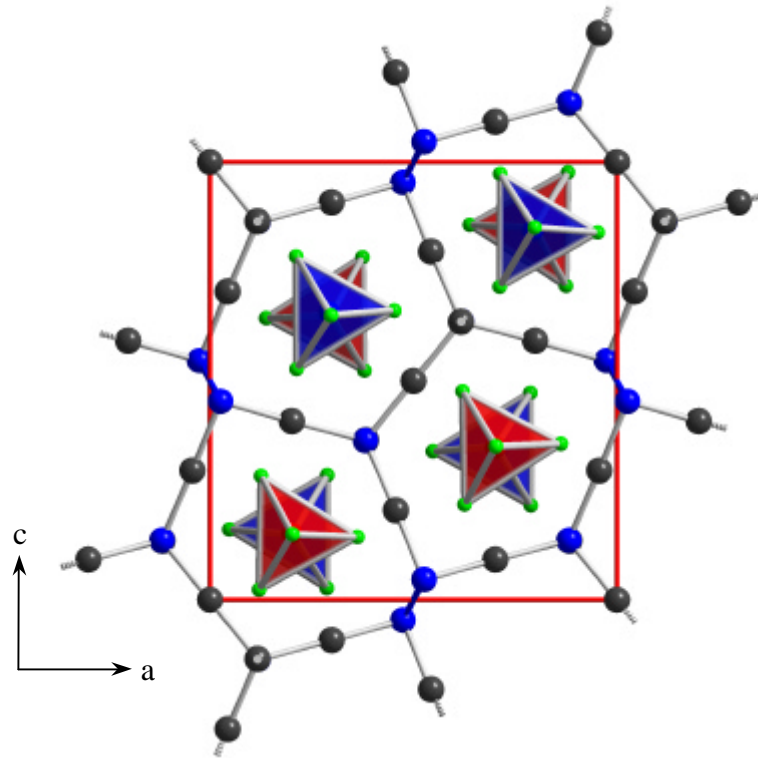
Innerhalb der  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{4/2}\text{E}_2$ -Hanteln beobachtet man Bindungswinkel, die sich nur geringfügig von denen des Stibans unterscheiden. Daß es sich hierbei nicht um eine zufällige Übereinstimmung handelt, kann aufgrund fehlender Vergleichsmöglichkeiten nur über einen indirekten Nachweis erbracht werden. Bereits im Vorfeld wurden die beiden Verbindungen  $[\text{Hg}_2\text{As}_3]\text{Br}$  [221] und  $[\text{Hg}_{19}\text{As}_{10}\text{Br}_{10}]\text{Br}_8$  [243] diskutiert (s. Kap. 6.2). Beide Verbindungen besitzen in ihren strukturbildenden Einheiten freie Elektronenpaare am Pentelatom. Die Winkel in direkter Nachbarschaft zum freien Elektronenpaar betragen hier im Mittel  $99^\circ$  bzw.  $98^\circ$ . Damit liegen die Werte etwas über den H–As–H-Winkeln in  $\text{AsH}_3$  ( $92.1^\circ$ ), zeigen aber unabhängig von den beteiligten Atomen eine signifikante Abnahme gegenüber den Winkeln der ethanalogischen Einheiten in  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  ( $106.11(3)^\circ$  bis  $112.66(3)^\circ$ , s. Kap. 6.7). In  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  wird dieser Effekt aufgrund der geringeren Elektronegativität des Pentelatoms und dem stärker ausgeprägten p-Charakter der bindenden Elektronenpaare verstärkt, der mittlere Winkel sollte somit deutlich kleiner ausfallen (s. Tab. 6.28).

Der erhöhte p-Anteil der bindenden Elektronenpaare führt zu einer Aufweitung des Hg–Sb-Teilgerüsts. Während die Elongation der Hg–Sb-Bindungen der  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{4/2}\text{E}_2$ -Einheiten im Vergleich zu Hg–Sb-Bindungslängen der  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{6/2}$ -Einheiten in  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  (s. Kap. 6.8) mit einer mittleren Differenz von 3.7 pm nur marginal ist, zeigt sich bei den Sb–Sb-Bindungen eine ausgeprägtere Differenz von 7.9 pm. Die Ursache dafür ist die zusätzliche Pauli-Abstoßung der beteiligten freien Elektronenpaare, die den vorherigen Effekt verstärkt.

Bei einem  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{4/2}\text{E}_2 / \text{SbHg}_{4/2}$ -Verhältnis von 1:2 handelt es sich bei den diskutierten Effekten um kein lokales Phänomen, sondern um eine globale Störung, die über die verbrückenden  $\text{SbHg}_{4/2}$ -Tetraeder auf das gesamte Kationenteilgerüst übertragen wird. Deutlich wird dies an den Hg–Sb-Bindungslängen, die zwischen den beiden vorliegenden Strukturfragmenten vermitteln. Sind die Bindungslängen in den  $\text{SbHg}_{4/2}$ -Tetraedern der

Verbindungen  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  und  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  (s. Kap. 6.4 u. 6.6) nahezu äquidistant (267.5 pm), so weisen die entsprechenden Bindungslängen innerhalb der Tetraeder von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  eine deutlich höhere Variabilität auf. Erfolgt eine Orientierung der Hg–Sb-Bindungen in Richtung der  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{4/2}\text{E}_2$ -Einheiten, wird eine gemittelte Distanz von 269 pm, im Falle einer Orientierung in Richtung weiterer  $\text{SbHg}_{4/2}$ -Tetraeder ein mittlerer Abstand von 264 pm beobachtet.

In den Hohlräumen des Kationenteilgerüsts befinden sich die  $\text{GaBr}_4$ -Tetraederstränge. Die einzelnen Stränge sind innerhalb der kanalähnlichen Struktur des Wirt-Gitters zentriert (s. Abb. 6.84). Die Tetraederstränge geben jedoch nur die gemittelte Struktur wieder.

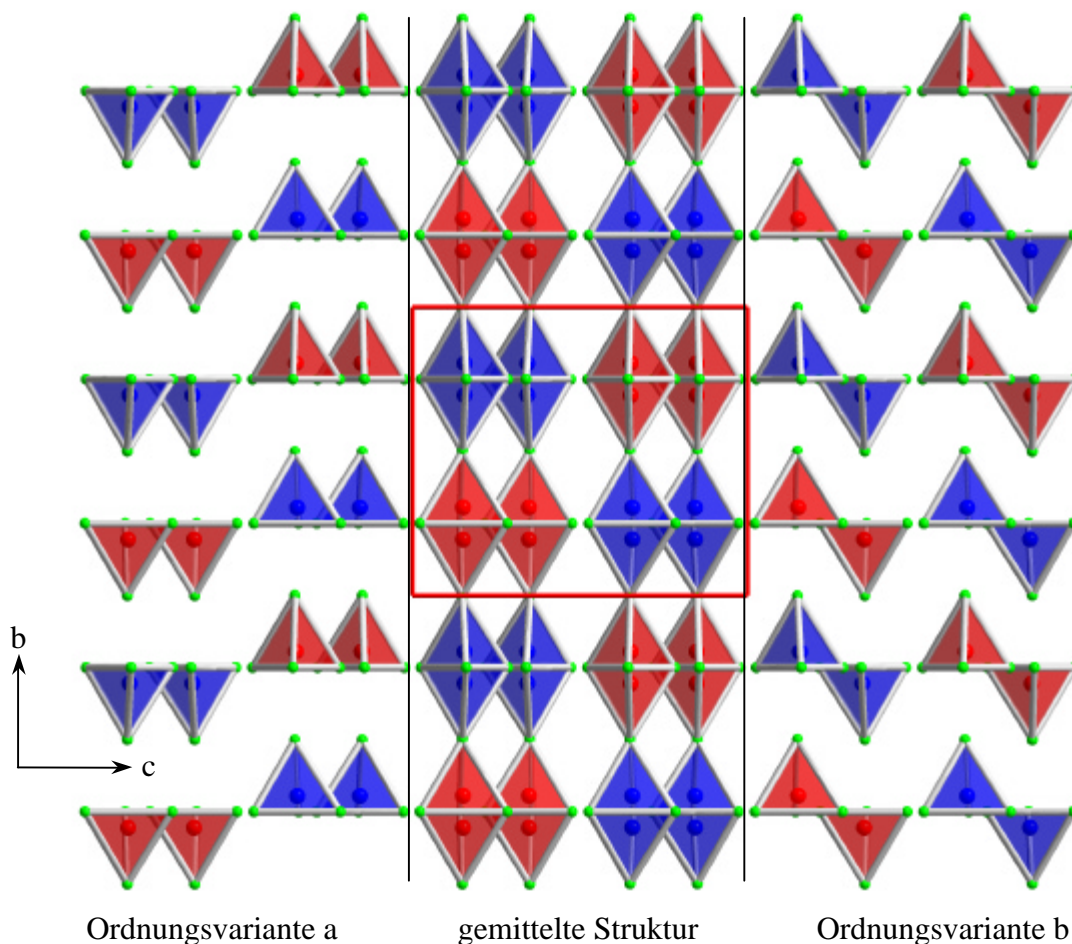


**Abbildung 6.84:** Strukturausschnitt der Verbindung  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  mit Blickrichtung entlang  $[010]$ . Die  $\text{GaBr}_4$ -Tetraederstränge sind in den kanalähnlichen Hohlräumen zentriert ( $\text{Ga1Br}_4$ : rot,  $\text{Ga2Br}_4$ : blau, Hg: grau, Sb: blau, Br: grün).

Ein identisches Verknüpfungsmuster innerhalb der Stränge kann in der nicht isotyp kristallisierenden Verbindung  $[\text{Hg}_2\text{P}]\text{HgBr}_4$  [210,211] beobachtet werden. Auch hier tritt eine alternierende Abfolge ecken- und flächenverknüpfter Tetraeder auf. Der Abstand der beiden halbbesetzten Tetraederzentren fällt mit 57.5(9) pm sehr gering aus; die Stränge

werden von SHEVELKOV daher als eckenverknüpfte trigonale Bipyramiden beschrieben, in denen das Zentralatom aus der Dreiecksfläche ausgelenkt ist. In  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  wird mit einer mittleren Ga–Ga-Distanz von durchschnittlich 139 pm ein ebenfalls sehr kurzer, strukturell sinnloser Abstand beobachtet.

Die einfachste Lösung, die bereits durch die „Halbstrukturformel“ zum Ausdruck kommt, besteht in einer statistischen Verteilung isolierter  $\text{GaBr}_4$ -Tetraeder. Es sind aber auch geordnete Strukturvarianten denkbar, die mit einer Fragmentierung der Stränge einhergehen. Unter Berücksichtigung der Randbedingung, daß die Tetraederzentren der gemittelten Struktur vollbesetzt und die geordneten Strukturen jeweils zentrosymmetrisch sein müssen, reduzieren sich die möglichen Ordnungsvarianten (s. Abb. 6.85).

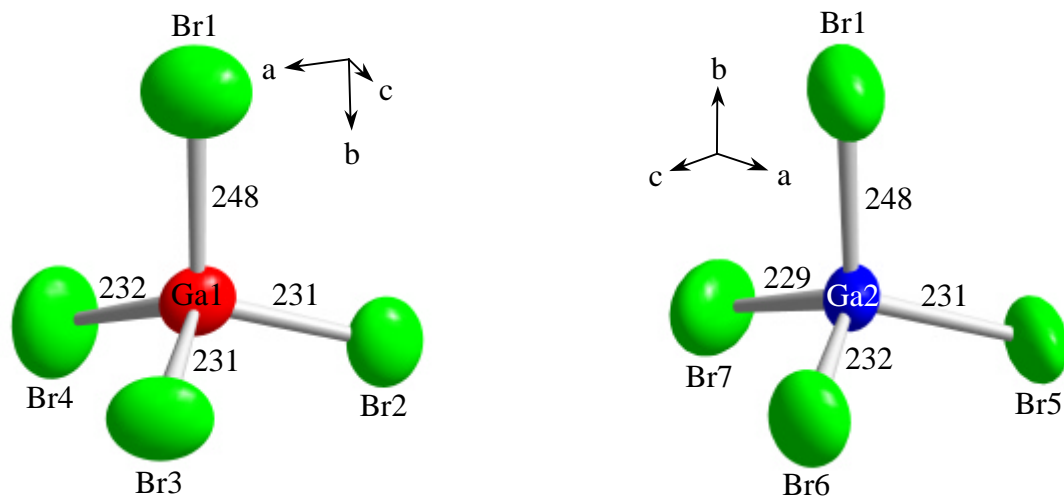


**Abbildung 6.85:** Dekoration der Elementarzellen der Verbindung  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  mit  $\text{GaBr}_4$ -Tetraedern ( $\text{Ga1Br}_4$ : rot,  $\text{Ga2Br}_4$ : blau) mit Blickrichtung entlang  $[100]$ . Die mittlere Spalte repräsentiert die gemittelte Struktur. Die äußeren Spalten zeigen Beispiele für zentrosymmetrische Ordnungsvarianten mit isolierten Tetraedern.

Gegen das Auftreten von isolierten  $\text{GaBr}_4$ -Tetraedern wie z.B. in den oben diskutierten Ordnungsvarianten sprechen zwei wesentliche Gründe:

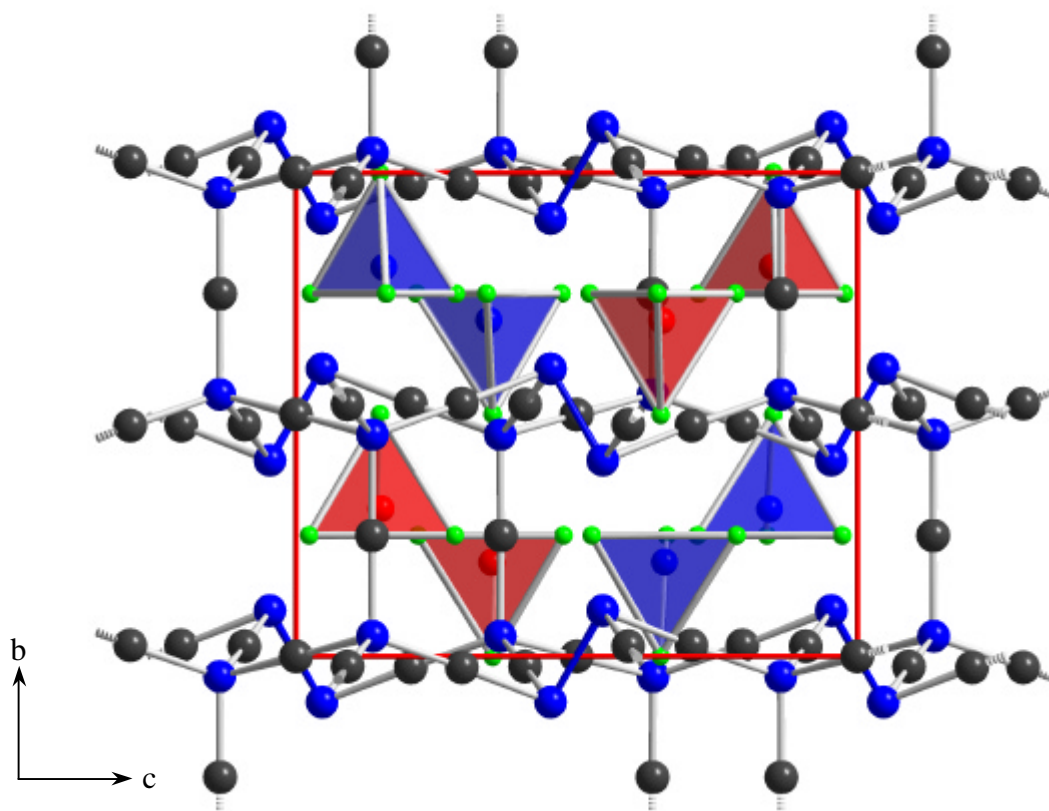
- auffällige Unterschiede bei den Ga–Br-Bindungslängen und
- ungünstige Wirt-Gast-Wechselwirkungen.

Die Ga–Br-Bindungslängen der  $\text{GaBr}_4$ -Tetraeder (s. Abb. 6.86 u. Tab. C.36) in  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  betragen durchschnittlich 235 pm. Sie sind im Vergleich zu den Ga–Br-Bindungslängen der  $\text{GaBr}_4$ -Tetraeder der Verbindung  $[\text{Hg}_{11}\text{As}_4](\text{GaBr}_4)_4$  [244] um ca. 3 pm größer. Ursache sind vor allem die deutlich verlängerten Ga1–Br1- und Ga2–Br1-Bindungen (248 pm). Für isolierte Tetraeder läßt sich nur schwer eine Erklärung für diese ausgeprägte Abweichung vom Mittelwert finden.



**Abbildung 6.86:** Darstellung der beiden kristallographisch inäquivalenten  $\text{GaBr}_4$ -Tetraeder der Verbindung  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$ . Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben.

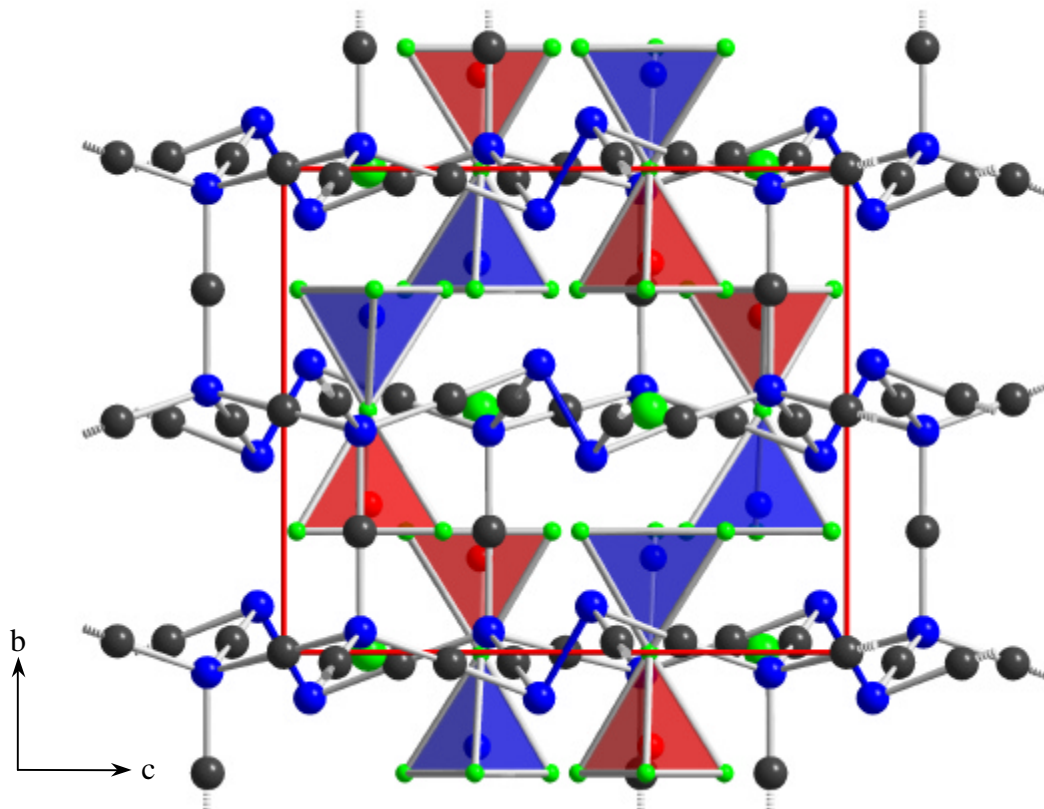
Ebenfalls ungeklärt ist die Präferenz der Br1-Lage und somit der Tetraeder zu den Schichten des Netzwerks (s. Abb. 6.87). Während entlang  $[010]$  eine Zentrierung der Tetraeder innerhalb der Hohlräume beobachtet wird, weisen die Tetraeder unabhängig vom Dekorationsmuster mit der Ga–Br1-Bindung in Richtung der Netzwerkschichten. Die Br1-Lage liegt innerhalb der einzelnen Hg–Sb-Schichten. Zwischen den einzelnen Netzwerkschichten würde aber genügend Raum zur Verfügung stehen, um eine wechselwirkungsfreiere Orientierung zu ermöglichen.



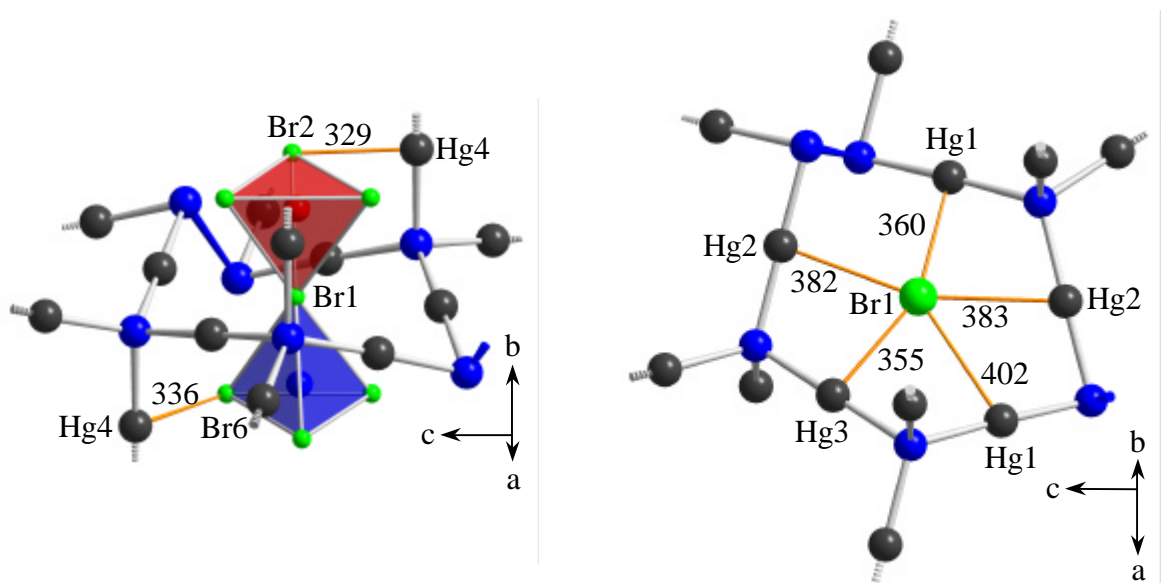
**Abbildung 6.87:** Dekoration des Hg–Sb-Netzwerks der Verbindung  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  mit isolierten  $\text{GaBr}_4$ -Tetraedern ( $\text{Ga1Br}_4$ : rot,  $\text{Ga2Br}_4$ : blau, Hg: grau, Sb: blau, Br: grün) mit Blickrichtung entlang  $[100]$ . Zu erkennen ist die Präferenz jeweils einer Tetraederspitze zum Netzwerk.

Eine Ordnungsvariante mit eckenverknüpften Tetraedern und isolierten Bromidionen könnte diese „Asymmetrie“ erklären (s. Abb. 6.88). Aus  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]\text{GaBr}_4$  wird  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{Ga}_2\text{Br}_4)\text{Br}$ . Auch mit dieser Kombination ist die Elektroneutralität gewährleistet. Es existieren in diesem Modell keine Flächenverknüpfungen, und durch die zweifache Ga-Koordination an Br1 lassen sich die verlängerten, nahezu äquidistanten Ga(1,2)–Br1-Bindungen erklären. Zusätzlich ergibt sich über die eckenverknüpften Doppeltetraeder eine plausible Erklärung für die Präferenz der Tetraeder zum Netzwerk. Die eckenverknüpften Doppeltetraeder werden förmlich in den Schichten des Netzwerkes „fixiert“. Die Br1-Lage nimmt in zweierlei Hinsicht eine herausragende Position ein. Über Br1 werden einerseits die Tetraeder verbrückt, andererseits befindet sich auf dieser Lage das freie Halogenidion. Der kürzeste Abstand von Br1 zum Hg–Sb-Netzwerk beträgt 355 pm; er ist somit deutlich größer als bei den Hg4–(Br2,Br6)-Abständen (329 pm bzw. 336 pm, s. Abb. 6.89).



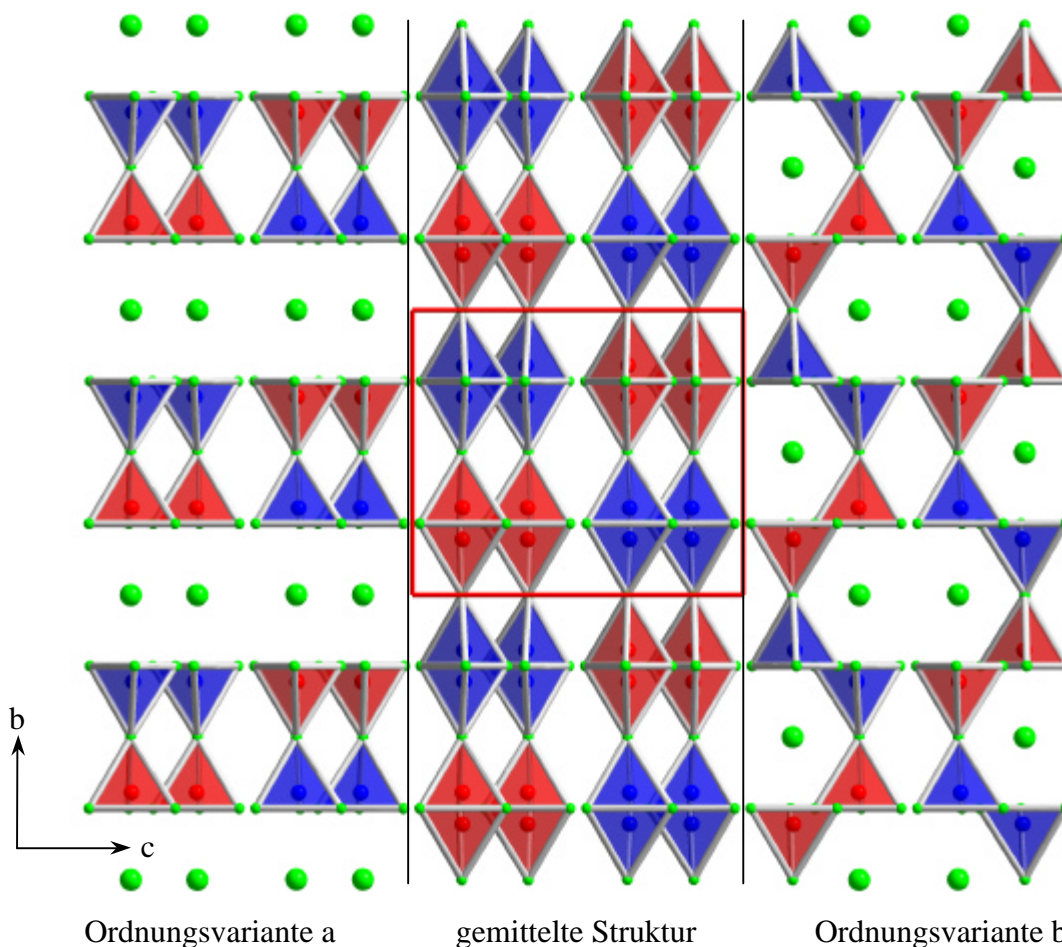


**Abbildung 6.88:** Dekoration des Hg–Sb-Netzwerks der Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{Ga}_2\text{Br}_7)\text{Br}$  mit  $\text{Ga}_2\text{Br}_7$ -Doppeltetraedern ( $\text{Ga1Br}_4$ : rot,  $\text{Ga2Br}_4$ : blau, Hg: grau, Sb: blau, Br: grün) und isolierten Halogenidionen (Blickrichtung entlang  $[100]$ ).



**Abbildung 6.89:** Strukturausschnitte von  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{Ga}_2\text{Br}_7)\text{Br}$ . Die Tetraeder werden bevorzugt durch die Hg4-Lage fixiert. Der kürzeste Abstand zwischen dem Netzwerk und Br1 beträgt 355 pm. Die orange markierten Wirt-Gast-Abstände sind gerundet und in pm angegeben ( $\text{Ga1Br}_4$ : rot,  $\text{Ga2Br}_4$ : blau, Hg: grau, Sb: blau, Br: grün).

Mit der Einführung der eckenverknüpften Doppeltetraeder halbieren sich die möglichen Ordnungsvarianten. Ein abschließender Beweis für die Existenz einer der Ordnungsvarianten (s. Abb. 6.90) kann aber letztlich nicht gegeben werden. In den Verbindungen  $[\text{Hg}_2\text{P}]_2\text{HgBr}_4$  [210],  $[\text{Hg}_2\text{P}]_2\text{ZnI}_4$  [211] und  $[\text{Cd}_2\text{P}]_2\text{CdBr}_4$  [213] treten vergleichbare Wirt-Gast-Orientierungen auf. Entsprechend könnten auch bei diesen Feststoffen entsprechende Modelle diskutiert werden.



**Abbildung 6.90:** Dekoration der Elementarzellen der Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{Ga}_2\text{Br}_7)\text{Br}$  mit  $\text{GaBr}_4$ -Tetraedern ( $\text{Ga}_1\text{Br}_4$ : rot,  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$ : blau) mit Blickrichtung entlang  $[100]$ . Die mittlere Spalte repräsentiert die gemittelte Struktur. Die äußeren Spalten zeigen Beispiele für zentrosymmetrische Ordnungsvarianten mit eckenverknüpften Doppeltetraedern und isolierten Bromidionen.

Für die Verbindung  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_3]\text{GaBr}_4$  läßt sich die Struktur bei Verwendung der letztgenannten Ordnungsvarianten mit eckenverknüpften Doppeltetraedern und isolierten Bromidionen durch die Summenformel  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{Ga}_2\text{Br}_7)\text{Br}$  beschreiben.

## 6.10 MAPLE- und Bandstruktur-Rechnungen

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die Ergebnisse von MAPLE- und Bandstrukturrechnungen an den Wirt-Gast-Verbindungen diskutiert. Von Interesse sind hierbei die Natur der Bindung zwischen Wirt und Gast, aber auch die gegenseitige Beeinflussung der Koordinationssphären. Mit  $[\text{Cd}_6\text{P}_4]\text{CdCl}_6$  [224,225] (s. Kap. 6.2) wurde bereits eine Verbindung vorgestellt, in welcher die  $\text{Cd}\cdots\text{Cl}$ -Abstände jener Cd-Atome, die das Netzwerk aufbauen, nur geringfügig über den Cd–Cl-Abständen der oktaedrischen  $\text{CdCl}_6$ -Gästen liegen. Eine Definition von Wirt und Gast ist daher in solchen Fällen nur über die Bindungsordnungen möglich.

### 6.10.1 Berechnungen des Madelung-Anteils der Gitterenergie

Die gitterenergetischen Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept [258-264] wurden sowohl zur Verifizierung der Kristallstruktur der RT- und TT-Phase von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  als auch von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  herangezogen. Von Interesse sind bei diesen Verbindungen die umwandlungsbedingten Veränderungen. Aufgrund der stark kovalenten Anteile innerhalb der Wirt-Spezies ist der Vergleich des Madelung-Anteils der Gitterenergie zwischen den Wirt-Gast-Verbindungen und den binären Komponenten nur von untergeordnetem Interesse. Ein Vergleich mit binären Verbindungen wird auch dadurch erschwert, daß keine Verbindungen mit vergleichbaren Koordinationssphären und Formalladungen ( $\text{Hg}^{+II}$  (CN 2),  $\text{Sb}^{-III}$  (CN 4)) existieren. Auf MAPLE-Berechnungen [263] der Verbindungen  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ ,  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  und  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{GaBr}_7)\text{Br}$  wurde vollständig verzichtet, da hier noch zusätzlich Z–Z-Hanteln auftreten.

Für die Verbindung  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{MCl}_4$  (M = Al, Ga) konnten die strukturell und intuitiv ermittelten Koordinationszahlen der einzelnen Atomlagen in der RT- und der TT-Phase durch die Effektiven Koordinationszahlen (ECoN) bestätigt werden (s. Tab. 6.29 u. 6.30). Die ECoN-Werte der Chlorigen sind im Vergleich zu denen der übrigen Lagen leicht erhöht. Alle ECoN-Werte weichen nur marginal vom idealen Wert ab, zeigen dennoch beim Übergang von der TT- zur RT-Phase ein Aufspaltungsverhalten, das mit den Änderungen innerhalb der Wirt-Gast-Abständen korreliert.

**Tabelle 6.29:** Vergleich der Mittleren Effektiven Ionenradien (MEFIR) von Hg, Sb, Al und Cl in  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  mit den tabellierten effektiven Ionenradien ( $r_{\text{eff}}$ ).

Atom		CN		ECoN [264]		MEFIR [264] /pm		$r_{\text{eff}}/\text{pm}$ [121]	
RT	TT	RT	TT	RT	TT	RT	TT	RT, TT	
Hg1	Hg1A	2	2	2.0000	1.9993	51.97	51.79	69	
	Hg1B		2		1.9996		51.93		
Hg2	Hg2	2	2	2.0000	1.9997	51.86	51.80		
Hg3	Hg3	2	2	2.0000	1.9987	52.20	52.13		
Sb1	Sb1A	4	4	3.9992	3.9991	215.53	215.13		-/-
	Sb1B		4		3.9962		215.19		
Al1	Al1A	4	4	3.9837	3.9916	37.29	37.68	39	
	Al1B		4		3.9967		37.78		
Cl1	Cl1A	1	1	1.0287	1.0800	175.96	178.65	181 (CN 6)	
	Cl1B		1		1.0145		176.36		
Cl2	Cl2A	1	1	1.0473	1.0781	174.57	175.60		
	Cl2B		1		1.0373		176.60		
Cl3	Cl3A	1	1	1.0328	1.0216	173.98	175.10		
	Cl3B		1		1.0928		177.08		
Cl4	Cl4A	1	1	1.0055	1.0059	170.46	173.78		
	Cl4B		1		1.0089		174.10		

In Kapitel 6.4 (Abbildung 6.39) wurden die erweiterten Koordinationssphären der Cl-Lagen dargestellt. Beim Übergang von der RT- zur TT-Phase kommt es zu einer Aufspaltung der einzelnen Lagen (z.B.: Cl1  $\rightarrow$  Cl1A, Cl1B), die mit einer Abstandsänderung einhergeht. Diese Änderungen spiegeln sich bei allen Cl-Lagen in den ECoN-Werten wieder.

Bei den Mittleren Effektiven Ionenradien (MEFIR) beobachtet man eine tendenzielle Übereinstimmung mit den tabellierten Werten [121], wobei die berechneten Werte meist etwas kleiner sind. Allerdings liegen nicht für alle Koordinationszahl/Oxidationsstufen-Kombinationen entsprechende Daten vor (s. Tab. 6.29 u. 6.30). Für die Cl-Atome wurde auf den effektiven Ionenradius bei sechsfacher Koordination zurückgegriffen.

**Tabelle 6.30:** Vergleich der Mittleren Effektiven Ionenradien (MEFIR) von Hg, Sb, Ga und Cl in  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  mit den tabellierten effektiven Ionenradien ( $r_{\text{eff}}$ ).

Atom		CN		ECoN [264]		MEFIR [264] /pm		$r_{\text{eff}}$ /pm [121]	
RT	TT	RT	TT	RT	TT	RT	TT	RT, TT	
Hg1	Hg1A	2	2	2.0000	2.0000	51.93	51.79	69	
	Hg1B		2		2.0000		51.93		
Hg2	Hg2	2	2	2.0000	2.0000	51.85	51.80		
Hg3	Hg3	2	2	2.0000	1.9997	52.22	52.13		
Sb1	Sb1A	4	4	3.9990	3.9993	215.45	215.13		-/-
	Sb1B		4		3.9981		215.19		
Ga1	Ga1A	4	4	3.9804	3.9934	44.13	37.68	47	
	Ga1B		4		3.9975		37.78		
Cl1	Cl1A	1	1	1.0168	1.0433	172.87	178.65	181 (CN 6)	
	Cl1B		1		1.0062		176.36		
Cl2	Cl2A	1	1	1.0306	1.0726	171.05	175.60		
	Cl2B		1		1.0222		176.60		
Cl3	Cl3A	1	1	1.0243	1.0204	170.72	175.10		
	Cl3B		1		1.0641		177.08		
Cl4	Cl4A	1	1	1.0045	1.0043	167.17	173.78		
	Cl4B		1		1.0056		174.10		

In den beiden Verbindungen vom  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{MCl}_4$ -Typ ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) beobachtet man eine geringfügige Reduzierung des Coulombanteils der Gitterenergie beim Übergang von der RT- in die TT-Phase (s. Tab. 6.31). Bezogen auf die jeweilige RT-Phase liegt die Abnahme in der Größenordnung von 0.4%. Im Gegenzug nimmt die Madelungkonstante in beiden Fällen um ca. 1.5% zu.

**Tabelle 6.31:** Vergleich der Madelungkonstanten und Coulombanteile der Gitterenergien von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{MCl}_4$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ).

	$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$		$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$	
	RT	TT	RT	TT
Madelungkonstante	18.67	18.96	18.84	19.12
Coulombanteil der Gitterenergie / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	12522.3	12473.2	12436.2	12383.9

Betrachtet man die partiellen Madelungfaktoren (PMF) für die einzelnen Lagen, so beobachtet man zwischen  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) vergleichbare Werte. Mit der Lagenaufspaltung geht auch eine Änderung der PMF einher (s. Tab. 6.32). Die jeweiligen Extrema werden hierbei in der TT-Phase beobachtet. Insbesondere für die Cl-Lagen können aufgrund der ausgeprägten Schwingungsellipsoide die Berechnungen mit idealisierter Struktur (ausschließlich die Lageparameter werden berücksichtigt) zu Verfälschungen führen. Auf einen Vergleich mit binären Verbindungen wurde daher verzichtet.

**Tabelle 6.32:** Vergleich der partiellen Madelungfaktoren für die einzelnen Lagen der RT- und TT-Phase von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ).

Atom		$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$		$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$	
RT	TT	RT	TT	RT	TT
Hg1	Hg1A	2.64592	2.72300	2.70435	2.77726
	Hg1B		2.69396		2.75241
Hg2	Hg2	2.67449	2.70355	2.73905	2.76193
Hg3	Hg3	2.65024	2.70435	2.69580	2.76036
Sb1	Sb1A	4.84656	4.90390	4.91156	4.96648
	Sb1B		5.00375		5.06915
M1	M1A	5.14639	5.22540	5.14110	5.20593
	M1B		5.18529		5.19179
Cl1	Cl1A	0.84434	0.83775	0.84559	0.84430
	Cl1B		0.86169		0.86187
Cl2	Cl2A	0.82211	0.83869	0.82287	0.82363
	Cl2B		0.81391		0.81449
Cl3	Cl3A	0.87689	0.88579	0.87838	0.88362
	Cl3B		0.88835		0.89039
Cl4	Cl4A	0.82334	0.78547	0.82266	0.78509
	Cl4B		0.85581		0.85997

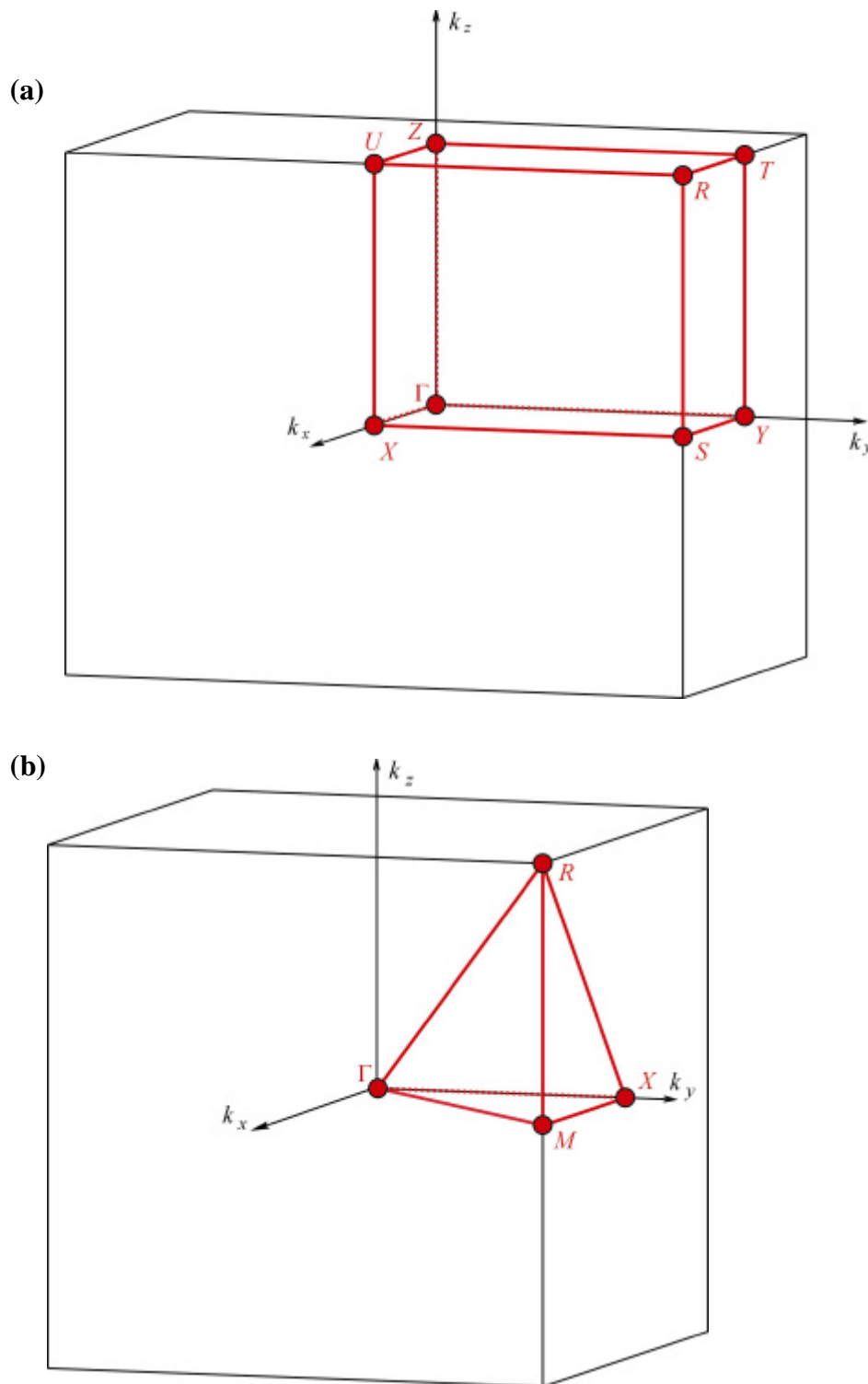
### 6.10.2 Bandstruktur, Zustandsdichte und Ladungsverteilung

Die Ermittlung der elektronischen Struktur der Wirt-Gast-Verbindungen erfolgte durch lokale Näherung der Dichtefunktionalmethode (LDA) unter Verwendung des Programms TB-LMTO-ASA 4.7c ([265] tight-binding linear muffin-tin orbital in the atomic sphere approximation) und dem Austausch-Korrelations-Potentials nach BARTH und HEDIN [266]. Im Rahmen der Rechnung wurden die Freiräume durch „empty spheres“ aufgefüllt und in der späteren Rechnung wie ein Atom (E) der Ordnungszahl 0 behandelt. Die Bestimmung der Positionen und auch der Radien aller Muffin-tin Kugeln erfolgte nach der von JEPSEN [267] beschriebenen Vorgehensweise: automatisch, unter Verwendung der Hartree-Potentiale der Atome.

Als Ergebnis der Bandstrukturechnungen erhält man neben der Bandstruktur selbst die Zustandsdichten und durch die Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse (COHP) Hinweise auf die Bindungsverhältnisse. Die COHP stellt eine Auftragungstechnik für die Bandstrukturenergie nach Orbital-Paar-Beiträgen dar. Im Hinblick auf die Natur der Wirt-Gast-Wechselwirkungen in den vorliegenden Verbindungen sind diese Ergebnisse von besonderem Interesse.

Die Bandstrukturechnungen erfolgten auf einem Pfad entlang ausgezeichneter Hochsymmetriepunkte der jeweiligen Brillouin-Zone ([268], s. Abb. 6.91). Für die RT- und TT-Phase der Verbindungen  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) wurden in beiden Fällen die Hochsymmetriepunkte für primitive orthorhombische Zellen verwendet. Für die Verbindungen  $[\text{Hg}_6\text{Z}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  ( $\text{Z} = \text{As}, \text{Sb}$ ) wurde der Pfad entsprechend einer primitiven kubischen Zelle gewählt. Die Rechnungen erfolgten jeweils für die Standardaufstellung der Verbindungen.

Bei allen Rechnungen wurde bei der graphischen Darstellung der Energienullpunkt als Fermienergie ( $E_F$ ) gesetzt (s. Abb. 6.92 – 6.97). Die Darstellung der COHP-Kurven erfolgte mit positiven Werten für bindende und mit negativen Werten für antibindende Anteile. Dementsprechend wurden die negativen Werte der COHP gegen die Energie aufgetragen [269].



**Abbildung 6.91:** Lage und Benennung der Hochsymmetriepunkte in der Brillouin-Zone **(a)** des orthorhombisch primitiven (OP:  $\Gamma = (000)$ ,  $X = (0\frac{1}{2}0)$ ,  $Z = (00\frac{1}{2})$ ,  $U = (0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ,  $T = (\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ ,  $S = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ,  $R = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ) und **(b)** des kubisch primitiven Kristallgitters (CP,  $\Gamma = (000)$ ,  $X = (0\frac{1}{2}0)$ ,  $M = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ,  $R = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ).



Für die vier Wirt-Gast-Verbindungen ergeben sich Bandlücken in der Größenordnung von ca. 1 eV (s. Tab. 6.33). Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß bei Rechnungen auf LMTO-Niveau die Werte geringfügig zu klein ausfallen. Für die rottransparenten Verbindungen würde man ca. 2 eV erwarten.

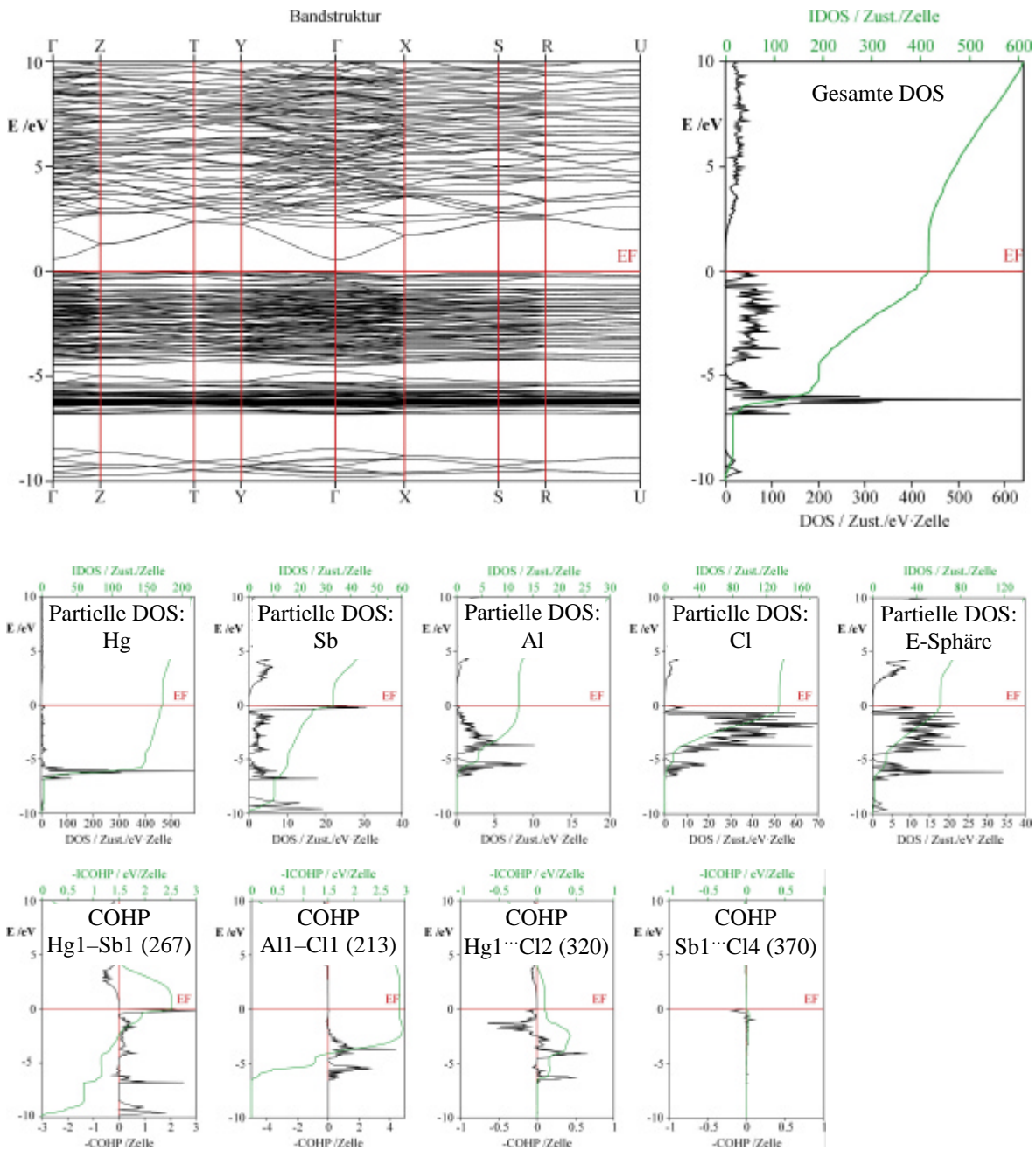
**Tabelle 6.33:** Vergleich der Bandlücken innerhalb der Verbindungen  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) und  $[\text{Hg}_6\text{Z}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  ( $\text{Z} = \text{As}, \text{Sb}$ ).

Verbindung	Bandlücke /eV	Farbe
$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$	0.56 (RT) / 0.79 (TT)	bordeauxrot
$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$	0.61 (RT) / 0.66 (TT)	dunkelrot
$[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$	1.33	weinrot
$[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$	1.15	weinrot

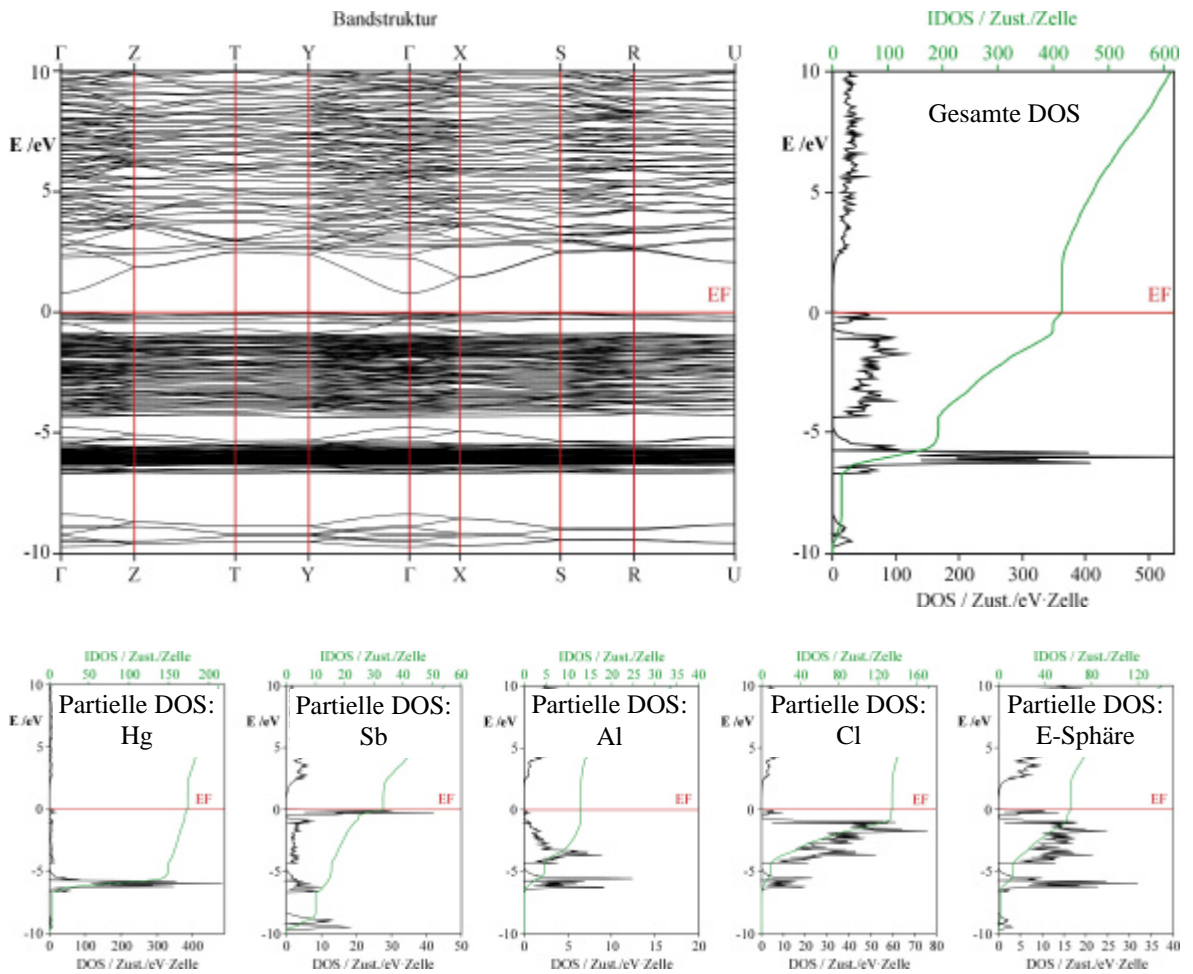
Bei allen Verbindungen beobachtet man nichtleitende bis halbleitende Eigenschaften, wobei die Leitungs- und Valenzbänder der Verbindungen  $[\text{Hg}_6\text{Z}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  ( $\text{Z} = \text{As}, \text{Sb}$ ) sehr flach verlaufen. Bei den Verbindungen  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) beobachtet man dagegen eine deutliche Absenkung des Leitungsbandes am  $\Gamma$ -Punkt, die auch für die vergleichsweise geringe Bandlücke verantwortlich ist. Der Übergang von der RT-Phase in die TT-Phase geht unabhängig vom Anion mit einer Vergrößerung der Bandlücke einher. Bei der Al-Verbindung ist dieser Effekt jedoch stärker ausgeprägt.

Auffällig ist die große Beteiligung der E-Sphären an den Bandstrukturrechnungen. Aus den integrierten Zustandsdichten ist zu entnehmen, daß bei allen Rechnungen nahezu 40 bis 60 Elektronen pro Elementarzelle diesem Rechenkonstrukt zugeordnet werden.

Aus den partiellen Zustandsdichten kann der Einfluß der Pentelatome auf das Fermi-niveau abgeleitet werden. Während die d-Orbitale von Quecksilber in der Größenordnung von -6 eV deutlich unterhalb des Fermi-niveaus liegen, wird das Valenzband durch die p-Orbitale des jeweiligen Pentelatoms dominiert. Gleichzeitig begrenzen diese Orbitale aber auch die Bandlücke durch das Leitungsband nach oben.

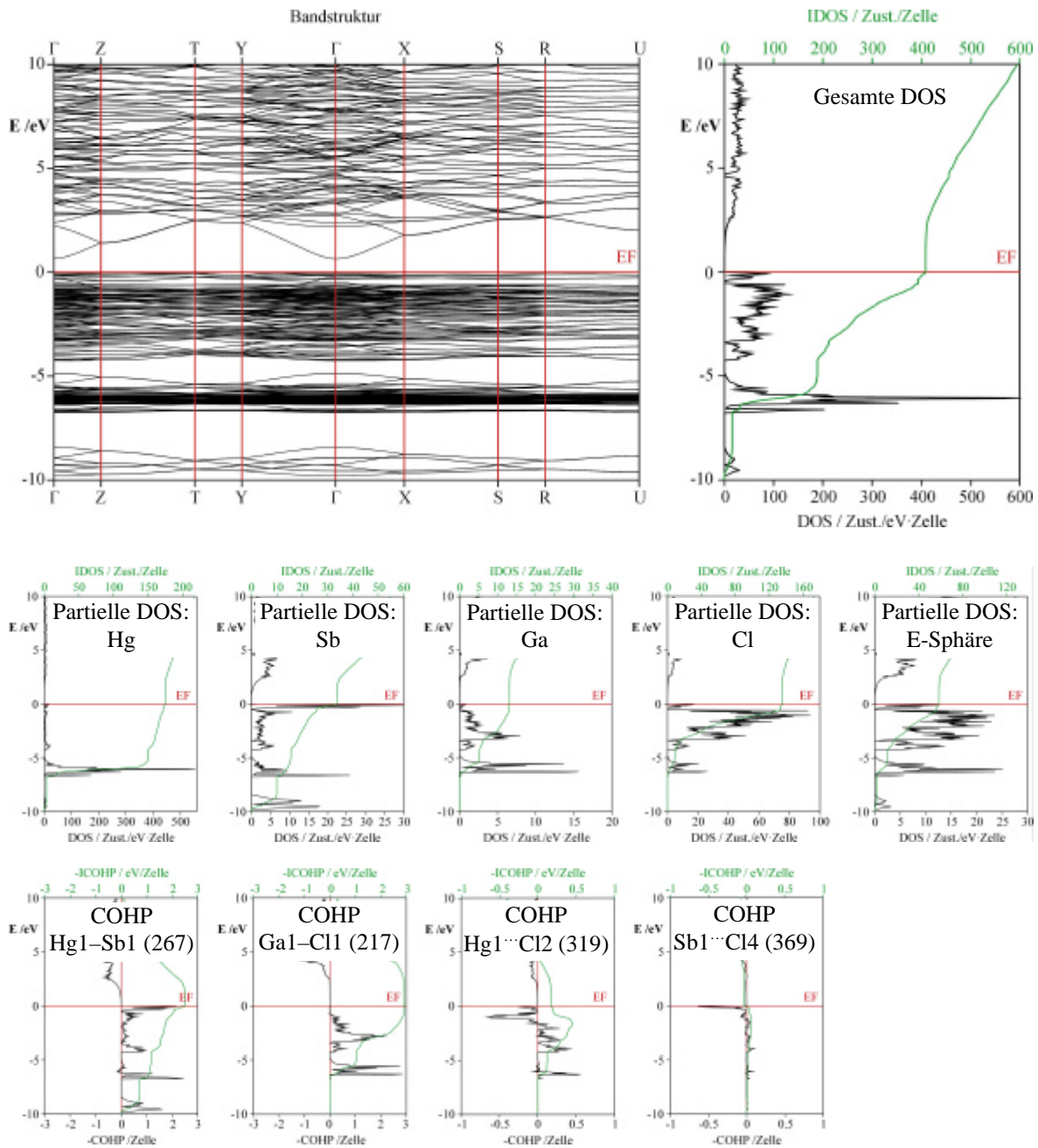


**Abbildung 6.92:** Bandstruktur, DOS/IDOS und COHP/ICOHP von RT-[Hg<sub>2</sub>Sb]AlCl<sub>4</sub>. Die in Klammern angegebenen Werte geben den gerundeten Abstand zwischen den ausgewählten Atomen in pm an.



**Abbildung 6.93:** Bandstruktur und DOS/IDOS von TT-[Hg<sub>2</sub>Sb]AlCl<sub>4</sub>.

Konnten bisher in jedem der beiden Strukturtypen von [Hg<sub>2</sub>Sb]MCl<sub>4</sub> (M = Al, Ga) die partiellen Zustandsdichten über alle Lagen der gleichen Elementzugehörigkeit aufgrund der nahezu identischen chemischen Umgebungen bedenkenlos aufsummiert werden, ist dies für die Br-Lagen in den Verbindungen [Hg<sub>6</sub>Z<sub>4</sub>](InBr<sub>6</sub>)Br (Z = As, Sb) nicht der Fall. Bei Br<sub>2</sub> handelt es sich um ein isoliertes Anion, Br<sub>1</sub> ist dagegen Bestandteil des komplexen InBr<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anions. Die deutlich unterschiedlichen Koordinationssphären wirken sich auch auf die partiellen Zustandsdichten aus. Die p-Orbitale der Atome auf der Br<sub>2</sub>-Lage zeigen im Vergleich zu den Atomen auf der Br<sub>1</sub>-Lage zwei ausgeprägte Maxima, wobei das höhere Maximum an das Fermi-niveau heranreicht (s. Abb. 6.96 u. 6.97).



**Abbildung 6.94:** Bandstruktur, DOS/IDOS und COHP/ICOHP von RT-[Hg<sub>2</sub>Sb]GaCl<sub>4</sub>. Die in Klammern angegebenen Werte geben den gerundeten Abstand zwischen den ausgewählten Atomen in pm an.

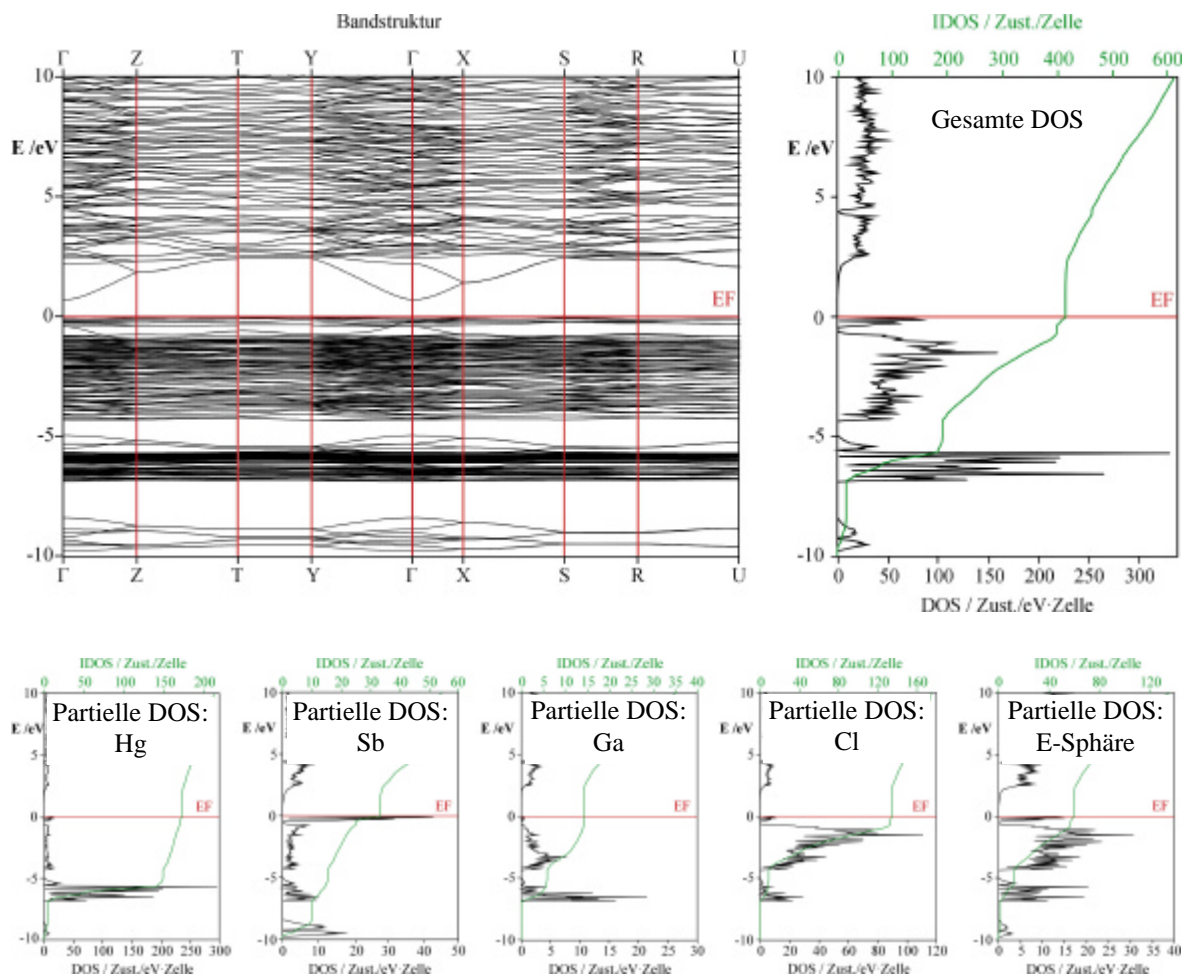
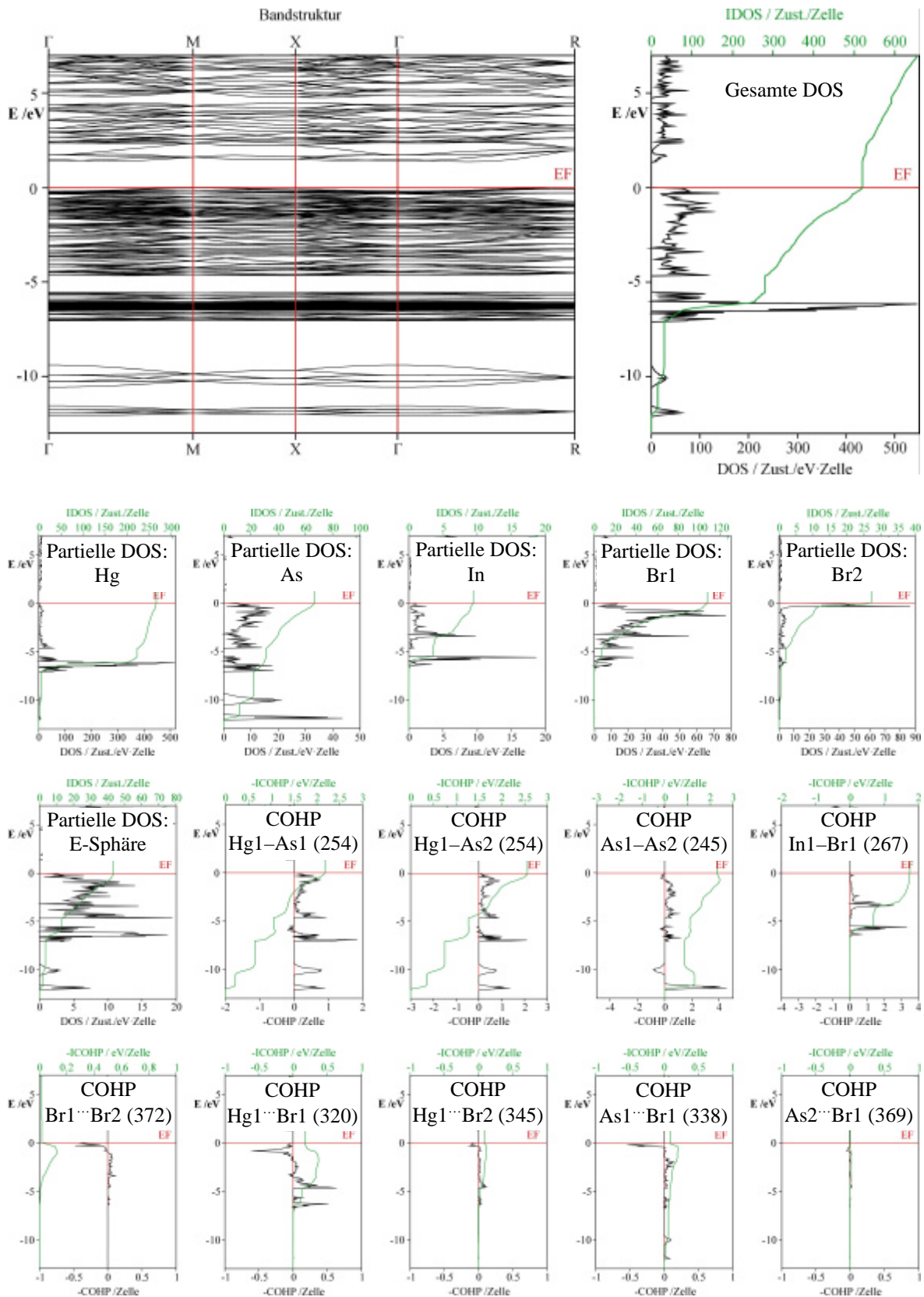
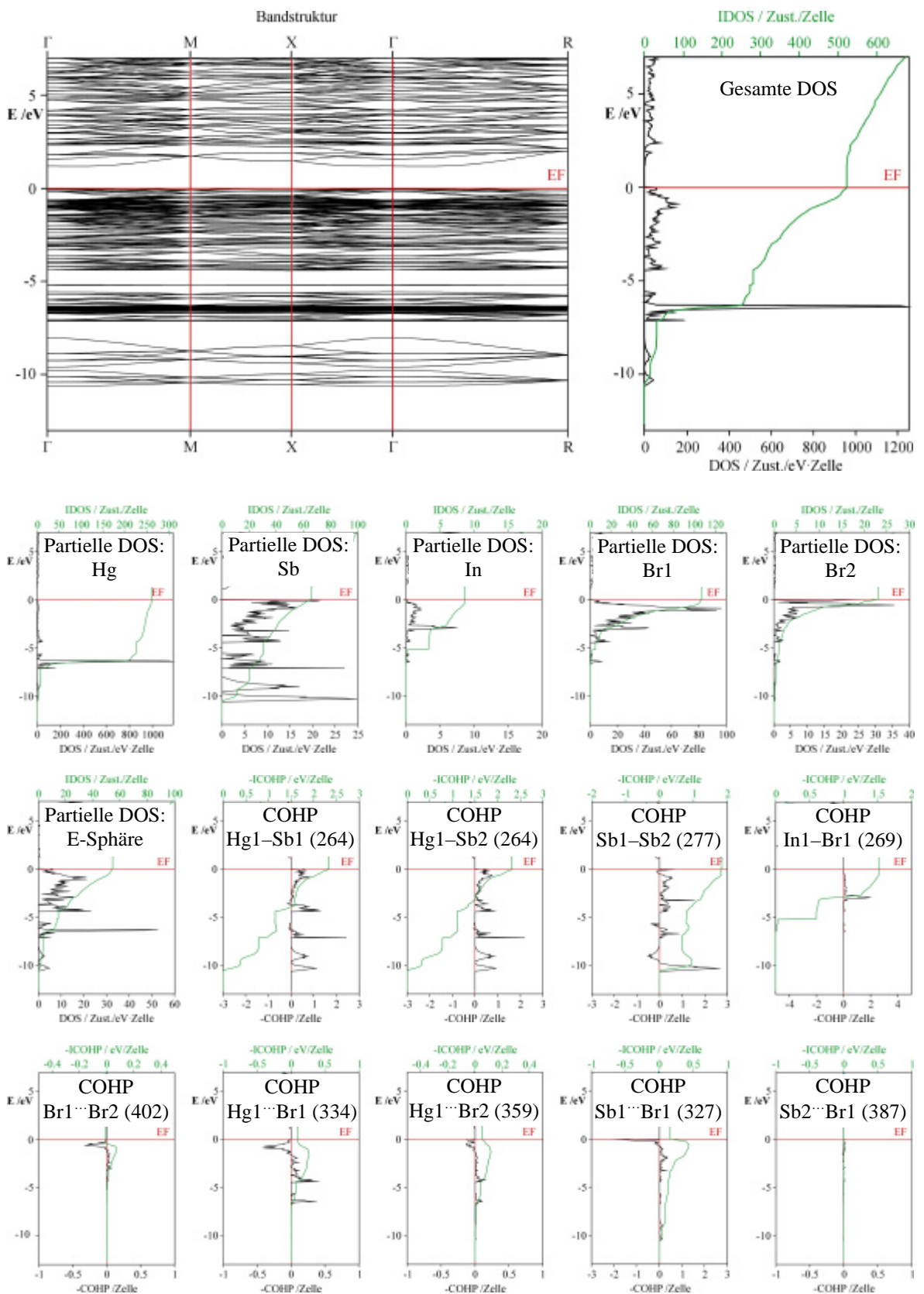


Abbildung 6.95: Bandstruktur und DOS/IDOS von TT-[Hg<sub>2</sub>Sb]GaCl<sub>4</sub>.

Die attraktiven Wechselwirkungen innerhalb der kationischen Netzwerke und in den tetraedrischen und oktaedrischen Gästen werden durch die bindenden Anteile der COHPs bzw. ICOHPs bestätigt. Für die Wirt-Gast-Wechselbeziehung können selbst für die kürzesten Hg<sup>III</sup>-Gast- bzw. Sb<sup>III</sup>-Gast-Abstände nur marginale Bindungsordnungen beobachtet werden. Zwischen den Br1- und Br2-Atomen, die in den Verbindungen [Hg<sub>6</sub>Z<sub>4</sub>](InBr<sub>6</sub>)Br (Z = As, Sb) einen relativ kurzen Abstand aufweisen ([Hg<sub>6</sub>As<sub>4</sub>](InBr<sub>6</sub>)Br: 372 pm; [Hg<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>](InBr<sub>6</sub>)Br: 402 pm), treten dagegen keine bindenden Wechselwirkungen auf. Die tiefliegenden bindenden Anteile werden durch höherliegende antibindende Anteile kompensiert, sodaß sich in der Summe ein nichtbindender Charakter ergibt. Auf Basis der vorliegenden Rechnungen kann ein kovalenter Bindungsanteil zwischen Wirt und Gast ausgeschlossen werden.



**Abbildung 6.96:** Bandstruktur, DOS/IDOS und COHP/ICOHP von  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ . Die in Klammern angegebenen Werte geben den gerundeten Abstand zwischen den ausgewählten Atomen in pm an.



**Abbildung 6.97:** Bandstruktur, DOS/IDOS und COHP/ICOHP von  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ . Die in Klammern angegebenen Werte geben den gerundeten Abstand zwischen den ausgewählten Atomen in pm an.





# ***Kapitel 7***

## ***Zusammenfassung***



## 7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. Deiseroth an der Universität Siegen angefertigt und orientiert sich in ihrer Zielsetzung an klassischen Themen der anorganischen Festkörperchemie.

Neben den präparativen Arbeiten stand die Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen im Vordergrund. Abhängig von der jeweiligen Fragestellung wurden röntgenographische (Einkristallstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie), raster-elektronenmikroskopische (EDX, WDX), schwingungsspektroskopische (IR, Raman) und thermoanalytische Untersuchungen (DTA, DSC, TGA) durchgeführt.

Während der Forschungstätigkeit wurde der Schwerpunkt der Arbeit durch die erhaltenen Teilergebnisse beeinflusst und entsprechend verlagert. Nach anfänglichen qualitativen Untersuchungen auf dem Gebiet der „Azid-Zersetzung“ zur Einführung von Alkalimetallen in multinäre Verbindungen erfolgte mit dem alternativen Einsatz von Alkalimetallchalkogeniden, die über Synthesen in flüssigem Ammoniak dargestellt wurden, eine Umorientierung in Richtung ternärer gemischtvalenter Tetrelchalkogenide und Alkalimetallmercurate. Aus letzteren entwickelte sich das Interesse für quecksilberhaltige Wirt-Gast-Systeme, die gleichzeitig den wichtigsten Teil der Arbeit darstellen.

Die „Azid-Methode“ konnte bereits im Vorfeld dieser Arbeit erfolgreich zur Darstellung von ternären Triel- und Tetrelchalkogeniden eingesetzt werden. Die Zersetzungen von Rubidium- oder Cäsiumazid im dynamischen Vakuum in Gegenwart binärer Chalkogenide zeigten teilweise stürmisches bis explosionsartiges Verhalten. In weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluß von Quecksilberchalkogeniden  $\text{HgX}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), aber auch der Einfluß von Edelmetallschwämmen ( $\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$ ) auf die Zersetzung untersucht. Die Versuchsreihe mit Hg-Chalkogeniden zeigte bei den gewählten Präparatverdichtungen (lose Schüttung und Preßling) keinerlei Systematik bezüglich Zersetzungstemperatur, Intensität der Umsetzung, dem verwendeten Azid oder dem eingesetzten Chalkogenid. Trotz der molaren Verhältnisse zwischen Alkalimetallazid und Quecksilberchalkogenid konnte nur eine partielle Zersetzung des Azids beobachtet

werden. Die Zersetzungen der Azide in Gegenwart von Edelmetallen verliefen dagegen schon bei katalytischen Mengen dieser Metalle quantitativ.

Im Rahmen dieses Themenblocks konnte die Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  (RG:  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1628.0(1)$  pm,  $b = 1352.67(9)$  pm,  $c = 962.14(7)$  pm,  $\beta = 96.702(8)^\circ$ ) erneut bestimmt und der bisherige Strukturvorschlag präzisiert werden. Die charakteristischen Strukturelemente dieser zu  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$  isotypen Verbindung sind durch Alkalimetall separierte, ethanaloge  $\text{Ge}_2\text{Se}_6$ -Hanteln mit kovalenter Ge–Ge-Bindung.

Das unkalkulierbare Zersetzungsverhalten der Azide in Gegenwart binärer Reaktionspartner machte die Suche nach einer anderen Alkalimetallquelle zur Darstellung von multinären Alkalimetallchalkogeniden erforderlich. Als Alternative wurde der Einsatz von Alkalimetallchalkogeniden  $\text{A}_2\text{X}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) untersucht. Im Vordergrund standen hierbei zunächst der Aufbau einer Anlage zur Präparation in flüssigem Ammoniak, die für die Darstellung von Alkalimetallchalkogeniden erforderlich war, sowie die Optimierung der Reaktionsbedingungen. Im Gegensatz zur „Azid-Methode“ mußten bei der Präparation in flüssigem Ammoniak die Alkalimetalle in elementarer Form eingesetzt werden.

Aus den vielen Syntheseversuchen im Umfeld von ternären und quaternären Alkalimetallchalkogeniden gelang die Darstellung von Alkalimetallchalkogenotetrelen und Alkalimetallmercuraten. Ausgehend von den Elementen konnten die gemischtvalente Verbindung  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$  (RG:  $Cm$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 620.5(2)$  pm,  $b = 1822.2(2)$  pm,  $c = 718.6(1)$  pm,  $\beta = 96.28(2)^\circ$ ) und durch Einsatz binärer Ausgangsstoffe Mischkristalle der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{Sn}_{4-x}\text{Ge}_x\text{S}_8$  ( $x = 1, 2, 3$ ) dargestellt und röntgenographisch untersucht werden. Die Verbindung  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$  kristallisiert isotyp zu  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{Se}_8$  und läßt sich entsprechend formal als  $\text{K}_2[\text{Sn}^{\text{II}}][\text{Sn}^{\text{IV}}]_3\text{S}_8$  beschreiben. Durch Einkristallstrukturuntersuchungen konnte eine bevorzugte Ge-Substitution auf einzelnen Tetrelatomlagen nachgewiesen werden. Die zweiwertige Lage wird im Vergleich zu den vierwertigen Lagen nur geringfügig substituiert. Bei der Verbindung  $\text{K}_2\text{SnGe}_3\text{S}_8$  beobachtet man beispielsweise eine vollständige Substitution der Tetrel(IV)lagen durch Ge; die Tetrel(II)lage wird dagegen nicht substituiert. Die Darstellung der Randphase  $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{S}_8$  scheint daher nicht möglich.

Die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  nehmen mit steigendem Substitutionsgrad entsprechend der Vegard'schen Regel linear ab. Ausgehend von  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$  wird bis zur Phase  $\text{K}_2\text{SnGe}_3\text{S}_8$  eine Abnahme von 2.3% in  $a$ -, 4.1% in  $b$ - und 4.3% in  $c$ -Richtung beobachtet. Die Ursache für das anisotrope Verhalten kann aus den strukturellen Gegebenheiten abgeleitet werden.

Durch Syntheseversuche auf den quasibinären Schnitten  $\text{A}_2\text{X} - \text{HgX}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) sollten vorhandene Lücken in diesen Systemen geschlossen werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten aus kaliumarmen Ansätzen weinrote Kristalle der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$  selektiert werden. Diese zu  $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{S}_4$  isotype Verbindung wurde erstmals von KANATZIDIS [168] beschrieben. Die bei 153 K ermittelten und hinterlegten Strukturdaten konnten nun bei Raumtemperatur neu bestimmt und erstmals anisotrop verfeinert werden (RG:  $Pbcn$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1095.2(2)$  pm,  $b = 676.76(7)$  pm,  $c = 1414.8(2)$  pm). Im Gegensatz zu den formelgleichen Cadmaten und Zinkaten, die jeweils eine tetraedrische Koordination am Übergangsmetall aufweisen, führt die Vorliebe von  $\text{Hg}^{\text{II}}$  für lineare Koordinationen zu einer Reduzierung der Dimensionalität. Durch eine partielle Verschiebung der Hg-Atome aus den Tetraederzentren kommt es zur Ausbildung einer (2+2)-Umgebung. Aus der zweidimensionalen Anionenteilstruktur kantenverknüpfter Tetraeder werden unendliche  $\text{HgSe}_{4/2}(\text{HgSe}_{2/2})_2$ -Stränge entlang [010], die über sekundäre Wechselwirkungen pseudo-Schichten ausbilden.

Die Untersuchungen auf dem Gebiet der quecksilberhaltigen Wirt-Gast-Verbindungen, die im Zusammenhang mit den oben beschriebenen Quecksilberverbindungen zu sehen sind, stellen den wichtigsten Teil dieser Arbeit dar. Es konnten zahlreiche neue Wirt-Gast-Verbindungen mit kationischem Quecksilber-Pentelatom-Gerüst dargestellt und charakterisiert werden.

Mit  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  (RG:  $Pa\bar{3}$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1235.11(5)$  pm) und  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  (RG:  $Pa\bar{3}$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1296.36(8)$  pm) gelang zunächst die Synthese zweier zu  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{SbBr}_6)\text{Br}$  isotyper Verbindungen. In der Quecksilber-Pentelatom-Teilstruktur dieser Feststoffe beobachtet man zwei unterschiedlich große Hohlräume, die durch die  $\text{InBr}_6$ -Oktaeder bzw. durch die isolierten Halogenidionen zentriert werden. Aufgespannt wird das Gerüst ausschließlich durch eckenverknüpfte ethanaloge  $\text{Z}_2\text{Hg}_{6/2}$ -Einheiten ( $Z = \text{As}, \text{Sb}$ ).

Neben Verbindungen mit ethananalogen Einheiten sind auch Wirt-Gast-Verbindungen bekannt, deren Gerüststruktur durch eckenverknüpfte  $Z\text{Hg}_{4/2}$ -Tetraeder ( $Z = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) aufgebaut wird. Ein klassischer Vertreter ist die Millon'sche Base mit einem cristobalit-ähnlichen Netzwerk. Die neu synthetisierten Verbindungen  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  und  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  stellen zwei verwandte Wirt-Gast-Verbindungen dar. Durch röntgenographische Untersuchungen konnte für beide Verbindungen eine Phasenumwandlung nachgewiesen werden.

*TT-Phase* (RG:  $P2_1cn$ ,  $Z = 8$ )

$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$ :  $a = 1195.29(7)$  pm,  $b = 875.36(3)$  pm,  $c = 1745.32(7)$  pm;

$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ :  $a = 1196.92(4)$  pm,  $b = 874.36(5)$  pm,  $c = 1743.30(6)$  pm,

*RT-Phase* (RG:  $Pbcn$ ,  $Z = 8$ )

$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$ :  $a = 1197.71(5)$  pm,  $b = 878.26(4)$  pm,  $c = 1752.37(7)$  pm;

$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ :  $a = 1200.23(4)$  pm,  $b = 876.15(4)$  pm,  $c = 1750.83(6)$  pm.

Die Umwandlung von der niedersymmetrischen TT-Phase in die höhersymmetrische RT-Phase wurde für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  im Detail untersucht. Die Umwandlungstemperatur beträgt 276.5 K. Mit 73 J/mol ist die Umwandlungsenthalpie äußerst gering und die Hysterese dementsprechend klein. Durch Intensitätsbestimmung ausgewählter Reflexe in Abhängigkeit von der Temperatur konnte der Landau-Faktor bestimmt (0.19) und die Umwandlung als partiell erster Ordnung eingestuft werden. Die Änderungen innerhalb des Netzwerks sind während des translationsgleichen Übergangs nur marginal. Die Ursache der Umwandlung ist die rotatorische Umorientierung der eingelagerten  $\text{GaCl}_4$ - bzw.  $\text{AlCl}_4$ -Tetraeder. Bei Präzessionsschichten (aus IPDS-Daten) konnten in beiden Verbindungen Überstruktureflektive beobachtet werden. Die geringe Reflexdichte dieser Reflexe führte zwar zu keinem aussagekräftigen Strukturvorschlag, trotzdem wurde empirisch ein Modell einer partiellen Ordnung entwickelt und vorgestellt.

Die Netzwerke der bisher vorgestellten Verbindungen sind aus  $Z_2\text{Hg}_{6/2}$ - ( $Z = \text{As}, \text{Sb}$ ) oder  $\text{SbHg}_{4/2}$ -Einheiten aufgebaut. Die Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{Ga}_2\text{Br}_7)\text{Br}$  (RG:  $Pnma$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 1374.68(9)$  pm,  $b = 1268.34(7)$  pm,  $c = 1476.8(1)$  pm) enthält im Wirt-Netzwerk neben den bereits bekannten  $(\text{SbHg}_{4/2}^+)$ -Tetraedern erstmals formal neutrale hydrazinanalogue

---

( $\text{Sb}_2\text{Hg}_{4/2}\text{E}_2$ )-Einheiten (E = freies Elektronenpaar). In den Hohlräumen dieser Verbindung sind Stränge aus alternierend ecken- und „flächenverknüpften“  $\text{GaBr}_4$ -Tetraedern entlang [010] lokalisiert, wobei die Lagen der zentrierenden Galliumatome nur zur Hälfte besetzt sind. Die Halbbesetzung der Tetraederzentren führt zu einer Fragmentierung der Stränge in eckenverknüpfte  $\text{Ga}_2\text{Br}_7$ -Doppeltetraeder und isolierte Halogenidionen. Die Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{Ga}_2\text{Br}_7)\text{Br}$  stellt einen neuen Strukturtyp dar.





# *Anhang A*

## *Betriebsanweisungen & Gerätebeschreibungen*



## A Betriebsanweisungen & Gerätebeschreibungen

### A.1 Apparatur zur Präparation im flüssigen $\text{NH}_3$

Die im folgenden beschriebene Apparatur (s. Abb. A.1) ist zur Darstellung binärer Alkalimetallchalkogenide konzipiert und realisiert worden. Der Versuchsaufbau läßt sich in fünf Einheiten unterteilen (s. Abb. A.2):

- Schutzgasversorgung
- Ammoniakversorgung
- Vakuumstand
- Zentraleinheit
- Reaktionseinheit

Da die Chalkogene ebenso wie die Produkte in Ammoniak nur bedingt löslich sind, ist ein leicht handhabbares Reaktionsgefäß entworfen worden, in dem das gelöste Alkali-  
metall portionsweise zum Chalkogen gegeben werden kann. Die Entnahme des Produktes aus der Reaktionseinheit erfolgt nach beendeter Reaktion in der Glovebox.



Abbildung A.1: Versuchsanlage zur Präparation im flüssigen Ammoniak.

### A.1.1 Allgemeine Hinweise

#### *Schutzrüstung:*

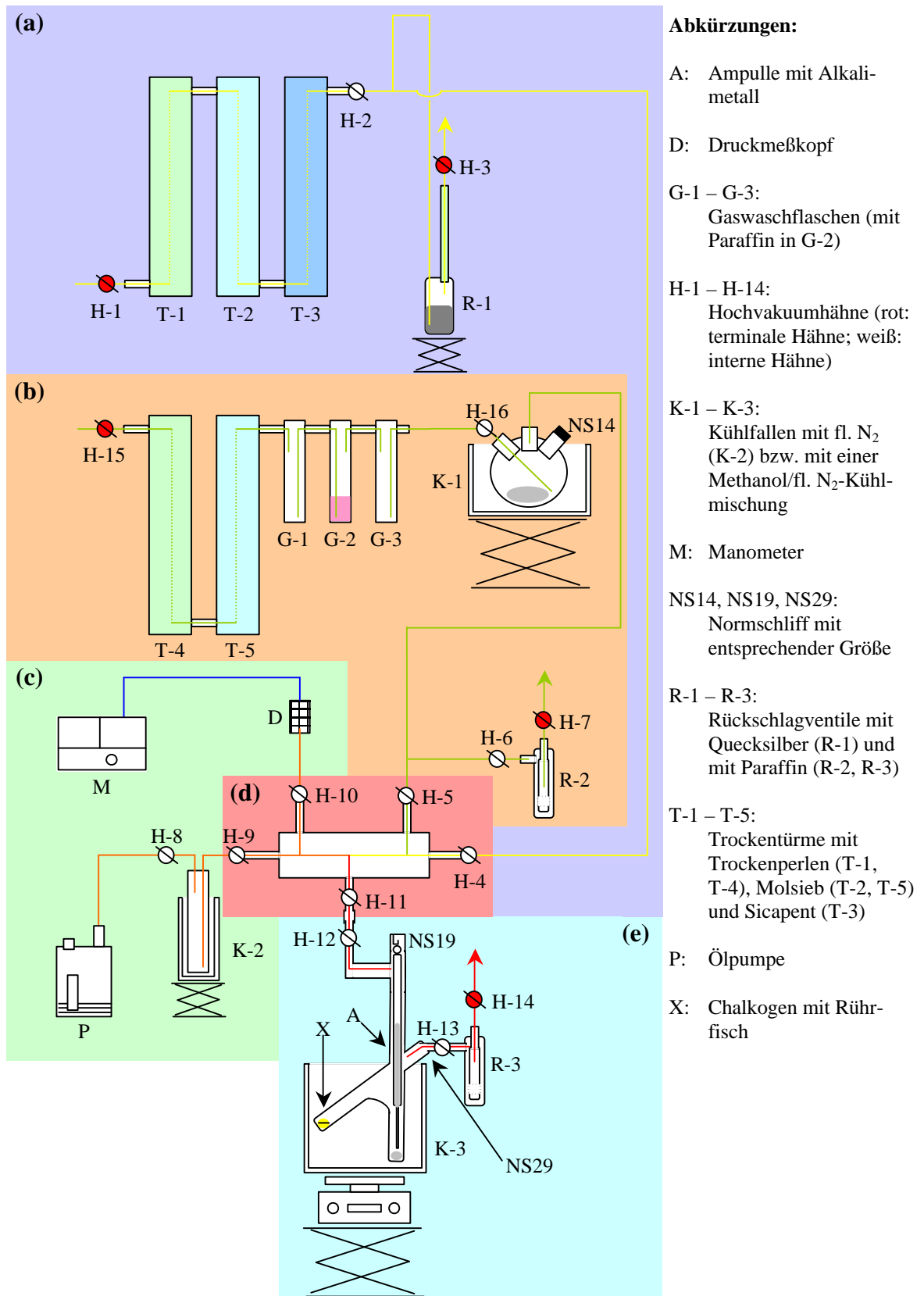
Arbeitskittel, Schutzbrille, Gesichtsschutz, Kälteschürze, Lederhandschuhe

#### *Sicherheitshinweise:*

Zur Kühlung dienen wahlweise Methanol/N<sub>2</sub>- bzw. Aceton/N<sub>2</sub>-Kühlbäder; bei einer Undichtigkeit ist ein Entzünden dieser Bäder durch eingetragenes Alkalimetall nicht ausgeschlossen. Um im Falle eines Brandes die Ausbreitung des Feuers möglichst einzugrenzen, darf in den Abzügen neben der Anlage kein brennbares oder brandförderndes Material gelagert werden. Vorrats- bzw. Sammelgefäße mit brennbaren oder giftigen und ätzenden Stoffen sind aus dem Gefahrenbereich und den angrenzenden Bereichen zu entfernen. Zur Brandbekämpfung sind ABC-Pulverlöscher (bei Bränden des Kühlmittels) bzw. Löschsand (bei Bränden des Alkalimetalls) bereitzustellen. Zur Aufnahme von Alkalimetallresten bzw. möglicher Reaktionsprodukte dient n-Butanol. Vor Beginn der Reaktion sind ausreichende Mengen n-Butanol zur Entsorgung von Alkalimetall bereitzustellen, zusätzlich sollten zwei 500 ml Spritzflaschen mit n-Butanol im Umfeld der Anlage plaziert werden. Für eine ausreichende Menge flüssigen Stickstoffs ist zu sorgen (ca. 10 l fl. N<sub>2</sub>). Die benötigten Gasflaschen für Schutzgas und Ammoniak sind während der Reaktion an einem gut belüfteten Ort zu lagern.

#### *Grundeinstellung*

- Die Haupt- und Regulierventile an den Gasflaschen sind geschlossen.
- Alle Hähne der Anlage sind geschlossen.
- Die Reaktionseinheit ist nicht angeschlossen.
- Die Vakuumstand ist ausgeschaltet.



**Abbildung A.2:** Schematischer Aufbau der Ammoniakapparatur mit (a) Schutzgas- und (b) Ammoniak-  
versorgung, (c) Vakuumstand, (d) Zentral- und (e) Reaktionseinheit.

## A.1.2 Funktionsbeschreibung

### *1. Arbeitsschritt: Spülen der Anlage mit Schutzgas*

Im ersten Schritt werden die Hähne H-1, H-2 und H-3 geöffnet. Anschließend öffnet man das Haupt- und Absperrventil und reguliert mit dem Stellgriff des Druckminderers den Schutzgasstrom, sodaß am Quecksilberventil R-1 ein leichter Überdruck zu beobachten ist. Erst bei Erreichen eines leichten Überdrucks können nacheinander die Hähne H-4, H-5, H-6 und H-7 geöffnet werden. Mit dem Öffnen von H-7 entweicht der Überdruck durch das Rückschlagventil R-2, die Quecksilberoberfläche am R-1 sollte sich beruhigen (evtl. muß der Gasdruck noch nachträglich korrigiert werden!). Die Anlage wird nun für fünf Minuten gespült und anschließend evakuiert, indem man H-4 und H-6 schließt und die Ölpumpe sowie den Vakuumstand einschaltet. Anschließend öffnet man H-8 und H-9. Nach ca. 30 Sekunden kann H-10 geöffnet und der Druck innerhalb der Anlage am Manometer (M) kontrolliert werden. Im Anschluß werden die Hähne H-9 und H-10 wieder geschlossen und die Anlage durch Öffnen von H-4 mit Schutzgas geflutet. Sobald an R-1 das Schutzgas entweicht, wird H-6 geöffnet und die Anlage für weitere fünf Minuten mit dem Schutzgas gespült.

Um im späteren Verlauf des Versuchs eine mögliche Kontamination der Ölpumpe (P) durch Ammoniak zu verhindern, werden die Kühlfalle K-1 mit flüssigem Stickstoff gekühlt und  $\text{NH}_3$ -Reste abgefangen. Ein besonderes Augenmerk gilt dem Druckmeßkopf (D): Der Hahn H-10 sollte nur geöffnet werden, wenn keine Kontamination durch Ammoniak zu befürchten ist.

### *2. Arbeitsschritt: Trockenmittel (Natrium) zugeben*

Für die Zugabe des Trockenmittels wird die Anlage zuerst erneut evakuiert (H-4 und H-6 schließen, H-9 öffnen) und anschließend mit dem Schutzgas geflutet (H-9 schließen, H-4 öffnen). Sobald am R-1 das Schutzgas entweicht, kann der NS14K-Stopfen am 500 ml Dreihalskolben (in K-1) der Anlage entfernt werden. Im Gegenstrom gibt man nun das vorbereitete Trockenmittel hinzu (ca. 1 g oxid- und hydroxidfreies Natrium. Man schneidet unter n-Heptan die Kruste vom Natrium ab, trocknet es aber vor der Zugabe nicht ab!) und verschließt den Kolben anschließend wieder.

### *3. Arbeitsschritt: Spülen der Anlage mit Schutzgas*

Da die Natriumstücke noch mit n-Heptan benetzt sind, muß durch Evakuieren der Anlage das n-Heptan abgezogen werden. Hierzu wird H-4 geschlossen und H-9 geöffnet. Nach ca. einer Minute wird H-10 geöffnet und der Druck innerhalb der Anlage kontrolliert. Hat sich der Druck auf den anfänglichen Wert eingependelt, werden H-9 und H-10 geschlossen und die Anlage durch Öffnen von H-4 wieder geflutet. Hat sich Normaldruck innerhalb der Anlage eingestellt (Schutzgas entweicht an R-1), öffnet man H-6 und spült fünf Minuten (Schutzgas entweicht durch R-2). Der Bereich der Ammoniakversorgung befindet sich nun unter Schutzgasatmosphäre und kann durch Schließen von H-5 von der Zentraleinheit abgetrennt werden.

### *4. Arbeitsschritt: Reaktionseinheit anschließen und ausheizen*

Zum Ausheizen der Reaktionseinheit wird diese im Gegenstrom an die Zentraleinheit angekoppelt. Hierzu wird H-11 geöffnet. Um die Reaktionseinheit zu spülen, öffnet man nacheinander H-12, H-13 und H-14. Das Schutzgas wird nun durch die Reaktionseinheit geleitet und entweicht durch das Rückschlagventil R-3. Nach dem Spülen kann die Einheit evakuiert und ausgeheizt werden, um anhaftendes Wasser zu desorbieren. Hierzu schließt man nacheinander H-4 und H-13 und öffnet H-9 und H-10. Ist die Anlage evakuiert und ausgeheizt, kann das Reaktionsgefäß durch Schließen von H-10 und H-9 und anschließendem Öffnen von H-4 erneut geflutet und durch Öffnen von H-13 gespült werden (Bei Bedarf kann die Evakuierung und der Spülvorgang mehrmals wiederholt werden!).

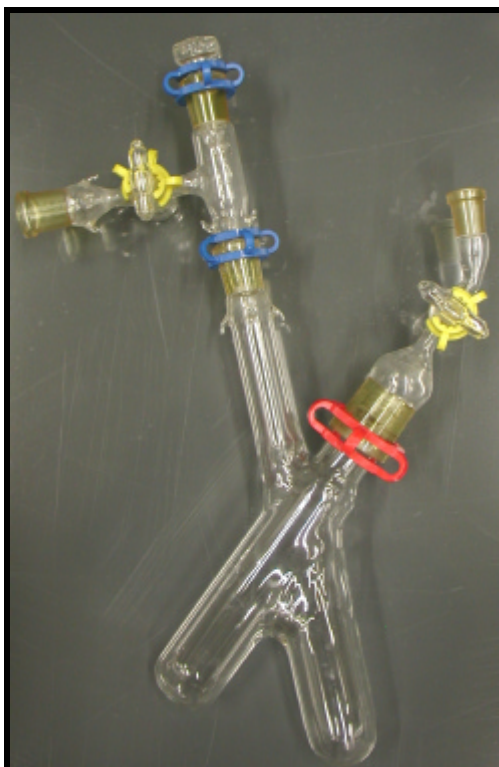
### *5. Arbeitsschritt: Reaktionseinheit befüllen*

Zur Befüllung der Reaktionseinheit (s. Abb. A.3) mit Edukten, insbesondere mit dem Alkalimetall, stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung: Die Befüllung in einer Glovebox (nur bei den „reaktionsträgen“ Alkalimetallen Li, Na und K zu empfehlen!) oder die Zugabe der Edukte im Gegenstrom (bei Rb und Cs dringend erforderlich!).

#### *5.a: Zugabe der Edukte in der Glovebox*

Erfolgt die Zugabe der Edukte in der Glovebox, wird am NS29-Aufsatz das

Rückschlagventil im Gegenstrom durch einen NS14-Glasstopfen ersetzt und die Reaktionseinheit bei geöffnetem Hahn H-13 evakuiert (H-4 schließen, H-9 und H-10 öffnen). Zum Entfernen müssen nun die beiden Hähne H-12 und H-11 geschlossen werden. Die Einheit kann nun problemlos in die Glovebox eingeschleust werden. Die Zugabe der Edukte erfolgt durch den NS29-Schliff. Das Alkalimetall sollte hierbei in den Schenkel, der eine Verlängerung des dünneren Glasrohres darstellt, gefüllt werden. Das Chalkogen und ein teflonummantelter Rührfisch wird in den anderen Schenkel gegeben.



**Abbildung A.3:** Die Reaktionseinheit.

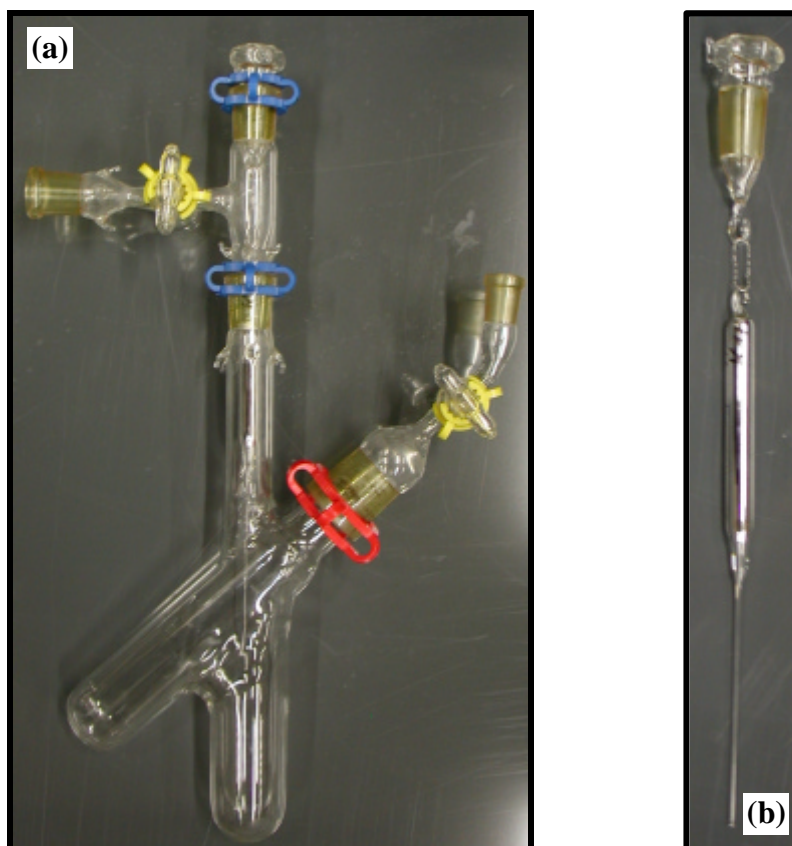
Nach erfolgter Einwaage wird die Reaktionseinheit verschlossen und anschließend erneut an H-11 angekoppelt. H-11 kann geöffnet werden, der Bereich bis zur Reaktionseinheit wird evakuiert. Erst nach Kontrolle des Unterdrucks kann langsam H-12 geöffnet werden; die Reaktionseinheit wird evakuiert. Für die spätere Reaktion ist es erforderlich, den NS14-Aufsatz mit dem Rückschlagventil R-3 wieder einzusetzen. Hierzu muß die Einheit mit Schutzgas geflutet werden (H-10 und H-9 schließen, H-4 öffnen). Hat sich ein leichter Überdruck innerhalb der Anlage gebildet, so entweicht dieser durch R-1. Der NS14-Stopfen kann nun bedenkenlos entnommen und gegen das Rückschlagventil R-3



ausgetauscht werden. Man läßt noch kurze Zeit Schutzgas durch die Einheit strömen, bevor man durch Schließen von H-11 die Reaktionseinheit räumlich von der Zentraleinheit trennt. Abschließend reduziert man den Schutzgasstrom auf den anfänglichen Wert.

*5b: Zugabe der Edukte im Gegenstrom (noch nicht getestet!)*

Bei Rubidium und Cäsium empfiehlt sich die Zugabe im Gegenstrom-Prinzip. In der oben beschriebenen Prozedur wurde der Überdruck bei Spülung der Reaktionseinheit mit Schutzgas über R-3 abgebaut. Für die Zugabe des Alkalimetalls im Gegenstrom muß der Gasstrom am Reduzierventil etwas erhöht und H-13 geschlossen werden. Nun löst man den NS19-Stopfen der Reaktionseinheit und zieht ihn vorsichtig nach oben heraus. Am Stopfen ist ein kleiner Glashaken angebracht, an dem später die geöffnete Ampulle mit einem Draht befestigt werden kann (s. Abb. A.4).



**Abbildung A.4:** Die Reaktionseinheit mit Cäsium-Ampulle (a), die über einen dünnen Draht am NS19-Stopfen befestigt ist (b).

Da die Masse des eingesetzten Alkalimetalls durch Differenzwägung bestimmt wird, muß die erste Gewichtsbestimmung vor dem Öffnen der Ampulle erfolgen! Die Ampulle läßt sich am einfachsten durch leichtes Anritzen mit einem Glasschneider und anschließendes Abbrechen öffnen. Das Bruchstück ist für die zweite Gewichtsbestimmung aufzuheben! Dieser Vorgang muß direkt über dem geöffneten NS19-Schliff im Gegenstrom stattfinden, um Reaktionen mit Luftsauerstoff zu vermeiden. Die Ampulle wird nun mit dem NS19-Stopfen verbunden und in die Reaktionseinheit eingeführt. Durch vorsichtiges Erwärmen der Glaswandung mit einem Heizluftgebläse kann das Alkalimetall aufgeschmolzen und durch Evakuieren der Reaktionseinheit aus der Ampulle gezogen werden (H-4 schließen, H-9 öffnen). Nach erfolgter Zugabe wird mit Schutzgas geflutet (H-9 schließen, H-4 öffnen). Entweicht das Schutzgas aus R-1, kann die Ampulle aus der Reaktionseinheit gezogen und im Gegenstrom abgeschmolzen werden. Aus der Massendifferenz läßt sich die eingesetzte Alkalimetallmenge bestimmen. Das Chalkogen wird entsprechend der Stöchiometrie zusammen mit einem teflonummantelten Rührfisch in den verbleibenden Schenkel der Apparatur gegeben. Die Zugabe erfolgt durch den noch geöffneten NS19-Schliff im Gegenstrom. Die Reaktionseinheit muß hierzu nur leicht gedreht werden. Anschließend verschließt man die Einheit wieder mit dem NS19K-Stopfen und öffnet langsam H-13. Man läßt noch kurze Zeit Schutzgas durch die Einheit strömen, bevor man durch Schließen von H-11 die Reaktionseinheit räumlich von der Zentraleinheit trennt. Abschließend reduziert man den Schutzgasstrom auf den anfänglichen Wert.

#### *6. Arbeitsschritt: Trocknung von Ammoniak*

Für die Reaktion werden ca. 50 ml Ammoniak benötigt. Die Trocknung und Lagerung von Ammoniak erfolgt in einem gekühlten 500 ml Dreihalskolben (in K-1). Zunächst befindet sich der Bereich der Ammoniakversorgung noch unter Schutzgasatmosphäre. Man öffnet nun nacheinander das Hauptventil an der NH<sub>3</sub>-Flasche (NH<sub>3</sub> 5.0), die Hähne H-15 und H-16 und stellt den NH<sub>3</sub>-Strom durch vorsichtiges Öffnen des Nadelventils am Druckminderer ein. Der Ammoniak sollte in einem gemäßigten Strom durch den von der Zentraleinheit abgetrennten Teil der Anlage strömen und durch R-2 entweichen. Durch den einströmenden Ammoniak wird die Schutzgasatmosphäre langsam ausgetrieben. In der Zwischenzeit wird ein Kältebad (K-1) aus Aceton/fl. N<sub>2</sub> oder Methanol/fl. N<sub>2</sub> unter dem

Kolben plaziert. Die Temperatur des Kältebades sollte bei ca. 220 K liegen. Die Einkondensation kann nun durch vorsichtiges Hochdrehen des Kältebades eingeleitet werden. Während des Einkondensierens kann sich ein Unterdruck bilden, der durch eine Erhöhung des  $\text{NH}_3$ -Stroms ausgeglichen werden sollte (Gasstrom an R-2 und an G-2 beobachten!). Nach erfolgter Einkondensation werden das Haupt- und Nadelventil der  $\text{NH}_3$ -Flasche und anschließend H-15 und H-16 geschlossen.

#### *7. Arbeitsschritt: Kondensation von Ammoniak in die Reaktionseinheit*

Zur Einkondensierung in das Reaktionsgefäß (in K-3) der Reaktionseinheit muß die Temperatur von K-3 deutlich niedriger sein als die von K-1 (ca. 200 K). Der Gastransport wird aufgrund des Temperaturgefälles in Richtung K-3 beschleunigt. Die Zentral- und Reaktionseinheit sollte zudem vor Beginn des Transports evakuiert werden, da bei hohem Schutzgasanteil der Transport durch eine entsprechende „Gasbarriere“ verhindert wird.

Mit Ausnahme von H-4 sind zunächst alle weiteren Hähne der Zentraleinheit geschlossen (H-5, H-9, H-10 und H-11). Zum Evakuieren wird nun H-4 geschlossen und H-9 geöffnet. Die Reaktionseinheit wird nach Schließen von H-13 durch das Öffnen von Hahn H-11 evakuiert. Die Methanol/fl.  $\text{N}_2$ -Kältemischung kann in der Zwischenzeit vorbereitet und die Reaktionseinheit vorsichtig im Bad plaziert werden. Der Transport kann direkt im Anschluß erfolgen. Hierzu trennt man durch das Schließen von H-9 die Kühlfalle K-2 und somit auch die Ölpumpe von der Zentraleinheit. Der Gastransport wird durch Öffnen von H-5 gestartet; aufgrund des Unterdrucks in der Anlage schließt R-2 mit Öffnen von H-5 automatisch. Ist der gesamte Ammoniak in das Reaktionsgefäß einkondensiert, kann das Kühlbad K-1 unter der Ammoniaktrocknung entfernt und für weitere Versuche aufbewahrt werden.

#### *8. Arbeitsschritt: Reaktion*

Die Reaktion zur Bildung der binären Alkalimetallchalkogenide tritt nach Überführung des gelösten Alkalimetalls durch leichtes Verkippen des Reaktionskolbens ein (Während des Verkippens muß das Kühlbad leicht abgesenkt werden!). Vorher sollte H-13 wieder geöffnet werden, um bei einer unerwartet heftigen exothermen Reaktion das verdampfende Ammoniakgas direkt abzuleiten. Der Transfer der Alkalimetalllösung zum Chalkogen ist

nicht immer vollständig. Durch mehrmaliges Schwenken des Reaktionsgefäßes kann die Ausbeute maximiert, gleichzeitig aber auch das entstandene Produkt homogenisiert werden. Das Dewargefäß ist edelstahlummantelt, die Reaktionsmischung kann daher mittels eines Rührfisches homogenisiert werden.

#### *9. Arbeitsschritt: Abziehen des Ammoniaks*

Nach der Reaktion läßt man den Ammoniak am einfachsten durch die beiden offenen Rückschlagventile R-2 und R-3 entweichen. Hierzu entfernt man das Kühlbad unterhalb des Reaktionsgefäßes. Eine Unterstützung des Kolbens muß aber auch weiterhin erfolgen. Durch das gelinde Sieden der Flüssigkeit tritt eine gute Durchmischung des unlöslichen Rückstandes ein; die Reaktion ist daher in den meisten Fällen nach einem Tag abgeschlossen. In Ausnahmefällen wird das Produkt erneut als Edukt eingesetzt und durchläuft die bereits beschriebenen Schritte 1 – 4 und 6 – 9 ein weiteres Mal.

Da das Produkt am einfachsten in einer Glovebox entnommen werden kann, ist eine vollständige Entfernung des Ammoniaks erforderlich. Daher wird nach beendeter Verdampfung des Lösungsmittels der Reaktionskolben mit einer Heizpistole langsam erwärmt. Die Reaktionsanlage wird zunächst nicht evakuiert, sondern mit Schutzgas durchströmt, um Reste an Ammoniak auszutreiben. Hierzu schließt man H-5 und öffnet H-4. Durch späteres Evakuieren und Spülen kann der Ammoniakanteil weiter gesenkt werden (Evakuieren: H-4 schließen, H-9 öffnen, Spülen: H-9 schließen, H-4 öffnen).

#### *10. Arbeitsschritt: Reaktionseinheit in die Glovebox überführen*

Im evakuierten Zustand kann die Einheit problemlos in die Glovebox eingeschleust und das Produkt isoliert werden. Hierzu muß zuerst die Reaktionseinheit mit Schutzgas gespült werden (H-9 schließen, H-4 öffnen). Das Schutzgas wird nun durch die Reaktionseinheit geleitet und entweicht durch das Rückschlagventil R-3. Im Gegenstrom wird das Rückschlagventil durch einen NS14-Glasstopfen ersetzt und die Reaktionseinheit bei geöffnetem Hahn H-13 evakuiert werden (H-4 schließen, H-9 öffnen). Abschließend werden die beiden Hähne H-12 und H-11 geschlossen. Die Reaktionseinheit kann nun von der Zentraleinheit getrennt und in die Glovebox eingeschleust werden.

*11. Arbeitsschritt: Grundeinstellungen wiederherstellen*

Der Inhalt der Kühlbäder K-1 und K-3 kann für weitere Versuche aufbewahrt werden; hierbei ist den tiefen Temperaturen der Bäder Rechnung zu tragen.

Die Reaktionseinheit kann nach der Produktentnahme gereinigt und getrocknet werden.

Zur Entsorgung von im 500 ml Dreihalskolben befindlichen Natrium wird Isopropanol zugegeben (anschließend EtOH, MeOH und H<sub>2</sub>O). Bewährt hat sich die zügige Zugabe von Isopropanol zu Natrium im Gegenstrom. Hierzu werden H-6 und H-9 geschlossen, nacheinander H-4 und H-5 geöffnet und der NS14-Stopfen des Dreihalskolbens entfernt. Die Zugabe des Isopropanols kann nun im Gegenstrom erfolgen. Nach beendeter Zugabe wird der Kolben aus der Anlage entfernt, gereinigt und nach dem Trocknen erneut implementiert.

Die Anlage kann nun in den Grundzustand versetzt werden. Man schließt Ventile und Hähne der Schutzgasversorgung ausgehend vom Hauptventil. Das Ventil der Ammoniakversorgung wird anschließend gereinigt und dieser Abschnitt in den Grundzustand versetzt. Um den Vakuumstand abzuschalten müssen H-4, H-5, H-8 und H-10 geschlossen sein. Anschließend können die Ölpumpe und das Manometer ausgeschaltet werden. Abschließend kann das Kühlbad K-2 entfernt werden und eventuell vorhandenes Kondensat durch Öffnen von H-9 und H-11 aus der Kühlfalle entweichen. Nach erfolgtem Druckausgleich werden diese Hähne ebenfalls geschlossen.

## A.2 Modifizierung der Thermoanalyse

### A.2.1 Einbau eines Bus-Extenders

Durch Verwendung immer leistungsstärkerer Computer ist formal die gleichzeitige Datenerfassung mehrerer externer Geräte möglich. Begrenzt werden die Möglichkeiten allerdings in vielen Fällen durch die Anzahl vorhandener ISA-Steckplätze handelsüblicher Rechner. Die Steuerung der vorhandenen Thermoanalyse der Firma Linseis, bestehend aus einer DTA L62/1550 (Baujahr 1973), einer DSC L63/03 (Baujahr 1994) und einer DTA-TG L81/412 (Baujahr 1973) ist über zwei unabhängige Rechner durchgeführt worden, da jede Reglerdoppelkarte (Typ L70/2001) zwei nebeneinanderliegende Steckplätze in voller Länge benötigt. Durch den Einsatz eines Bus-Extenders (Typ L701Busex, Fa. Linseis) können bis zu vier Geräte (vier Reglerkarten, acht ISA-Slots) simultan und ohne gegenseitige Beeinflussung betrieben werden. Die Reglerkarten (jeweils zwei für DTA, DCS und DTA-TG) wurden in einem eigens vorbereiteten Gehäuse untergebracht. Für den Anschluß des Interface am Rechner wurde nur noch ein freier ISA-Steckplatz benötigt.

Die Reglersteuerung belegt freie I/O-Adressen im standardmäßig freien Adressbereich von 300h-31fh. Jeder Reglerkarte werden jeweils vier Adressen aus diesem Bereich durch Eintrag in der Tacon.ini (c:/windows/tacon.ini) (s. Tab. A1 u. Abb. A.5) und durch entsprechendes „Jumpern“ des Interface zugewiesen (s. Tab. A.2). Die Einstellung erfolgt durch 16 Schalter, mit denen sowohl die Anfangsadresse des Adressfensters (S1 bis S8) als auch dessen Größe definiert werden (S9 bis S16). Das System ist bereits so eingestellt, daß bei Bedarf ein zusätzliches Gerät angeschlossen werden kann, ohne weitere Einstellungen am Interface vorzunehmen. Die Beschreibung für die einzelnen Meßaufbauten befindet sich in den Verzeichnissen c:/tawin/dsc/dsc.ini, c:/tawin/dta/sta.ini und c:/tawin/tg/sta.ini. Bei Neuinstallationen ist auf jeden Fall Rücksprache mit dem betreuenden Servicetechniker anzuraten.

**Tabelle A.1:** Übersicht der Geräte zur Thermoanalyse, deren Reglerkarte und Adressbereich.

Gerät	Karte	Adressbereich (hexadezimal)	Eintrag in der Tacon.ini
DSC	1	300h – 303h	300, 302
	2	304h – 307h	304, 306
DTA	3	308h – 30bh	308, 30a
	4	30ch – 30fh	30c, 30e
DTA-TG	5	310h – 313h	310, 312
	6	314h – 317h	314, 316
Frei	7	318h – 31bh	318, 31a
	8	31ch – 31fh	31c, 31e

```
[DEVICES]
; Einträge für die Installierten Reglerkarten
; Parameter:
;     ReglerName=MessArt, IO-Adresse(hexadezimal)
;
; Karten für DSC-Messungen:
LINSEIS DSC-1=DSC,300,302      ↗
;LINSEIS DSC-2=DSC,304,306
;LINSEIS DSC-3=DSC,308,30A

; Karten für STA-Messungen:
LINSEIS STA-1=STA,304,306      ↗
;LINSEIS STA-2=STA,304,306
;LINSEIS STA-3=STA,308,30A

; Karten für STA-Messungen:
;LINSEIS STA-1=STA,304,306
;LINSEIS STA-2=STA,304,306
LINSEIS STA-2=STA,308,30A      ↗
```

**Abbildung A.5:** Ausschnitt der Tacon.ini. Die rot markierten Zeilen sind für die Adressierung verantwortlich.**Tabelle A.2:** Übersicht der Einstellungen am Interface.

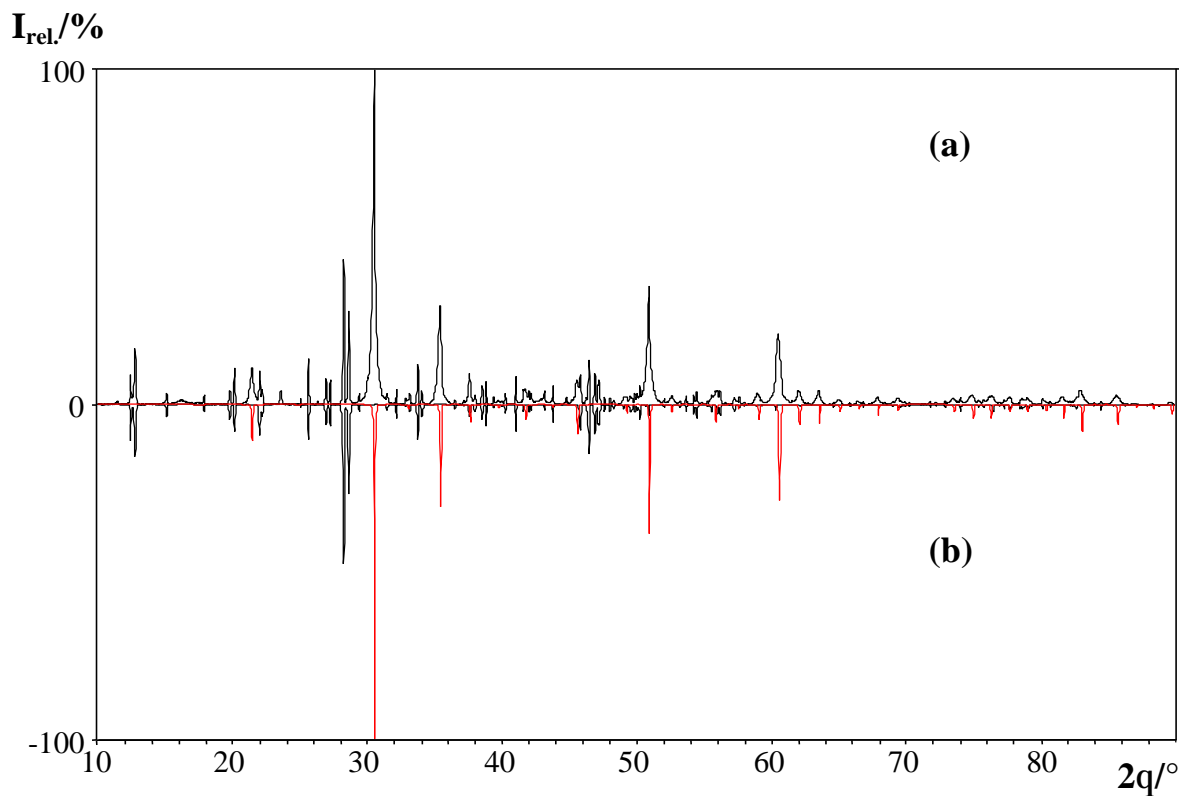
Startadresse	S8	S7	S6	S5	S4	S3	S2	S1
300h	off	off	on	on	on	on	on	on
Adressbereich	S16	S15	S14	S13	S12	S11	S10	S9
16 Byte (vier Geräte)	on	on	on	on	on	on	off	off

## A.2.2 Modifizierung der gekoppelten DTA-TG

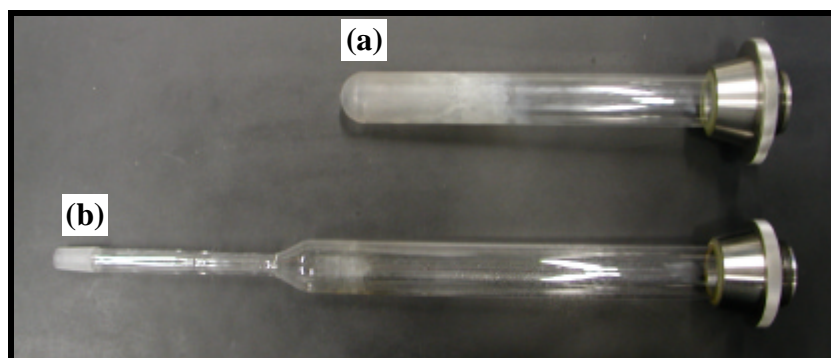
Durch thermogravimetrische Analysen an  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  konnte eine unerwünschte thermische Zersetzung des Probenmaterials nachgewiesen werden, die sich durch einen stetigen und signifikanten Massenverlust ab einer Temperatur von ca. 650 K manifestierte. Durch temperaturabhängige Einkristallmessungen an  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  [270] in evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasröhrchen konnte dieser Effekt nicht bestätigt werden; vielmehr kann eine merkliche Zersetzung des Kristalls erst deutlich oberhalb von 800 K beobachtet werden. Durch pulverröntgenographische Untersuchungen des Zersetzungsprodukts konnte zweifelsfrei eine partielle Oxidation des Probenmaterials während des TGA-Experiments nachgewiesen werden (s. Abb. A.6). Dabei handelte es sich um einen erstaunlichen Befund, da die Anlage doch vor und während der Messung mit Argon (Ar 4.8) gespült wurde. Die Ursache liegt in der Meßgeometrie begründet. Beim herkömmlichen spannbandgelagerten Meßaufbau nach dem Null-Balance-Prinzip mit horizontalem Waagebalken erfolgt die Schutzgaszuführung nahe der Kompensationsspulen. Das Gas durchströmt die Lagerung und wird bereits vor dem eigentlichen Probenraum wieder aus dem Gerät geleitet. Diese Gasführung besitzt mehrere Vorteile: Es wird das Eindringen korrosiver Zersetzungsprodukte in den sensiblen Bereich des Meßaufbaus gegen den Gasstrom nahezu ausgeschlossen, und zusätzlich wird eine Beeinflussung der Messung durch einströmendes kaltes Gas vermieden. Der Nachteil dieser Gasführung liegt allerdings in einer unzureichenden Spülung des Probenraums mit Schutzgas.

Durch die Entwicklung eines neuen Schutzrohrs (s. Abb. A.7) für den Probenarm konnte dieses Problem zufriedenstellend gelöst werden. Vor oder auch während der Messung kann nun ein konstanter Argonstrom über die Probe geleitet werden; eine Oxidation der Probe wird vermieden (s. Abb. A.8). Die Beeinflussungen der Messung durch einströmendes kaltes Gas sind gering und können durch eine entsprechende Kalibrierung in der späteren Auswertung berücksichtigt werden (s. Abb. A.9).

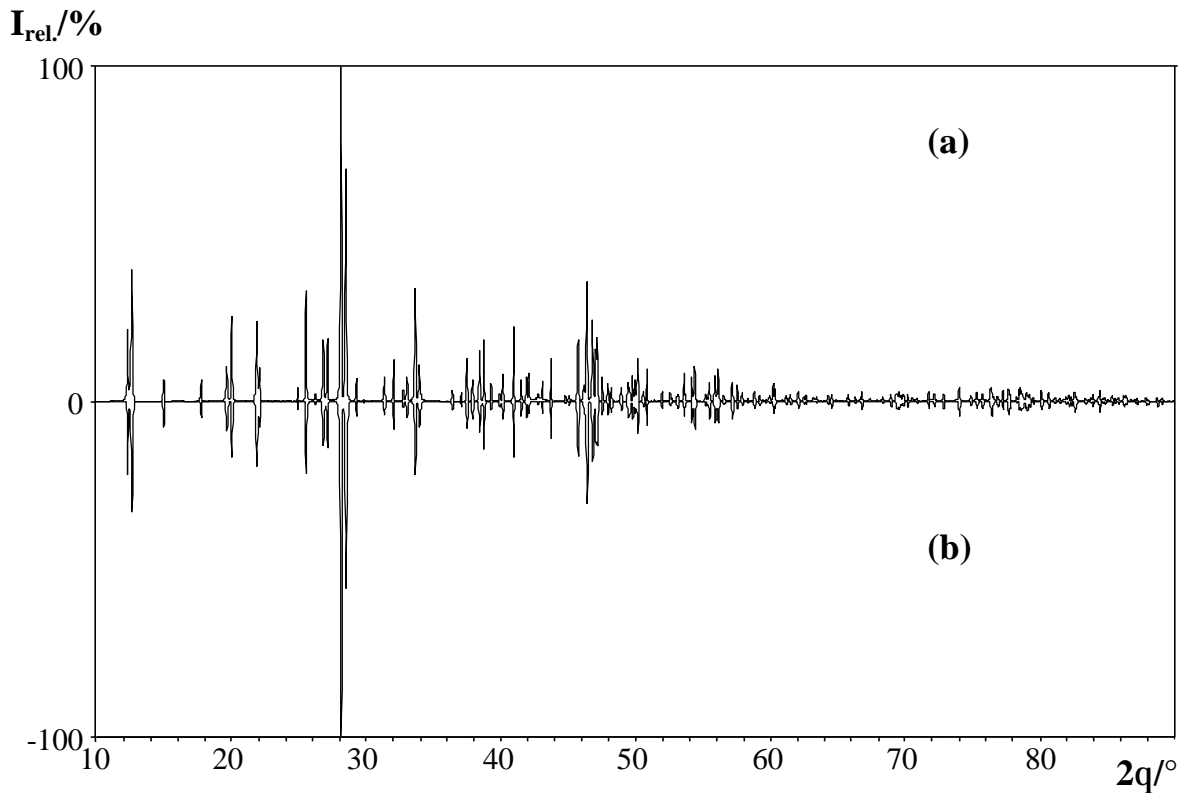




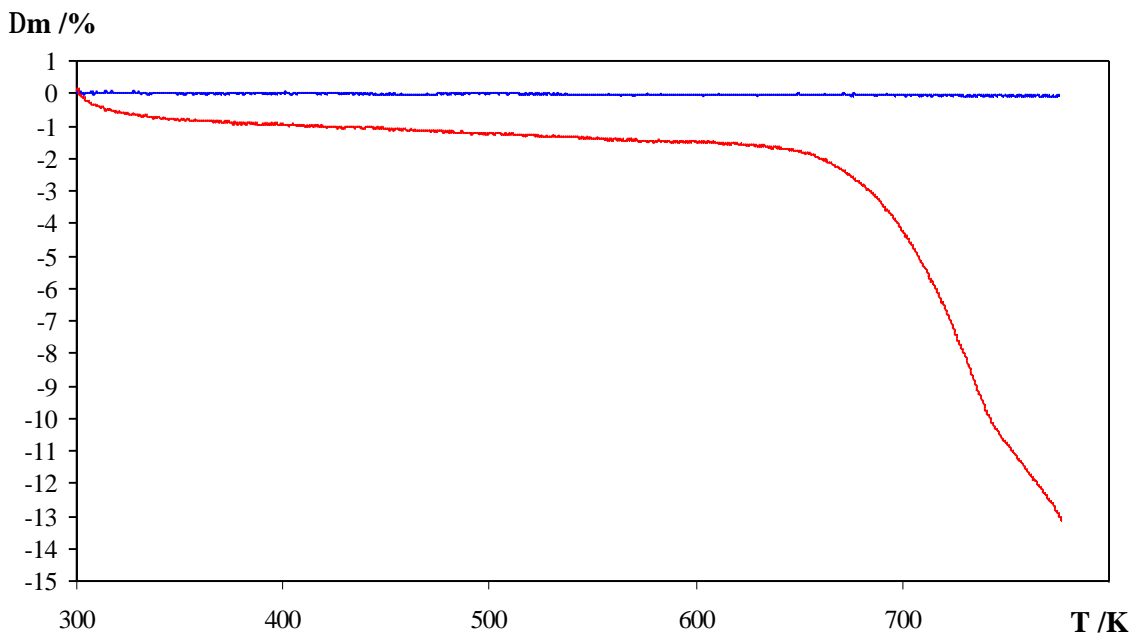
**Abbildung A.6:** (a) Untergrundkorrigiertes Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  nach erfolgter DTA-TG-Analyse bei Verwendung des herkömmlichen Schutzrohrs im Vergleich zu (b) berechneten Diffraktogrammen von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (schwarz) und  $\text{In}_2\text{O}_3$  (rot) [271].



**Abbildung A.7:** Abbildung eines (a) herkömmlichen Schutzrohrs und (b) eines modifizierten Schutzrohrs.



**Abbildung A.8:** (a) Untergrundkorrigiertes Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $K_2In_{12}Se_{19}$  nach erfolgter DTA-TG-Analyse mit dem neu entwickelten Schutzrohr im Vergleich zu (b) einem auf Basis der Einkristallstrukturdaten von  $K_2In_{12}Se_{19}$  berechneten Diffraktogramm.

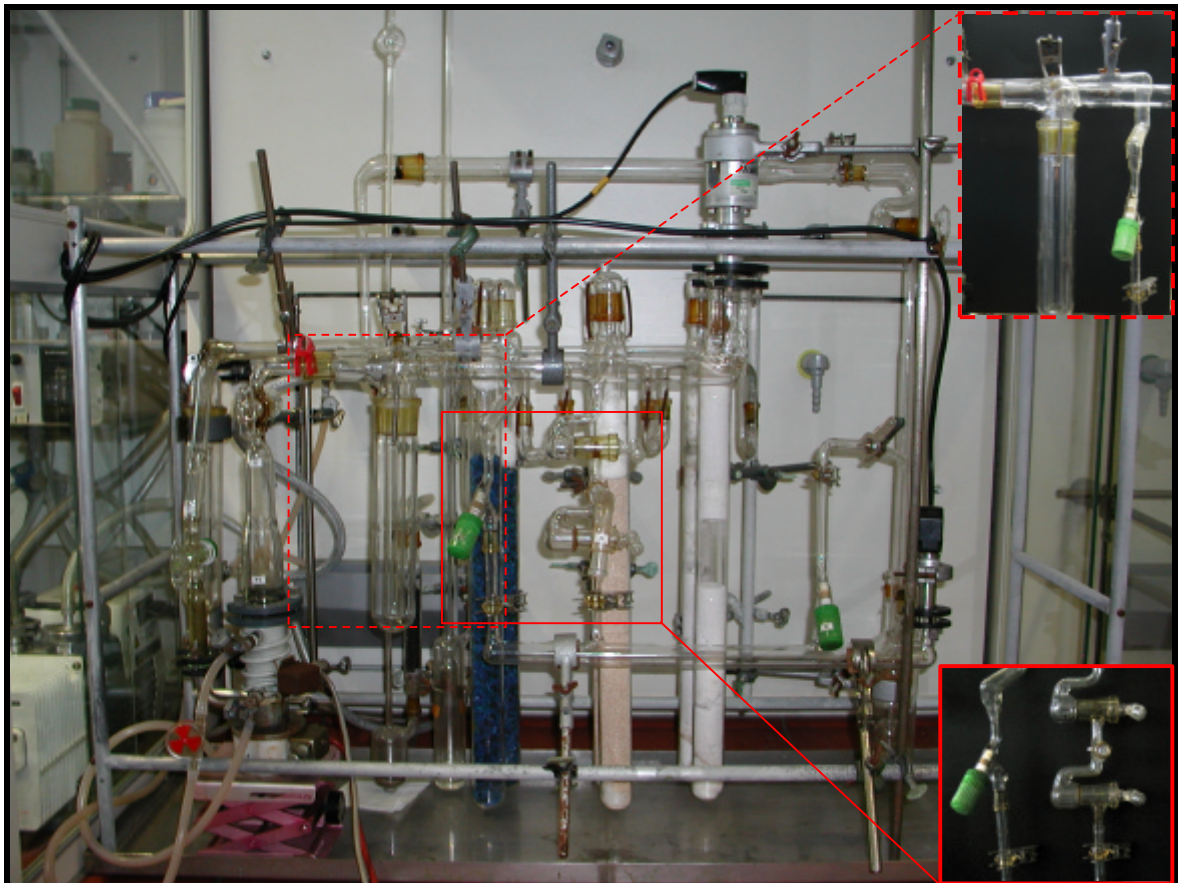


**Abbildung A.9:** Der Vergleich des prozentualen Massenverlustes bei der DTA-TG-Analyse der Verbindung  $K_2In_{12}Se_{19}$  mit herkömmlichem (rot) und mit modifiziertem Meßaufbau (blau) nach Nullkorrektur und Glättung.

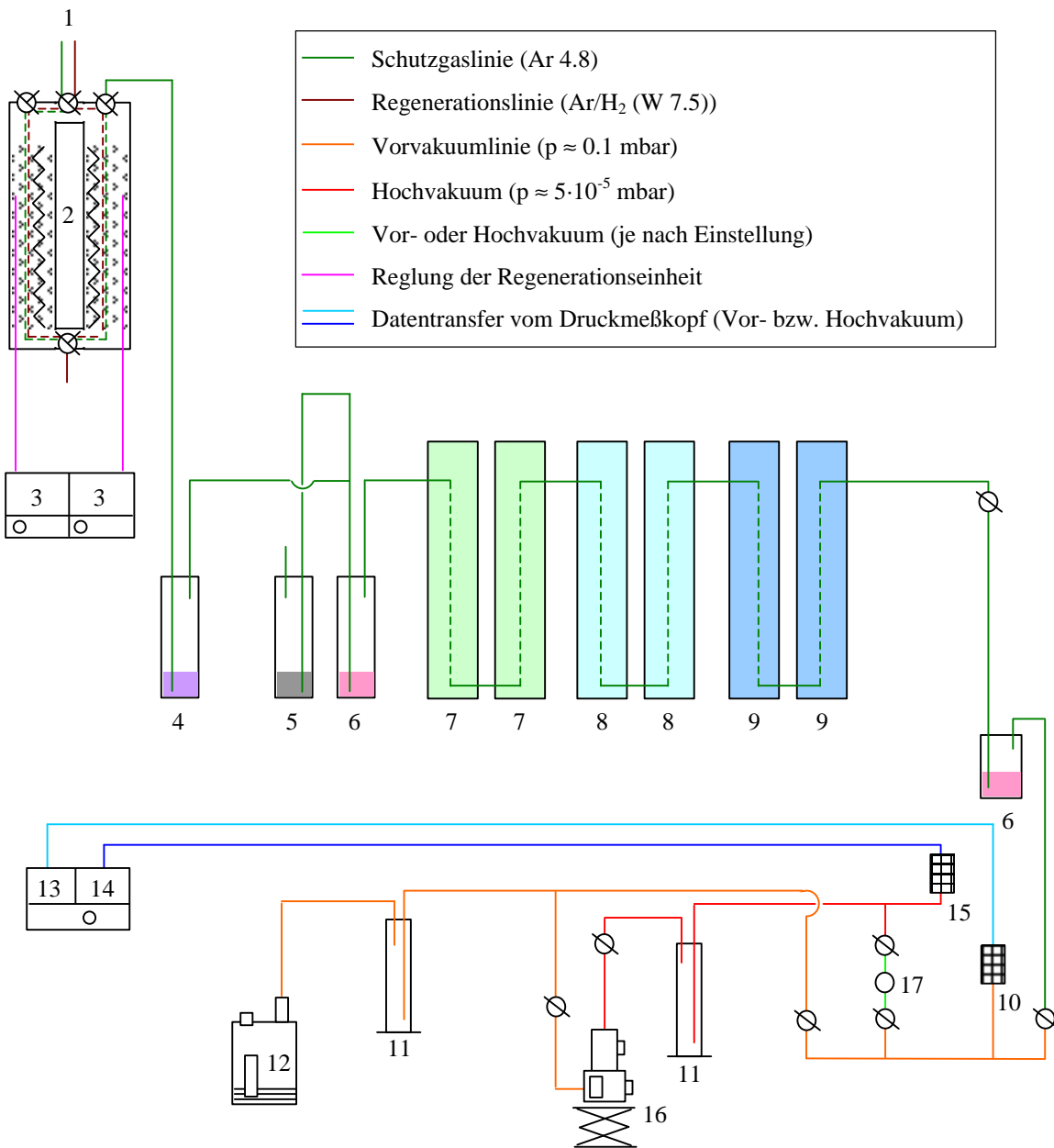
## A.3 Neugestaltung des Hochvakuumstandes

### A.3.1 Einleitung

Durch unsachgemäße Handhabung kam es immer wieder zu Schäden des Vakuumrechens, die aufwändige Reparaturarbeiten nach sich zogen. Es wurde daher ein modular aufgebauter Rechen (s. Abb. A.10) konstruiert. Die einzelnen Komponenten können bei auftretenden Schäden einzeln ausgetauscht und repariert werden. Wie das Vorläufermodell besteht der Rechen aus einem Hochvakuum- und Vorvakuumbereich. Komplettiert wird der Aufbau durch eine Schutzgaslinie mit Trockentürmen und einer Einheit zur O<sub>2</sub>-Absorption/Desorption (Regeneration) (s. Abb. A.11).



**Abbildung A.10:** Abbildung des neu konzipierten Vakuumrechens mit Vor- und Hochvakuumstrang und Schutzgaslinie. Nicht abgebildet sind die Vakuumpumpe der Vorvakuumlinie und die Regenerationseinheit.



**Abbildung A.11:** Gesamtschema des Aufbaus: 1) Gaszuführung (Ar 4.8 oder Ar/H<sub>2</sub> (W 7.5)), 2-3) Regenerationseinheit mit Temperaturreglern, 4) Vortrocknung des Schutzgases mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5) Hg-Rückschlagventil, 6) Paraffin-Ventile, 7-9) Trockentürme mit Trockenperlen, Molekularsieb und Sicapent, 10) Druckmeßkopf PI 1 (Fa. ALCATEL) für den Vorvakuumbereich, 11) Kühlfallen, 12) Ölpumpe für den Vorvakuumbereich, 13-14) Manometer für den Vor- und Hochvakuumbereich, 15) Druckmeßkopf CF2 P (Fa. ALCATEL) für den Hochvakuumbereich, 16) Öldiffusionspumpe, 17) Anschluß für Ampullen

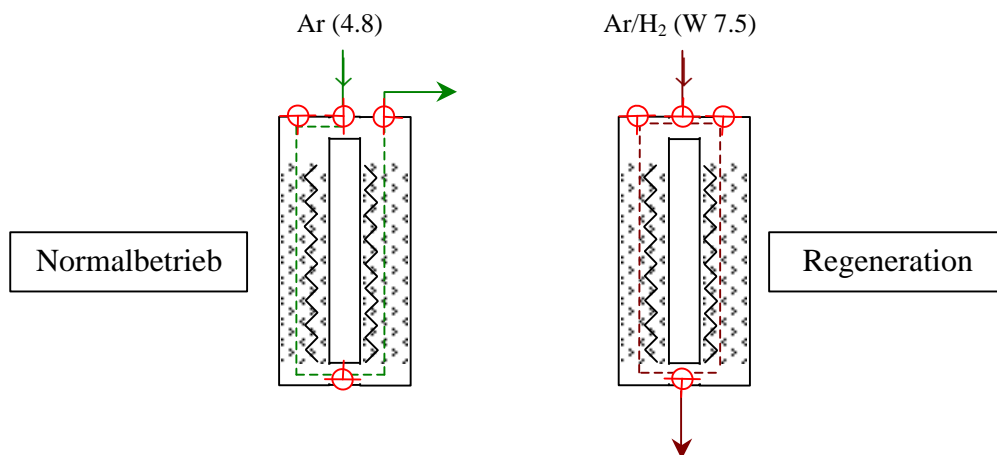
Mit einem maximal erreichbaren Druck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar und in Kombination mit der Schutzgaslinie ist die Anlage zur Präparation von Alkalimetallamalgamen unter Verwendung der Schlenkmethode geeignet.

### A.3.2 Wartungshinweise / Regeneration

Bei den Ölpumpen ist aufgrund des permanenten Einsatzes halbjährlich ein Ölwechsel vorzunehmen. Für die Ölpumpe des Vorvakuumbereichs verwendet man das Öl Ultragrade 19<sup>®</sup> (H11025015, EDWARDS). Es ist darauf zu achten, daß bei dem Ölwechsel auch direkt der Ölschlamm aus der Pumpe entfernt wird (Spülen mit Öl). Für die Öldiffusionspumpe werden 20 ml Diffelen leicht<sup>®</sup> (Kat.-Nr 17669, Fa. LEYBOLD) benötigt. Vor einem Ölwechsel muß die gesamte Anlage ordnungsgemäß heruntergefahren werden. Zuerst schaltet man die Heizung der Öldiffusionspumpe aus, nach dem Erkalten stellt sich über den Bypaß (s. Abb. A.13) der Druck des Vorvakuums ein. Nun kann die Anlage vorsichtig mit Argon geflutet und die Ölpumpe des Vorvakuums ausgeschaltet werden.

**Achtung:** Der Druckmeßkopf des Hochvakuums reagiert empfindlich auf Sauerstoff. Der Meßkopf sollte daher nur bei Bedarf eingeschaltet werden.

Der Austausch der Trockenmittel sollte nach Bedarf erfolgen; dabei sollte man sich an den Indikatoren des Sicapents bzw. der Trockenperlen orientieren. Die Regeneration der Pellets erfolgt ebenfalls nach Indikatoranzeige. Für die Regeneration werden die Dreiwegehähne der Regenerationseinheit (s. Abb. A.12) derart verstellt, daß eine zyklische Durchflutung der aufgeheizten Katalysatorpellets ( $T = 520 \text{ K}$ ) mit einem Ar/H<sub>2</sub>-Gemisch (W 7.5) erfolgt. Das freiwerdende Wasser wird abgeleitet.



**Abbildung A.12** Schema der Regenerationseinheit bei Normalbetrieb und bei der Regeneration.

### A.3.3 Stichpunktartige Betriebsanleitung

#### *Einschränkungen:*

- Die im folgenden beschriebene Bedienungsanleitung gilt nur für nichtflüchtige Substanzen!
- Alle anderen Substanzen (z. B. Hg-haltige Verbindungen, Halogenide) dürfen nur nach Rücksprache mit dem Gerätebetreuer verwendet werden.
- Aufgetretene Schäden oder Mängel sind sofort zu melden!

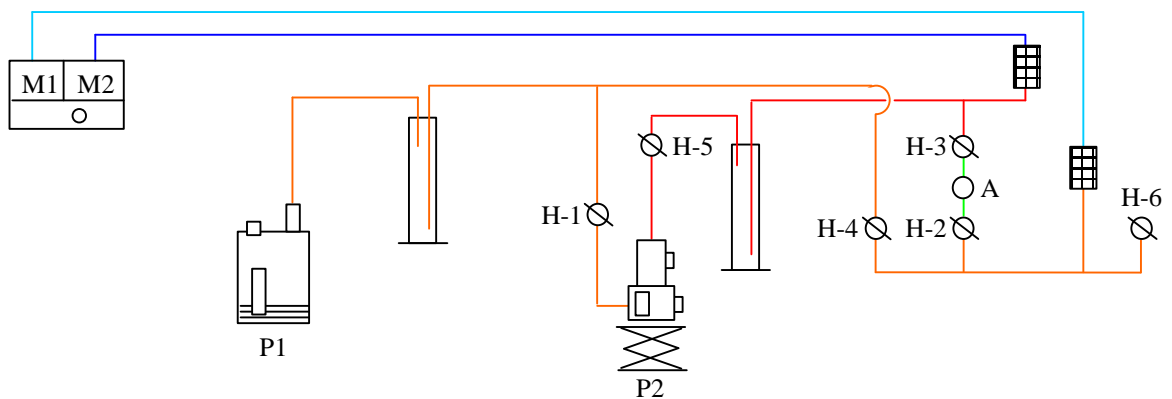
#### *Sicherheitshinweise:*

Beim Umgang mit der hier beschriebenen Vakuum-Apparatur müssen aufgrund der erhöhten Berstgefahr Vorsichtsmaßnahmen gegen Implosion/Explosion getroffen werden. Sollten kleinere „Sternchen“ im Glas beobachtet werden, sind die Arbeiten sofort zu unterbrechen und der Gerätebetreuer zu informieren.

Beim Umgang mit der Apparatur sind Gesichtsschutz und Laborkittel zu tragen!

#### *Grundeinstellung* (s. Abb. A.13):

- Die Hochvakuumhähne H-1, H-4 und H-5 sind geöffnet.
- Die Hochvakuumhähne H-2, H-3 und H-6 sind geschlossen.
- Die Ölpumpe (P1) ist angeschaltet.
- Der Druckmesser (M1) ist angeschaltet (Anzeige: < 0.1 mbar).
- Die Öldiffusionspumpe (P2) ist angeschaltet.
- Der Druckmesser (M2) ist ausgeschaltet.



**Abbildung A.13:** Schema des Vakuumstandes mit Vor- und Hochvakuumbereich.

*Vorgehensweise beim Evakuieren von Quarzampullen (ohne Spülen)*

1. Schritt: Hahn 1 (Bypass) schließen.
2. Schritt: Ampulle an (A) anschließen.
3. Schritt: Hahn H-2 öffnen.
4. Schritt: Warten, bis der Druck (M1) wieder auf  $< 0,1$  mbar abgefallen ist.
5. Schritt: Hahn an der Ampulle öffnen.
6. Schritt: Warten, bis der Druck (M1) wieder auf  $< 0,1$  mbar abgefallen ist.
7. Schritt: Hahn H-1 öffnen.
8. Schritt: Hahn H-2 schließen.
9. Schritt: Hahn H-3 öffnen.
10. Schritt: Ca. fünf Minuten warten, bis Hochvakuum erreicht ist.
11. Schritt: Druckmesser (M2) anschalten; ca. eine Minute warten, bis sich die Anzeige stabilisiert hat; Druck kontrollieren; warten, bis ein Druck von ca.  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar erreicht ist.
12. Schritt: Druckmesser (M2) wieder ausschalten.
13. Schritt: Hahn der Ampulle schließen.
14. Schritt: Hahn H-3 schließen.
15. Schritt: Ampulle entfernen.

### **A.3.4 Erstinbetriebnahme bzw. Inbetriebnahme nach einem Stromausfall**

Die Bezeichnungen orientiert sich an Abbildung A.13!

Bei einem Stromausfall geht man analog zur Erstinbetriebnahme vor. Man vergewissert sich, daß die Druckmeßköpfe ausgeschaltet sind und bringt die Hochvakuumhähne der Anlage in Grundeinstellung (offen: H-1, H-4 und H-5; geschlossen: H-2, H-3 und H-6); anschließend verschließt man den NS19K (A) mit einem Blindstopfen und öffnet die Hähne H-2 und H-3. Durch die Ölpumpe (P1) kann nun der gesamte Vakuumbereich evakuiert werden. Durch Schließen von Hahn H-4 und Öffnen von Hahn H-6 kann bei geöffneter Hauptgasversorgung der Vakuumbereich mit Argon geflutet werden. Durch wiederholtes Spülen mit Argon kann der Anteil unerwünschter Gasbestandteile weiter minimiert werden! Durch ein letztmaliges Schließen von Hahn H-6 und Öffnen von Hahn H-4 wird die Anlage erneut evakuiert. Erreicht der Druck einen Wert kleiner als 0.1 mbar, kann die Öldiffusionspumpe zugeschaltet werden. Hierzu schließt man zuerst die Hähne H-2 und H-3 und entfernt den Blindstopfen vom NS19K (A). Nach Einstellung und Kontrolle des Kühlwasserkreislaufs der Öldiffusionspumpe kann letztere angeschaltet werden. Nach der Aufheizphase wird das Hochvakuum ( $p \approx 10^{-5}$  mbar) nach ca. zwölf Stunden erreicht.



## A.4 Ein neues Preßgefäß für die Glovebox

Die Dauer festkörperchemischer Reaktionen wird maßgeblich durch die Korngrößen der beteiligten Komponenten und die Diffusion zwischen und innerhalb der Partikel beeinflusst. Aus diesen Gründen empfiehlt es sich, neben einer optimierten Reaktionstemperatur auch einen möglichst engen Kontakt zwischen den Partikeln zu gewährleisten um die Grenzflächendiffusion zu unterstützen.

Bei zahlreichen Versuchen kann das Eduktgemenge nicht durch Aufschmelzen auf atomarer Ebene homogenisiert werden. In diesen Fällen empfiehlt es sich, das Eduktgemenge in Form eines Preßlings einzusetzen. Für luftunempfindliche Proben stand eine Hydraulikpresse mit entsprechendem Preßwerkzeug zur Verfügung. Typischerweise erfolgte die Pressung der Edukttablette mit einem Anpreßdruck von 8 t pro 1.32 cm<sup>2</sup>. Das verwendete Preßwerkzeug erzeugte allerdings Preßlinge mit einem Durchmesser von 1.3 cm, die für die verwendeten Schriffe und Quarzampullen zu groß waren.

Für luftempfindliche Substanzen mußte ein Preßsystem entwickelt werden, das problemlos in die UNILAB 100-Gloveboxen (Fa. BRAUN) eingeschleust und betrieben werden konnte. In einer Glovebox sollte aus Platzgründen eine möglichst kompakte Presse verwendet werden. Der Durchmesser des Presswerkzeuges wurde daher verringert und in einen Maschinenschraubstock, der mit montierbarem Sockel und Fuß ausgestattet ist, integriert. Der Zusammenbau erfolgte in der Glovebox. Das vierteilige Preßgefäß wurde entsprechend handelsüblicher Werkzeuge gestaltet. Auf eine Härtung des verwendeten Edelstahls wurde jedoch verzichtet, da weder das Schrumpfmaß bekannt noch entsprechende Erfahrungen vorhanden waren. Um diesen Nachteil abzufedern, wurden in den Edelstahlmantel an besonders beanspruchten Stellen Inlets aus oberflächlich gehärtetem Stahl eingepaßt. Der zweigeteilte Stempel mit einem Querschnitt von 0.6 cm besteht ebenfalls aus oberflächlich gehärtetem Stahl (s. Abb. A.14). Die Preßlinge können wegen des geringeren Durchmessers problemlos in die Quarzampullen überführt werden.



**Abbildung A.14:** Vierteliges Preßwerkzeug mit einem Inlet aus oberflächlich gehärteten Stahl (grau).

# *Anhang B*

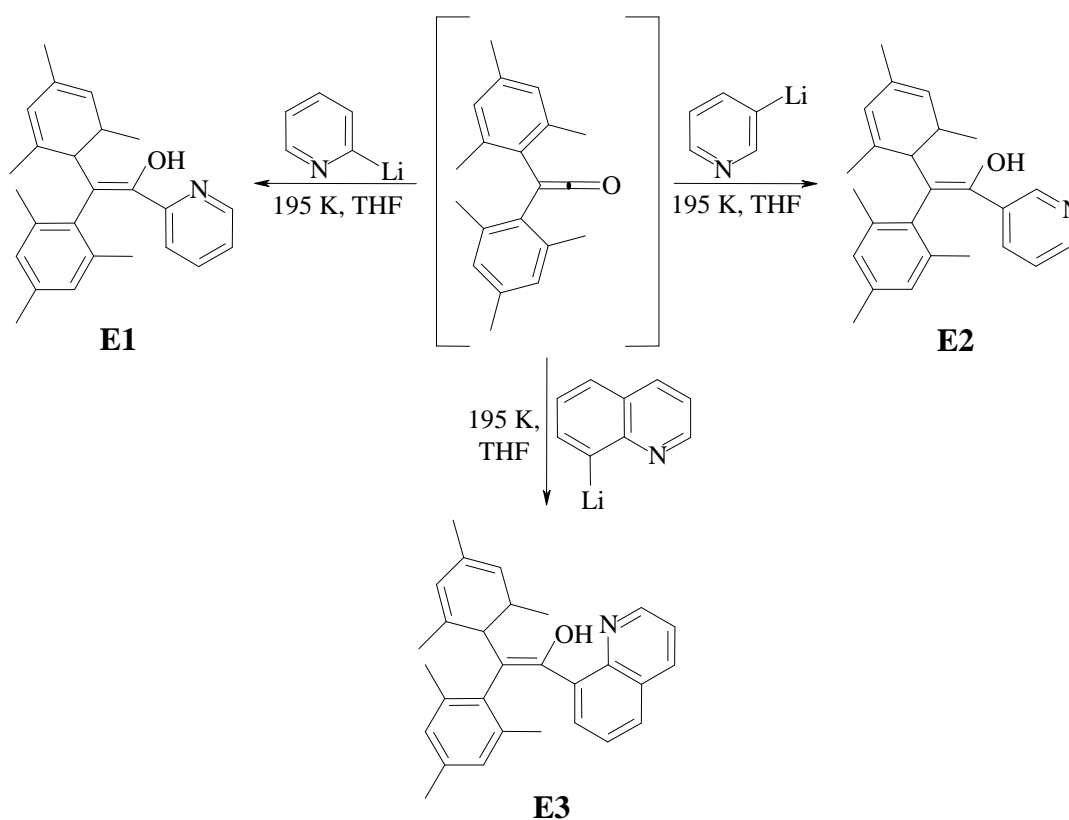
## *Servicestrukturen*



## B Servicestrukturen

### B.1 Einleitung

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden in Kooperation mit den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. M. Schmittel und Prof. Dr. B. Wenclawiak die Kristallstrukturen unterschiedlicher Verbindungen durch Einkristallstrukturanalysen aufgeklärt. Die Strukturanalyse organischer Verbindungen wird häufig nur als eine zusätzliche Charakterisierung verstanden. In Einzelfällen kann aber auch ein besseres Verständnis für den Chemismus von Molekülen abgeleitet werden. Ein Beispiel hierfür ist das Wasserstoffbrückensystem der Verbindung E1 (s. Abb. B.1). Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten für diese Verbindung in Lösung intramolekulare Wasserstoffbrücken nachgewiesen werden. Im Festkörper liegen hingegen Dimere mit intermolekularen Wasserstoffbrücken vor [272].



**Abbildung B.1:** Reaktionschema für die Darstellung der Verbindungen E1, E2 und E3, ausgehend von Dimesitylketen.

In der Kooperation mit Prof. Dr. B. Wenclawiak geht es vorrangig um die Stabilität edelmetallhaltiger Chelatkomplexe. Von entscheidender Bedeutung ist der Einfluß der Keto-Enol-Tautomerie auf das Bindungsverhalten zwischen  $\beta$ -Diketonen und dem Edelmetall. Röntgenographische Untersuchungen können Aufschluß über Bindungslängen, aber auch über mögliche koordinative Bindungen liefern, die in Kombination mit den vorliegenden empirischen Daten eine Diskussion erst ermöglichen.

## B.2 Einkristallstrukturanalysen

Für die Einkristallstrukturanalyse wurden die Kristalle unter einem Polarisationsmikroskop auf makroskopische Verwachsungen hin untersucht. Die ausgewählten Einkristalle wurden anschließend mit Apiezon<sup>®</sup> auf ausgezogenen Markröhrchen fixiert.

Die Einkristallstrukturanalysen wurden an einem STOE IPDS-Flächendetektorsystem mit graphit-monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung bei Raum- und Tieftemperatur durchgeführt. Nach der Indizierung der Reflexe (CELL, [28]) wurde routinemäßig der reziproke Raum (RECIPE, [29]) analysiert. Der Datensatz wurde anschließend in dem entsprechenden Bravais-Typ integriert und Lorenz- sowie Polarisationsseffekte korrigiert (INTEGRATE, [31]). Bei einer Verzwilligung wurden überlagerte Reflexe nicht berücksichtigt und nur die Datensätze des jeweiligen Hauptindividuums verwendet (TWIN, [32]). Die Kristallmetrik wurde im Anschluß an die Integration durch die Lage von 8000 zufällig ausgewählten, signifikant bestimmten Reflexen (SELECT, [33]) erneut verfeinert. Über die Reflexstatistik konnten anhand eines N(Z)-Tests (X-RED, [35]) erste Hinweise auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen oder azentrischen Raumgruppe erhalten werden.

Die Kristallstrukturlösungen [37] erfolgten mit Direkten Methoden und anschließenden sukzessiven Differenzfourier-Synthesen. Die Verfeinerung basierte auf dem Least-Squares-Verfahren [38] unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome und anisotrope Auslenkungsparameter für alle Nicht-Wasserstoffatome. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden mit idealisierter Geometrie (als Gruppe mit dem C-Bindungspartner) verfeinert und die äquivalent-isotropen Auslenkungsparameter jeweils auf das 1.2-fache des C-Bindungspartners fixiert. Ausnahmen bilden hierbei die Methyl- und Hydroxylgruppen, deren Wasserstoffatome durch vorhergehende Differenzfourier-Plots lokalisiert, verfeinert und anschließend auf das 1.5-fache der äquivalent-isotropen Auslenkungsparameter der Bindungspartner fixiert wurden.

Aufgrund des geringen Absorptionskoeffizienten ( $\mu \cdot x < 0.1$ ) konnte bei nahezu allen Verbindung auf eine numerische Absorptionskorrektur verzichtet werden.

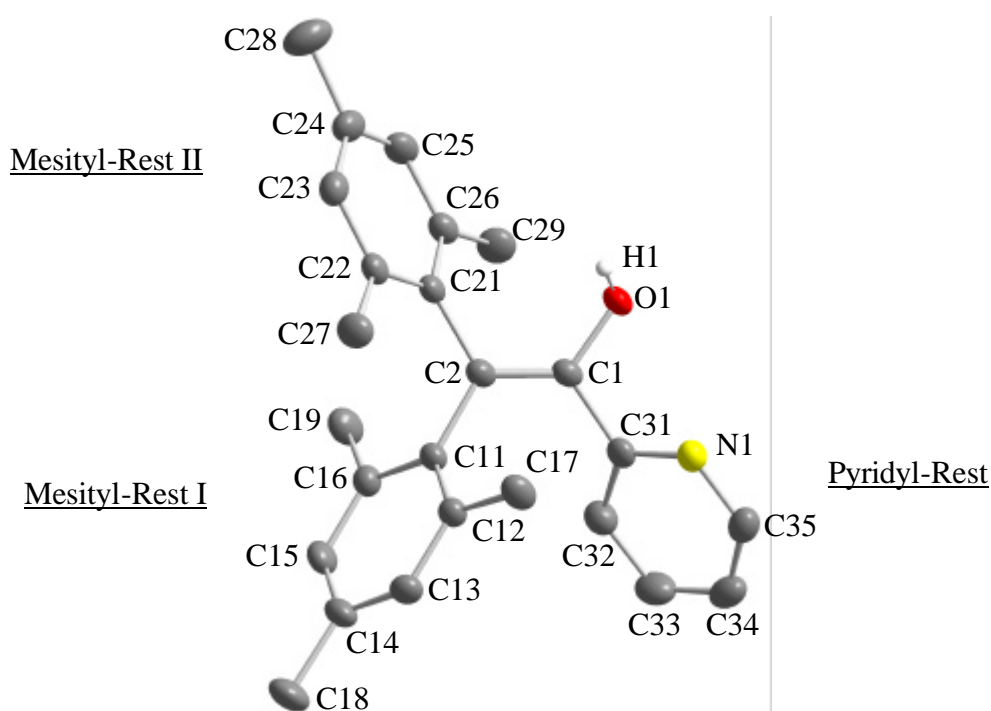
Die Namensgebung der Verbindungen und die Numerierung der Atome orientiert sich an den Vorgaben des Kooperationspartners. In einigen Fällen kann es daher zu Abweichungen von der IUPAC Nomenklatur kommen.



### B.3 Die Verbindung C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO (E1)

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Schmittel wurde von Dr. M. Lal die Verbindung 2,2-Dimesityl-1-(2-pyridyl)-ethenol, im folgenden als E1 bezeichnet, dargestellt und isoliert. E1 [272-274] kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Abb. B.2). Alle Atome von E1 ( $aP108$ ) befinden sich auf der allgemeinen Position  $2i$ . Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten können den Tabellen B.1, C.37 und C.38, Bindungslängen und -winkel der Tabelle C.39 entnommen werden.

Die Molekülgeometrie der Ethylen-Brücke (C1–C2) dieser Verbindung weicht aufgrund ihrer sterisch anspruchsvollen Reste stark von der idealen Geometrie ab. Deutlich wird dies bei einem Vergleich der Bindungswinkel C11–C2–C21 und O1–C1–C31 ( $119.8(1)^\circ$  bzw.  $110.7(1)^\circ$ ). Während an C2 nur eine geringe Störung der Idealgeometrie vorliegt, kommt es an C1 durch den Einfluß der terminalen Methylgruppen der benachbarten Mesityl-Reste zu einer starken Verzerrung der  $sp^2$ -Hybridorbitale.



**Abbildung B.2:** Graphische Darstellung von E1. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

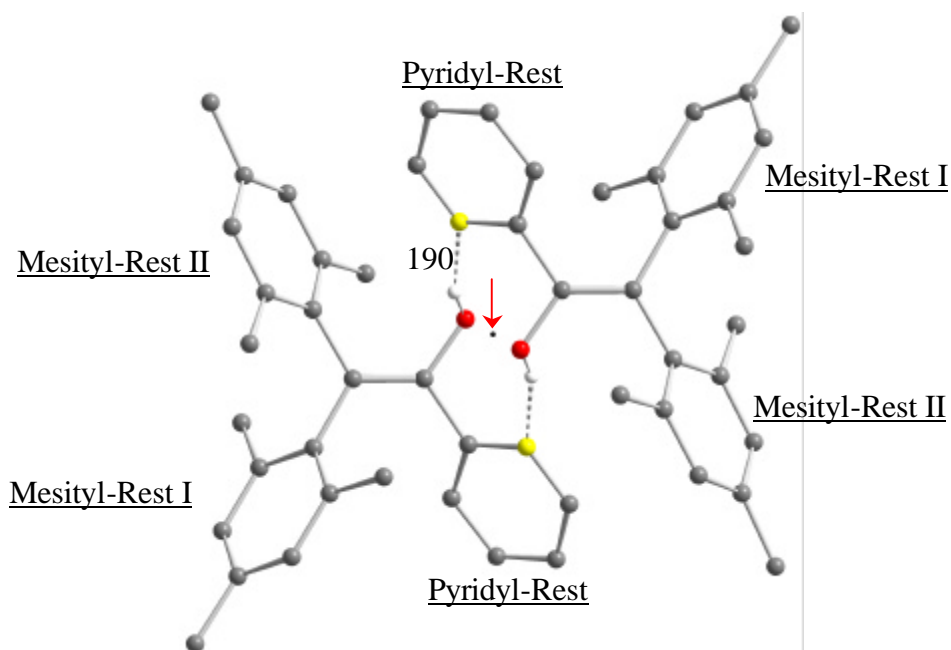
Tabelle B.1: Meß- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse an E1.

Verbindung	2,2-Dimesityl-1-(2-pyridyl)-ethenol
Pearson-Symbol	<i>a</i> P108
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> NO
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	357.48
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.: 2)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 836.6(1), $\alpha$ = 106.11(1) b = 1117.9(1), $\beta$ = 109.50(1) c = 1186.0(1), $\gamma$ = 92.59(1)
Volumen /nm <sup>3</sup>	0.9928(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	1.196
Farbe / Morphologie	farbloses hexagonales Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.3 × 0.3 × 0.1
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	170(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	65
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	-0.5 – 250.3, 1.9
Anzahl der Bilder	132
Belichtungszeit pro Bild /min	3
F(000)	384
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.61 – 27.16
Meßbereich (hkl)	-10 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	10838 / 4016 / 3003
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.16^\circ$	90.9
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	0.072
Absorptionskorrektur	entfällt ( $\mu \cdot x \leq 0.1$ )
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	entfällt ( $\mu \cdot x \leq 0.1$ )
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4016 / 0 / 254
R <sub>int</sub> , R <sub><math>\sigma</math></sub>	0.0320, 0.0346
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0419 / 0.0578
wR2 [I > 2 $\sigma$ (I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.1097 / 0.1173
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.185, 0.246

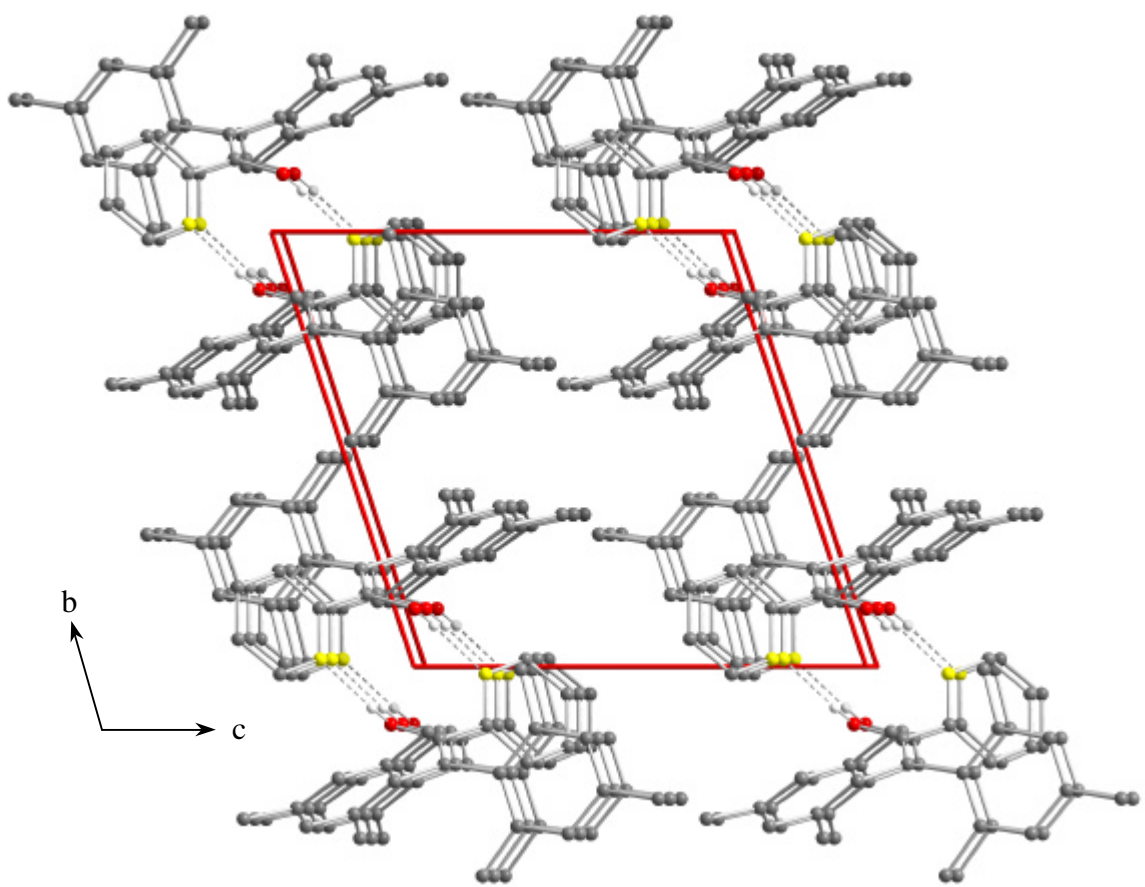
Die Verbindung E1 liegt als Dimer vor. Verknüpft werden die Monomere über Wasserstoffbrücken, in welchen der Sauerstoff der Hydroxyl-Gruppe als Protonen-Donator und der Stickstoff des Pyridyl-Restes als Akzeptor fungieren (s. Abb. B.3). Die beiden Monomere lassen sich durch ein Inversionszentrum ineinander überführen.

Zwischen den Pyridyl- und den Mesityl-II-Resten innerhalb der Dimere besteht eine nahezu orthogonale Anordnung. Die Projektion entlang [100] zeigt die Stapelung der Moleküle (s. Abb. B.4). Eine intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung kann aufgrund des ungewöhnlich großen Abstands von 837 pm zwischen den parallel angeordneten Mesitylresten ausgeschlossen werden.

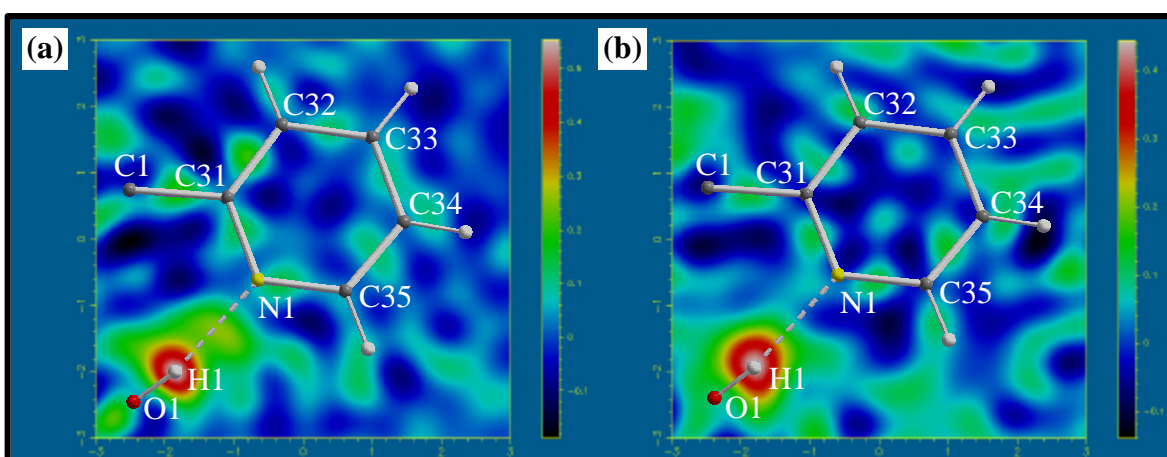
Obwohl in dieser Verbindung ein kurzer  $H1 \cdots N1$ -Abstand von 190 pm beobachtet wird, ist ein Protonentransfer von der Hydroxyl- zur Pyridyl-Gruppe ausgeschlossen. Differenzfourier-Plots (s. Abb. B.5) der konvergierten Verfeinerungen ohne Berücksichtigung von H1 zeigen sowohl für die RT- als auch für die TT-Messung eine erhöhte Elektronendichte an der postulierten H1-Position und keine signifikante Elektronendichte auf den Verbindungslinien  $H1 \cdots N1$ .



**Abbildung B.3:** Graphische Darstellung eines E1-Dimers. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet. Bei dem mit einem Pfeil markierten Punkt handelt es sich um ein Inversionszentrum. Der  $N1 \cdots H1$ -Abstand ist gerundet und in pm angegeben (C: grau, H: weiß, O: rot, N: gelb).



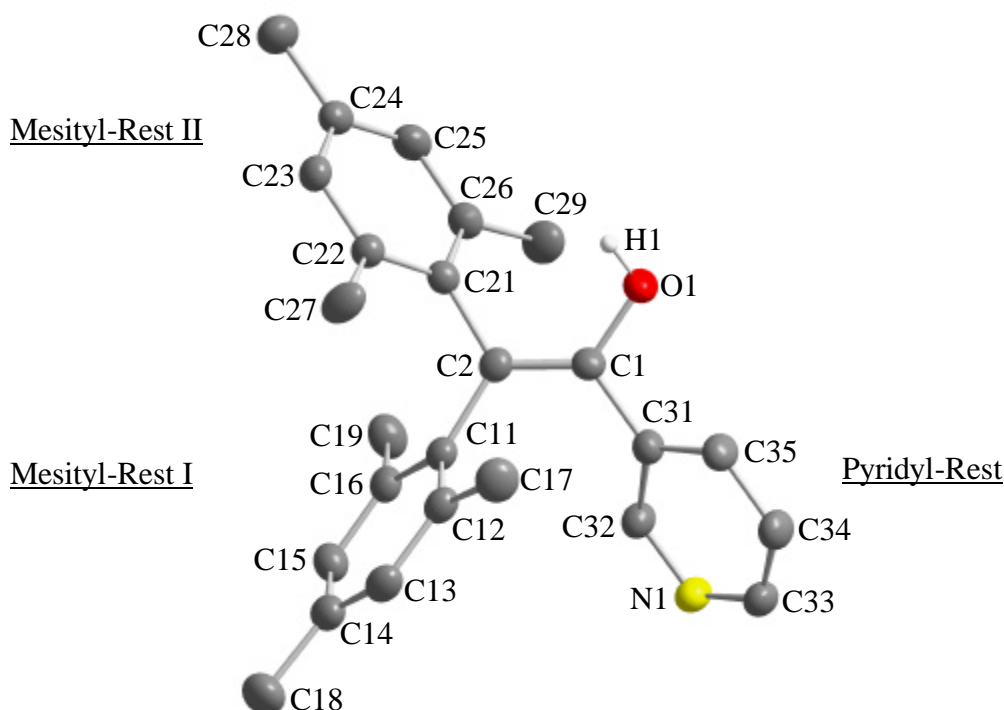
**Abbildung B.4:** Projektion der Verbindung E1 mit Blickrichtung nahe [100]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet (C: grau, H: weiß, O: rot, N: gelb).



**Abbildung B.5:** (a)  $F_0-F_c$ -Plots auf Basis der Verfeinerung der TT- bzw. (b) der RT-Daten (ohne Berücksichtigung von H1, siehe Text). Die Schnitte durch die Atomlagen C1, N1 und C35 sind zusammen mit den entsprechenden Strukturfragmenten dargestellt. Die Skalierung reicht von -0,2 (schwarz) bis 0,5 (weiß)  $e/\text{\AA}^3$ .

## B.4 Die Verbindung C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO (E2)

Die von Dr. M. Lal dargestellte Verbindung 2,2-Dimesityl-1-(3-pyridyl)-ethenol, im folgenden als E2 [272-274] bezeichnet, kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Abb. B.6). Alle Atome von E2 (*oP*432) besetzen die allgemeine Lage 8c. Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten können den Tabellen B.2, C.40 und C.41, die Bindungslängen und -winkel der Tabelle C.42 entnommen werden.



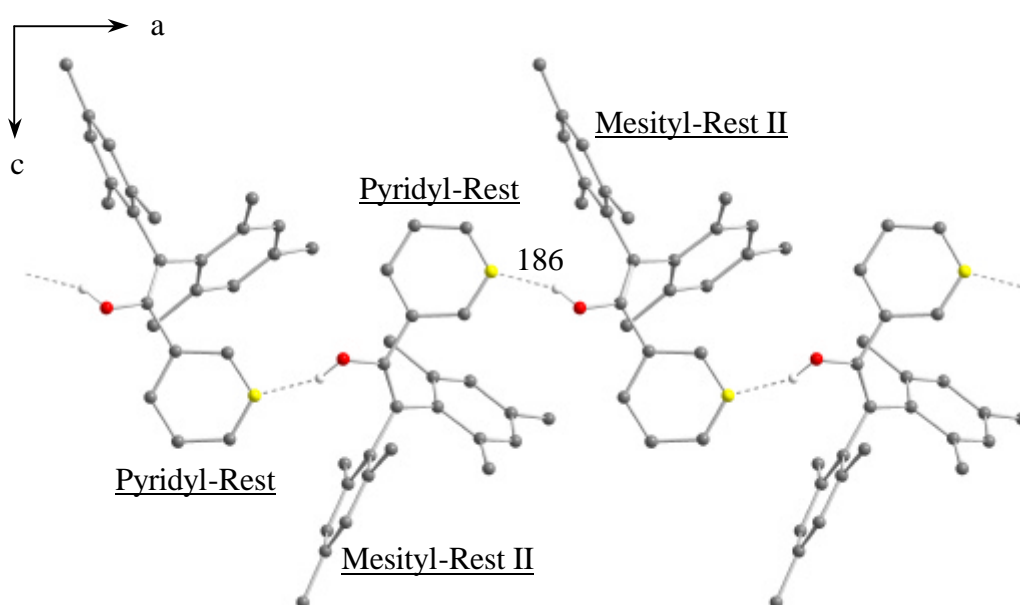
**Abbildung B.6:** Graphische Darstellung von E2. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

E2 und E1 unterscheiden sich nur in der Position des Stickstoffatoms. Entsprechend kann auch in E2 eine starke Verzerrung der  $sp^2$ -Hybridorbitale in der Ethen-Brücke beobachtet werden ( $\angle(\text{C11-C2-C21}) = 117.9(1)^\circ$  und  $\angle(\text{O1-C1-C31}) = 110.3(1)^\circ$ ). Die Verkleinerung des Bindungswinkels an C2 ist auf die terminalen Methylgruppen der beiden Mesityl-Reste zurückzuführen.

Tabelle B.2: Meß- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse an E2.

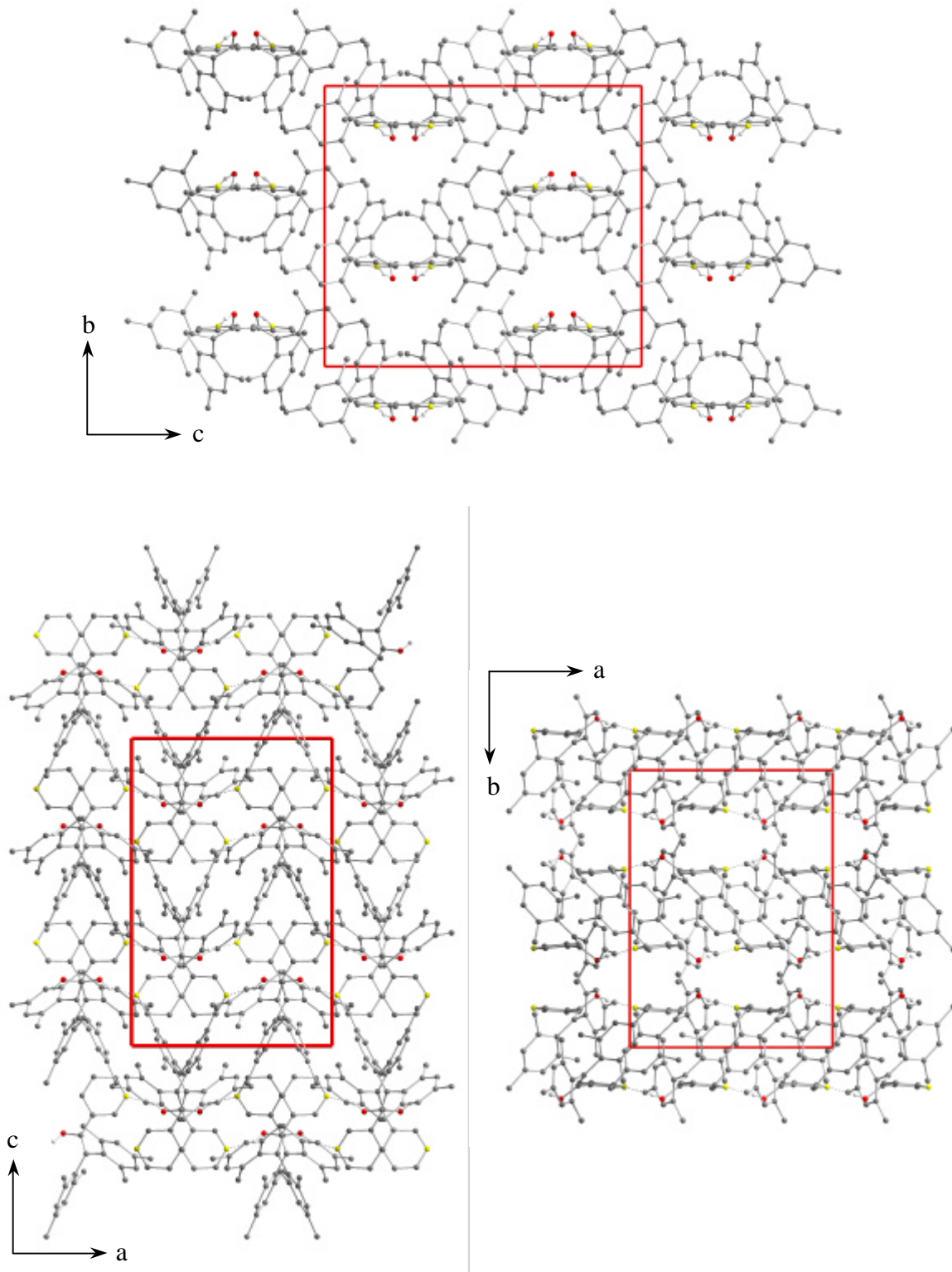
Verbindung	2,2-Dimesityl-1-(3-pyridyl)-ethenol
Pearson-Symbol	<i>o</i> P432
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> NO
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	357.48
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr.: 61)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 1254.4(3) b = 1707.2(3) c = 1921.1(4)
Volumen /nm <sup>3</sup>	4.114(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	1.154
Farbe / Morphologie	farbloses Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.7 × 0.2 × 0.1
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	173(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	50
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	-0.5 – 199.7, 1.1
Anzahl der Bilder	182
Belichtungszeit pro Bild /min	4
F(000)	1536
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.93 – 30.50
Meßbereich (hkl)	-17 ≤ h ≤ 17, -24 ≤ k ≤ 24, -27 ≤ l ≤ 27
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	47040 / 6241 / 3179
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.50^\circ$	99.5
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	0.069
Absorptionskorrektur	entfällt ( $\mu \cdot x \leq 0.1$ )
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	entfällt ( $\mu \cdot x \leq 0.1$ )
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6241 / 0 / 254
R <sub>int</sub> , R <sub><math>\sigma</math></sub>	0.1134, 0.0764
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.887
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0463 / 0.1083
wR2 [I > 2 $\sigma$ (I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.1008 / 0.1182
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.221, 0.218

Die im Vergleich zu E1 (s. Kap. B.3) veränderte N-Position wirkt sich auf das Wasserstoffbrückensystem aus. Im Gegensatz zu E1 werden in der Kristallstruktur von E2 keine Dimere, sondern über Wasserstoffbrücken verknüpfte eindimensionale Stränge beobachtet (s. Abb. B.7). Wie bereits aus der Abbildung B.7 erkennbar ist, besteht eine nahezu orthogonale Anordnung zwischen den Pyridyl- und den Mesityl-II-Resten. Eine intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung scheint bei Abständen oberhalb von 500 pm zwischen den einzelnen parallel angeordneten aromatischen Resten jedoch unwahrscheinlich zu sein. Die unterschiedlich starke Verzahnung der Moleküle ist in Abbildung B.8 dargestellt.



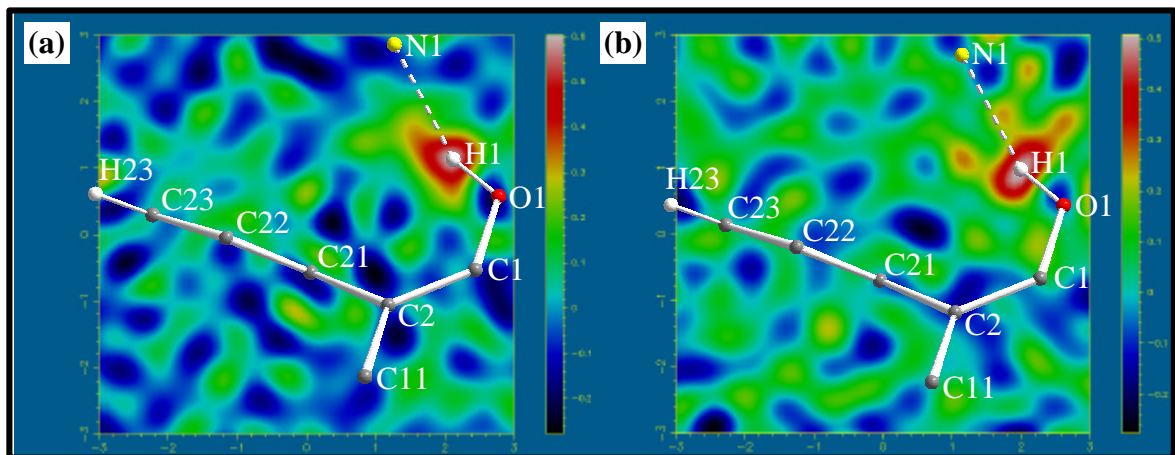
**Abbildung B.7:** Graphische Darstellung eines E2-Strangs, der sich entlang [100] erstreckt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet. Der  $N1 \cdots H1$ -Abstand ist gerundet und in pm angegeben (C: grau, H: weiß, O: rot, N: gelb).

Obwohl in dieser Verbindung ein kurzer  $H1 \cdots N1$ -Abstand von 186 pm beobachtet wird, zeigen Differenzfourier-Plots keinen nennenswerten Protonentransfer von der Hydroxyl- zur Pyridyl-Gruppe (s. Abb. B.9). Der Differenzfourier-Plot einer Verfeinerung der RT-Daten (ohne Berücksichtigung der  $H1$ -Lage) zeigt im Vergleich zu einem entsprechenden Plot auf Basis der TT-Daten ein großflächiges Maximum in der Nähe der zu erwartenden  $H1$ -Position. Da die Ausläufer jedoch nicht nur auf der Verbindungslinie  $H1 \cdots N1$  liegen, handelt es sich möglicherweise um Meß- oder Rechenartefakte.



**Abbildung B.8:** Strukturprojektionen von E2 entlang [100], [010] und [001]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet (C: grau, H: weiß, O: rot, N: gelb).

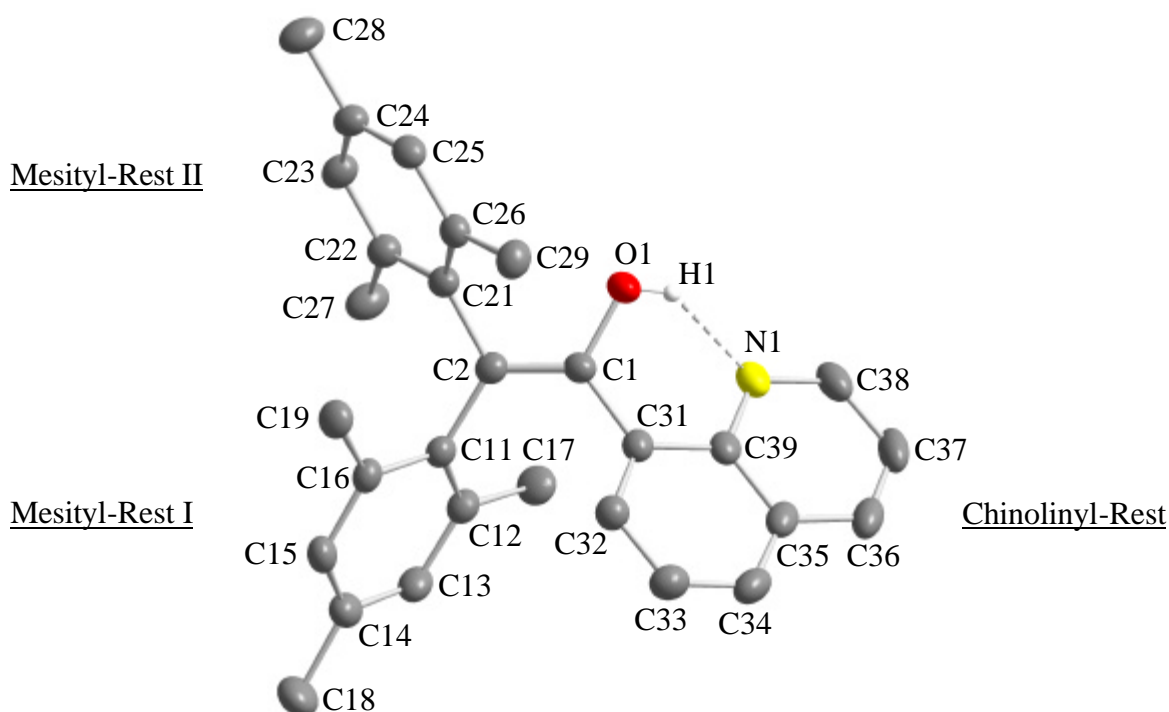




**Abbildung B.9:** (a)  $F_o-F_c$ -Plots auf Basis der TT- bzw. (b) der RT-Daten (ohne Berücksichtigung von H1, siehe Text). Die Schnitte durch die Atomlagen O1, C21 und H23 sind zusammen mit den entsprechenden Strukturfragmenten dargestellt. Die Skalierung reicht von -0,3 (schwarz) bis 0,6 (weiß)  $e/\text{\AA}^3$ .

## B.5 Die Verbindung C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>NO (E3)

Die von Dr. M. Lal dargestellte Verbindung 2,2-Dimesityl-1-(8-chinolinyl)-ethanol, im folgenden als E3 [272-274] bezeichnet, kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Abb. B.10). Alle Atome von E3 ( $aP120$ ) befinden sich auf der allgemeinen Position  $2i$ . Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten können den Tabellen B.3, C.43 und C.44, die Bindungslängen und -winkel der Tabelle C.45 entnommen werden.



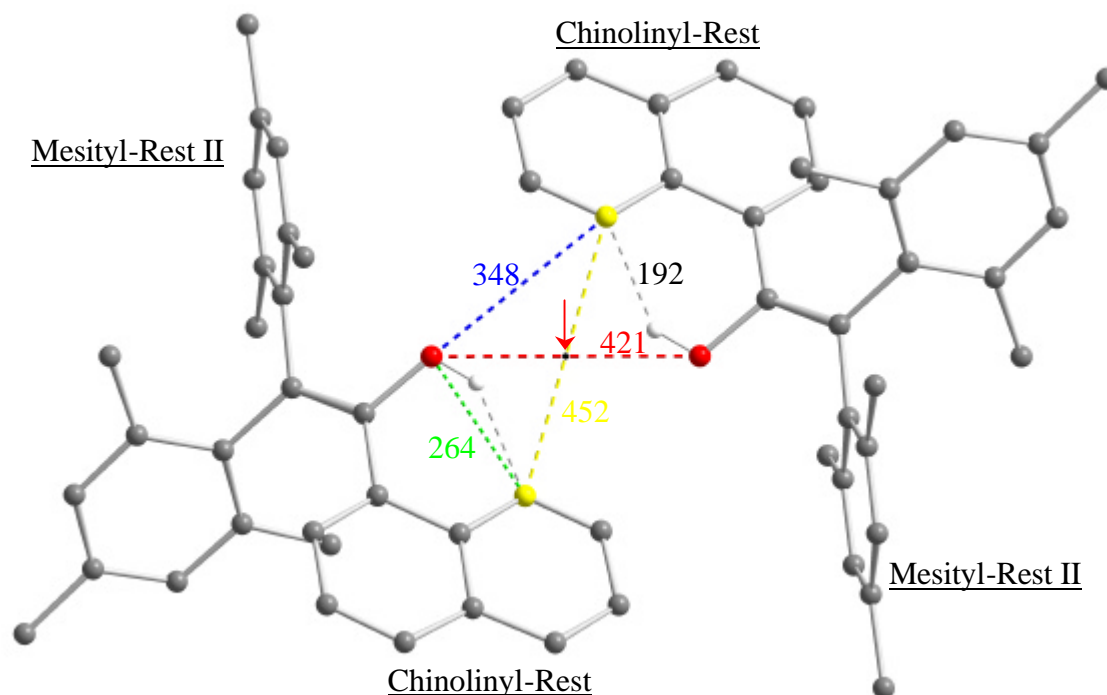
**Abbildung B.10:** Graphische Darstellung von E3. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Wie bereits bei den vorangegangenen Verbindungen E1 und E2 wirken sich auch bei E3 die sterisch anspruchsvollen Mesityl-Reste auf die Molekülgeometrie der Ethylen-Brücke aus ( $\angle(\text{C11-C2-C21}) = 120.1(1)^\circ$  und  $\angle(\text{O1-C1-C31}) = 113.8(1)^\circ$ ). Die Abweichung von der Idealgeometrie ist wiederum an C1 stark ausgeprägt.

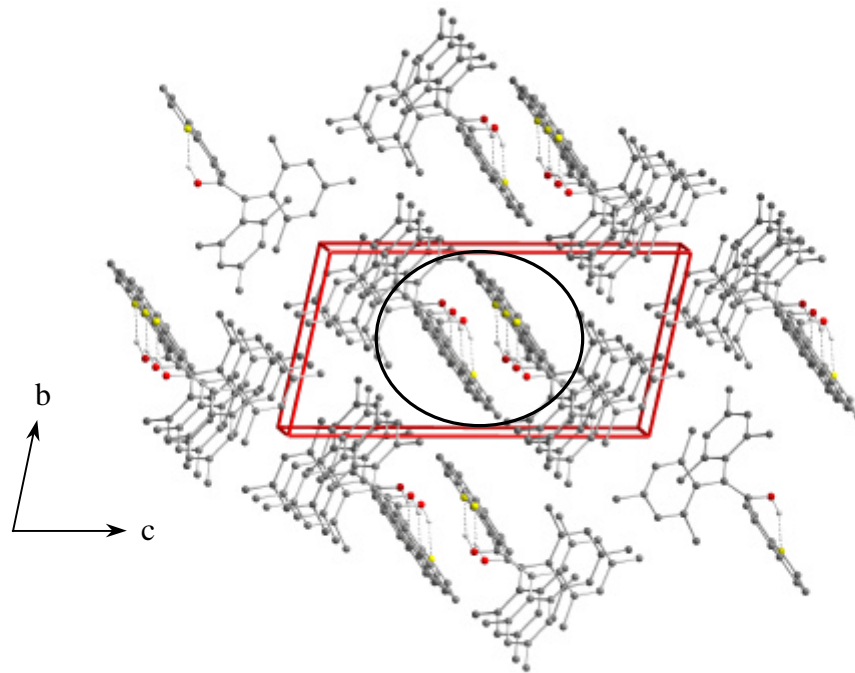
Tabelle B.3: Meß- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse an E3.

Verbindung	2,2-Dimesityl-1-(8-chinolinyl)-ethenol
Pearson-Symbol	<i>a</i> P120
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>29</sub> NO
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	407.53
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.: 2)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 793.7(2), $\alpha$ = 78.06(3) b = 857.8(2), $\beta$ = 79.69(3) c = 1688.2(3), $\gamma$ = 89.75(3)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.1057(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	1.224
Farbe / Morphologie	gelbe transparente Nadel
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.7 × 0.6 × 0.1
Diffraktometer	STOE-IPDS
Temperatur /K	173(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	65
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	-0.5 – 251.7, 1.3
Anzahl der Bilder	194
Belichtungszeit pro Bild /min	4
F(000)	436
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.43 – 27.08
Meßbereich (hkl)	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 21
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	12316 / 4485 / 3329
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.08^\circ$	92.4
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	0.073
Absorptionskorrektur	entfällt ( $\mu \cdot x \leq 0.1$ )
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	entfällt ( $\mu \cdot x \leq 0.1$ )
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4485 / 0 / 290
R <sub>int</sub> , R <sub><math>\sigma</math></sub>	0.0532, 0.0458
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.020
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0450 / 0.0599
wR2 [I > 2 $\sigma$ (I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.1220 / 0.1304
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.264, 0.251

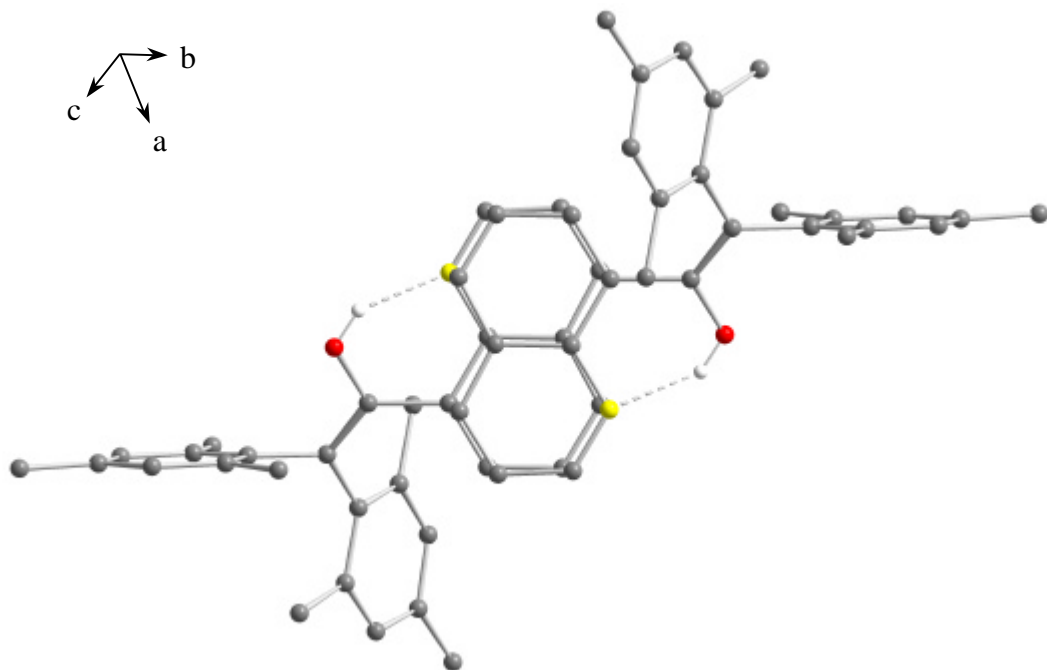
In der Verbindung E3 treten im Gegensatz zu den intermolekularen Wasserstoffbrückensystemen der Verbindungen E1 und E2 (s. Kap. B.3 u. B.4) intramolekulare Wasserstoffbrücken auf. Über ein Inversionszentrum lassen sich die Moleküle ineinander überführen (s. Abb. B.11). In E3 wurden die aus E1 und E2 bekannten Pyridyl-Reste durch Chinolinyl-Reste ersetzt. Zwischen den Chinolinyl- und den Mesityl-II-Resten besteht eine nahezu orthogonale Anordnung. In einer Projektion entlang [100] kann die Stapelung der einzelnen aromatischen Systeme beobachtet werden (s. Abb. B.12). Eine intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den parallel angeordneten Mesityl-Resten kann jedoch aufgrund des ungewöhnlich großen Abstands von 794 pm ausgeschlossen werden. Von Interesse ist allerdings die Orientierung der einzelnen Chinolinyl-Reste: Es bilden sich isolierte Zweiergruppen aus, in denen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen (mittlerer Abstand: 351 pm) vorliegen (s. Abb. B.13).



**Abbildung B.11:** Graphische Darstellung zweier E3-Moleküle, die über ein Inversionszentrum ineinander überführt werden können. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet. Bei dem mit einem Pfeil markierten Punkt handelt es sich um ein Inversionszentrum. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben (C: grau, H: weiß, O: rot, N: gelb).

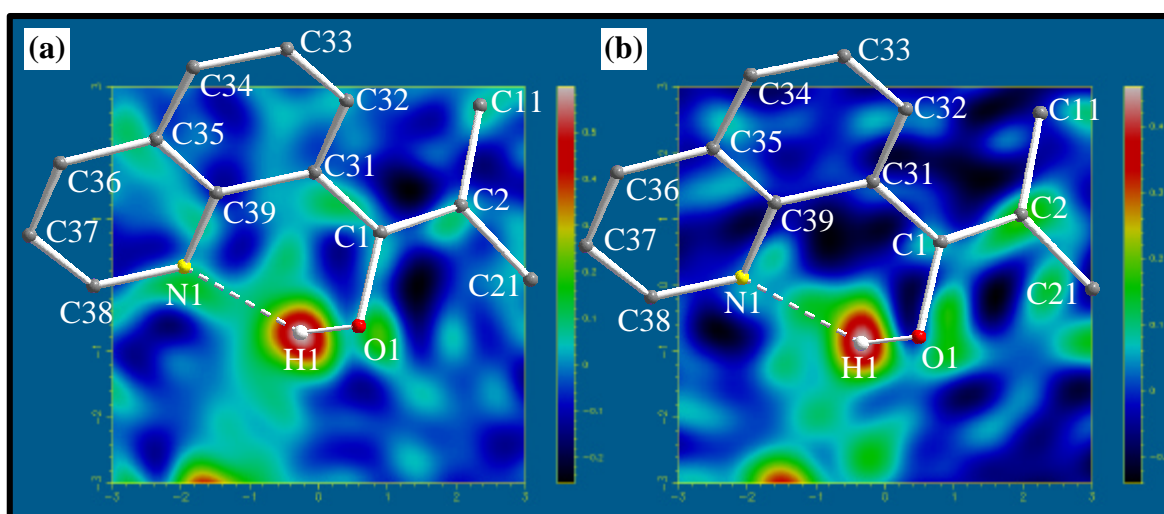


**Abbildung B.12:** Projektion der Verbindung E3 entlang [100]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet. Deutlich zu erkennen sind die Stapelung der Mesityl-Reste und die Orientierung der Chinolinyl-Reste untereinander (schwarze Markierung, C: grau, H: weiß, O: rot, N: gelb).



**Abbildung B.13:** Strukturausschnitt der Verbindung E3 mit den leicht gegeneinander versetzten Chinolinyl-Resten. Bei einem mittleren Chinolinyl-Chinolinyl-Abstand von 351 pm kann von einer  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung ausgegangen werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet (C: grau, H: weiß, O: rot, N: gelb).

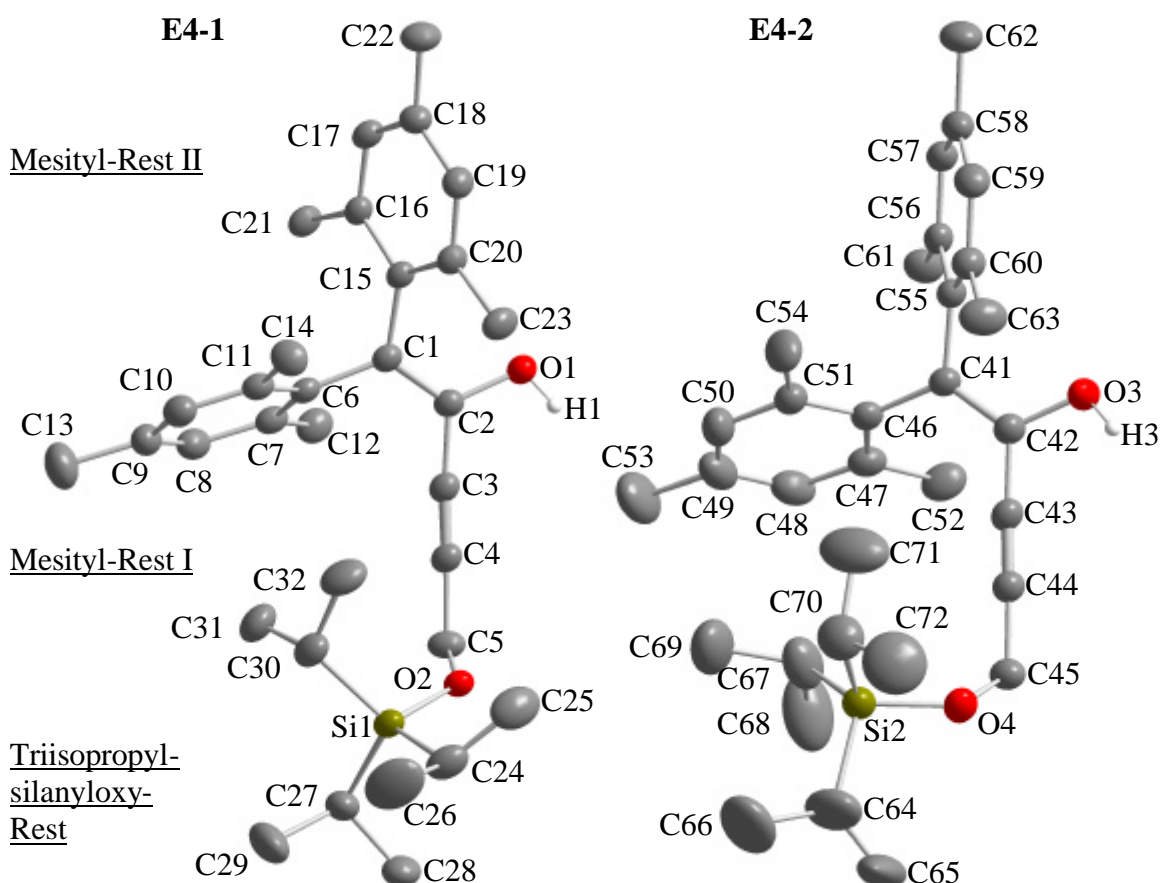
Obwohl in dieser Verbindung ein geringer  $H1 \cdots N1$ -Abstand von 192 pm beobachtet werden kann, ist ein Protonentransfer von der Hydroxyl- zur Pyridyl-Gruppe ausgeschlossen. Ausgewählte Differenzfourier-Plots (s. Abb. B.14) auf Basis der Verfeinerungen der Raum- und Tieftemperaturdaten (ohne Berücksichtigung von H1) zeigen eine erhöhte Restelektronendichte an der postulierten H1-Position, jedoch keine signifikante Elektronendichte auf den Verbindungslinien  $H1 \cdots N1$ .



**Abbildung B.14:** (a)  $F_0-F_c$ -Plots der TT- bzw. (b) der RT-Daten (ohne Berücksichtigung von H1, siehe Text). Die Schnitte durch die Atomlagen N1, O1 und C1 sind zusammen mit den entsprechenden Strukturfragmenten dargestellt. Die Skalierung reicht von -0,2 (schwarz) bis 0,5 (weiß)  $e/\text{\AA}$ .

## B.6 Die Verbindung $C_{32}H_{44}O_2Si$ (E4)

5-Triisopropylsilyloxy-1,1-bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-pent-1-en-3-yn-2-ol ist eine weitere Verbindung mit einem Dimesitylethenol-Grundgerüst. Die Verbindung, im folgenden als E4 bezeichnet, kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Dargestellt und isoliert wurde diese Variante von Dr. M. Lal [272]. Alle Atome von E4 (*a*P324) besetzen die allgemeine Lage *2i*. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Formeleinheiten (s. Abb. B.15), die sich in ihren Konfigurationen unterscheiden. Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten können den Tabellen B.4, C.46 und C.47, die Bindungslängen und -winkel der Tabelle C.48 entnommen werden.



**Abbildung B.15:** Graphische Darstellung der beiden E4-Konfigurationen (E4-1 und E4-2). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

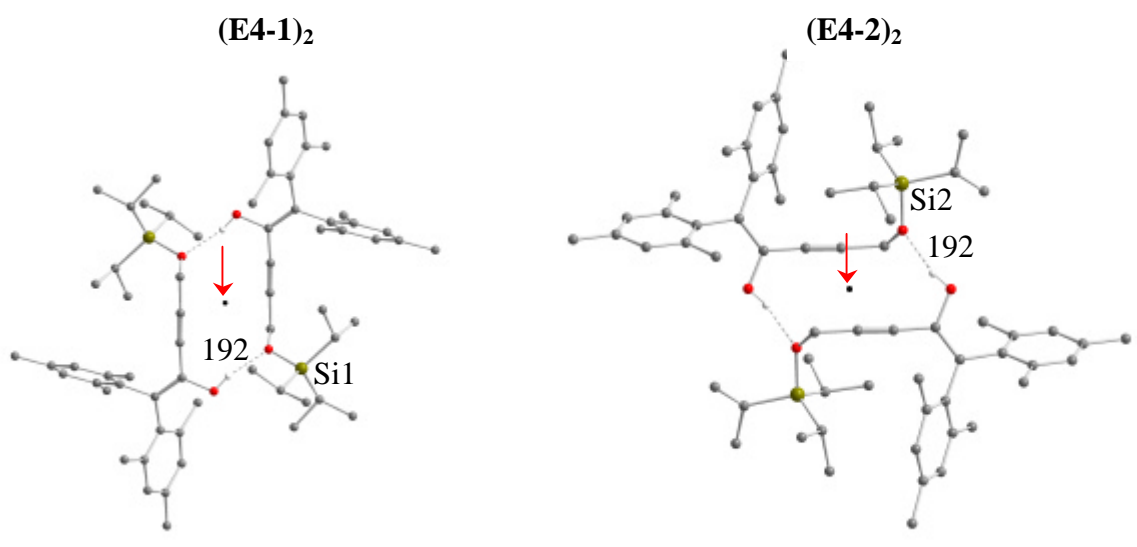
Tabelle B.4: Meß- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse an E4.

Verbindung	5-Triisopropylsilanyloxy-1,1-bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-pent-1-en-3-yn-2-ol
Pearson-Symbol	<i>a</i> P324
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> Si
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	490.78
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.: 2)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 840.7(2), $\alpha$ = 80.63(3) b = 1495.7(3), $\beta$ = 80.70(3) c = 2512.4(5), $\gamma$ = 74.22(3)
Volumen /nm <sup>3</sup>	2.977(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	1.095
Farbe / Morphologie	farbloses Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	1.4 × 0.6 × 0.5
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	173(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	60
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	-0.5 – 349.6, 0.9
Anzahl der Bilder	389
Belichtungszeit pro Bild /min	1
F(000)	1072
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.48 – 28.08
Meßbereich (hkl)	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -33 ≤ l ≤ 33
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	36317 / 13315 / 9629
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.08^\circ$	92.0
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	0.104
Absorptionskorrektur	entfällt ( $\mu \cdot x \leq 0.1$ )
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	entfällt ( $\mu \cdot x \leq 0.1$ )
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	13315 / 0 / 660
R <sub>int</sub> , R <sub><math>\sigma</math></sub>	0.0427, 0.0419
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.069
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0533 / 0.0719
wR2 [I > 2 $\sigma$ (I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.1598 / 0.1700
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.499, 0.762



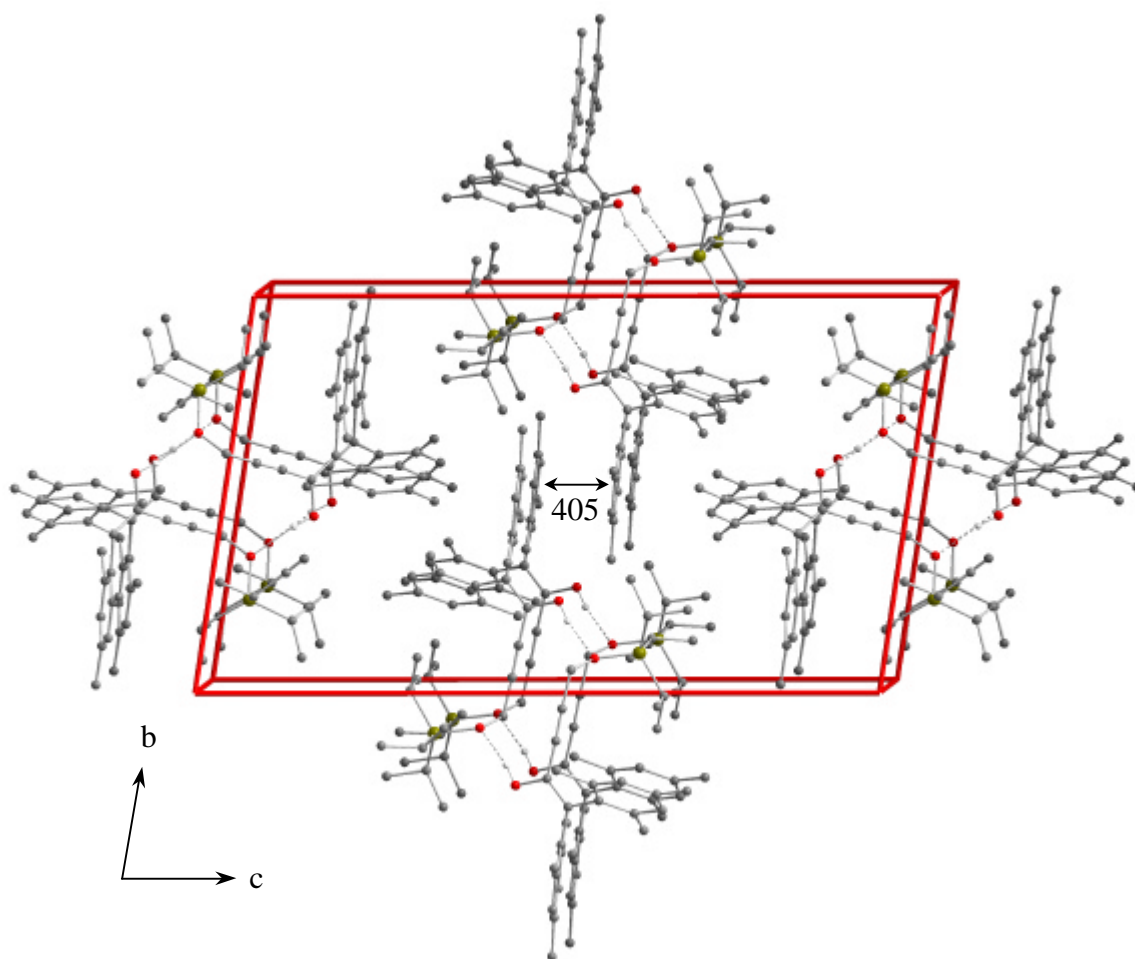
Auffällig bei der Verfeinerung sind die außergewöhnlich großen Schwingungsellipsoide an den Isopropyl-Resten von E4-2, die mit einer deutlichen Abweichung der Bindungslängen und -winkel vom Idealwert einer Einfachbindung bzw. vom Idealwert des Tetraederwinkels einhergehen ( $C64-C65 = 135.4(5)$  pm,  $\angle(C65-C64-C66) = 120.9(3)^\circ$ ). Die Ursache für diese Verzerrung konnte bisher nicht abschließend geklärt werden, ein packungsbedingter Einfluß auf die Molekülgeometrie scheint aber wahrscheinlich. In den Acetylen-Brücken können zusätzlich leichte Abweichungen von bis zu  $6^\circ$  von der linearen Geometrie beobachtet werden.

In der Kristallstruktur von E4 treten intermolekular verbrückte Dimere auf, deren konstituierende Moleküle durch ein Inversionszentrum ineinander überführt werden können (s. Abb. B.16). Die Dimere werden jeweils durch kristallographisch äquivalente Moleküle aufgebaut ( $(E4-1)_2$  bzw.  $(E4-2)_2$ ).



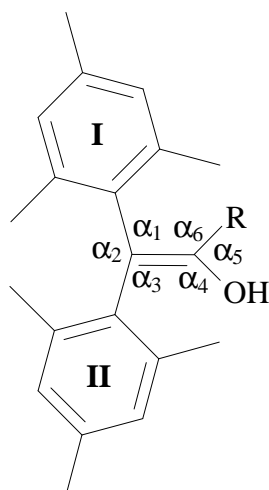
**Abbildung B.16:** Graphische Darstellung der E4-Dimere. Bei den mit einem Pfeil markierten Punkten handelt es sich um Inversionszentren. Die O $\cdots$ H-Abstände sind in pm angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet (C: grau, H: weiß, O: rot, Si: gelbgrün).

Die Projektion entlang  $[100]$  zeigt, daß zwischen den Mesityl-II-Resten von E4-1 eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung auftritt (s. Abb. B.17). Weitere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den anderen Arylresten können aufgrund des ungewöhnlich großen Abstands von über 800 pm ausgeschlossen werden.



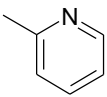
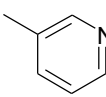
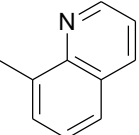
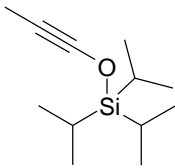
**Abbildung B.17:** Projektion der Verbindung E4 entlang [100]. Zwischen den Mesityl-II-Resten von E4-1 können intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung konstatiert werden. Der gemittelte Abstand der Mesityl-II-Reste ist in pm angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet (C: grau, H: weiß, O: rot, Si: gelbgrün).

Wie bei den Verbindungen E1 bis E3 weicht auch bei E4 die Molekülgeometrie der Ethylen-Brücke stark von der idealen Geometrie ab. Aufgrund der identischen Ethenol-Grundgerüste der vier Verbindungen lassen sich die Bindungslängen und -winkel dieser Gruppen vergleichen (s. Tab. B.5 u. Abb. B.18). Unabhängig vom Rest (R) werden die Bindungslängen und die Winkel ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ) auf der Seite der Mesityl-Reste nur wenig beeinflusst. Die sterisch anspruchsvollen Mesityl-Reste mit den terminalen Methyl-Gruppen üben jedoch einen starken Einfluß auf die Winkel am R-substituierten Kohlenstoffatom aus ( $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$ ,  $\alpha_6$ ). Der R-C-O-Winkel ( $\alpha_5$ ) wird jeweils deutlich verkleinert.



**Abbildung B.18:** Schematische Darstellung der Verbindungen E1 bis E4 mit den Mesityl-Resten (I, II) und den Winkeln  $\alpha_1$  bis  $\alpha_6$  (vgl. Tab. B.5).

**Tabelle B.5:** Vergleich der Bindungslängen und -winkel der Ethenol-Einheit in den Verbindungen E1 bis E4.

	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	
				<b>E4-1</b>	<b>E4-2</b>
<b>Winkel</b>					
$\alpha_1$	121.0(1)	120.2(1)	121.5(1)	120.3(2)	118.7(2)
$\alpha_2$	117.9(1)	119.8(1)	120.1(1)	118.9(1)	119.8(1)
$\alpha_3$	121.1(1)	120.0(1)	118.4(1)	120.8(2)	121.5(2)
$\alpha_4$	124.5(1)	125.0(1)	118.9(1)	120.3(1)	119.7(2)
$\alpha_5$	110.3(1)	110.7(1)	113.8(1)	115.7(1)	116.1(2)
$\alpha_6$	125.2(1)	124.3(1)	127.0(1)	124.0(2)	124.2(2)
<b>Abstände</b>					
C=C	134.9(2)	134.3(2)	134.7(2)	135.2(2)	134.6(2)
C-O	136.0(2)	136.1(2)	137.5(2)	137.0(2)	137.4(2)
C-I	150.9(2)	149.7(2)	149.3(2)	149.6(2)	149.3(2)
C-II	150.1(2)	150.1(2)	149.3(2)	149.4(2)	149.5(2)
R =					

## B.7 Die Verbindung C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (H1)

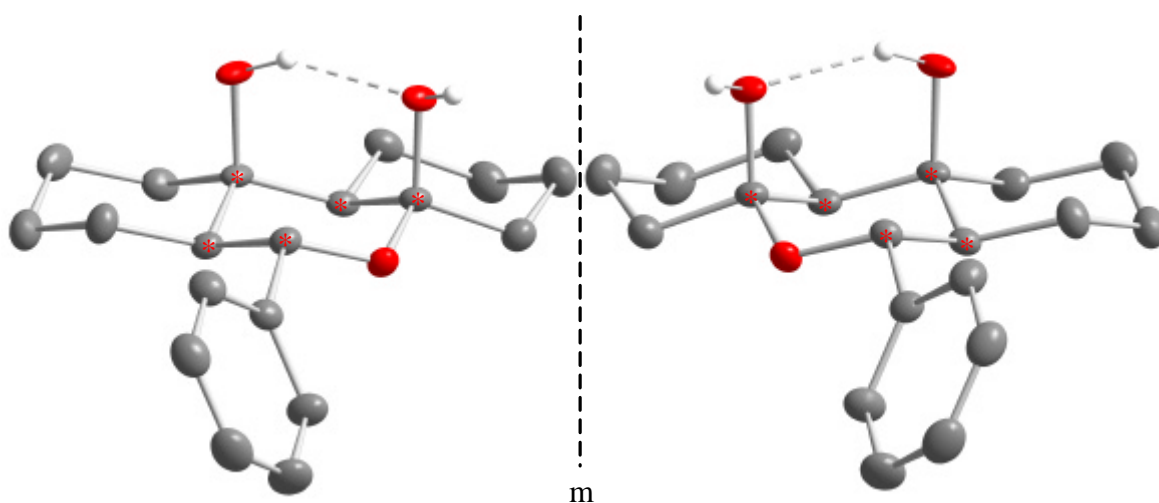
In einer Kooperation mit Dipl. Chem. W. Henn (AG Prof. Dr. M. Schmittel) wurden Kristalle der Verbindung 6-Phenyl-decahydro-benzo[*c*]chromene-4a,10a-diol, im folgenden als H1 [275] bezeichnet, röntgenographisch untersucht. Nach der Datenerfassung am IPDS zeigte die standardmäßig durchgeführte Analyse des reziproken Raums zwei sich durchdringende Gitter. Die Reflexe beider Individuen ließen sich mit monokliner Metrik indizieren (RECIPE, [29]). Die Integration im entsprechenden Bravais-Typ (TWIN, [32]) erfolgte ohne Berücksichtigung der sich überlappenden Reflexe. H1 (*mP*188) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Alle Atome von H1 besetzen die allgemeine Lage  $4e$ . Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten können den Tabellen B.6, C.49 und C.50, die Bindungslängen und -winkel der Tabelle C.51 entnommen werden.

Die Darstellung von H1 erfolgt aus einem racemischen Gemisch, es bestand somit die Möglichkeit zwischen racemischen oder aber enantiomerenreinen Kristallen. Die Verbindung H1 kristallisiert in Form racemischer Kristalle. In der Raumgruppe  $P2_1/c$  ist in der asymmetrischen Einheit trotzdem nur ein Molekül enthalten, da das Spiegelbild dieses Moleküls durch eine kristallographische Operation erzeugt wird (s. Abb. B.19).

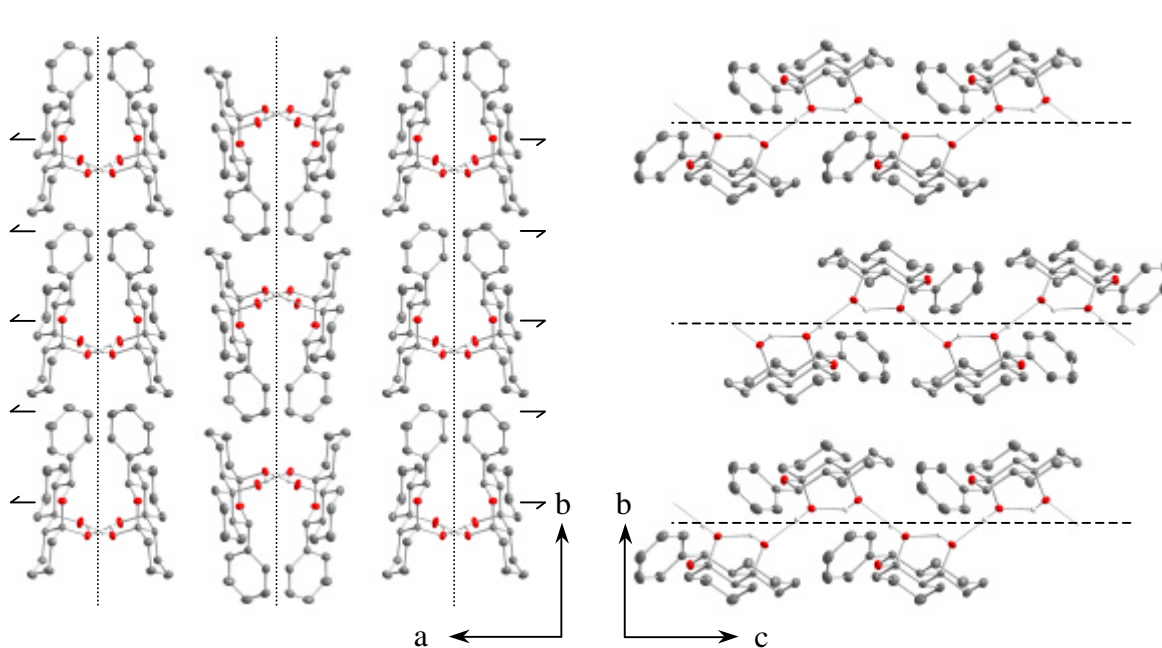
Betrachtet man das cyclische Halbacetal, so befinden sich die sterisch anspruchsvollen Reste jeweils in der energetisch begünstigten äquatorialen Position. Diese Einschränkung reduziert die rein rechnerisch möglichen 16 Diastereomerenpaare auf die hier beschriebene Konfiguration. Daß es sich bei den Einkristallen von H1 um ein Racemat auf molekularer Ebene handelt, wird erst bei genauerer Betrachtung der Strukturausschnitte und durch Vergleich mit den Symmetrioperationen der Raumgruppe  $P2_1/c$  deutlich. In dieser Raumgruppe befindet sich entlang der *b*-Achse eine  $2_1$ -Schraubenachse, die senkrecht auf einer Gleitspiegelebene mit Translation entlang [001] steht (s. Abb. B.20). Diese Gleitspiegelebene überführt die beiden Enantiomere (s. Abb. B.21) in die jeweils spiegelbildliche Form (s. Abb. B.22).

Tabelle B.6: Meß- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse an H1.

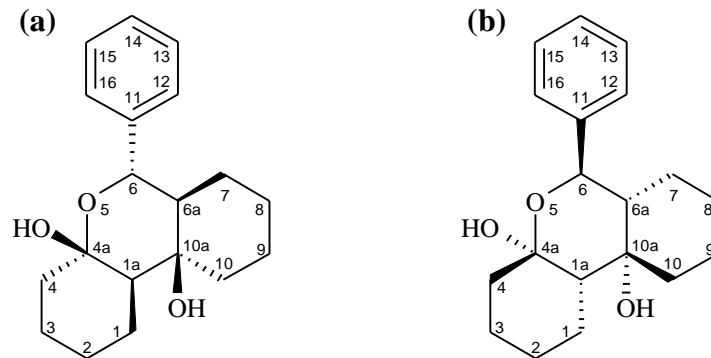
Verbindung	6-Phenyl-decahydro-benzo[c]chromene-4a,10a-diol
Pearson-Symbol	<i>mP</i> 188
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	302.40
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr.: 14)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 996.9(2) b = 1840.6(4), β = 109.37(3) c = 907.0(2)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.5701(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	1.279
Farbe / Morphologie	Farbloser Rhombus
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	1.8 × 0.7 × 0.7
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	173(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-Kα)
Plattenabstand /mm	60
φ-Bereich /°, Δφ /°	-0.5 – 200.8, 1.1
Anzahl der Bilder	183
Belichtungszeit pro Bild /min	2
F(000)	656
Meßbereich (Θ) /°	2.63 – 28.18
Meßbereich (hkl)	-13 ≤ h ≤ 13, -24 ≤ k ≤ 24, -11 ≤ l ≤ 11
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	12197 / 3572 / 3027
Vollständigkeit bis Θ = 28.18°	92.6
Absorptionskoeffizient μ <sub>Mo-Kα</sub> /mm <sup>-1</sup>	0.085
Absorptionskorrektur	entfällt (μ·x ≤ 0.1)
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	entfällt (μ·x ≤ 0.1)
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3572 / 0 / 204
R <sub>int</sub> , R <sub>σ</sub>	0.1523, 0.0863
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051
R1 [I > 2σ(I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0615 / 0.0689
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.1808 / 0.1891
Restelektronendichte Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.408, 0.771



**Abbildung B.19:** Gegenüberstellung der beiden Enantiomere von H1. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet. Innerhalb des Halbacetals sind die Chiralitätszentren durch Markierungen (\*) hervorgehoben. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% (C: grau, H: weiß, O: rot).

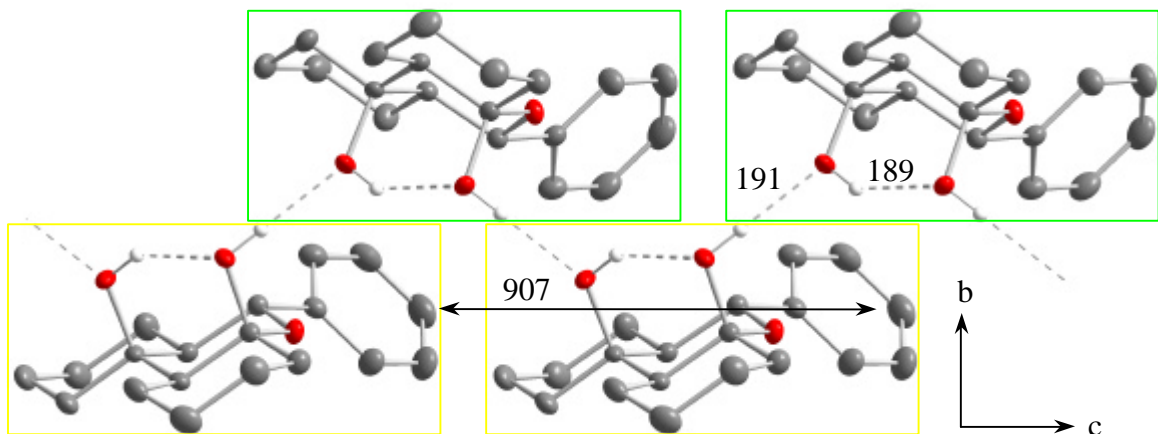


**Abbildung B.20:** Projektion von Strukturausschnitten der Verbindung H1 entlang  $[001]$  und entlang  $[100]$  (ohne kohlenstoffgebundene H-Atome). Hervorgehoben sind die  $2_1$ -Schraubenachsen ( $\leftarrow$ ) und die  $c$ -Gleitspiegelebenen (Translation senkrecht ( $\cdots$ ) und parallel ( $---$ ) zur Projektionsebene, C: grau, H: weiß, O: rot).



**Abbildung B.21:** Konformation der beiden Enantiomere (a) 1aR,4aS,6S,6aS,10aS-H1 und (b) 1aS,4aR,6R,6aR,10aR-H1.

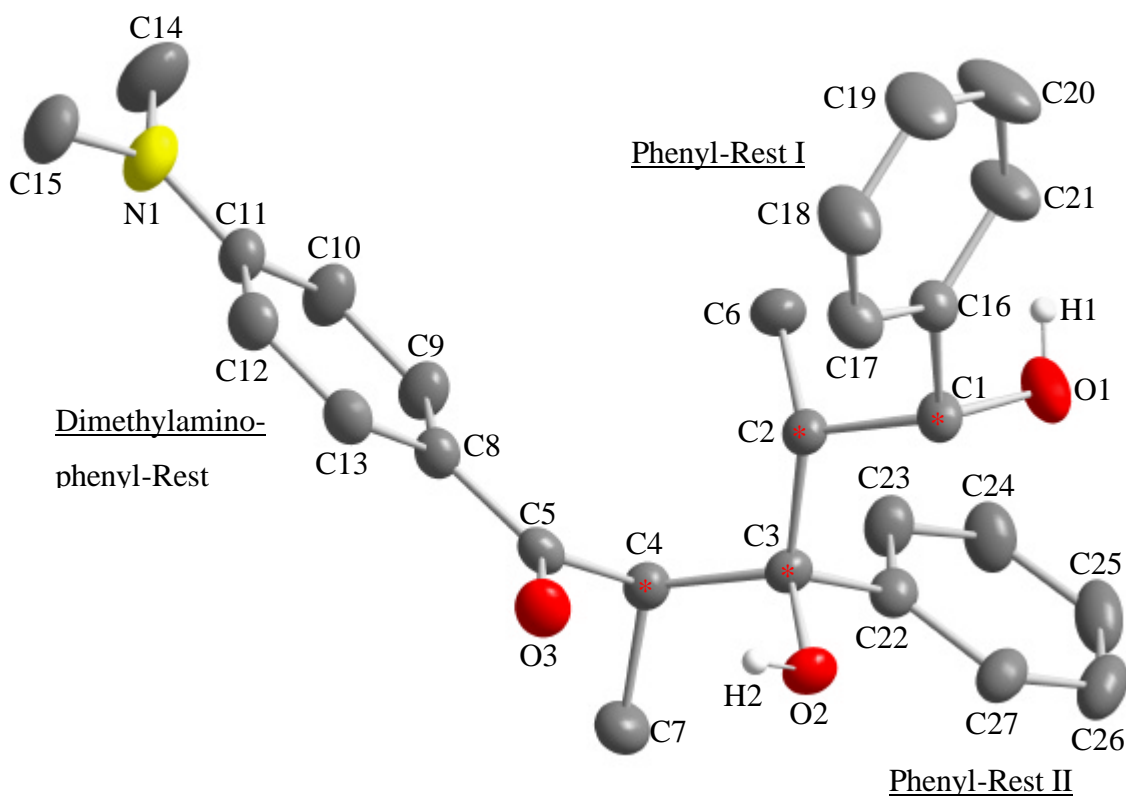
In H1 treten intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken auf (s. Abb. B.22). Die Bindungslängen unterscheiden sich mit 189 und 191 pm nur geringfügig. Eine intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung wird nicht beobachtet. Der Winkel zwischen den Flächen, die durch O4a–C4a–C10a und O10a–C10a–C4a aufgespannt werden, beträgt  $0.1(1)^\circ$ ; es existieren also nur geringe sterische Wechselwirkungen, die die Geometrie des cyclischen Halbacetals beeinflussen.



**Abbildung B.22:** Graphische Darstellung eines H1-Strangs in der (011)-Ebene. Zur Unterscheidung sind die beiden Enantiomere farblich umrandet (grün: 1aR,4aS,6S,6aS,10aS-H1, gelb: 1aS,4aR,6R,6aR,10aR-H1). Die Abstände sind in pm angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet (C: grau, H: weiß, O: rot).

## B.8 Die Verbindung $C_{27}H_{31}NO_3$ (K1)

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Schmittel wurde von Dr. T. Koy die Verbindung 5-(4-Dimethylaminophenyl)-1,3-dihydroxy-2,4-dimethyl-1,3-diphenylpentan-5-on, im folgenden als K1 [276] bezeichnet, dargestellt. K1 kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Abb. B.23). Alle Atome von K1 ( $aP124$ ) besetzen die allgemeine Lage  $2i$ . Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten können den Tabellen B.7, C.52 und C.53, die Bindungslängen und -winkel der Tabelle C.54 entnommen werden.



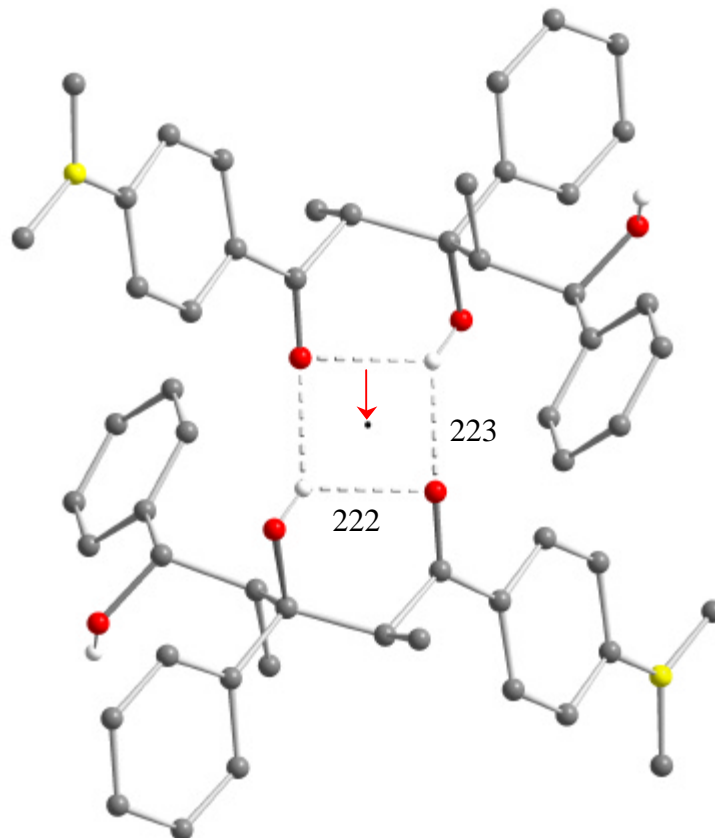
**Abbildung B.23:** Graphische Darstellung von K1 ohne kohlenstoffgebundene H-Atome. Die Markierungen (\*) in der Alkylkette deuten auf Chiralitätszentren hin. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Im Gegensatz zur Verbindung H1 (s. Kap. B.7) kristallisiert K2 enantiomerenrein. Im Vergleich zum cyclischen Halbacetal, der noch zu diskutierenden Verbindung K2 (s. Kap. B.9), liegt in der Verbindung K1 ein offenkettiges Addukt aus zwei Propiophenon- und einer 4-Dimethylbenzaldehyd-Einheit vor. Mit der Einkristallstrukturanalyse konnte

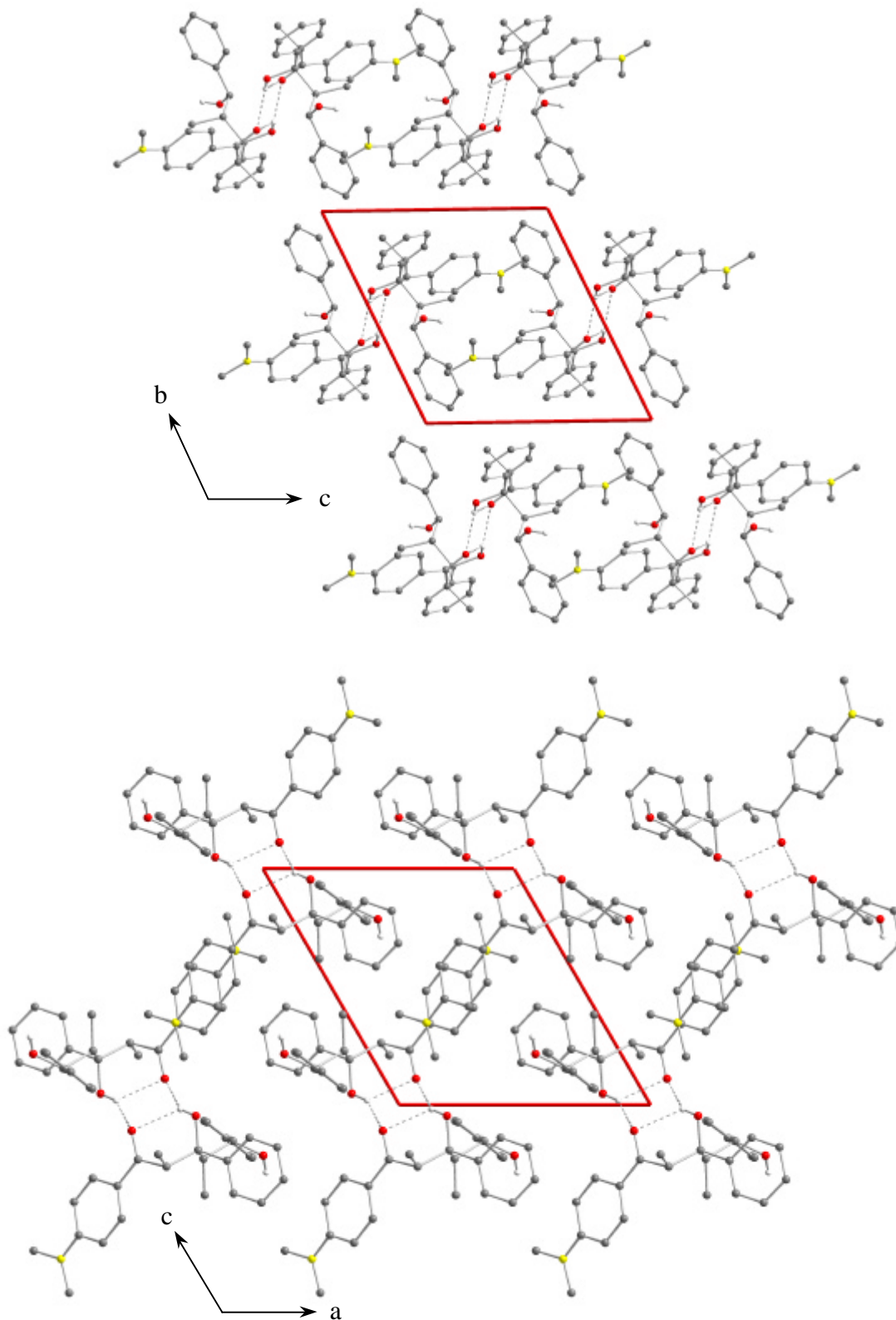


somit ein eindeutiger Beweis für die Existenz eines offenkettigen Produktes einer „Domino“-Aldolreaktion erbracht werden.

In der Struktur von K1 liegen Dimere vor, die durch intermolekulare Wasserstoffbrücken verknüpft sind (s. Abb. B.24). Zusätzlich ist noch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zu beobachten, die vom gleichen Donoratom ausgebildet wird. Es bildet sich ein nahezu rechtwinkliges Wasserstoffbrücken-System ( $\angle AHA = 81.8(2)^\circ$ , A = Akzeptor) aus, in dessen Zentrum sich ein Inversionszentrum befindet. Die Hydroxylgruppe am C1-Atom zeigt keine Wasserstoffbrücken. In Abbildung B.25 sind Strukturprojektionen in zwei Orientierungen dargestellt.



**Abbildung B.24:** Graphische Darstellung eines K1-Dimers ohne kohlenstoffgebundene H-Atome. Bei dem mit einem Pfeil markierten Punkt handelt es sich um ein Inversionszentrum. Die O $\cdots$ H-Abstände sind gerundet und in pm angegeben (C: grau, H: weiß, O: rot, N: gelb).



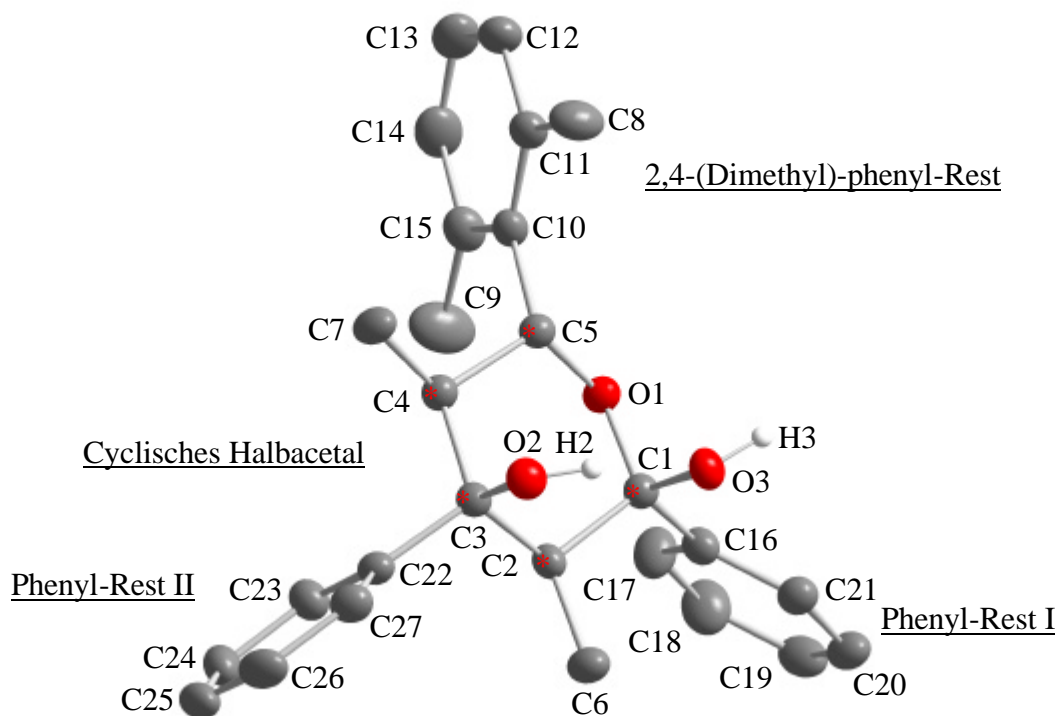
**Abbildung B.25:** Projektionen der Kristallstruktur von K1 mit Blickrichtung entlang [100] und [010] (ohne kohlenstoffgebundene H-Atome, C: grau, H: weiß, O: rot, N: gelb).

Tabelle B.7: Meß- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse an K1.

Verbindung	5-(4-Dimethylaminophenyl)-1,3-dihydroxy-2,4-dimethyl-1,3-diphenylpentan-5-on
Pearson-Symbol	<i>a</i> P124
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>3</sub>
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	417.53
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.: 2)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 1048.0(2), $\alpha$ = 108.85(3) b = 1140.1(2), $\beta$ = 114.99(3) c = 1188.4(2), $\gamma$ = 98.36(3)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.1503(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	1.205
Farbe / Morphologie	farbloses hexagonales Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	1.2 × 0.6 × 0.2
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	170(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	60
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	-1.0 – 249.8, 1.9
Anzahl der Bilder	132
Belichtungszeit pro Bild /min	1
F(000)	448
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.86 – 30.47
Meßbereich (hkl)	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	16996 / 6302 / 3744
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.02^\circ$	90.1
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	0.078
Absorptionskorrektur	entfällt ( $\mu \cdot x \leq 0.1$ )
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	entfällt ( $\mu \cdot x \leq 0.1$ )
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6302 / 0 / 289
R <sub>int</sub> , R <sub><math>\sigma</math></sub>	0.0980, 0.0988
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.914
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0617 / 0.1015
wR2 [I > 2 $\sigma$ (I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.1568 / 0.1768
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.349, 0.481

## B.9 Die Verbindung C<sub>36</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub> (K2)

Die Verbindung 6-[2,5-(Dimethyl)-phenyl]-3,5-dimethyl-2,4-diphenyltetrahydropyran-2,4-diol, im folgenden als K2 [276] bezeichnet, wurde in Kooperation mit Dr. T. Koy (AG Prof. Dr. M. Schmittel) untersucht. Die Kristalle wurden aus einem Methanol/Wasser-Gemisch umkristallisiert und anschließend isoliert. K2 kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Abb. B.26). Alle Atome von K2 (*a*P158) besetzen die allgemeine Lage  $2i$ . Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten können den Tabellen B.8, C.55 und C.56, die Bindungslängen und -winkel der Tabelle C.57 entnommen werden.

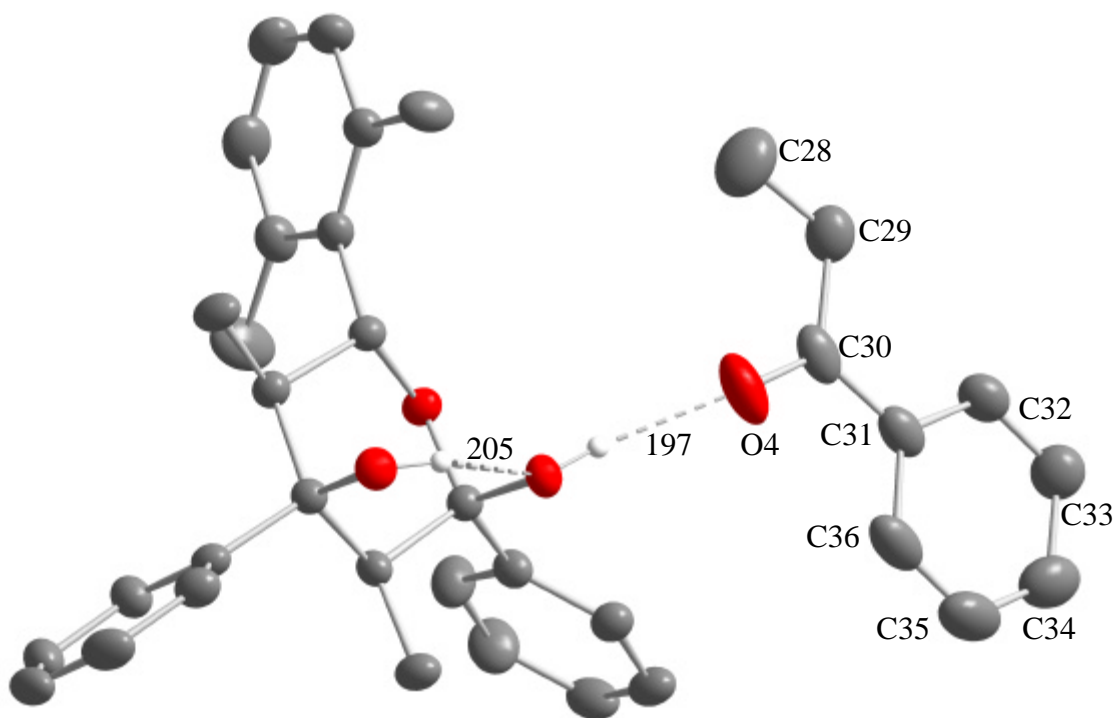


**Abbildung B.26:** Graphische Darstellung von K2 (ohne kohlenstoffgebundene H-Atome). Die Markierungen (\*) am Halbacetal deuten auf Chiralitätszentren hin. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die Darstellung von K2 erfolgte aus einem racemischen Gemisch. Wie bei K1 (s. Kap. B.8) werden jedoch auch bei K2 enantiomerenreine Kristalle beobachtet. Der Pyranring befindet sich in der energetisch begünstigten Sesselkonformation. Die sterisch anspruchsvollen Alkyl- und Arylreste nehmen äquatoriale, die Hydroxylgruppen axiale

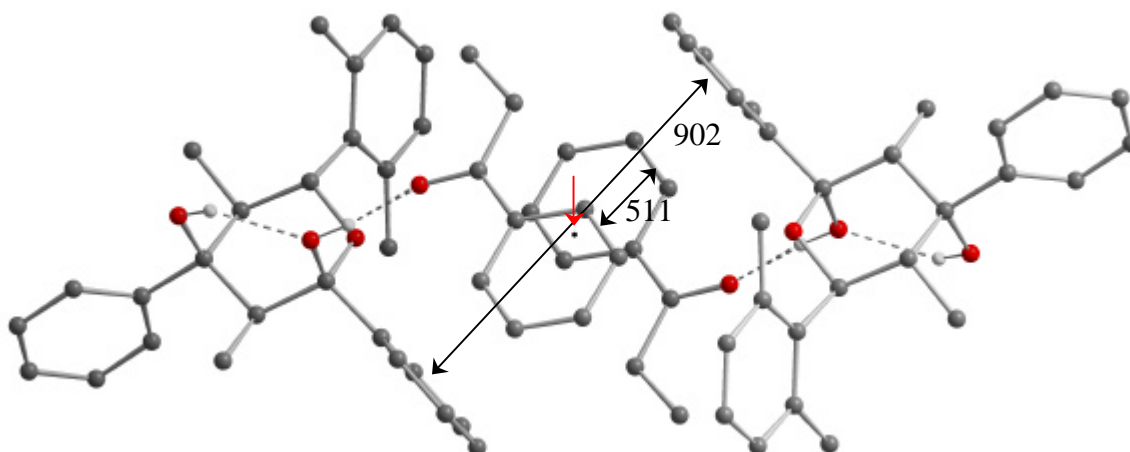
Positionen ein. Diese Einschränkung reduziert die rein rechnerisch möglichen 16 Diastereomerenpaare auf die hier beschriebene Konformation und dem dazu spiegelbildlichen Enantiomer.

Die Kristalle enthalten Propiophenon-Moleküle, die über eine intermolekulare Wasserstoffbrücke mit K2 verbunden sind (s. Abb. B.27). Die zweite Hydroxylgruppe von K2 bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrücke aus, die jedoch einen 8 pm größeren Protonen-Akzeptor-Abstand als die intermolekulare aufweist. Der Winkel zwischen den Ebenen, die durch die Atome O2–C3–C1 und C3–C1–O3 aufgespannt werden, beträgt  $-0.2(2)^\circ$ ; es können somit nur geringe sterisch bedingte Kräfte auf das cyclische Halbacetal wirken.



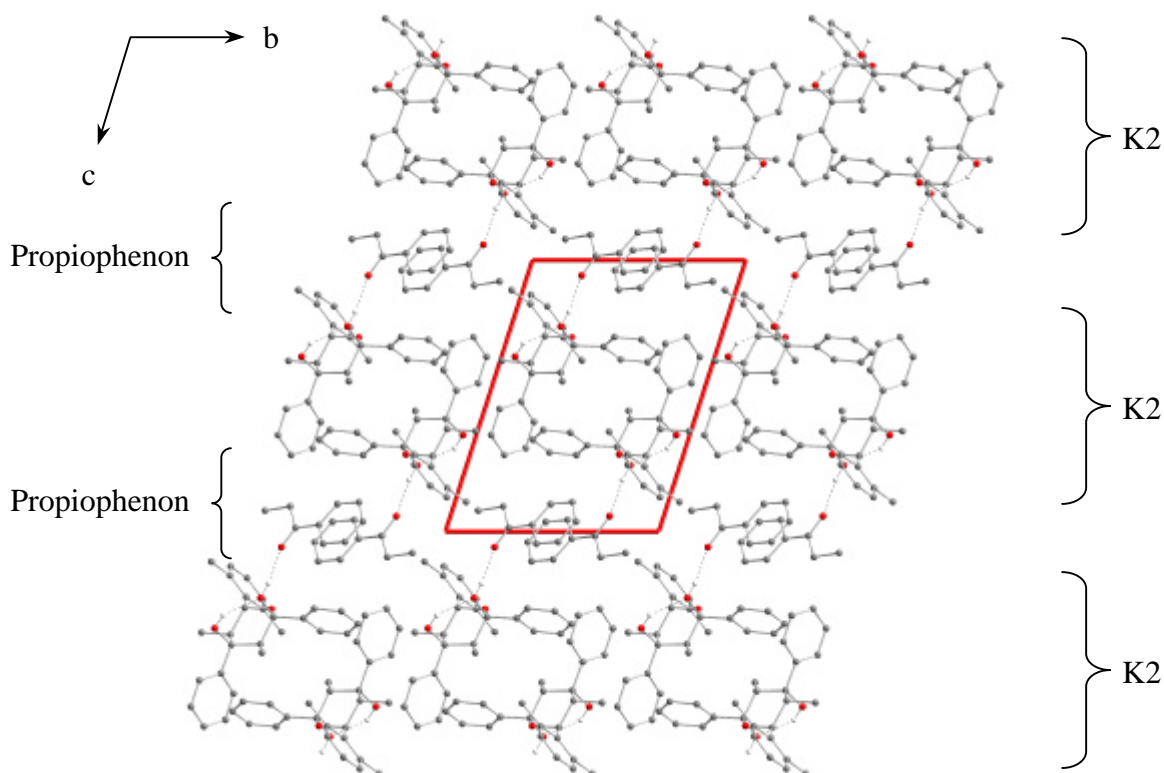
**Abbildung B.27:** Graphische Darstellung von K2 mit angelagertem Propiophenon (ohne kohlenstoffgebundene H-Atome). Die O···H-Abstände sind gerundet und in pm angegeben. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% (C: grau, H: weiß, O: rot).

Eine intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den einzelnen parallel angeordneten aromatischen Resten kann bei Abständen über 500 pm ausgeschlossen werden (s. Abb. B.28).



**Abbildung B.28:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von K<sub>2</sub>-Propiophenon (ohne kohlenstoffgebundene H-Atome). Bei dem mit einem Pfeil markierten Punkt handelt es sich um ein Inversionszentrum. Die Abstände sind gerundet und in pm angegeben (C: grau, H: weiß, O: rot).

Die eingebauten Propiophenon-Moleküle können in dieser Verbindung als Spacer betrachtet werden, die für eine Separation von K<sub>2</sub> verantwortlich sind. Entlang [001] wechseln sich Schichten aus K<sub>2</sub> und Propiophenon ab (s. Abb. B.29).



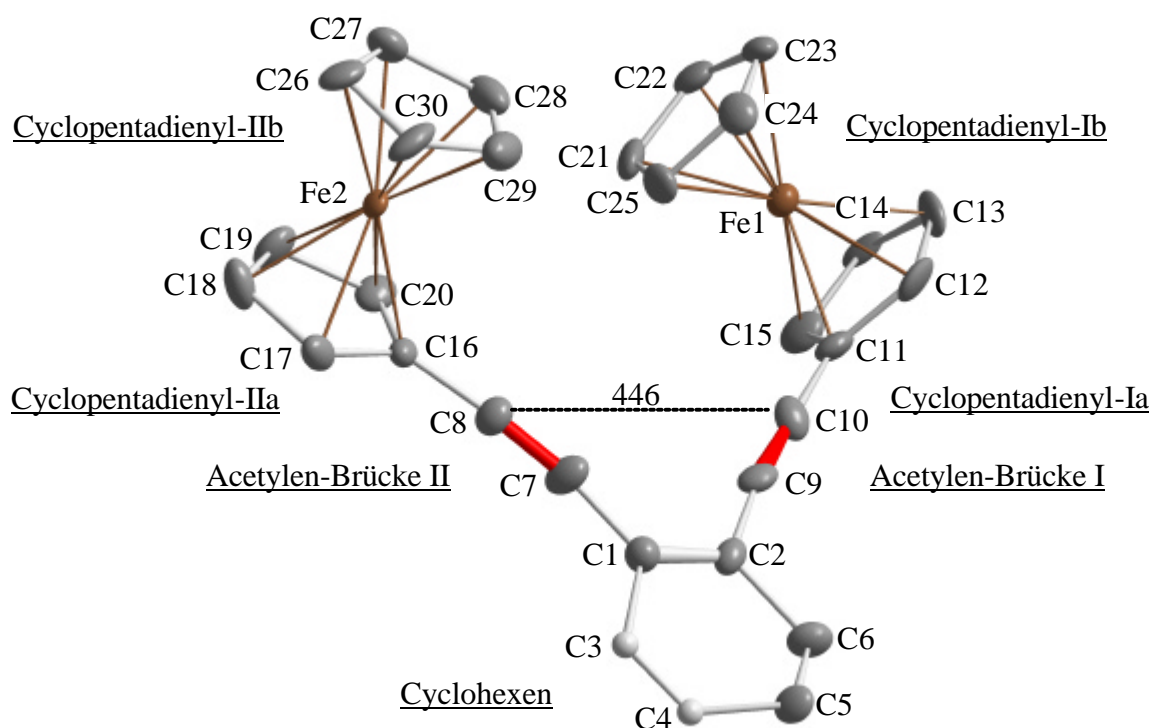
**Abbildung B.29:** Projektion der Verbindung K<sub>2</sub> inklusive der angelagerten Propiophenon-Moleküle entlang [100] (ohne kohlenstoffgebundene H-Atome, C: grau, H: weiß, O: rot).

Tabelle B.8: Meß- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse an K2.

Verbindung	6-[2,5-(Dimethyl)-phenyl]-3,5-dimethyl-2,4-diphenyltetrahydropyran-2,4-diol · Propiophenon
Pearson-Symbol	<i>a</i> P158
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> ·C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	535.67
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.: 2)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 1011.0(2), $\alpha$ = 106.95(3) b = 1071.0(2), $\beta$ = 105.79(3) c = 1489.5(3), $\gamma$ = 90.38(3)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.4780(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	1.204
Farbe / Morphologie	farbloses hexagonales Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	1.2 × 0.6 × 0.2
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	170(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	60
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	-1.0 – 250.1, 0.9
Anzahl der Bilder	279
Belichtungszeit pro Bild /min	1
F(000)	574
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.76 – 28.02
Meßbereich (hkl)	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	18246 / 6622 / 5212
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.02^\circ$	92.4
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	0.077
Absorptionskorrektur	entfällt ( $\mu \cdot x \leq 0.1$ )
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	entfällt ( $\mu \cdot x \leq 0.1$ )
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6622 / 0 / 368
R <sub>int</sub> , R <sub><math>\sigma</math></sub>	0.0742, 0.06046
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.073
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0583 / 0.0690
wR2 [I > 2 $\sigma$ (I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.1715 / 0.1799
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.345, 0.900

## B.10 Die Verbindung $C_{30}H_{26}Fe_2$ (M1)

In Kooperation mit Dr. G. Morbach (AG Prof. Dr. M. Schmittel) wurden Kristalle der Verbindung 1,2-Bis(ferrocenylethynyl)-cyclohexen, im folgenden als M1 [277] bezeichnet, untersucht. M1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Abb. B.30). Alle Atome von M1 ( $mP232$ ) besetzen die allgemeine Lage  $4e$ . Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten sind in den Tabellen B.9, C.58 und C.59, die Bindungslängen und -winkel in Tabelle C.60 zusammengefaßt.



**Abbildung B.30:** Graphische Darstellung von M1 ohne kohlenstoffgebundene H-Atome. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Für die beiden hellgrauen Kohlenstoffatome C3 und C4 konnte nur eine isotrope Verfeinerung erfolgen. Der Abstand ist gerundet und in pm angegeben. Die Acetylen-Brücken sind rot markiert.



Tabelle B.9: Meß- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse an M1.

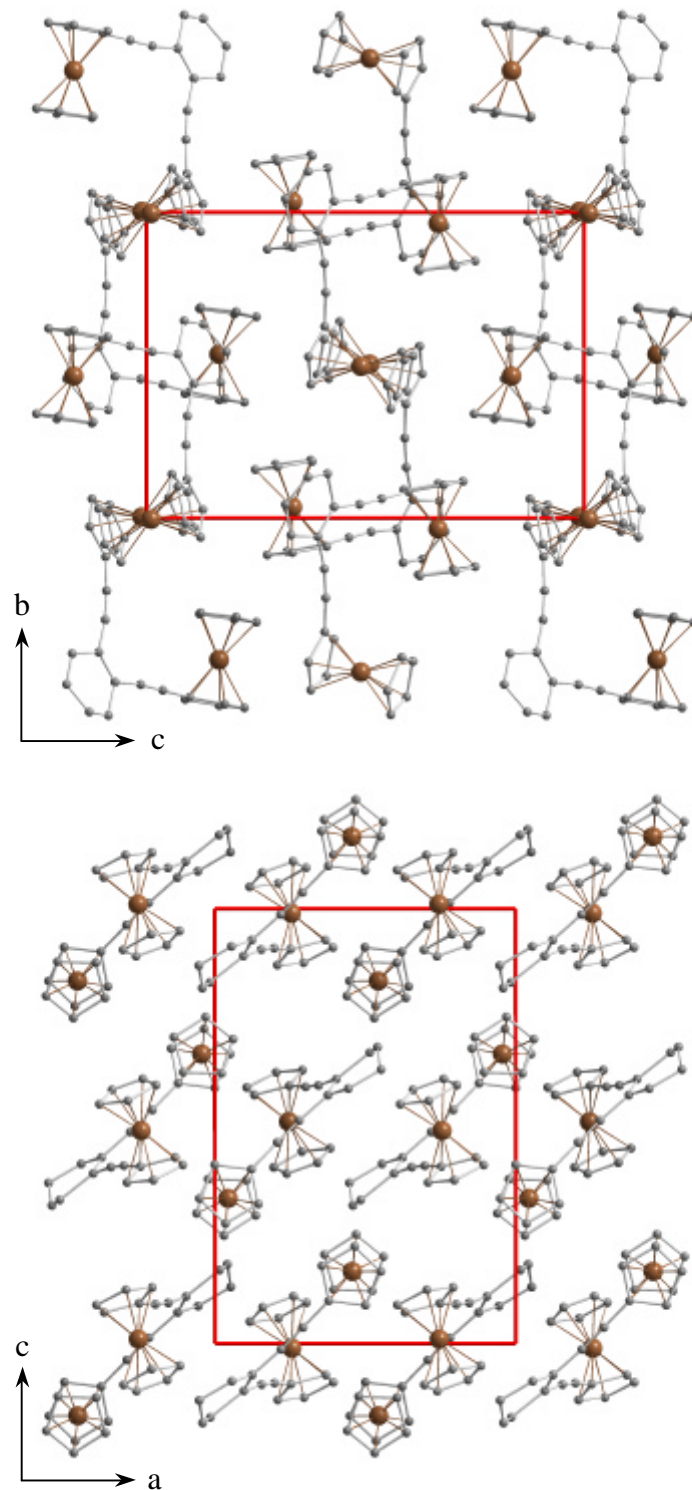
Verbindung	1,2-Bis(ferrocenylethynyl)-cyclohexen
Pearson-Symbol	<i>mP232</i>
Summenformel	$C_{30}H_{26}Fe_2$
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	498.21
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> (Nr.: 14)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 1149.3(2) b = 1159.4(2), β = 90.05(3) c = 1659.4(3)
Volumen /nm <sup>3</sup>	2.2111(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	1.497
Farbe / Morphologie	rote hexagonale Nadel
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	1.0 × 0.2 × 0.2
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	170(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-Kα)
Plattenabstand /mm	50
φ-Bereich /°, Δφ /°	-0.5 – 199.7, 1.3
Anzahl der Bilder	154
Belichtungszeit pro Bild /min	2
F(000)	1032
Meßbereich (Θ) /°	3.02 – 30.49
Meßbereich (hkl)	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 23
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	25777 / 6651 / 5938
Vollständigkeit bis Θ = 30.49°	98.5
Absorptionskoeffizient μ <sub>Mo-Kα</sub> /mm <sup>-1</sup>	1.328
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.6946, 0.8646
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6651 / 0 / 292
R <sub>int</sub> , R <sub>σ</sub>	0.0527, 0.0396
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.164
R1 [I > 2σ(I)] / R1 [alle Reflexe]	0.2379 / 0.2429
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.5601 / 0.5613
Restelektronendichte Δρ <sub>min.</sub> , Δρ <sub>max.</sub> /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-4.922, 4.147

Eine Analyse des reziproken Raumes (TT-Messung, RECIPE, [29]) zeigte koinzidierende reziproke Zellen monokliner Metrik, die nur geringe Verdrehungen gegeneinander aufwiesen und daher nicht getrennt werden konnten. Dies deutet auf eine multiple nichtmeroedrische Mehrlingsbildung hin, die bei mehreren Kristallen beobachtet wurde. Bei der vorliegenden Messung konnte jedoch eine deutlich geringere Verzwilligung beobachtet werden. Die Daten wurden in dem entsprechenden Bravais-Typ mit den koinzidierenden Reflexen integriert (INTEGRATE, [31]).

Die Strukturlösung und -verfeinerung (Raumgruppe  $P2_1/n$ ) führte zu ungewöhnlich hohen Gütefaktoren und Restelektronendichten, die aber möglicherweise auf die schlechte Qualität der Kristalle zurückzuführen sind. Die Aussagekraft des Strukturmodells ist hinsichtlich der Diskussion von Bindungsabständen und/oder -winkeln daher begrenzt. Trotz des geringen Absorptionskoeffizienten dieser Verbindung (1.328) wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt [35,36]. Eine anisotrope Verfeinerung [38] der C3- und C4-Lage war nicht möglich.

Die Molekülstruktur weicht sowohl von der idealen Geometrie des Endiin-Gerüsts ( $\angle(C2-C1-C7)$  und  $\angle(C1-C2-C9) = 123(2)^\circ$ ) als auch von der linearen Orientierung der Acetylen-Gruppen ( $\angle(C1-C7-C8) = 171(2)^\circ$ ,  $\angle(C7-C8-C16) = 176(2)^\circ$ ,  $\angle(C2-C9-C10) = 173(2)^\circ$  und  $\angle(C9-C10-C11) = 179(2)^\circ$ ) ab. Der Abstand der für eine Cyclisierung wichtigen Kohlenstoffatome C8 und C10 beträgt 446 pm und korreliert daher mit der hohen Cyclisierungstemperatur, die mit Hilfe der DSC ermittelt wurde ( $T_{\text{Onset}} = 535$  K, [277]). Die Cyclopentadienylringe der Ferrocen-Einheiten sind um etwa  $4^\circ$  gegeneinander verdreht.

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Ferrocenylgruppen des Endiins M1 sind im Festkörper unterschiedlich orientiert. Für diese Orientierung sind sowohl intra- als auch intermolekulare Wechselwirkungen sowie Packungseffekte (Minimierung repulsiver Dipol-Dipol-Interaktionen) denkbar (s. Abb. B.31).

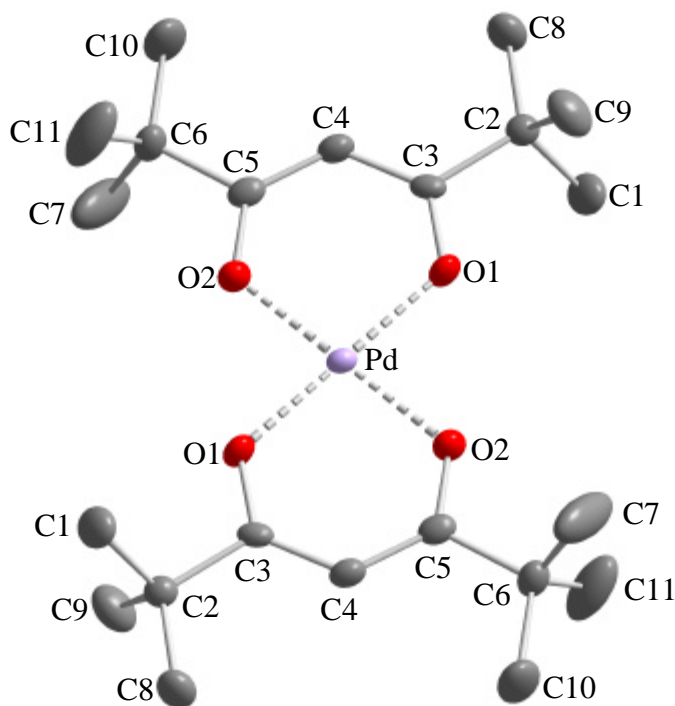


**Abbildung B.31** Projektionen der Verbindung M1 entlang  $[100]$  und  $[010]$ . Auf eine Darstellung der kohlenstoffgebundenen H-Atome wurde verzichtet (C: grau, Fe: braun).

## B.11 Die Verbindung Pd(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (W1)

Die Verbindung Palladium-bis(2,2,7,7-tetramethyl-3,5-heptandion), im folgenden als W1 [278] bezeichnet, wurde von Dipl. Chem.'in S. Wilnewski in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B.Wenclawiak dargestellt und kristallisiert. Die Einkristallmessung dieser Verbindung wurde an einem verzwilligten Kristall durchgeführt. Das auf Basis der IPDS-Daten simulierte reziproke Gitter zeigte zwei sich überlappende Individuen monokliner Metrik (RECIPE, [29]). Die Reflexe beider Individuen wurden im entsprechenden Bravais-Typ indiziert. Überlappende Intensitäten blieben bei der Integration unberücksichtigt (TWIN, [32]). Es erfolgte eine abschließende numerische Absorptionskorrektur [35,36].

W1 (*m*P130) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Abb. B.32). Alle Atome mit Ausnahme von Pd (*2a*) besetzen die allgemeine Lage *4e*. Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten können den Tabellen B.10, C.61 und C.62, die Bindungslängen und -winkel der Tabelle C.63 entnommen werden.

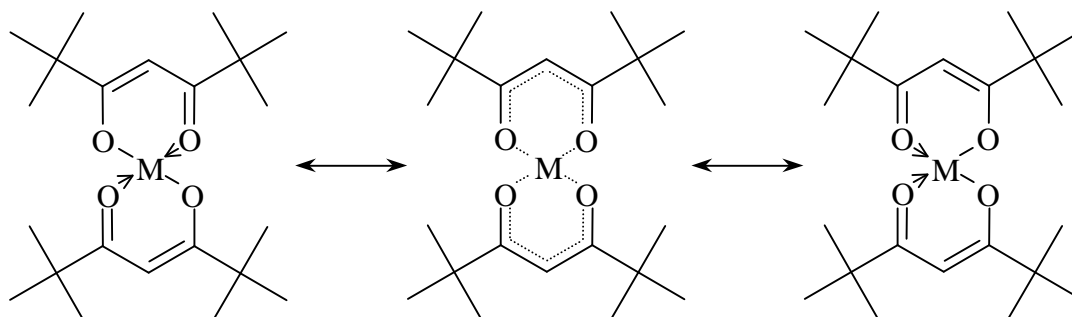


**Abbildung B.32:** Graphische Darstellung von W1 ohne kohlenstoffgebundene H-Atome. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle B.10: Meß- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse an W1.

Verbindung	Palladium-bis(2,2,7,7-tetramethyl-3,5-heptandion)
Pearson-Symbol	<i>mP</i> 130
Summenformel	Pd(C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	472.92
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr.: 14)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 969.0(1) b = 1192.1(1), β = 109.99(1) c = 1116.5(1)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.2120(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	1.296
Farbe / Morphologie	gelbes quadratisches Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.3 × 0.2 × 0.2
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	170(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-Kα)
Plattenabstand /mm	60
φ-Bereich /°, Δφ /°	-0.5 – 201.8, 1.7
Anzahl der Bilder	119
Belichtungszeit pro Bild /min	3
F(000)	496
Meßbereich (Θ) /°	2.41 – 28.09
Meßbereich (hkl)	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	6700 / 2304 / 1809
Vollständigkeit bis Θ = 28.09°	78.0
Absorptionskoeffizient μ <sub>Mo-Kα</sub> /mm <sup>-1</sup>	0.787
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.8225, 0.9206
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	2304 / 0 / 133
R <sub>int</sub> , R <sub>σ</sub>	0.0389, 0.0528
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.109
R1 [I > 2σ(I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0499 / 0.0592
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.1739 / 0.1828
Restelektronendichte Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-1.706, 0.671

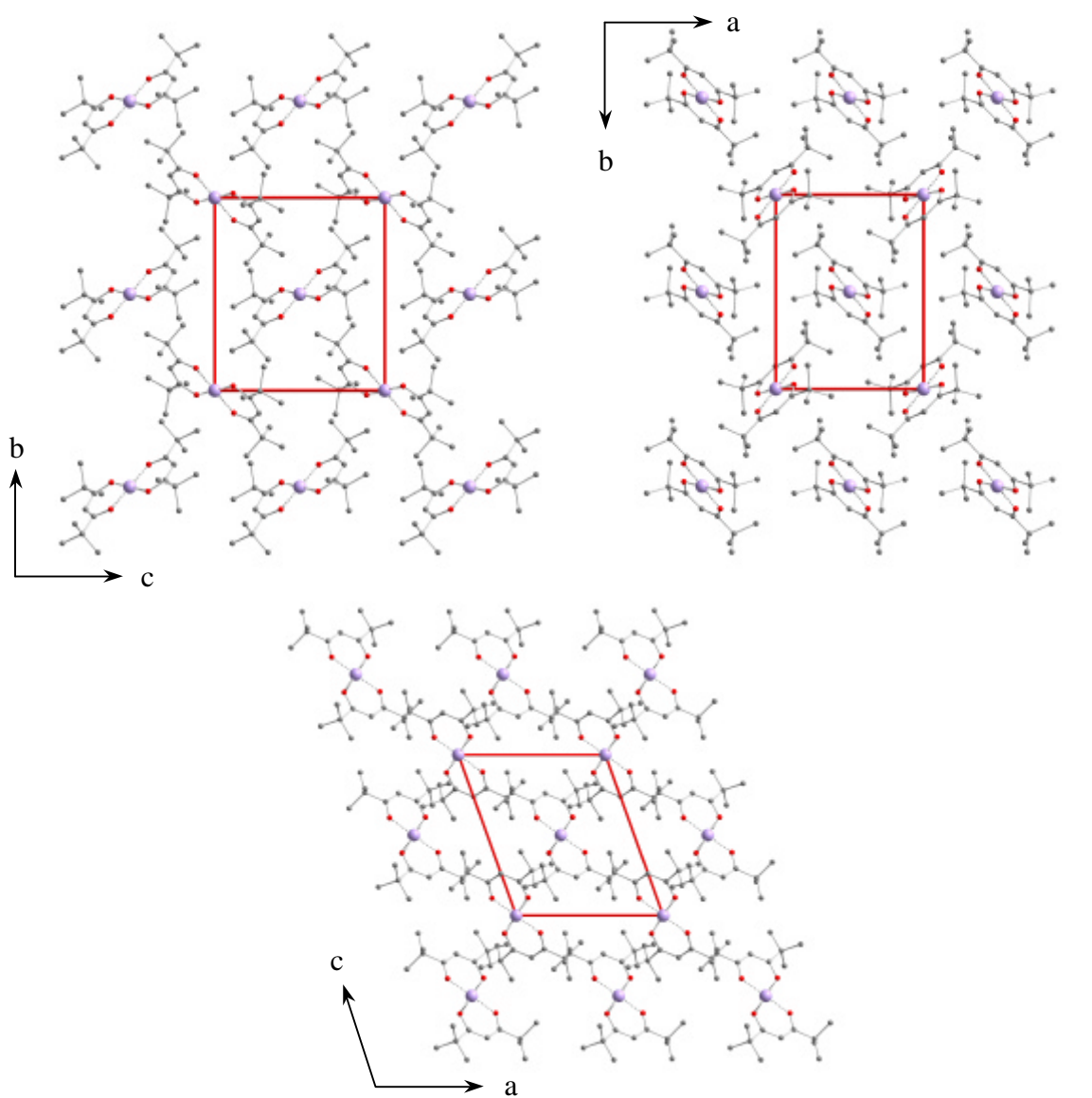
In diesem Chelat-Komplex wird das Zentralteilchen durch zwei Diketone komplexiert. Aufgrund der Keto-Enol-Tautomerie kann jedes Diketon eine koordinative und eine  $\sigma$ -Bindung zum Zentralteilchen ausbilden (s. Abb. B.33).



**Abbildung B.33:** Auswahl einiger mesomeren Grenzstrukturen von W1; aufgrund der Keto-Enol-Tautomerie besteht die Koordination des Zentralatoms ( $M = \text{Pd}, \text{Cu}$  (s. Kap. B.12)) aus einer koordinativen und einer  $\sigma$ -Bindung pro Diketon.

Bei W1 liegen die einzelnen mesomeren Grenzformen gleichberechtigt nebeneinander vor. Aus der Röntgenstrukturanalyse resultieren für die relevanten C–C- bzw. C–O-Bindungslängen im Rahmen der dreifachen Standardabweichung nahezu identische Werte ( $\text{C3–C4} = 140.0(6)$  pm und  $\text{C4–C5} = 139.1(5)$  pm bzw.  $\text{C3–O1} = 128.2(5)$  pm und  $\text{C5–O2} = 128.3(4)$ ). Die Ursache dieses Phänomens ist weniger auf die geringe Zeitauflösung der Analysenmethode als vielmehr auf die hohe Symmetrie des Diketons zurückzuführen. Eine methodenbehaftete Mittelung der mesomeren Grenzformen würde zu ausgeprägten Auslenkungsparametern entlang der Bindungsachsen oder zu hohen Restdichten führen. Beides wird bei der vorliegenden Verfeinerung nicht beobachtet. Vielmehr scheinen die  $\pi$ -Bindungen in diesem Komplex nur bedingt lokalisiert zu sein. Das Komplexmolekül zeigt senkrecht zur Verbindungslinie C3–C5 eine pseudo-Spiegelebene, sodaß keine Bevorzugung einer der beiden Keto-Gruppen zu erkennen ist. Bei asymmetrischen Diketonen sollte dieser Effekt weniger stark ausgeprägt sein.

Die Komplexe bilden in dieser Struktur eine verzerrte raumzentrierte Packung aus, wobei die einzelnen Komplexe unterschiedlich orientiert sind (s. Abb. B.34).

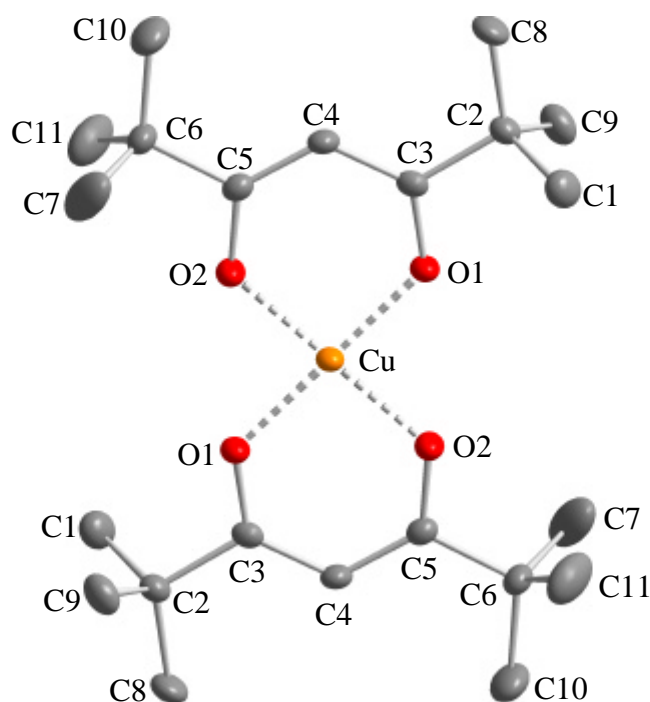


**Abbildung B.34:** Projektionen der Verbindung W1 entlang [100], [001] und [010] ohne kohlenstoffgebundene H-Atome (C: grau, O: rot, Pd: violett).

## B.12 Die Verbindung $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ (W2)

Mit Kupfer-bis(2,2,7,7-tetramethyl-3,5-heptandion), im folgenden als W2 [278] bezeichnet, konnte von Dipl. Chem.'in S. Wilnewski (AG Prof. Dr. B. Wenclawiak) ein weiteres Chelat dargestellt werden. W2 (*mP130*) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Abb. B.35). Alle Atome von W2, mit Ausnahme von Cu ( $2a$ ), befinden sich auf der allgemeinen Position  $4e$ . Die relevanten Meß- und Verfeinerungsdaten können den Tabellen B.11, C.64 und C.65, die Bindungslängen und -winkel der Tabelle C.66 entnommen werden. Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt [35,36].

W2 und W1 (s. Kap. B.11) unterscheiden sich ausschließlich in der Art des Zentralteilchens. Aufgrund der identischen  $\beta$ -Diketone können wiederum bei der Keto-Enol-Tautomerie (s. Abb. B.33) nur marginale Unterschiede der Bindungslängen beobachtet werden. Die unterschiedlichen Aufstellungen in W2 und W1 ( $P2_1/n$ ) führen jedoch zu veränderten Orientierungen innerhalb der Elementarzelle (s. Abb. B.34 u. Abb. B.36).

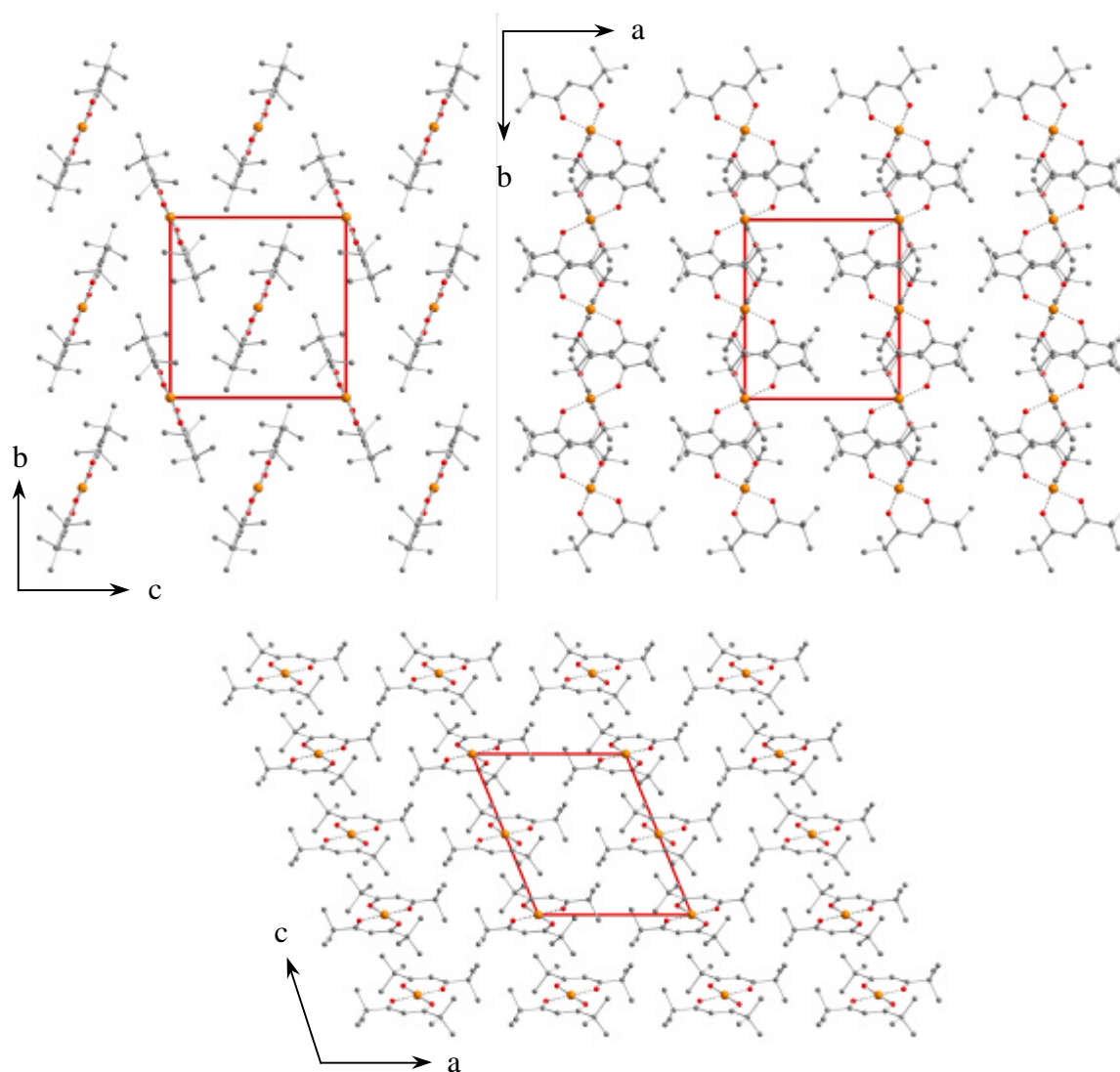


**Abbildung B.35:** Graphische Darstellung von W2 (ohne kohlenstoffgebundene H-Atome). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.



Tabelle B.11: Meß- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse an W2.

Verbindung	Kupfer-bis(2,2,7,7-tetramethyl-3,5-heptandion)
Pearson-Symbol	<i>mP</i> 130
Summenformel	$\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	430.06
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr.: 14)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 1022.9(2) b = 1096.1(2), β = 112.41(3) c = 1155.0(2)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.1972(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	1.193
Farbe / Morphologie	blaues quadratisches Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.4 × 0.3 × 0.1
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	170(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-Kα)
Plattenabstand /mm	60
φ-Bereich /°, Δφ /°	-0.5 – 200.9, 1.9
Anzahl der Bilder	106
Belichtungszeit pro Bild /min	3
F(000)	462
Meßbereich (Θ) /°	2.66 – 28.15
Meßbereich (hkl)	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	11386 / 2914 / 2292
Vollständigkeit bis Θ = 28.15°	99.3
Absorptionskoeffizient μ <sub>Mo-Kα</sub> /mm <sup>-1</sup>	0.933
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.7531, 0.9134
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	2914 / 0 / 133
R <sub>int</sub> , R <sub>σ</sub>	0.0397, 0.0327
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.999
R1 [I > 2σ(I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0328 / 0.0463
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.0887 / 0.0932
Restelektronendichte Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.396, 0.597



**Abbildung B.36:** Projektionen der Verbindung W2 entlang [100], [001] und [010] (ohne kohlenstoffgebundene H-Atome, C: grau, O: rot, Cu: braun).

In Tabelle B.12 sind die Cu–O- bzw. Pd–O-Bindungslängen und Zellvolumina gegenübergestellt. Durch die veränderte Packung von W2 in der Kristallstruktur wird der größere Platzbedarf des Moleküls kompensiert. Das Zellvolumen nimmt trotz steigender M–O-Bindungslänge ab.

**Tabelle B.12:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Zellparameter von W1 und W2.

	W1 (M = Pd)	W2 (M = Cu)
<b>M–O / pm</b>	190.1(1) / 189.1(1)	197.2(4) / 197.3(3)
<b>Zellvolumen / nm<sup>3</sup></b>	1.2120(2)	1.1972(4)

# *Anhang C*

## *Meßparameter & Strukturdaten*



## C Meßparameter & Strukturdaten

### C.1 Strukturdaten von Cs<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>

**Tabelle C.1:** Abstände [pm] und Winkel [°] der Ge<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-Hantel der Verbindung Cs<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

Abstände <sup>a)</sup>		Winkel <sup>a)</sup>	
Ge–Ge	253.81(7)	Se1–Ge–Se2	109.75(2)
Ge–Se1 (2x)	235.68(6)	Se1–Ge–Se3	108.53(2)
Ge–Se2 (2x)	237.96(6)	Se1–Ge–Ge	111.07(3)
Ge–Se3 (2x)	238.09(6)	Se2–Ge–Se3	108.24(2)
		Se2–Ge–Ge	108.98(2)
		Se3–Ge–Ge	110.22(3)
		Se1 <sup>1</sup> –Ge <sup>1</sup> –Ge <sup>7</sup> –Se1 <sup>7</sup>	180(·)
		Se2 <sup>1</sup> –Ge <sup>1</sup> –Ge <sup>7</sup> –Se2 <sup>7</sup>	180(·)
		Se3 <sup>1</sup> –Ge <sup>1</sup> –Ge <sup>7</sup> –Se3 <sup>7</sup>	180(·)

<sup>a)</sup> Symmetrieeoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z; <sup>2)</sup> -x, y, -z+1/2; <sup>3)</sup> x+1/2, y+1/2, z; <sup>4)</sup> -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; <sup>5)</sup> -x, -y, -z;  
<sup>6)</sup> x, -y, z-1/2; <sup>7)</sup> -x+1/2, -y+1/2, -z <sup>8)</sup> x+1/2, -y+1/2, z-1/2;

Tabelle C.2: Cs–Se-Abstände [pm] und ausgewählte Winkel [°] in der Verbindung Cs<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

Abstände <sup>a)</sup>		Winkel <sup>a)</sup>	
Cs1–Se3 <sup>4</sup>	361.71(5)	Se3 <sup>4</sup> –Cs1–Se2 <sup>6</sup>	76.84(1)
Cs1–Se2 <sup>6</sup>	395.65(7)	Se3 <sup>4</sup> –Cs1–Se1 <sup>7</sup>	96.19(1)
Cs1–Se1 <sup>7</sup>	371.08(6)	Se3 <sup>4</sup> –Cs1–Se2 <sup>1</sup>	167.84(2)
Cs1–Se2 <sup>1</sup>	349.06(5)	Se3 <sup>4</sup> –Cs1–Se3 <sup>7</sup>	108.98(1)
Cs1–Se3 <sup>7</sup>	378.34(6)	Se3 <sup>4</sup> –Cs1–Se1 <sup>6</sup>	82.65(1)
Cs1–Se1 <sup>6</sup>	357.76(5)	Se2 <sup>6</sup> –Cs1–Se1 <sup>7</sup>	96.37(1)
		Se2 <sup>6</sup> –Cs1–Se2 <sup>1</sup>	91.45(1)
		Se2 <sup>6</sup> –Cs1–Se3 <sup>7</sup>	157.45(1)
		Se2 <sup>6</sup> –Cs1–Se1 <sup>6</sup>	62.00(1)
		Se1 <sup>7</sup> –Cs1–Se2 <sup>1</sup>	81.70(1)
		Se1 <sup>7</sup> –Cs1–Se3 <sup>7</sup>	61.72(1)
		Se1 <sup>7</sup> –Cs1–Se1 <sup>6</sup>	158.11(1)
		Se2 <sup>1</sup> –Cs1–Se3 <sup>7</sup>	80.67(1)
		Se2 <sup>1</sup> –Cs1–Se1 <sup>6</sup>	94.82(1)
		Se3 <sup>7</sup> –Cs1–Se1 <sup>6</sup>	139.31(2)
Cs2–Se3 <sup>1</sup>	374.30(6)	Se3 <sup>1</sup> –Cs2–Se3 <sup>2</sup>	69.86(2)
Cs2–Se3 <sup>2</sup>	370.55(6)	Se3 <sup>1</sup> –Cs2–Se2 <sup>2</sup>	112.16(1)
Cs2–Se2 <sup>2</sup>	369.82(6)	Se3 <sup>1</sup> –Cs2–Se1 <sup>8</sup>	135.68(1)
Cs2–Se1 <sup>8</sup>	363.96(5)	Se3 <sup>1</sup> –Cs2–Se1 <sup>2</sup>	97.91(1)
Cs2–Se2 <sup>5</sup>	417.6(1)	Se3 <sup>1</sup> –Cs2–Se2 <sup>1</sup>	60.59(1)
Cs2–Se1 <sup>2</sup>	379.30(6)	Se3 <sup>2</sup> –Cs2–Se2 <sup>2</sup>	62.46(1)
Cs2–Se2 <sup>1</sup>	386.38(6)	Se3 <sup>2</sup> –Cs2–Se1 <sup>8</sup>	80.60(1)
		Se3 <sup>2</sup> –Cs2–Se1 <sup>2</sup>	126.05(1)
		Se3 <sup>2</sup> –Cs2–Se2 <sup>1</sup>	109.31(1)
		Se2 <sup>2</sup> –Cs2–Se1 <sup>8</sup>	79.93(1)
		Se2 <sup>2</sup> –Cs2–Se1 <sup>2</sup>	149.08(1)
		Se2 <sup>2</sup> –Cs2–Se2 <sup>1</sup>	93.05(1)
		Se1 <sup>8</sup> –Cs2–Se1 <sup>2</sup>	73.35(1)
		Se1 <sup>8</sup> –Cs2–Se2 <sup>1</sup>	163.71(1)
		Se1 <sup>2</sup> –Cs2–Se2 <sup>1</sup>	108.44(1)

<sup>a)</sup> Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z; <sup>2)</sup> -x, y, -z+1/2; <sup>3)</sup> x+1/2, y+1/2, z; <sup>4)</sup> -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; <sup>5)</sup> -x, -y, -z;  
<sup>6)</sup> x, -y, z-1/2; <sup>7)</sup> -x+1/2, -y+1/2, -z <sup>8)</sup> x+1/2, -y+1/2, z-1/2;

**Tabelle C.2 (Fortsetzung):** Cs–Se-Abstände [pm] und ausgewählte Winkel [°] in der Verbindung Cs<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

Abstände <sup>a)</sup>		Winkel <sup>a)</sup>	
Cs3–Se2 <sup>5</sup>	350.03(5)	Se2 <sup>5</sup> –Cs3–Se2 <sup>1</sup>	81.47(1)
Cs3–Se2 <sup>1</sup>	365.29(5)	Se2 <sup>5</sup> –Cs3–Se2 <sup>2</sup>	96.60(1)
Cs3–Se2 <sup>2</sup>	365.29(5)	Se2 <sup>5</sup> –Cs3–Se2 <sup>6</sup>	177.10(2)
Cs3–Se2 <sup>6</sup>	350.03(5)	Se2 <sup>5</sup> –Cs3–Se1 <sup>6</sup>	117.35(1)
Cs3–Se1 <sup>6</sup>	376.98(5)	Se2 <sup>5</sup> –Cs3–Se1 <sup>5</sup>	64.64(1)
Cs3–Se1 <sup>5</sup>	376.98(5)	Se2 <sup>1</sup> –Cs3–Se2 <sup>2</sup>	97.40(2)
		Se2 <sup>1</sup> –Cs3–Se2 <sup>6</sup>	96.60(1)
		Se2 <sup>1</sup> –Cs3–Se1 <sup>6</sup>	89.02(1)
		Se2 <sup>1</sup> –Cs3–Se1 <sup>5</sup>	146.035(9)
		Se2 <sup>2</sup> –Cs3–Se2 <sup>6</sup>	81.47(1)
		Se2 <sup>2</sup> –Cs3–Se1 <sup>6</sup>	146.035(9)
		Se2 <sup>2</sup> –Cs3–Se1 <sup>5</sup>	89.02(1)
		Se2 <sup>6</sup> –Cs3–Se1 <sup>6</sup>	64.64(1)
		Se2 <sup>6</sup> –Cs3–Se1 <sup>5</sup>	117.35(1)
		Se1 <sup>6</sup> –Cs3–Se1 <sup>5</sup>	104.05(2)
Cs4–Se3 <sup>6</sup>	365.70(5)	Se3 <sup>6</sup> –Cs4–Se1 <sup>6</sup>	63.42(1)
Cs4–Se1 <sup>6</sup>	365.80(5)	Se3 <sup>6</sup> –Cs4–Se3 <sup>1</sup>	112.73(1)
Cs4–Se3 <sup>1</sup>	357.93(6)	Se3 <sup>6</sup> –Cs4–Se3 <sup>5</sup>	156.25(2)
Cs4–Se3 <sup>5</sup>	365.69(5)	Se3 <sup>6</sup> –Cs4–Se1 <sup>5</sup>	101.98(1)
Cs4–Se1 <sup>5</sup>	365.80(5)	Se3 <sup>6</sup> –Cs4–Se3 <sup>2</sup>	86.80(1)
Cs4–Se3 <sup>2</sup>	357.93(6)	Se1 <sup>6</sup> –Cs4–Se3 <sup>1</sup>	97.81(1)
		Se1 <sup>6</sup> –Cs4–Se3 <sup>5</sup>	101.98(1)
		Se1 <sup>6</sup> –Cs4–Se1 <sup>5</sup>	108.66(2)
		Se1 <sup>6</sup> –Cs4–Se3 <sup>2</sup>	143.21(1)
		Se3 <sup>1</sup> –Cs4–Se3 <sup>5</sup>	86.80(1)
		Se3 <sup>1</sup> –Cs4–Se1 <sup>5</sup>	143.21(1)
		Se3 <sup>1</sup> –Cs4–Se3 <sup>2</sup>	73.14(1)
		Se3 <sup>5</sup> –Cs4–Se1 <sup>5</sup>	63.42(1)
		Se3 <sup>5</sup> –Cs4–Se3 <sup>2</sup>	112.73(1)
		Se1 <sup>5</sup> –Cs4–Se3 <sup>2</sup>	97.81(1)

<sup>a)</sup> Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z; <sup>2)</sup> -x, y, -z+1/2; <sup>3)</sup> x+1/2, y+1/2, z; <sup>4)</sup> -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; <sup>5)</sup> -x, -y, -z; <sup>6)</sup> x, -y, z-1/2; <sup>7)</sup> -x+1/2, -y+1/2, -z <sup>8)</sup> x+1/2, -y+1/2, z-1/2;

## C.2 Meß- und Strukturdaten von $K_2Sn_3GeS_8$

**Tabelle C.3:** Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an  $K_2Sn_3GeS_8$ .

Verbindung	$K_2Sn_3GeS_8$
Pearson-Symbol	<i>mC</i> 28
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	763.34
Raumgruppe	<i>Cm</i> (Nr.: 8)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 617.29(4) b = 1796.6(1), β = 95.76(1) c = 703.22(4)
Volumen /nm <sup>3</sup>	0.77594(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	3.267
Farbe / Morphologie	Gelborange polygonal isometrische Kristalle
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.06 × 0.04 × 0.04
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	293(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-Kα)
Plattenabstand /mm	45
φ-Bereich /°, Δφ /°	-0.5 – 250.3, 1.1
Anzahl der Bilder	228
Belichtungszeit pro Bild /min	3
Meßbereich (Θ) /°	3.51 – 31.62
Meßbereich (hkl)	-8 ≤ h ≤ 8, -26 ≤ k ≤ 26, -10 ≤ l ≤ 10
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	6444 / 2552 / 2483
F(000)	696
Vollständigkeit bis Θ = 31.62°	96.3
Absorptionskoeffizient μ <sub>Mo-Kα</sub> /mm <sup>-1</sup>	8.26
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.2638, 0.3565
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	2552 / 2 / 74
R <sub>int</sub> , R <sub>σ</sub>	0.0197, 0.0175
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> / FLACK-Parameter [120]	1.055 / -0.01(1)
R1 [I>2σ(I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0153 / 0.0159
wR2 [I>2σ(I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.0381 / 0.0382
Restelektronendichte Δρ <sub>min.</sub> , Δρ <sub>max.</sub> /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.441, 0.591



**Tabelle C.4:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{GeS}_8$ . Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>K</b>	<b>234(4)</b>	<b>409(4)</b>	<b>596(5)</b>	<b>-19(3)</b>	<b>22(3)</b>	<b>3(3)</b>
Sn1 Ge1	239(2)	155(1)	136(1)	0	25.3(9)	0
Sn2 Ge2	200(2)	381(2)	205.4(13)	0	26.1(9)	0
Sn3 Ge3	157(1)	155.1(9)	193.5(9)	-7.6(6)	24.3(5)	-7.6(6)
S1	283(5)	253(4)	272(4)	0	98(3)	0
S2	270(5)	237(4)	243(4)	0	-37(3)	0
S3	224(3)	217(3)	254(3)	17(2)	31(2)	-15(2)
S4	239(4)	271(3)	320(3)	-53(3)	-61(2)	70(2)
S5	242(4)	242(3)	427(4)	112(3)	125(3)	24(2)

### C.3 Meß- und Strukturdaten von $K_2Sn_2Ge_2S_8$

**Tabelle C.5:** Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an  $K_2Sn_2Ge_2S_8$ .

Verbindung	$K_2Sn_2Ge_2S_8$
Pearson-Symbol	<i>mC</i> 28
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	717.24
Raumgruppe	<i>Cm</i> (Nr.: 8)
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 612.31(5) b = 1771.4(1), β = 95.66(1) c = 692.62(6)
Volumen /nm <sup>3</sup>	0.7476(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	3.186
Farbe / Morphologie	gelborange polygonal isometrische Kristalle
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.10 × 0.10 × 0.10
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	293(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-Kα)
Plattenabstand /mm	45
φ-Bereich /°, Δφ /°	-1.0 – 249.8, 1.1
Anzahl der Bilder	228
Belichtungszeit pro Bild /min	2
Meßbereich (Θ) /°	3.54 – 31.66
Meßbereich (hkl)	-8 ≤ h ≤ 9, -26 ≤ k ≤ 26, -10 ≤ l ≤ 10
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	5549 / 2469 / 2173
F(000)	660
Vollständigkeit bis Θ = 31.66°	97.5
Absorptionskoeffizient μ <sub>Mo-Kα</sub> /mm <sup>-1</sup>	8.92
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.1872, 0.3520
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	2469 / 2 / 74
R <sub>int</sub> , R <sub>σ</sub>	0.0618, 0.0498
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> / FLACK-Parameter [120]	1.123 / 0.04(4)
R1 [I > 2σ(I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0729 / 0.0799
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.1861 / 0.1923
Restelektronendichte Δρ <sub>min.</sub> , Δρ <sub>max.</sub> /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-2.209, 2.686

**Tabelle C.6:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$ . Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>K</b>	<b>249(13)</b>	<b>403(16)</b>	<b>600(20)</b>	<b>-205(15)</b>	<b>35(13)</b>	<b>5(12)</b>
Sn1 Ge1	242(9)	182(8)	152(7)	0	37(5)	0
Sn2 Ge2	211(6)	379(7)	210(6)	0	34(4)	0
Sn3 Ge3	185(5)	180(5)	200(5)	-6(3)	34(3)	-10(3)
S1	259(18)	275(19)	217(16)	0	53(13)	0
S2	269(18)	251(18)	205(16)	0	24(13)	0
S3	253(14)	225(13)	306(13)	32(11)	43(10)	-8(11)
S4	271(14)	295(15)	328(15)	-54(12)	-36(11)	89(11)
S5	291(15)	282(15)	420(17)	116(13)	131(13)	31(11)

## C.4 Von $K_2Sn_4S_8$ zu $K_2SnGe_3S_8$ – ein Vergleich

**Tabelle C.7:** Abstände [pm] und ausgewählte Winkel in den Sn–S-Polyedern der Verbindungen  $K_2Sn_{4-x}Ge_xS_8$  ( $x = 0, 1, 2$ ).

Abstände <sup>a)</sup>	$K_2Sn_4S_8$	$K_2Sn_3GeS_8$	$K_2Sn_2Ge_2S_8$	Abstände <sup>a)</sup>
Sn1–S4 <sup>1</sup>	242(1)	233.33(8)	227.5(3)	Sn1–S4 <sup>1</sup>
Sn1–S1 <sup>1</sup>	235.3(2)	224.9(1)	218.5(5)	Sn1–S1 <sup>1</sup>
Sn1–S4 <sup>2</sup>	242(1)	233.33(8)	227.5(3)	Sn1–S4 <sup>2</sup>
Sn1–S2 <sup>1</sup>	235.0(2)	225.4(1)	219.3(4)	Sn1–S2 <sup>1</sup>
Sn2–S3 <sup>1</sup>	302.8(1)	300.4(1)	299.0(3)	Sn2–S3 <sup>2</sup>
Sn2–S1 <sup>1</sup>	254.3(2)	254.1(1)	254.0(4)	Sn2–S1 <sup>1</sup>
Sn2–S2 <sup>1</sup>	256.6(2)	255.9(1)	256.1(4)	Sn2–S2 <sup>1</sup>
Sn2–S3 <sup>2</sup>	302.8(1)	300.4(1)	299.0(3)	Sn2–S3 <sup>1</sup>
Sn3–S5 <sup>4</sup>	241.0(1)	238.34(8)	231.9(4)	Sn3–S5 <sup>1</sup>
Sn3–S3 <sup>1</sup>	232.9(1)	229.32(7)	222.2(3)	Sn3–S3 <sup>1</sup>
Sn3–S4 <sup>1</sup>	240.4(1)	236.86(8)	231.2(3)	Sn3–S4 <sup>2</sup>
Sn3–S5 <sup>1</sup>	242.5(1)	237.53(8)	231.6(3)	Sn3–S5 <sup>4</sup>
Winkel <sup>a)</sup>	$K_2Sn_4S_8$	$K_2Sn_3GeS_8$	$K_2Sn_2Ge_2S_8$	Winkel <sup>a)</sup>
S4 <sup>1</sup> –Sn1–S1 <sup>1</sup>	111.51(4)	112.19(3)	112.6(1)	S4 <sup>1</sup> –Sn1–S1 <sup>1</sup>
S4 <sup>1</sup> –Sn1–S4 <sup>2</sup>	94.28(6)	94.12(4)	95.0(2)	S4 <sup>1</sup> –Sn1–S4 <sup>2</sup>
S4 <sup>1</sup> –Sn1–S2 <sup>1</sup>	112.22(5)	111.96(3)	111.9(1)	S4 <sup>1</sup> –Sn1–S2 <sup>1</sup>
S1 <sup>1</sup> –Sn1–S4 <sup>2</sup>	111.51(4)	112.19(3)	112.6(1)	S1 <sup>1</sup> –Sn1–S4 <sup>2</sup>
S1 <sup>1</sup> –Sn1–S2 <sup>1</sup>	113.60(6)	113.05(4)	111.8(2)	S1 <sup>1</sup> –Sn1–S2 <sup>1</sup>
S4 <sup>2</sup> –Sn1–S2 <sup>1</sup>	112.22(5)	111.96(3)	111.9(1)	S4 <sup>2</sup> –Sn1–S2 <sup>1</sup>
S3 <sup>1</sup> –Sn2–S1 <sup>1</sup>	89.49(2)	88.34(2)	87.22(6)	S3 <sup>2</sup> –Sn2–S1 <sup>1</sup>
S3 <sup>1</sup> –Sn2–S2 <sup>1</sup>	89.03(2)	88.56(2)	88.75(6)	S3 <sup>2</sup> –Sn2–S2 <sup>1</sup>
S3 <sup>1</sup> –Sn2–S3 <sup>2</sup>	177.95(3)	175.94(2)	174.20(8)	S3 <sup>2</sup> –Sn2–S3 <sup>1</sup>
S1 <sup>1</sup> –Sn2–S2 <sup>1</sup>	78.90(6)	79.95(4)	80.6(1)	S1 <sup>1</sup> –Sn2–S2 <sup>1</sup>
S1 <sup>1</sup> –Sn2–S3 <sup>2</sup>	89.49(2)	88.34(2)	87.22(6)	S1 <sup>1</sup> –Sn2–S3 <sup>1</sup>
S2 <sup>1</sup> –Sn2–S3 <sup>2</sup>	89.03(2)	88.56(2)	88.75(6)	S2 <sup>1</sup> –Sn2–S3 <sup>1</sup>
S5 <sup>4</sup> –Sn3–S3 <sup>1</sup>	113.03(5)	116.34(3)	117.0(1)	S5 <sup>1</sup> –Sn3–S3 <sup>1</sup>
S5 <sup>4</sup> –Sn3–S4 <sup>1</sup>	108.48(5)	103.90(3)	104.0(1)	S5 <sup>1</sup> –Sn3–S4 <sup>2</sup>
S5 <sup>4</sup> –Sn3–S5 <sup>1</sup>	101.50(4)	101.37(3)	101.5(1)	S5 <sup>1</sup> –Sn3–S5 <sup>4</sup>
S3 <sup>1</sup> –Sn3–S4 <sup>1</sup>	113.54(5)	112.58(3)	112.0(1)	S3 <sup>1</sup> –Sn3–S4 <sup>2</sup>
S3 <sup>1</sup> –Sn3–S5 <sup>1</sup>	115.77(6)	113.37(3)	113.9(1)	S3 <sup>1</sup> –Sn3–S5 <sup>4</sup>
S4 <sup>1</sup> –Sn3–S5 <sup>1</sup>	103.39(5)	108.22(3)	107.4(1)	S4 <sup>2</sup> –Sn3–S5 <sup>4</sup>

<sup>a)</sup> Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z; <sup>2)</sup> x, -y, z; <sup>3)</sup> x+½, y+½, z; <sup>4)</sup> x+½, -y+½, z

**Tabelle C.8:** Abstände [pm] und ausgewählte Winkel in den K-S-Polyedern der Verbindungen  $K_2Sn_{4-x}Ge_xS_8$  ( $x = 0, 1, 2$ ).

Winkel <sup>a)</sup>	$K_2Sn_4S_8$	$K_2Sn_3GeS_8$	$K_2Sn_2Ge_2S_8$	Winkel <sup>a)</sup>
S4 <sup>1</sup> -K-S3 <sup>1a</sup>	73.19(5)	72.31(3)	72.9(1)	S4 <sup>2</sup> -K-S3 <sup>1a</sup>
S4 <sup>1</sup> -K-S2 <sup>1</sup>	72.15(5)	72.84(3)	73.0(1)	S4 <sup>2</sup> -K-S2 <sup>1</sup>
S4 <sup>1</sup> -K-S1 <sup>1</sup>	111.82(5)	112.71(3)	113.6(1)	S4 <sup>2</sup> -K-S1 <sup>1</sup>
S4 <sup>1</sup> -K-S5 <sup>1a</sup>	152.39(7)	152.48(4)	154.1(2)	S4 <sup>2</sup> -K-S5 <sup>2</sup>
S4 <sup>1</sup> -K-S3 <sup>1b</sup>	136.11(6)	137.15(3)	137.9(2)	S4 <sup>2</sup> -K-S3 <sup>1b</sup>
S4 <sup>1</sup> -K-S3 <sup>4</sup>	119.41(6)	119.22(3)	119.1(1)	S4 <sup>2</sup> -K-S3 <sup>4</sup>
S4 <sup>1</sup> -K-S5 <sup>1b</sup>	59.54(5)	61.20(3)	62.6(1)	S4 <sup>2</sup> -K-S5 <sup>1</sup>
S3 <sup>1a</sup> -K-S2 <sup>1</sup>	121.42(6)	123.23(3)	125.1(1)	S3 <sup>1a</sup> -K-S2 <sup>1</sup>
S3 <sup>1a</sup> -K-S1 <sup>1</sup>	99.31(6)	100.88(3)	101.6(2)	S3 <sup>1a</sup> -K-S1 <sup>1</sup>
S3 <sup>1a</sup> -K-S5 <sup>1a</sup>	81.32(4)	82.21(3)	82.9(1)	S3 <sup>1a</sup> -K-S5 <sup>2</sup>
S3 <sup>1a</sup> -K-S3 <sup>1b</sup>	150.44(8)	150.41(4)	149.2(2)	S3 <sup>1a</sup> -K-S3 <sup>1b</sup>
S3 <sup>1a</sup> -K-S3 <sup>4</sup>	82.76(4)	82.15(3)	81.2(1)	S3 <sup>1a</sup> -K-S3 <sup>4</sup>
S3 <sup>1a</sup> -K-S5 <sup>1b</sup>	122.00(6)	121.77(3)	122.9(1)	S3 <sup>1a</sup> -K-S5 <sup>1</sup>
S2 <sup>1</sup> -K-S1 <sup>1</sup>	54.73(4)	55.72(3)	56.9(1)	S2 <sup>1</sup> -K-S1 <sup>1</sup>
S2 <sup>1</sup> -K-S5 <sup>1a</sup>	114.39(5)	115.01(3)	116.0(1)	S2 <sup>1</sup> -K-S5 <sup>2</sup>
S2 <sup>1</sup> -K-S3 <sup>1b</sup>	74.96(5)	74.63(3)	75.0(1)	S2 <sup>1</sup> -K-S3 <sup>1b</sup>
S2 <sup>1</sup> -K-S3 <sup>4</sup>	155.82(6)	154.59(4)	153.7(2)	S2 <sup>1</sup> -K-S3 <sup>4</sup>
S2 <sup>1</sup> -K-S5 <sup>1b</sup>	75.12(5)	74.85(3)	74.1(1)	S2 <sup>1</sup> -K-S5 <sup>1</sup>
S1 <sup>1</sup> -K-S5 <sup>1a</sup>	61.61(3)	61.52(2)	61.96(8)	S1 <sup>1</sup> -K-S5 <sup>2</sup>
S1 <sup>1</sup> -K-S3 <sup>1b</sup>	68.93(5)	68.26(3)	68.2(1)	S1 <sup>1</sup> -K-S3 <sup>1b</sup>
S1 <sup>1</sup> -K-S3 <sup>4</sup>	126.71(6)	126.00(3)	125.3(1)	S1 <sup>1</sup> -K-S3 <sup>4</sup>
S1 <sup>1</sup> -K-S5 <sup>1b</sup>	127.27(5)	127.58(3)	127.5(1)	S1 <sup>1</sup> -K-S5 <sup>1</sup>
S5 <sup>1a</sup> -K-S3 <sup>1b</sup>	69.19(4)	68.36(3)	66.6(1)	S5 <sup>2</sup> -K-S3 <sup>1b</sup>
S5 <sup>1a</sup> -K-S3 <sup>4</sup>	66.24(4)	65.69(2)	64.3(1)	S5 <sup>2</sup> -K-S3 <sup>4</sup>
S5 <sup>1a</sup> -K-S5 <sup>1b</sup>	147.19(7)	145.23(4)	142.0(2)	S5 <sup>2</sup> -K-S5 <sup>1</sup>
S3 <sup>1b</sup> -K-S3 <sup>4</sup>	83.48(4)	82.96(3)	82.0(1)	S3 <sup>1b</sup> -K-S3 <sup>4</sup>
S3 <sup>1b</sup> -K-S5 <sup>1b</sup>	84.55(5)	83.93(3)	82.8(1)	S3 <sup>1b</sup> -K-S5 <sup>1</sup>
S3 <sup>4</sup> -K-S5 <sup>1b</sup>	92.29(5)	91.22(3)	90.5(1)	S3 <sup>4</sup> -K-S5 <sup>1</sup>

<sup>a)</sup> Symmetrieeoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z; <sup>2)</sup> x, -y, z; <sup>3)</sup> x+1/2, y+1/2, z; <sup>4)</sup> x+1/2, -y+1/2, z

**Tabelle C.8 (Fortsetzung):** Abstände [pm] und ausgewählte Winkel in den K–S-Polyedern der Verbindungen  $K_2Sn_{4-x}Ge_xS_8$  ( $x = 0, 1, 2$ ).

Abstände <sup>a)</sup>	$K_2Sn_4S_8$	$K_2Sn_3GeS_8$	$K_2Sn_2Ge_2S_8$	Abstände <sup>a)</sup>
K–S4 <sup>1</sup>	333.0(2)	333.7(1)	334.1(5)	K–S4 <sup>2</sup>
K–S3 <sup>1a</sup>	323.2(2)	321.9(1)	320.3(5)	K–S3 <sup>1a</sup>
K–S2 <sup>1</sup>	328.3(2)	326.2(1)	324.6(4)	K–S2 <sup>1</sup>
K–S1 <sup>1</sup>	372.8(2)	370.0(1)	364.2(5)	K–S1 <sup>1</sup>
K–S5 <sup>1a</sup>	384.4(2)	383.8(6)	383(1)	K–S5 <sup>2</sup>
K–S3 <sup>1b</sup>	318.5(2)	316.5(1)	314.8(4)	K–S3 <sup>1b</sup>
K–S3 <sup>4</sup>	335.3(2)	330.9(1)	326.0(5)	K–S3 <sup>4</sup>
K–S5 <sup>1b</sup>	364.3(3)	353.0(1)	349.6(6)	K–S5 <sup>1</sup>

<sup>a)</sup> Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup>  $x, y, z$ ; <sup>2)</sup>  $x, -y, z$ , <sup>3)</sup>  $x+1/2, y+1/2, z$ ; <sup>4)</sup>  $x+1/2, -y+1/2, z$

## C.5 Strukturdaten von $K_2Hg_3Se_4$

**Tabelle C.9:** Abstände [pm] und Winkel [°] der Hg–Se-Koordinationspolyeder der Verbindung  $K_2Hg_3Se_4$ .

Abstände		Winkel <sup>a)</sup>	
Hg1–Se1	247.7(2)	Se1–Hg1–Se2	163.84(6)
Hg1–Se2	248.3(2)	Hg1–Se1–Hg2	95.62(6)
		Hg1–Se2–Hg2	95.38(6)
Hg2–Se2 (2x)	267.0(2)	Se1 <sup>2</sup> –Hg2–Se1 <sup>1</sup>	106.63(9)
Hg2–Se1 (2x)	269.0(2)	Se1 <sup>2</sup> –Hg2–Se2 <sup>8</sup>	104.32(5)
		Se1 <sup>2</sup> –Hg2–Se2 <sup>6</sup>	115.45(5)
		Se1 <sup>1</sup> –Hg2–Se2 <sup>8</sup>	115.45(6)
		Se1 <sup>1</sup> –Hg2–Se2 <sup>6</sup>	104.32(5)
		Se2 <sup>8</sup> –Hg2–Se2 <sup>6</sup>	111.0(1)

**Tabelle C.10:** K–Se-Abstände [pm] und ausgewählte Winkel [°] innerhalb der Verbindung  $K_2Hg_3Se_4$ .

Abstände <sup>a)</sup>		Winkel <sup>a)</sup>	
K–Se1 <sup>2</sup>	338.2(5)	Se1 <sup>2</sup> –K–Se2 <sup>1</sup>	72.1(1)
K–Se2 <sup>1</sup>	337.9(5)	Se1 <sup>2</sup> –K–Se2 <sup>8</sup>	98.5(1)
K–Se2 <sup>8</sup>	334.2(5)	Se1 <sup>2</sup> –K–Se1 <sup>3</sup>	175.0(2)
K–Se1 <sup>3</sup>	342.1(5)	Se1 <sup>2</sup> –K–Se2 <sup>4</sup>	106.2(2)
K–Se2 <sup>4</sup>	337.8(5)	Se1 <sup>2</sup> –K–Se1 <sup>7</sup>	77.3(1)
K–Se1 <sup>7</sup>	339.1(5)	Se2 <sup>1</sup> –K–Se2 <sup>8</sup>	80.2(1)
		Se2 <sup>1</sup> –K–Se1 <sup>3</sup>	109.8(1)
		Se2 <sup>1</sup> –K–Se2 <sup>4</sup>	175.0(2)
		Se2 <sup>1</sup> –K–Se1 <sup>7</sup>	97.6(1)
		Se2 <sup>8</sup> –K–Se1 <sup>3</sup>	77.5(1)
		Se2 <sup>8</sup> –K–Se2 <sup>4</sup>	95.7(1)
		Se2 <sup>8</sup> –K–Se1 <sup>7</sup>	175.7(2)
		Se1 <sup>3</sup> –K–Se2 <sup>4</sup>	71.58(9)
		Se1 <sup>3</sup> –K–Se1 <sup>7</sup>	106.8(1)
		Se2 <sup>4</sup> –K–Se1 <sup>7</sup>	86.4(1)

<sup>a)</sup> Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z; <sup>2)</sup> -x+1/2, -y+1/2, z+1/2; <sup>3)</sup> -x, y, -z+1/2; <sup>4)</sup> x+1/2, -y+1/2, -z; <sup>5)</sup> -x, -y, -z; <sup>6)</sup> x-1/2, y-1/2, -z-1/2; <sup>7)</sup> x, -y, z-1/2; <sup>8)</sup> -x-1/2, y-1/2, z

## C.6 Meß- und Strukturdaten von [Hg<sub>2</sub>Sb]GaCl<sub>4</sub>

**Tabelle C.11:** Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an [Hg<sub>2</sub>Sb]GaCl<sub>4</sub> (TT, Mo-K $\alpha$ -Strahlung).

Verbindung	[Hg <sub>2</sub> Sb]GaCl <sub>4</sub>
Pearson-Symbol	<i>oP68</i>
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	734.45
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>cn</i> (Nr.: 33)
Gitterkonstanten /pm	a = 1196.92(4) b = 874.36(5) c = 1743.30(6)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.8244(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	5.348
Farbe / Morphologie	Rot-transparentes Kuboktaeder
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.6 × 0.4 × 0.4
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	170(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	55
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	0.0 – 200.0, 0.5
Anzahl der Bilder	400
Belichtungszeit pro Bild /min	9
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.61 – 29.14
Meßbereich (hkl)	-16 ≤ h ≤ 15, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 23
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	19036 / 4509 / 4432
F(000)	2480
Vollständigkeit bis $\Theta = 29.14^\circ$	99.8
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	40.487
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.0119, 0.0510
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4509 / 1 / 162
R <sub>int</sub> , R <sub><math>\sigma</math></sub>	0.1949, 0.1073
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> / FLACK-Parameter [120]	1.046 / 0.66(1)
R1 [I > 2 $\sigma$ (I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0606 / 0.0613
wR2 [I > 2 $\sigma$ (I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.1515 / 0.1522
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-6.01, 4.110



**Tabelle C.12:** Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  (RT, Ag-K $\alpha$ -Strahlung).

Verbindung	$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$
Pearson-Symbol	<i>oP68</i>
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	734.45
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (Nr.: 60)
Gitterkonstanten /pm	a = 1197.64(9) b = 873.84(7) c = 1743.6(1)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.8248(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	5.347
Farbe / Morphologie	Rot-transparentes Kuboktaeder
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.6 × 0.4 × 0.4
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	289(1)
Wellenlänge /pm	56.086 (Ag-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	60
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	0.0 – 270.4, 0.8
Anzahl der Bilder	338
Belichtungszeit pro Bild /min	7
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.46 – 28.10
Meßbereich (hkl)	-20 ≤ h ≤ 20, -14 ≤ k ≤ 14, -29 ≤ l ≤ 29
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	46738 / 4514 / 3479
F(000)	2480
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.10^\circ$	99.7
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Ag-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	21.975
Absorptionskorrektur	flächenoptimiert, X-SHAPE [36]
Transmission $T_{\min}$ , $T_{\max}$	0.0093, 0.0370
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4514 / 0 / 84
$R_{\text{int}}$ , $R_\sigma$	0.1102, 0.0391
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.071
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / R1 [alle Reflexe]	0.0462 / 0.0636
wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / wR2 [alle Reflexe]	0.1093 / 0.1191
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\min.}$ , $\Delta\rho_{\max.}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-2.401, 3.153

**Tabelle C.13:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren der RT-Messung von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  bei Verwendung von Ag-K $\alpha$ -Strahlung. Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$	Besetzung
Hg1	8d	0.26624(3)	0.17148(3)	0.12365(2)	325(1)	0.94(2)
Hg2	4c	½	0.45304(5)	¼	370(2)	0.94(2)
Hg3	4c	0	0	0	342(1)	0.94(2)
Sb1	8d	0.37607(4)	0.43685(5)	0.12379(3)	265(2)	0.94(2)
Ga1	8d	0.10906(8)	0.4178(1)	0.37170(6)	345(3)	0.95(2)
<b>Cl1</b>	<b>8d</b>	<b>0.0398(3)</b>	<b>0.3488(4)</b>	<b>0.0665(2)</b>	<b>608(11)</b>	<b>0.97(2)</b>
<b>Cl2</b>	<b>8d</b>	<b>0.2502(3)</b>	<b>0.4137(7)</b>	<b>0.4471(2)</b>	<b>848(19)</b>	<b>1</b>
<b>Cl3</b>	<b>8d</b>	<b>0.1404(4)</b>	<b>0.259(1)</b>	<b>0.2815(4)</b>	<b>1480(50)</b>	<b>0.94(3)</b>
<b>Cl4</b>	<b>8d</b>	<b>0.4159(7)</b>	<b>0.140(1)</b>	<b>0.3289(9)</b>	<b>2240(80)</b>	<b>1.00(3)</b>

**Tabelle C.14:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) der RT-Messung von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  bei Verwendung von Ag-K $\alpha$ -Strahlung. Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg1	339(2)	285(1)	352(2)	-19(1)	-15(1)	-32(1)
Hg2	444(3)	346(2)	321(2)	0	-149(2)	0
Hg3	296(2)	375(2)	355(2)	1(2)	-2(2)	-15(1)
Sb1	297(3)	243(2)	255(2)	-5(2)	-55(2)	-7(2)
Ga1	293(5)	412(5)	329(5)	16(4)	-74(4)	-13(3)
<b>Cl1</b>	<b>497(16)</b>	<b>690(20)</b>	<b>640(20)</b>	<b>198(15)</b>	<b>123(13)</b>	<b>223(13)</b>
<b>Cl2</b>	<b>501(18)</b>	<b>1600(50)</b>	<b>441(18)</b>	<b>-70(20)</b>	<b>-209(14)</b>	<b>-100(20)</b>
<b>Cl3</b>	<b>690(30)</b>	<b>2660(100)</b>	<b>1100(50)</b>	<b>-1400(60)</b>	<b>320(30)</b>	<b>-500(40)</b>
<b>Cl4</b>	<b>1120(50)</b>	<b>1360(70)</b>	<b>4240(190)</b>	<b>1960(100)</b>	<b>350(80)</b>	<b>-10(40)</b>

**Tabelle C.15:** Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  (TT, Ag-K $\alpha$ -Strahlung).

Verbindung	$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$
Pearson-Symbol	<i>oP68</i>
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	734.45
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>cn</i> (Nr.: 33)
Gitterkonstanten /pm	a = 1192.20(9) b = 870.14(7) c = 1732.5(1)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.7974(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	5.428
Farbe / Morphologie	Rot-transparentes Kuboktaeder
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.6 × 0.4 × 0.4
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	100(1)
Wellenlänge /pm	56.086 (Ag-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	60
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	0.0 – 270.4, 0.8
Anzahl der Bilder	338
Belichtungszeit pro Bild /min	7
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.47 – 28.12
Meßbereich (hkl)	-19 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 14, -28 ≤ l ≤ 28
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	47271 / 8888 / 8661
F(000)	2480
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.12^\circ$	99.6
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Ag-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	22.310
Absorptionskorrektur	flächenoptimiert, X-SHAPE [36]
Transmission $T_{\text{min}}$ , $T_{\text{max}}$	0.0137, 0.0413
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	8888 / 1 / 162
$R_{\text{int}}$ , $R_\sigma$	0.1098, 0.0498
Goodness-of-fit on $F^2$ / FLACK-Parameter [120]	1.085 / 0.428(8)
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / R1 [alle Reflexe]	0.0380 / 0.0389
wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / wR2 [alle Reflexe]	0.0962 / 0.0968
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-3.776, 4.440

**Tabelle C.16:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren der TT-Messung von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  bei Verwendung von Ag-K $\alpha$ -Strahlung. Die mit Großbuchstaben gekennzeichneten Lagen ergeben sich aus den Lagen der RT-Phase durch die Symmetriereduktion (z.B. Hg1 (RT)  $\rightarrow$  Hg1A + Hg1B (TT)).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq.}$	Besetzung
Hg1A	4a	0.33123(3)	0.08521(3)	0.37535(2)	118.8(9)	0.98(2)
Hg1B	4a	0.86616(3)	0.08383(3)	0.12163(2)	117(1)	0.96(2)
Hg2	4a	0.59554(3)	0.30063(3)	0.24185(2)	121.1(8)	0.96(2)
Hg3	4a	0.60183(3)	0.24313(3)	0.49156(2)	116.4(7)	0.97(2)
Sb1A	4a	0.72351(5)	0.31861(6)	0.11687(3)	86(2)	0.96(2)
Sb1B	4a	0.47516(5)	0.31786(6)	0.37008(3)	89(2)	0.97(2)
Ga1A	4a	0.98970(8)	0.3324(1)	0.37725(5)	103(3)	0.97(2)
Ga1B	4a	0.20988(8)	0.3385(1)	0.13503(6)	105(3)	0.97(2)
Cl1A	4a	0.1357(2)	0.4233(3)	0.4377(2)	208(6)	1.00(2)
Cl1B	4a	0.0564(2)	0.3821(3)	0.0709(1)	176(6)	0.95(2)
Cl2A	4a	0.8391(2)	0.3839(3)	0.4429(1)	161(6)	0.95(2)
Cl2B	4a	0.3450(2)	0.3047(3)	0.0529(1)	185(6)	0.99(2)
Cl3A	4a	0.9721(2)	0.4439(4)	0.2667(2)	261(8)	0.96(2)
Cl3B	4a	0.7508(2)	0.0363(3)	0.2944(2)	216(7)	0.96(2)
Cl4A	4a	0.0142(2)	0.0896(2)	0.3669(2)	188(7)	0.97(2)
Cl4B	4a	0.1939(2)	0.1389(3)	0.2075(2)	245(7)	1

**Tabelle C.17:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) der TT-Messung von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  bei Verwendung von Ag-K $\alpha$ -Strahlung. Die mit Großbuchstaben gekennzeichneten Lagen ergeben sich aus den Lagen der RT-Phase durch die Symmetriereduktion (z.B. Hg1 (RT)  $\rightarrow$  Hg1A + Hg1B (TT)).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg1A	121(1)	110(1)	125(1)	-2.1(8)	1.9(9)	-13.1(8)
Hg1B	116(1)	111(1)	125(1)	3.3(8)	-5.1(9)	21.9(8)
Hg2	129(1)	139(1)	96(1)	5.0(8)	25(1)	4(1)
Hg3	110(1)	138(1)	101(1)	1.6(8)	-14(1)	-3.3(7)
Sb1A	93(2)	89(2)	76(2)	-1(1)	6(1)	3(1)
Sb1B	94(2)	96(2)	78(2)	0(1)	6(1)	3(1)
Ga1A	102(4)	117(4)	89(4)	19(3)	13(2)	10(3)
Ga1B	114(4)	112(4)	89(4)	-2(3)	20(3)	5(3)
Cl1A	184(9)	160(9)	279(12)	5(7)	-40(8)	-65(6)
Cl1B	157(9)	216(10)	156(10)	-27(7)	-23(6)	59(7)
Cl2A	157(9)	193(9)	133(9)	-1(6)	58(6)	26(6)
Cl2B	159(9)	239(10)	157(9)	-50(7)	64(6)	-18(6)
Cl3A	226(11)	386(15)	171(11)	150(10)	42(8)	93(9)
Cl3B	153(9)	248(12)	247(12)	139(8)	-10(7)	3(7)
Cl4A	192(10)	129(9)	243(12)	-43(7)	-12(7)	14(6)
Cl4B	265(10)	207(10)	262(12)	112(8)	43(8)	20(7)

## C.7 Vergleich von TT- und RT-[Hg<sub>2</sub>Sb]GaCl<sub>4</sub>

**Tabelle C.18:** Vergleich der Abstände [pm] und Winkel [°] des cristobalitähnlichen Kationenteilgerüsts in der RT- und TT-Modifikation von [Hg<sub>2</sub>Sb]GaCl<sub>4</sub> (Werte aus der Messung mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung). Die mit Großbuchstaben gekennzeichneten Lagen ergeben sich aus den Lagen der RT-Phase durch die Symmetriereduktion (z.B. Hg1 (RT)  $\rightarrow$  Hg1A + Hg1B (TT)).

RT-Modifikation <sup>a)</sup>			
Abstände		Winkel	
Sb1–Hg1 <sup>1,3</sup>	267.10(8)	Hg1 <sup>1,3</sup> –Sb1–Hg1 <sup>6,8</sup>	110.78(2)
Sb1–Hg1 <sup>6,8</sup>	267.23(8)	Hg1 <sup>1,3</sup> –Sb1–Hg2	108.79(3)
Sb1–Hg2	266.76(7)	Hg1 <sup>1,3</sup> –Sb1–Hg3	116.78(3)
Sb1–Hg3	268.69(7)	Hg1 <sup>6,8</sup> –Sb1–Hg2	108.44(3)
		Hg1 <sup>6,8</sup> –Sb1–Hg3	101.27(2)
		Hg2–Sb1–Hg3	110.37(2)
		Sb1–Hg1–Sb1	169.93(3)
		Sb1–Hg2–Sb1	173.95(4)
		Sb1–Hg3–Sb1	180.00(3)
TT-Modifikation			
Abstände		Winkel	
Sb1A–Hg1A	266.7(1)	Hg1A–Sb1A–Hg1B	111.05(5)
Sb1A–Hg1B	267.1(1)	Hg1A–Sb1A–Hg2	106.92(4)
Sb1A–Hg2	266.1(1)	Hg1A–Sb1A–Hg3	118.32(4)
Sb1A–Hg3	267.8(1)	Hg1B–Sb1A–Hg2	107.31(4)
		Hg1B–Sb1A–Hg3	102.64(4)
		Hg2–Sb1A–Hg3	110.15(6)
Sb1B–Hg1A	266.5(1)	Hg1A–Sb1B–Hg1B	110.52(5)
Sb1B–Hg1B	266.7(1)	Hg1A–Sb1B–Hg2	109.60(4)
Sb1B–Hg2	266.5(1)	Hg1A–Sb1B–Hg3	98.97(4)
Sb1B–Hg3	268.8(1)	Hg1B–Sb1B–Hg2	110.89(4)
		Hg1B–Sb1B–Hg3	116.26(4)
		Hg2–Sb1B–Hg3	109.94(6)
		Sb1A–Hg1A–Sb1B	169.11(5)
		Sb1A–Hg1B–Sb1B	169.58(5)
		Sb1A–Hg2–Sb1B	173.25(4)
		Sb1A–Hg3–Sb1B	177.11(5)

<sup>a)</sup> Symmetrieeoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z ; <sup>2)</sup> -x+1/2, -y+1/2, z+1/2 ; <sup>3)</sup> -x, y, -z+1/2 ; <sup>4)</sup> x+1/2, -y+1/2, -z ; <sup>5)</sup> -x, -y, -z ; <sup>6)</sup> x-1/2, y-1/2, -z-1/2 ; <sup>7)</sup> x, -y, z-1/2 ; <sup>8)</sup> -x-1/2, y-1/2, z.

**Tabelle C.19:** Vergleich der Abstände [pm] und Winkel [°] innerhalb der GaCl<sub>4</sub>-Tetraeder in der RT- und TT-Modifikation von [Hg<sub>2</sub>Sb]GaCl<sub>4</sub> (Werte aus der Messung mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung). Die mit Großbuchstaben gekennzeichneten Lagen ergeben sich aus den Lagen der RT-Phase durch die Symmetriereduktion (z.B. Hg1 (RT)  $\rightarrow$  Hg1A + Hg1B (TT)).

<b>RT-Modifikation</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
Ga1–Cl1	217.3(4)	Cl1–Ga1–Cl2	109.6(2)
Ga1–Cl2	214.7(4)	Cl1–Ga1–Cl3	109.5(2)
Ga1–Cl3	214.5(6)	Cl1–Ga1–Cl4	108.2(4)
Ga1–Cl4	210.4(7)	Cl2–Ga1–Cl3	107.4(3)
		Cl2–Ga1–Cl4	110.2(4)
		Cl3–Ga1–Cl4	112.0(7)
<b>TT-Modifikation</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
Ga1A–Cl1A	218.1(5)	Cl1A–Ga1A–Cl2A	109.4(2)
Ga1A–Cl2A	217.9(5)	Cl1A–Ga1A–Cl3A	109.9(3)
Ga1A–Cl3A	217.3(5)	Cl1A–Ga1A–Cl4A	107.1(2)
Ga1A–Cl4A	214.4(5)	Cl2A–Ga1A–Cl3A	107.1(2)
		Cl2A–Ga1A–Cl4A	111.1(2)
		Cl3A–Ga1A–Cl4A	112.3(3)
Ga1B–Cl1B	217.4(5)	Cl1B–Ga1B–Cl2B	108.6(2)
Ga1B–Cl2B	217.0(5)	Cl1B–Ga1B–Cl3B	109.6(2)
Ga1B–Cl3B	216.9(5)	Cl1B–Ga1B–Cl4B	111.0(3)
Ga1B–Cl4B	215.1(5)	Cl2B–Ga1B–Cl3B	108.3(2)
		Cl2B–Ga1B–Cl4B	110.0(2)
		Cl3B–Ga1B–Cl4B	109.3(3)

## C.8 Meß- und Strukturdaten von [Hg<sub>2</sub>Sb]AlCl<sub>4</sub>

**Tabelle C.20:** Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an [Hg<sub>2</sub>Sb]AlCl<sub>4</sub> (RT).

Verbindung	[Hg <sub>2</sub> Sb]AlCl <sub>4</sub>
Pearson-Symbol	<i>oP68</i>
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	691.71
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (Nr.: 60)
Gitterkonstanten /pm	a = 1197.71(5) b = 878.26(4) c = 1752.37(7)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.8433(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	4.985
Farbe / Morphologie	Rot-transparentes Kuboktaeder
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.2 × 0.2 × 0.1
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	293(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-Kα)
Plattenabstand /mm	55
φ-Bereich /°, Δφ /°	0.0 – 200.0, 0.5
Anzahl der Bilder	400
Belichtungszeit pro Bild /min	9
Meßbereich (Θ) /°	2.88 – 29.11
Meßbereich (hkl)	-16 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 23
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	18576 / 2467 / 2009
F(000)	2336
Vollständigkeit bis Θ = 29.11°	99.7
Absorptionskoeffizient μ <sub>Mo-Kα</sub> /mm <sup>-1</sup>	37.307
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.0134, 0.0468
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	2467 / 0 / 84
R <sub>int</sub> , R <sub>σ</sub>	0.1008, 0.0497
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.134
R1 [I > 2σ(I)] / R1 [alle Reflexe]	0.0427 / 0.0564
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 [alle Reflexe]	0.0925 / 0.0971
Restelektronendichte Δρ <sub>min.</sub> , Δρ <sub>max.</sub> /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-2.097, 2.170



**Tabelle C.21:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^3$ ) und Besetzungsfaktoren für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  (RT). Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$	Besetzung
Hg1	8d	0.26608(4)	0.17273(5)	0.12370(3)	285(2)	0.98(2)
Hg2	4c	½	0.45361(8)	¼	316(2)	0.99(2)
Hg3	4c	0	0	0	300(2)	0.99(2)
Sb1	8d	0.37588(6)	0.43800(8)	0.12381(4)	212(2)	0.98(2)
Al1	8d	0.1095(3)	0.4180(4)	0.3720(2)	282(13)	0.97(3)
<b>Cl1</b>	<b>8d</b>	<b>0.0362(3)</b>	<b>0.3478(5)</b>	<b>0.0678(3)</b>	<b>584(16)</b>	<b>0.97(3)</b>
<b>Cl2</b>	<b>8d</b>	<b>0.2485(4)</b>	<b>0.4138(8)</b>	<b>0.4460(2)</b>	<b>760(20)</b>	<b>0.99(3)</b>
<b>Cl3</b>	<b>8d</b>	<b>0.1408(5)</b>	<b>0.262(1)</b>	<b>0.2831(4)</b>	<b>1250(40)</b>	<b>0.97(3)</b>
<b>Cl4</b>	<b>8d</b>	<b>0.4174(7)</b>	<b>0.1376(9)</b>	<b>0.3331(8)</b>	<b>1810(70)</b>	<b>1</b>

**Tabelle C.22:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  (RT). Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg1	318(2)	230(2)	305(3)	-18(2)	-11(2)	-45(2)
Hg2	389(4)	300(4)	257(4)	0	-122(3)	0
Hg3	291(3)	338(4)	271(4)	9(3)	-14(3)	-10(2)
Sb1	257(4)	183(4)	196(4)	-4(3)	-37(3)	-9(2)
Al1	273(19)	330(20)	250(20)	10(15)	-60(15)	-15(14)
<b>Cl1</b>	<b>490(20)</b>	<b>650(30)</b>	<b>610(30)</b>	<b>240(20)</b>	<b>148(18)</b>	<b>252(19)</b>
<b>Cl2</b>	<b>460(20)</b>	<b>1420(60)</b>	<b>390(20)</b>	<b>-70(30)</b>	<b>-216(18)</b>	<b>-70(20)</b>
<b>Cl3</b>	<b>620(30)</b>	<b>2230(100)</b>	<b>890(50)</b>	<b>-1170(60)</b>	<b>170(30)</b>	<b>-320(40)</b>
<b>Cl4</b>	<b>1110(60)</b>	<b>940(60)</b>	<b>3370(170)</b>	<b>-1390(80)</b>	<b>330(100)</b>	<b>-40(50)</b>

Tabelle C.23: Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  (TT).

Verbindung	$[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$
Pearson-Symbol	<i>oP68</i>
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	691.71
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>cn</i> (Nr.: 33)
Gitterkonstanten /pm	a = 1195.29(7) b = 875.36(3) c = 1745.32(7)
Volumen /nm <sup>3</sup>	1.8261(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	5.032
Farbe / Morphologie	Rot-transparentes Kuboktaeder
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.2 × 0.2 × 0.1
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	173(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	55
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	0.0 – 200.0, 0.5
Anzahl der Bilder	400
Belichtungszeit pro Bild /min	9
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.60 – 29.14
Meßbereich (hkl)	-16 ≤ h ≤ 16, -11 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 23
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	14829 / 4545 / 4282
F(000)	2336
Vollständigkeit bis $\Theta = 29.14^\circ$	91.8
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	37.658
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission $T_{\text{min}}$ , $T_{\text{max}}$	0.0136, 0.0500
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4545 / 1 / 162
$R_{\text{int}}$ , $R_\sigma$	0.0775, 0.0488
Goodness-of-fit on $F^2$ / FLACK-Parameter [120]	1.067 / 0.58(1)
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / R1 [alle Reflexe]	0.0383 / 0.0408
wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / wR2 [alle Reflexe]	0.0993 / 0.1005
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-2.075, 2.875

**Tabelle C.24:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  (TT). Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen. Die mit Großbuchstaben gekennzeichneten Lagen ergeben sich aus den Lagen der RT-Phase durch die Symmetriereduktion (z.B. Hg1 (RT)  $\rightarrow$  Hg1A + Hg1B (TT)).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Besetzung
Hg1A	4a	0.33185(5)	0.08286(7)	0.37536(3)	147(3)	0.98(2)
Hg1B	4a	0.86599(5)	0.08182(7)	0.12210(3)	145(3)	0.98(3)
Hg2	4a	0.59616(7)	0.29955(6)	0.24284(3)	159(2)	0.99(2)
Hg3	4a	0.60182(7)	0.24364(7)	0.49258(3)	148(2)	1.00(3)
Sb1A	4a	0.7226(1)	0.3168(1)	0.11770(5)	92(4)	0.97(3)
Sb1B	4a	0.4741(1)	0.3159(1)	0.37069(5)	100(4)	1.00(3)
Al1A	4a	0.9877(5)	0.3328(6)	0.3775(2)	110(20)	0.94(4)
Al1B	4a	0.2089(5)	0.3372(6)	0.1340(2)	113(18)	0.99(4)
Cl1A	4a	0.1325(4)	0.4215(5)	0.4357(3)	284(16)	0.97(4)
Cl1B	4a	0.0584(4)	0.3820(6)	0.0716(3)	278(15)	1
Cl2A	4a	0.8421(3)	0.3775(5)	0.4429(2)	213(14)	0.94(3)
Cl2B	4a	0.3429(4)	0.3072(5)	0.0545(2)	267(15)	0.96(3)
Cl3A	4a	0.9690(4)	0.4438(8)	0.2701(3)	408(19)	0.98(3)
Cl3B	4a	0.7475(4)	0.0275(6)	0.2942(3)	333(16)	1.00(3)
Cl4A	4a	0.0141(4)	0.0958(5)	0.3645(3)	318(17)	1.00(4)
Cl4B	4a	0.1925(5)	0.1382(6)	0.2017(4)	440(20)	0.97(3)

**Tabelle C.25:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$  (TT). Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen. Die mit Großbuchstaben gekennzeichneten Lagen ergeben sich aus den Lagen der RT-Phase durch die Symmetriereduktion (z.B. Hg1 (RT)  $\rightarrow$  Hg1A + Hg1B (TT)).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg1A	198(4)	80(4)	163(4)	-5(1)	-1(2)	-21(2)
Hg1B	189(4)	84(3)	161(4)	7(2)	-10(2)	41(2)
Hg2	222(3)	133(3)	121(3)	4(2)	5.2(2)	0(3)
Hg3	180(2)	143(3)	119(3)	3(2)	-16(2)	5(2)
Sb1A	151(6)	41(5)	83(5)	0(3)	6(3)	4(3)
Sb1B	149(6)	68(6)	84(5)	-2(3)	12(3)	13(3)
Al1A	140(30)	130(30)	50(30)	44(16)	31(14)	-54(19)
Al1B	190(30)	90(30)	60(20)	-25(14)	36(15)	-23(18)
Cl1A	290(20)	170(20)	390(30)	31(17)	-62(17)	-130(14)
Cl1B	270(20)	320(20)	240(20)	-103(18)	-64(15)	99(16)
Cl2A	250(20)	250(20)	140(20)	25(15)	98(14)	27(16)
Cl2B	270(20)	330(30)	190(20)	-92(16)	106(16)	-2(17)
<b>Cl3A</b>	<b>350(30)</b>	<b>630(40)</b>	<b>250(30)</b>	<b>270(20)</b>	<b>63(18)</b>	<b>140(20)</b>
<b>Cl3B</b>	<b>290(20)</b>	<b>340(30)</b>	<b>370(30)</b>	<b>270(20)</b>	<b>-33(17)</b>	<b>-35(17)</b>
<b>Cl4A</b>	<b>390(30)</b>	<b>90(20)</b>	<b>480(30)</b>	<b>-111(16)</b>	<b>-47(19)</b>	<b>39(15)</b>
<b>Cl4B</b>	<b>610(40)</b>	<b>270(30)</b>	<b>450(40)</b>	<b>260(2)</b>	<b>150(20)</b>	<b>80(20)</b>

## C.9 Vergleich von TT- und RT-[Hg<sub>2</sub>Sb]AlCl<sub>4</sub>

**Tabelle C.26:** Vergleich der Abstände [pm] und Winkel [°] des cristobalitähnlichen Kationenteilgerüsts in der RT- und TT-Modifikation von [Hg<sub>2</sub>Sb]AlCl<sub>4</sub>. Die mit Großbuchstaben gekennzeichneten Lagen ergeben sich aus den Lagen der RT-Phase durch die Symmetriereduktion (z.B. Hg1 (RT) → Hg1A + Hg1B (TT)).

RT-Modifikation <sup>a)</sup>			
Abstände		Winkel	
Sb1–Hg1 <sup>1,3</sup>	267.53(8)	Hg1 <sup>1,3</sup> –Sb1–Hg1 <sup>6,8</sup>	111.04(2)
Sb1–Hg1 <sup>6,8</sup>	267.22(8)	Hg1 <sup>1,3</sup> –Sb1–Hg2	108.62(3)
Sb1–Hg2	266.81(7)	Hg1 <sup>1,3</sup> –Sb1–Hg3	116.62(3)
Sb1–Hg3	268.59(8)	Hg1 <sup>6,8</sup> –Sb1–Hg2	108.38(3)
		Hg1 <sup>6,8</sup> –Sb1–Hg3	101.25(3)
		Hg2–Sb1–Hg3	110.53(2)
		Sb1–Hg1–Sb1	169.93(3)
		Sb1–Hg2–Sb1	174.11(4)
		Sb1–Hg3–Sb1	180.00(3)
TT-Modifikation			
Abstände		Winkel	
Sb1A–Hg1A	267.3(1)	Hg1A–Sb1A–Hg1B	110.81(5)
Sb1A–Hg1B	267.8(1)	Hg1A–Sb1A–Hg2	106.84(4)
Sb1A–Hg2	266.0(1)	Hg1A–Sb1A–Hg3	118.27(4)
Sb1A–Hg3	267.1(1)	Hg1B–Sb1A–Hg2	107.25(4)
		Hg1B–Sb1A–Hg3	102.55(4)
		Hg2–Sb1A–Hg3	110.67(5)
Sb1B–Hg1A	265.6(1)	Hg1A–Sb1B–Hg1B	111.04(5)
Sb1B–Hg1B	266.5(1)	Hg1A–Sb1B–Hg2	109.53(4)
Sb1B–Hg2	267.0(1)	Hg1A–Sb1B–Hg3	99.11(4)
Sb1B–Hg3	269.4(1)	Hg1B–Sb1B–Hg2	110.55(4)
		Hg1B–Sb1B–Hg3	116.26(4)
		Hg2–Sb1B–Hg3	109.73(5)
		Sb1A–Hg1A–Sb1B	169.44(5)
		Sb1A–Hg1B–Sb1B	169.17(5)
		Sb1A–Hg2–Sb1B	173.51(3)
		Sb1A–Hg3–Sb1B	176.96(5)

<sup>a)</sup> Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z; <sup>2)</sup> -x+1/2, -y+1/2, z+1/2; <sup>3)</sup> -x, y, -z+1/2; <sup>4)</sup> x+1/2, -y+1/2, -z; <sup>5)</sup> -x, -y, -z; <sup>6)</sup> x-1/2, y-1/2, -z-1/2; <sup>7)</sup> x, -y, z-1/2; <sup>8)</sup> -x-1/2, y-1/2, z.

**Tabelle C.27:** Vergleich der Abstände [pm] und Winkel [°] innerhalb der  $\text{AlCl}_4$ -Tetraeder in der RT- und TT-Modifikation von  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{AlCl}_4$ . Die mit Großbuchstaben gekennzeichneten Lagen ergeben sich aus den Lagen der RT-Phase durch die Symmetriereduktion (z.B.  $\text{Hg1 (RT)} \rightarrow \text{Hg1A} + \text{Hg1B (TT)}$ ).

<b>RT-Modifikation</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
Al1–Cl1	213.1(5)	Cl1–Al1–Cl2	109.6(3)
Al1–Cl2	211.1(5)	Cl1–Al1–Cl3	108.9(3)
Al1–Cl3	210.7(6)	Cl1–Al1–Cl4	107.8(4)
Al1–Cl4	207.1(7)	Cl2–Al1–Cl3	107.6(3)
		Cl2–Al1–Cl4	110.0(4)
		Cl3–Al1–Cl4	112.9(5)
<b>TT-Modifikation</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
Al1A–Cl1A	215.2(7)	Cl1A–Al1A–Cl2A	109.9(3)
Al1A–Cl2A	211.8(7)	Cl1A–Al1A–Cl3A	109.7(3)
Al1A–Cl3A	212.4(6)	Cl1A–Al1A–Cl4A	106.6(3)
Al1A–Cl4A	211.1(7)	Cl2A–Al1A–Cl3A	107.7(3)
		Cl2A–Al1A–Cl4A	111.2(3)
		Cl3A–Al1A–Cl4A	111.8(3)
Al1B–Cl1B	214.1(7)	Cl1B–Al1B–Cl2B	108.7(3)
Al1B–Cl2B	213.6(6)	Cl1B–Al1B–Cl3B	109.7(3)
Al1B–Cl3B	213.4(6)	Cl1B–Al1B–Cl4B	110.9(3)
Al1B–Cl4B	211.4(7)	Cl2B–Al1B–Cl3B	108.4(3)
		Cl2B–Al1B–Cl4B	109.4(3)
		Cl3B–Al1B–Cl4B	109.6(3)

## C.10 Strukturdaten von [Hg<sub>6</sub>As<sub>4</sub>](InBr<sub>6</sub>)Br

**Tabelle C.28:** Abstände [pm] und Winkel [°] der As<sub>2</sub>Hg<sub>6/2</sub>-Hantel der Verbindung [Hg<sub>6</sub>As<sub>4</sub>](InBr<sub>6</sub>)Br.

Abstände		Winkel <sup>a)</sup>	
As1–As2	244.8(2)	Hg–As1–Hg (3x)	108.65(3)
As1–Hg (3x)	253.60(6)	Hg–As2–Hg (3x)	106.11(3)
As2–Hg (3x)	253.85(6)	As1–As2–Hg (3x)	112.66(3)
		As2–As1–Hg (3x)	110.28(3)
		As1–Hg–As2 (6x)	166.82(3)
		Hg <sup>1</sup> –As2–As1–Hg <sup>15</sup>	154.96(0)
		Hg <sup>5</sup> –As2–As1–Hg <sup>19</sup>	154.96(0)
		Hg <sup>9</sup> –As2–As1–Hg <sup>23</sup>	154.96(0)

**Tabelle C.29:** In–Br–Abstände [pm] und ausgewählte Winkel [°] innerhalb der InBr<sub>6</sub>-Oktaeder.

Abstände		Winkel <sup>a)</sup>	
In–Br (6x)	266.90(8)	Br <sup>12</sup> –In–Br <sup>13</sup>	88.66(2)
		Br <sup>12</sup> –In–Br <sup>6</sup>	91.34(2)
		Br <sup>12</sup> –In–Br <sup>24</sup>	180.00(4)
		Br <sup>12</sup> –In–Br <sup>1</sup>	91.34(2)
		Br <sup>12</sup> –In–Br <sup>18</sup>	88.66(2)
		Br <sup>13</sup> –In–Br <sup>6</sup>	88.66(2)
		Br <sup>13</sup> –In–Br <sup>24</sup>	91.34(2)
		Br <sup>13</sup> –In–Br <sup>1</sup>	180.00(3)
		Br <sup>13</sup> –In–Br <sup>18</sup>	91.34(2)
		Br <sup>6</sup> –In–Br <sup>24</sup>	88.66(2)
		Br <sup>6</sup> –In–Br <sup>1</sup>	91.34(2)
		Br <sup>6</sup> –In–Br <sup>18</sup>	180.00(5)
		Br <sup>24</sup> –In–Br <sup>1</sup>	88.66(2)
		Br <sup>24</sup> –In–Br <sup>18</sup>	91.34(2)
		Br <sup>1</sup> –In–Br <sup>18</sup>	88.66(2)

<sup>a)</sup> Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z; <sup>2)</sup> -x+1/2, -y, z+1/2; <sup>3)</sup> -x, y+1/2, -z+1/2; <sup>4)</sup> x+1/2, -y+1/2, -z; <sup>5)</sup> z, x, y; <sup>6)</sup> z+1/2, -x+1/2, -y; <sup>7)</sup> -z+1/2, -x, y+1/2; <sup>8)</sup> -z, x+1/2, -y+1/2; <sup>9)</sup> y, z, x; <sup>10)</sup> -y, z+1/2, -x+1/2; <sup>11)</sup> y+1/2, -z+1/2, -x; <sup>12)</sup> -y+1/2, -z, x+1/2; <sup>13)</sup> -x, -y, -z; <sup>14)</sup> x-1/2, y, -z-1/2; <sup>15)</sup> x, -y-1/2, z-1/2; <sup>16)</sup> -x-1/2, y-1/2, z; <sup>17)</sup> -z, -x, -y; <sup>18)</sup> -z-1/2, x-1/2, y; <sup>19)</sup> z-1/2, x, -y-1/2; <sup>20)</sup> z, -x-1/2, y-1/2; <sup>21)</sup> -y, -z, -x; <sup>22)</sup> y, -z-1/2, x-1/2; <sup>23)</sup> -y-1/2, z-1/2, x; <sup>24)</sup> y-1/2, z, -x-1/2.

## C.11 Meß- und Strukturdaten von $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$

**Tabelle C.30:** Meß- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse an  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ .

Verbindung	$[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$
Pearson-Symbol	<i>cP</i> 92
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	2364.73
Raumgruppe	<i>Pa</i> $\bar{3}$ (Nr.: 205)
Gitterkonstanten /pm	a = 1296.16(8)
Volumen /nm <sup>3</sup>	2.1776(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	7.213
Farbe / Morphologie	Rot-transparentes gestumpftes Kuboktaeder
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.20 × 0.20 × 0.20
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur /K	293(1)
Wellenlänge /pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Plattenabstand /mm	60
$\varphi$ -Bereich /°, $\Delta\varphi$ /°	-0.5 – 149.9, 1.6
Anzahl der Bilder	94
Belichtungszeit pro Bild /min	10
Meßbereich ( $\Theta$ ) /°	2.72 – 28.20
Meßbereich (hkl)	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17
Reflexe (gemessen / unabhängig / signifikant)	14806 / 903 / 657
F(000)	3912
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.20^\circ$	99.8
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ /mm <sup>-1</sup>	60.858
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE [36]
Transmission $T_{\text{min}}$ , $T_{\text{max}}$	0.0037, 0.0256
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	903 / 0 / 35
$R_{\text{int}}$ , $R_\sigma$	0.2252, 0.0669
Goodness-of-fit on $F^2$	1.015
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / R1 [alle Reflexe]	0.0466 / 0.0687
wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ] / wR2 [alle Reflexe]	0.1122 / 0.1207
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-1.870, 2.186



**Tabelle C.31:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ . Hervorgehoben sind Atome, die besonders große thermische Auslenkungsparameter zeigen.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$	Besetzung
Hg	24d	0.18646(6)	0.30029(6)	0.45328(5)	389(3)	0.96(3)
Sb1	8c	0.14576(8)	0.14576(8)	0.14576(8)	200(6)	0.97(3)
Sb2	8c	0.26946(7)	0.26946(7)	0.26946(7)	223(6)	0.99(3)
In	4b	½	0	0	219(10)	0.99(4)
Br1	24d	0.4505(1)	0.1972(1)	0.04309(1)	272(6)	0.99(3)
<b>Br2</b>	<b>4a</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>670(30)</b>	<b>1</b>

**Tabelle C.32:** Abstände [pm] und Winkel [°] der  $\text{Sb}_2\text{Hg}_{6/2}$ -Hantel der Verbindung  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ .

Abstände	Winkel <sup>a)</sup>		
Sb1–Sb2	277.7(2)	Hg–Sb1–Hg (3x)	112.64(4)
Sb1–Hg (3x)	264.42(9)	Hg–Sb2–Hg (3x)	106.97(4)
Sb2–Hg (3x)	264.46(9)	Sb1–Sb2–Hg (3x)	111.87(4)
		Sb2–Sb1–Hg (3x)	106.08(4)
		Sb1–Hg–Sb2 (6x)	166.21(5)
		Hg <sup>1</sup> –Sb2–Sb1–Hg <sup>15</sup>	152.1(·)
		Hg <sup>5</sup> –Sb2–Sb1–Hg <sup>19</sup>	152.1(·)
		Hg <sup>9</sup> –Sb2–Sb1–Hg <sup>23</sup>	152.1(·)

<sup>a)</sup> Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z; <sup>2)</sup> -x+½, -y, z+½; <sup>3)</sup> -x, y+½, -z+½; <sup>4)</sup> x+½, -y+½, -z; <sup>5)</sup> z, x, y; <sup>6)</sup> z+½, -x+½, -y; <sup>7)</sup> -z+½, -x, y+½; <sup>8)</sup> -z, x+½, -y+½; <sup>9)</sup> y, z, x; <sup>10)</sup> -y, z+½, -x+½; <sup>11)</sup> y+½, -z+½, -x; <sup>12)</sup> -y+½, -z, x+½; <sup>13)</sup> -x, -y, -z; <sup>14)</sup> x-½, y, -z-½; <sup>15)</sup> x, -y-½, z-½; <sup>16)</sup> -x-½, y-½, z; <sup>17)</sup> -z, -x, -y; <sup>18)</sup> -z-½, x-½, y; <sup>19)</sup> z-½, x, -y-½; <sup>20)</sup> z, -x-½, y-½; <sup>21)</sup> -y, -z, -x; <sup>22)</sup> y, -z-½, x-½; <sup>23)</sup> -y-½, z-½, x; <sup>24)</sup> y-½, z, -x-½.

Tabelle C.33: In–Br-Abstände [pm] und ausgewählte Winkel [°] innerhalb der InBr<sub>6</sub>-Oktaeder.

Abstände		Winkel <sup>a)</sup>	
In–Br (6x)	269.4(2)	Br <sup>12</sup> –In–Br <sup>13</sup>	88.84(5)
		Br <sup>12</sup> –In–Br <sup>6</sup>	91.16(5)
		Br <sup>12</sup> –In–Br <sup>24</sup>	180.00(9)
		Br <sup>12</sup> –In–Br <sup>1</sup>	91.16(5)
		Br <sup>12</sup> –In–Br <sup>18</sup>	88.84(5)
		Br <sup>13</sup> –In–Br <sup>6</sup>	88.84(5)
		Br <sup>13</sup> –In–Br <sup>24</sup>	91.16(5)
		Br <sup>13</sup> –In–Br <sup>1</sup>	180.00(9)
		Br <sup>13</sup> –In–Br <sup>18</sup>	91.16(5)
		Br <sup>6</sup> –In–Br <sup>24</sup>	88.84(5)
		Br <sup>6</sup> –In–Br <sup>1</sup>	91.16(5)
		Br <sup>6</sup> –In–Br <sup>18</sup>	180.00(9)
		Br <sup>24</sup> –In–Br <sup>1</sup>	88.84(5)
		Br <sup>24</sup> –In–Br <sup>18</sup>	91.16(5)
		Br <sup>1</sup> –In–Br <sup>18</sup>	88.84(5)

<sup>a)</sup> Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z ; <sup>2)</sup> -x+1/2, -y, z+1/2 ; <sup>3)</sup> -x, y+1/2, -z+1/2 ; <sup>4)</sup> x+1/2, -y+1/2, -z ; <sup>5)</sup> z, x, y ;  
<sup>6)</sup> z+1/2, -x+1/2, -y ; <sup>7)</sup> -z+1/2, -x, y+1/2 ; <sup>8)</sup> -z, x+1/2, -y+1/2 ; <sup>9)</sup> y, z, x ;  
<sup>10)</sup> -y, z+1/2, -x+1/2 ; <sup>11)</sup> y+1/2, -z+1/2, -x ; <sup>12)</sup> -y+1/2, -z, x+1/2 ; <sup>13)</sup> -x, -y, -z ;  
<sup>14)</sup> x-1/2, y, -z-1/2 ; <sup>15)</sup> x, -y-1/2, z-1/2 ; <sup>16)</sup> -x-1/2, y-1/2, z ; <sup>17)</sup> -z, -x, -y ; <sup>18)</sup> -z-1/2, x-1/2, y ;  
<sup>19)</sup> z-1/2, x, -y-1/2 ; <sup>20)</sup> z, -x-1/2, y-1/2 ; <sup>21)</sup> -y, -z, -x ; <sup>22)</sup> y, -z-1/2, x-1/2 ; <sup>23)</sup> -y-1/2, z-1/2, x ;  
<sup>24)</sup> y-1/2, z, -x-1/2.

## C.12 Strukturdaten von [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>]GaBr<sub>4</sub>

**Tabelle C.35:** Abstände [pm] und Winkel [°] innerhalb der strukturbildenden Einheit der Verbindung [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>]GaBr<sub>4</sub>.

<b>SbHg<sub>4/2</sub>-Tetraeder</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
Sb1–Hg1	269.5(2)	Hg1–Sb1–Hg2	118.36(8)
Sb1–Hg2	269.0(2)	Hg1–Sb1–Hg3	111.78(7)
Sb1–Hg3	264.1(2)	Hg1–Sb1–Hg4	107.79(8)
Sb1–Hg4	264.4(2)	Hg2–Sb1–Hg3	108.85(7)
		Hg2–Sb1–Hg4	107.54(8)
		Hg3–Sb1–Hg4	101.02(7)
		Sb1–Hg1–Sb2	177.30(8)
		Sb1–Hg2–Sb2	176.72(8)
		Sb1–Hg3–Sb1	180.00(8)
		Sb1–Hg4–Sb1	178.9(1)
<b>Sb<sub>2</sub>Hg<sub>4/2</sub>E<sub>2</sub>-Einheit</b>			
<b>Abstände <sup>a)</sup></b>		<b>Winkel</b>	
Sb2 <sup>1</sup> –Sb2 <sup>5</sup>	285.6(4)	Hg1–Sb2–Hg2 (2x)	88.89(7)
Sb2–Hg1 (2x)	268.3(2)	Sb2–Sb2–Hg1 (2x)	92.58(9)
Sb2–Hg2 (2x)	267.9(2)	Sb2–Sb2–Hg2 (2x)	92.8(1)
		Hg1–Sb2–Sb2–Hg1	-180.00(7)
		Hg2–Sb2–Sb2–Hg2	180.00(7)

<sup>a)</sup> Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z ; <sup>2)</sup> -x+1/2, -y, z+1/2 ; <sup>3)</sup> -x, y+1/2, -z ; <sup>4)</sup> x+1/2, -y+1/2, -z+1/2 ; <sup>5)</sup> -x, -y, -z ; <sup>6)</sup> x+1/2, y, -z-1/2 ; <sup>7)</sup> x, -y-1/2, z ; <sup>8)</sup> -x-1/2, y-1/2, z-1/2.

Tabelle C.36: Abstände [pm] und Winkel [°] innerhalb der GaBr<sub>4</sub>-Tetraeder.

<b>Ga1Br<sub>4</sub>-Tetraeder</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
Ga1–Br1	247.8(7)	Br1–Ga1–Br2	107.5(3)
Ga1–Br2	231.4(8)	Br1–Ga1–Br3	107.1(2)
Ga1–Br3	230.8(7)	Br1–Ga1–Br4	108.4(3)
Ga1–Br4	231.5(7)	Br2–Ga1–Br3	108.9(3)
(Ga1–Ga1) <sup>a)</sup>	140(1)	Br2–Ga1–Br4	112.7(3)
		Br3–Ga1–Br4	112.0(3)
		Ga1–Br1–Ga2	176.5(3)
<b>Ga2Br<sub>4</sub>-Tetraeder</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
Ga2–Br1	247.7(7)	Br1–Ga2–Br5	110.2(3)
Ga2–Br5	231.0(7)	Br1–Ga2–Br6	105.8(3)
Ga2–Br6	231.8(8)	Br1–Ga2–Br7	106.4(3)
Ga2–Br7	229.1(8)	Br5–Ga2–Br6	110.6(3)
(Ga2–Ga2) <sup>a)</sup>	138(1)	Br5–Ga2–Br7	110.6(3)
		Br6–Ga2–Br7	113.1(3)

<sup>a)</sup> Dieser Abstand ist nur hypothetisch zu werten, da es sich hierbei um die Zentren flächenverknüpfter Tetraeder handelt. Die entsprechenden Zentren sind jeweils halbbesetzt.

## C.13 Strukturdaten von C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO (E1)

**Tabelle C.37:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für E1 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq.}$	Besetzung
O1	2i	-0.0099(1)	0.8670(1)	0.93227(8)	266(2)	1
H1	2i	-0.0904	0.9052	0.9036	638(15)	1
N1	2i	0.2176(2)	0.9829(1)	1.1720(1)	280(3)	1
C1	2i	-0.0298(2)	0.8330(1)	1.0289(1)	227(3)	1
C2	2i	-0.1765(2)	0.7754(1)	1.0257(1)	220(3)	1
C11	2i	-0.1886(2)	0.7553(1)	1.1424(1)	219(3)	1
C12	2i	-0.1573(2)	0.8575(1)	1.2523(1)	243(3)	1
C13	2i	-0.1707(2)	0.8346(1)	1.3586(1)	286(3)	1
H13	2i	-0.1466	0.9037	1.4329	371(17)	1
C14	2i	-0.2177(2)	0.7155(2)	1.3599(1)	309(3)	1
C15	2i	-0.2489(2)	0.6157(1)	1.2514(1)	315(4)	1
H15	2i	-0.2813	0.5329	1.2508	371(17)	1
C16	2i	-0.2343(2)	0.6330(1)	1.1435(1)	257(3)	1
C17	2i	-0.1163(2)	0.9932(1)	1.2615(1)	317(4)	1
H17A	2i	-0.1863	1.0440	1.3018	638(15)	1
H17B	2i	-0.1413	1.0001	1.1769	638(15)	1
H17C	2i	0.0055	1.0238	1.3118	638(15)	1
C18	2i	-0.2403(3)	0.6958(2)	1.4754(2)	447(5)	1
H18A	2i	-0.1373	0.6683	1.5241	638(15)	1
H18B	2i	-0.3400	0.6313	1.4494	638(15)	1
H18C	2i	-0.2582	0.7751	1.5276	638(15)	1
C19	2i	-0.2626(2)	0.5190(1)	1.0313(1)	340(4)	1
H19A	2i	-0.2790	0.4424	1.0536	638(15)	1
H19B	2i	-0.1625	0.5190	1.0059	638(15)	1
H19C	2i	-0.3648	0.5215	0.9615	638(15)	1
C21	2i	-0.3313(2)	0.7365(1)	0.9063(1)	221(3)	1
C22	2i	-0.4896(2)	0.7738(1)	0.9046(1)	246(3)	1
C23	2i	-0.6292(2)	0.7428(1)	0.7917(1)	292(3)	1
H23	2i	-0.7357	0.7685	0.7921	371(17)	1
C24	2i	-0.6160(2)	0.6749(1)	0.6783(1)	321(4)	1
C25	2i	-0.4628(2)	0.6334(1)	0.6819(1)	310(4)	1
H25	2i	-0.4540	0.5836	0.6056	371(17)	1
C26	2i	-0.3192(2)	0.6611(1)	0.7930(1)	262(3)	1

**Tabelle C.37 (Fortsetzung):** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für E1 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq.}$	Besetzung
C27	2i	-0.5186(2)	0.8497(2)	1.0210(1)	332(4)	1
H27A	2i	-0.6320	0.8760	0.9969	638(15)	1
H27B	2i	-0.4302	0.9243	1.0653	638(15)	1
H27C	2i	-0.5122	0.7979	1.0765	638(15)	1
C28	2i	-0.7667(3)	0.6499(2)	0.5562(2)	510(5)	1
H28A	2i	-0.7338	0.6052	0.4856	638(15)	1
H28B	2i	-0.8007	0.7302	0.5460	638(15)	1
H28C	2i	-0.8632	0.5983	0.5579	638(15)	1
C29	2i	-0.1617(2)	0.6057(2)	0.7849(1)	344(4)	1
H29A	2i	-0.1955	0.5196	0.7266	638(15)	1
H29B	2i	-0.0887	0.6045	0.8684	638(15)	1
H29C	2i	-0.0983	0.6571	0.7542	638(15)	1
C31	2i	0.1350(2)	0.8655(1)	1.1387(1)	246(3)	1
C32	2i	0.2004(2)	0.7800(2)	1.2002(1)	321(4)	1
H32	2i	0.1390	0.6976	1.1749	371(17)	1
C33	2i	0.3567(2)	0.8162(2)	1.2989(2)	408(4)	1
H33	2i	0.4049	0.7590	1.3423	371(17)	1
C34	2i	0.4413(2)	0.9366(2)	1.3333(1)	398(4)	1
H34	2i	0.5487	0.9639	1.4010	371(17)	1
C35	2i	0.3682(2)	1.0167(2)	1.2683(1)	340(4)	1
H35	2i	0.4272	1.0998	1.2929	371(17)	1

Tabelle C.38: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) für E1 (TT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O1	284(6)	335(6)	229(5)	125(4)	128(4)	23(4)
N1	270(7)	320(7)	244(6)	70(5)	107(5)	-10(5)
C1	282(8)	227(6)	196(6)	74(5)	109(5)	37(5)
C2	285(8)	197(6)	183(6)	45(5)	103(5)	20(5)
C11	221(7)	252(7)	207(6)	82(5)	101(5)	25(5)
C12	244(8)	277(7)	212(6)	69(5)	97(5)	10(6)
C13	295(9)	355(8)	201(6)	67(5)	99(5)	20(6)
C14	297(9)	435(9)	258(7)	181(6)	121(6)	47(7)
C15	332(9)	318(8)	334(7)	169(6)	123(6)	-5(6)
C16	246(8)	265(7)	263(7)	91(5)	91(6)	5(6)
C17	435(10)	259(7)	264(7)	37(6)	179(6)	2(6)
C18	552(12)	559(11)	320(8)	235(8)	196(8)	32(9)
C19	454(10)	238(7)	338(8)	81(6)	171(7)	0(6)
C21	259(8)	213(6)	203(6)	70(5)	101(5)	-11(5)
C22	283(8)	229(7)	243(6)	73(5)	123(6)	-15(6)
C23	262(8)	281(7)	322(7)	99(6)	93(6)	-11(6)
C24	337(9)	287(8)	257(7)	62(6)	39(6)	-60(6)
C25	395(10)	282(7)	210(6)	23(5)	111(6)	-37(6)
C26	323(9)	246(7)	222(6)	54(5)	126(6)	-11(6)
C27	321(9)	408(9)	300(7)	90(6)	165(6)	87(7)
C28	476(12)	514(11)	330(8)	37(8)	-33(8)	20(9)
C29	394(10)	358(8)	266(7)	23(6)	161(6)	70(7)
C31	247(8)	300(7)	221(6)	73(5)	131(5)	24(6)
C32	314(9)	366(8)	333(7)	150(6)	144(6)	61(6)
C33	342(10)	582(11)	356(8)	235(8)	113(7)	140(8)
C34	265(9)	622(11)	259(7)	97(7)	71(6)	28(8)
C35	289(9)	401(9)	274(7)	033(6)	104(6)	-43(7)

Tabelle C.39: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in E1 (TT).

<b>Mesityl-I-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C11–C12	141.1(2)	C2–C11–C12	121.2(1)
C12–C13	139.2(2)	C11–C12–C13	119.3(1)
C13–C14	137.8(2)	C11–C12–C17	124.0(1)
C14–C15	138.6(2)	C13–C12–C17	116.7(1)
C15–C16	138.9(2)	C12–C13–C14	122.4(1)
C16–C11	140.8(2)	C13–C14–C15	117.9(1)
C12–C17	150.5(2)	C13–C14–C18	120.6(1)
C14–C18	151.6(2)	C15–C14–C18	121.5(1)
C16–C19	15.7(2)	C14–C15–C16	122.0(1)
		C15–C16–C11	119.7(1)
		C15–C16–C19	118.8(1)
		C11–C16–C19	121.5(1)
		C16–C11–C12	118.7(1)
		C16–C11–C2	120.1(1)
<b>Mesityl-II-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C21–C22	140.1(2)	C2–C21–C22	121.1(1)
C22–C23	139.2(2)	C21–C22–C23	120.3(1)
C23–C24	139.2(2)	C21–C22–C27	123.1(1)
C24–C25	137.3(2)	C23–C22–C27	116.6(2)
C25–C26	139.9(2)	C22–C23–C24	121.4(2)
C26–C21	141.4(2)	C23–C24–C25	117.8(1)
C22–C27	150.9(2)	C23–C24–C28	120.1(2)
C24–C28	151.3(2)	C25–C24–C28	122.1(2)
C26–C29	150.1(2)	C24–C25–C26	123.0(1)
		C25–C26–C21	118.6(2)
		C25–C26–C29	117.6(1)
		C21–C26–C29	123.7(1)
		C26–C21–C22	118.7(1)
		C26–C21–C2	120.1(1)



Tabelle C.39 (Fortsetzung): Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in E1 (TT).

<b>Ethylen-Brücke</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
C1–C2	134.3(2)	C1–C2–C11	120.2(1)	
C1–O1	136.1(2)	C1–C2–C21	120.0(1)	
C1–C31	149.1(2)	C2–C1–O1	125.0(1)	
C2–C11	149.7(2)	C2–C1–C31	124.3(1)	
C2–C21	150.1(2)	O1–C1–C31	110.7(1)	
		C11–C2–C21	119.8(1)	
		O1–C1–C2–C11	-173.2(1)	
		O1–C1–C2–C21	3.9(2)	
		C11–C2–C1–C31	8.3(2)	
		C21–C2–C1–C31	-174.5(1)	
<b>Pyridyl-Rest</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
C31–C32	138.3(2)	C1–C31–C32	122.5(1)	
C32–C33	138.3(2)	C31–C32–C33	119.0(2)	
C33–C34	137.7(3)	C32–C33–C34	118.8(2)	
C34–C35	137.4(2)	C33–C34–C35	119.1(2)	
C35–N1	133.9(2)	C34–C35–N1	122.9(2)	
N1–C31	134.4(2)	C35–N1–C31	118.0(1)	
		N1–C31–C1	115.3(1)	
		N1–C31–C32	122.3(1)	
<b>H-Brücken</b>	<b>d(D–H)</b>	<b>d(H···A)</b>	<b>d(D···A)</b>	<b>∠(DHA)</b>
O1–H1···N1	84.0(2)	189.9(2)	271.0(2)	161.9(2)

## C.14 Strukturdaten von C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO (E2)

**Tabelle C.40:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für E2 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq.}}$	Besetzung
O1	8c	0.66014(8)	0.18604(6)	0.71478(6)	342(3)	1
H1	8c	0.6113	0.1705	0.6883	648(14)	1
N1	8c	0.9731(1)	0.14279(8)	0.83559(7)	323(3)	1
C1	8c	0.7462(1)	0.13817(8)	0.70824(7)	267(3)	1
C2	8c	0.7736(1)	0.10047(8)	0.64915(7)	250(3)	1
C11	8c	0.8598(1)	0.03885(8)	0.64912(7)	255(3)	1
C12	8c	0.8505(1)	-0.02955(8)	0.69000(7)	292(3)	1
C13	8c	0.9284(1)	-0.08811(9)	0.68426(8)	336(3)	1
H13	8c	0.9213	-0.1341	0.7117	414(17)	1
C14	8c	1.0151(1)	-0.08152(9)	0.64020(8)	345(3)	1
C15	8c	1.0244(1)	-0.01297(9)	0.60158(8)	329(3)	1
H15	8c	1.0842	-0.0067	0.5717	414(17)	1
C16	8c	0.9493(1)	0.04678(8)	0.60516(7)	277(3)	1
C17	8c	0.7591(1)	-0.04548(9)	0.73889(8)	395(4)	1
H17A	8c	0.7372	-0.1004	0.7346	648(14)	1
H17B	8c	0.6990	-0.0113	0.7271	648(14)	1
H17C	8c	0.7818	-0.0352	0.7868	648(14)	1
C18	8c	1.0944(2)	-0.1473(1)	0.6324(1)	484(5)	1
H18A	8c	1.1071	-0.1716	0.6779	648(14)	1
H18B	8c	1.1617	-0.1265	0.6141	648(14)	1
H18C	8c	1.0661	-0.1866	0.6002	648(14)	1
C19	8c	0.9679(1)	0.12018(9)	0.56372(9)	361(4)	1
H19A	8c	0.9093	0.1275	0.5306	648(14)	1
H19B	8c	1.0353	0.1157	0.5382	648(14)	1
H19C	8c	0.9712	0.1652	0.5953	648(14)	1
C21	8c	0.7173(1)	0.11701(8)	0.58175(7)	249(3)	1
C22	8c	0.6704(1)	0.05601(8)	0.54269(8)	274(3)	1
C23	8c	0.6263(1)	0.07162(8)	0.47779(8)	300(3)	1
H23	8c	0.5974	0.0294	0.4516	414(17)	1
C24	8c	0.6228(1)	0.14661(9)	0.44977(8)	305(3)	1
C25	8c	0.6656(1)	0.20649(8)	0.48964(8)	316(3)	1
H25	8c	0.6622	0.2585	0.4722	414(17)	1

**Tabelle C.40 (Fortsetzung):** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für E2 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Besetzung
C26	8c	0.7134(1)	0.19387(8)	0.55420(8)	288(3)	1
C27	8c	0.6637(2)	-0.02641(9)	0.57023(9)	404(4)	1
H27A	8c	0.6161	-0.0573	0.5406	648(14)	1
H27B	8c	0.6358	-0.0255	0.6179	648(14)	1
H27C	8c	0.7350	-0.0500	0.5702	648(14)	1
C28	8c	0.5752(2)	0.16221(10)	0.37898(9)	418(4)	1
H28A	8c	0.5052	0.1869	0.3845	648(14)	1
H28B	8c	0.5673	0.1126	0.3538	648(14)	1
H28C	8c	0.6223	0.1972	0.3527	648(14)	1
C29	8c	0.7618(1)	0.26369(9)	0.59040(9)	393(4)	1
H29A	8c	0.7053	0.2946	0.6124	648(14)	1
H29B	8c	0.7996	0.2961	0.5563	648(14)	1
H29C	8c	0.8120	0.2457	0.6261	648(14)	1
C31	8c	0.8061(1)	0.13484(8)	0.77452(7)	272(3)	1
C32	8c	0.9160(1)	0.14187(9)	0.77684(8)	291(3)	1
H32	8c	0.9533	0.1463	0.7340	414(17)	1
C33	8c	0.9205(1)	0.13527(9)	0.89572(8)	337(3)	1
H33	8c	0.9600	0.1352	0.9379	414(17)	1
C34	8c	0.8112(1)	0.12764(10)	0.89901(8)	365(4)	1
H34	8c	0.7764	0.1217	0.9426	414(17)	1
C35	8c	0.7531(1)	0.12873(9)	0.83794(8)	335(3)	1
H35	8c	0.6775	0.1253	0.8392	414(17)	1

Tabelle C.41: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) für E2 (TT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O1	256(5)	442(6)	329(6)	-88(5)	-29(4)	68(4)
N1	278(6)	407(7)	284(6)	-26(5)	-36(5)	5(5)
C1	216(6)	301(7)	284(7)	-22(5)	-13(6)	-3(5)
C2	254(7)	244(6)	253(7)	1(5)	-5(5)	-41(5)
C11	270(7)	258(6)	236(6)	-34(5)	-28(6)	-10(5)
C12	347(8)	288(7)	240(7)	-5(6)	-33(6)	-18(6)
C13	454(9)	262(7)	291(8)	18(6)	-73(7)	15(6)
C14	374(8)	327(8)	334(8)	-79(6)	-84(7)	51(6)
C15	297(7)	341(7)	349(8)	-68(6)	19(7)	8(6)
C16	280(7)	287(7)	264(7)	-56(6)	-12(6)	-24(5)
C17	473(9)	356(8)	355(9)	85(6)	43(7)	-34(7)
C18	532(11)	398(9)	522(11)	-60(8)	-58(9)	133(8)
C19	368(8)	325(8)	390(9)	10(6)	103(7)	-21(6)
C21	240(6)	252(6)	256(7)	-10(5)	18(6)	4(5)
C22	287(7)	260(6)	275(7)	-19(5)	-18(6)	7(5)
C23	322(7)	295(7)	283(7)	-60(6)	-35(6)	9(6)
C24	298(7)	355(7)	261(7)	2(6)	8(6)	64(6)
C25	343(8)	279(7)	326(8)	45(6)	13(6)	38(6)
C26	304(7)	250(6)	310(7)	-7(6)	11(6)	5(5)
C27	538(10)	266(7)	408(9)	14(6)	-168(8)	-79(7)
C28	472(10)	465(9)	317(8)	24(7)	-45(8)	82(8)
C29	477(9)	256(7)	447(9)	2(6)	-53(8)	-41(7)
C31	254(7)	296(7)	265(7)	-45(6)	3(6)	4(6)
C32	255(7)	369(8)	250(7)	-29(6)	4(6)	-20(6)
C33	353(8)	412(8)	245(7)	-18(6)	-35(6)	56(7)
C34	371(8)	483(9)	240(7)	-13(7)	40(7)	51(7)
C35	258(7)	450(8)	298(8)	-38(7)	31(6)	18(6)

Tabelle C.42: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in E2 (TT).

<b>Mesityl-I-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C11–C12	141.2(2)	C2–C11–C12	121.1(1)
C12–C13	140.3(2)	C11–C12–C13	119.2(1)
C13–C14	138.3(2)	C11–C12–C17	124.0(1)
C14–C15	139.1(2)	C13–C12–C17	116.8(1)
C15–C16	139.0(2)	C12–C13–C14	122.6(1)
C16–C11	141.1(2)	C13–C14–C15	117.5(1)
C12–C17	150.6(2)	C13–C14–C18	121.3(2)
C14–C18	150.8(2)	C15–C14–C18	121.3(2)
C16–C19	150.3(2)	C14–C15–C16	122.3(1)
		C15–C16–C11	119.9(1)
		C15–C16–C19	118.7(1)
		C11–C16–C19	121.4(1)
		C16–C11–C12	118.6(1)
		C16–C11–C2	120.2(1)
<b>Mesityl-II-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C21–C22	141.2(2)	C2–C21–C22	121.0(1)
C22–C23	139.0(2)	C21–C22–C23	120.1(1)
C23–C24	138.9(2)	C21–C22–C27	121.7(1)
C24–C25	138.6(2)	C23–C22–C27	118.2(1)
C25–C26	139.4(2)	C22–C23–C24	122.5(1)
C26–C21	141.6(2)	C23–C24–C25	117.0(1)
C22–C27	150.6(2)	C23–C24–C28	121.6(1)
C24–C28	150.9(2)	C25–C24–C28	121.4(1)
C26–C29	150.8(2)	C24–C25–C26	123.0(1)
		C25–C26–C21	119.4(1)
		C25–C26–C29	117.5(1)
		C21–C26–C29	123.1(1)
		C26–C21–C12	118.1(1)
		C26–C21–C2	120.9(1)

Tabelle C.42 (Fortsetzung): Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in E2 (TT).

<b>Ethylen-Brücke</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
C1–C2	134.9(2)	C1–C2–C11	121.0(1)	
C1–O1	136.0(2)	C1–C2–C21	121.1(1)	
C1–C31	147.9(2)	C2–C1–O1	124.5(1)	
C2–C11	150.9(2)	C2–C1–C31	125.2(1)	
C2–C21	150.1(2)	O1–C1–C31	110.3(1)	
		C11–C2–C21	117.9(1)	
		O1–C1–C2–C11	-170.4(1)	
		O1–C1–C2–C21	8.1(2)	
		C11–C2–C1–C31	10.9(2)	
		C21–C2–C1–C31	-170.6(1)	
<b>Pyridyl-Rest</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
C31–C32	138.6(2)	C1–C31–C32	122.0(1)	
C32–N1	133.6(2)	C31–C32–N1	124.1(1)	
N1–C33	133.6(2)	C32–N1–C33	117.7(1)	
C33–C34	137.9(2)	N1–C33–C34	122.6(1)	
C34–C35	138.1(2)	C33–C34–C35	119.0(2)	
C35–C31	139.1(2)	C34–C35–C31	119.5(1)	
		C35–C31–C1	121.0(1)	
		C35–C31–C32	117.0(1)	
<b>H-Brücken</b>	<b>d(D–H)</b>	<b>d(H···A)</b>	<b>d(D···A)</b>	<b>∠(DHA)</b>
O1–H1···N1	84.0(2)	185.5(2)	264.4(2)	155.9(1)

## C.15 Strukturdaten von C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>NO (E3)

**Tabelle C.43:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für E3 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$	Besetzung
O1	2i	0.4535(1)	0.6541(1)	0.39241(6)	370(3)	1
H1	2i	0.4380	0.5654	0.4254	642(13)	1
N1	2i	0.3141(2)	0.3648(1)	0.44991(7)	340(3)	1
C1	2i	0.3738(2)	0.6513(2)	0.32676(8)	276(3)	1
C2	2i	0.4436(2)	0.7378(2)	0.25209(8)	261(3)	1
C11	2i	0.3838(2)	0.7166(2)	0.17588(8)	256(3)	1
C12	2i	0.3739(2)	0.5636(2)	0.15833(8)	294(3)	1
C13	2i	0.3174(2)	0.5462(2)	0.08693(9)	337(3)	1
H13	2i	0.3102	0.4425	0.0759	479(15)	1
C14	2i	0.2716(2)	0.6746(2)	0.03172(9)	352(3)	1
C15	2i	0.2877(2)	0.8249(2)	0.04793(8)	324(3)	1
H15	2i	0.2589	0.9147	0.0100	479(15)	1
C16	2i	0.3445(2)	0.8490(2)	0.11784(8)	272(3)	1
C17	2i	0.4231(2)	0.4140(2)	0.2124(1)	372(3)	1
H17A	2i	0.3235	0.3692	0.2541	642(13)	1
H17B	2i	0.5156	0.4395	0.2395	642(13)	1
H17C	2i	0.4621	0.3361	0.1786	642(13)	1
C18	2i	0.2043(3)	0.6512(2)	-0.0431(1)	515(4)	1
H18A	2i	0.2539	0.7345	-0.0906	642(13)	1
H18B	2i	0.0793	0.6576	-0.0330	642(13)	1
H18C	2i	0.2361	0.5463	-0.0543	642(13)	1
C19	2i	0.3598(2)	1.0172(2)	0.12936(9)	338(3)	1
H19A	2i	0.3027	1.0885	0.0899	642(13)	1
H19B	2i	0.4811	1.0498	0.1202	642(13)	1
H19C	2i	0.3055	1.0229	0.1855	642(13)	1
C21	2i	0.5862(2)	0.8549(2)	0.24652(8)	258(3)	1
C22	2i	0.7450(2)	0.8518(2)	0.19414(8)	284(3)	1
C23	2i	0.8719(2)	0.9660(2)	0.18939(9)	314(3)	1
H23	2i	0.9788	0.9621	0.1542	479(15)	1
C24	2i	0.8486(2)	1.0855(2)	0.23394(9)	305(3)	1
C25	2i	0.6916(2)	1.0882(2)	0.28467(8)	292(3)	1
H25	2i	0.6728	1.1690	0.3159	479(15)	1

**Tabelle C.43 (Fortsetzung):** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für E3 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq.}$	Besetzung
C26	2i	0.5605(2)	0.9768(2)	0.29162(8)	274(3)	1
C27	2i	0.7829(2)	0.7269(2)	0.1429(1)	387(4)	1
H27A	2i	0.7228	0.7508	0.0961	642(13)	1
H27B	2i	0.7439	0.6218	0.1767	642(13)	1
H27C	2i	0.9065	0.7269	0.1226	642(13)	1
C28	2i	0.9852(2)	1.2105(2)	0.2275(1)	423(4)	1
H28A	2i	1.0516	1.1773	0.2714	642(13)	1
H28B	2i	0.9317	1.3118	0.2329	642(13)	1
H28C	2i	1.0614	1.2239	0.1738	642(13)	1
C29	2i	0.3934(2)	0.9964(2)	0.34652(9)	340(3)	1
H29A	2i	0.3956	0.9385	0.4028	642(13)	1
H29B	2i	0.2989	0.9537	0.3262	642(13)	1
H29C	2i	0.3770	1.1098	0.3462	642(13)	1
C31	2i	0.2068(2)	0.5624(2)	0.34990(8)	275(3)	1
C32	2i	0.0674(2)	0.6226(2)	0.31671(9)	317(3)	1
H32	2i	0.0832	0.7159	0.2742	479(15)	1
C33	2i	-0.0972(2)	0.5502(2)	0.3438(1)	373(3)	1
H33	2i	-0.1906	0.5960	0.3202	479(15)	1
C34	2i	-0.1236(2)	0.4152(2)	0.40369(9)	383(3)	1
H34	2i	-0.2351	0.3666	0.4213	479(15)	1
C35	2i	0.0136(2)	0.3470(2)	0.43972(8)	335(3)	1
C36	2i	-0.0056(2)	0.2094(2)	0.50307(9)	423(4)	1
H36	2i	-0.1143	0.1555	0.5219	479(15)	1
C37	2i	0.1303(2)	0.1537(2)	0.53721(9)	466(4)	1
H37	2i	0.1186	0.0600	0.5794	479(15)	1
C38	2i	0.2878(2)	0.2359(2)	0.50946(9)	412(4)	1
H38	2i	0.3816	0.1970	0.5348	479(15)	1
C39	2i	0.1792(2)	0.4219(2)	0.41364(8)	285(3)	1



Tabelle B.44: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) für E3 (TT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O1	463(6)	345(6)	310(5)	9(4)	-179(5)	-114(5)
N1	494(7)	263(6)	282(6)	-44(5)	-139(5)	-27(6)
C1	317(7)	250(7)	274(6)	-45(5)	-100(5)	-20(6)
C2	280(6)	219(7)	287(6)	-53(5)	-60(5)	-1(5)
C11	252(6)	253(7)	254(6)	-45(5)	-30(5)	-23(5)
C12	305(6)	269(7)	296(7)	-60(6)	-22(5)	-39(6)
C13	401(7)	303(8)	309(7)	-103(6)	-21(6)	-86(6)
C14	374(7)	417(9)	261(7)	-77(6)	-40(6)	-72(7)
C15	348(7)	350(8)	243(6)	-10(6)	-34(5)	-26(6)
C16	261(6)	273(7)	256(6)	-31(5)	-7(5)	-29(5)
C17	472(8)	227(7)	427(8)	-73(6)	-105(7)	1(6)
C18	677(11)	576(11)	325(8)	-110(8)	-155(8)	-107(9)
C19	405(7)	251(7)	344(7)	-16(6)	-86(6)	8(6)
C21	291(6)	216(7)	269(6)	-31(5)	-80(5)	-14(5)
C22	293(6)	257(7)	307(7)	-63(6)	-65(5)	7(6)
C23	263(6)	307(8)	367(7)	-68(6)	-47(5)	-11(6)
C24	317(7)	264(7)	342(7)	-43(6)	-107(5)	-33(6)
C25	368(7)	230(7)	293(7)	-60(5)	-95(5)	-5(6)
C26	321(7)	239(7)	255(6)	-25(5)	-65(5)	-2(6)
C27	337(7)	383(9)	466(9)	-197(7)	-14(6)	-25(7)
C28	372(8)	392(9)	532(10)	-167(8)	-69(7)	-79(7)
C29	379(7)	294(8)	333(7)	-81(6)	-10(6)	-18(6)
C31	338(7)	250(7)	240(6)	-61(5)	-52(5)	-29(6)
C32	339(7)	305(8)	303(7)	-51(6)	-66(6)	-15(6)
C33	323(7)	416(9)	396(8)	-114(7)	-71(6)	-22(7)
C34	351(7)	425(9)	369(8)	-134(7)	6(6)	-120(7)
C35	430(8)	318(8)	255(6)	-109(6)	2(6)	-105(6)
C36	586(9)	361(9)	288(7)	-73(7)	20(7)	-194(8)
C37	813(12)	297(8)	262(7)	3(6)	-102(8)	-168(9)
C38	683(10)	279(8)	304(7)	-28(6)	-204(7)	-39(8)
C39	393(7)	252(7)	223(6)	-78(5)	-55(5)	-37(6)

Tabelle B.45: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in E3 (TT).

<b>Mesityl-I-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C11–C12	140.9(2)	C2–C11–C12	120.4(1)
C12–C13	139.4(2)	C11–C12–C13	119.5(1)
C13–C14	138.1(2)	C11–C12–C17	123.7(1)
C14–C15	138.4(2)	C13–C12–C17	116.8(1)
C15–C16	139.0(2)	C12–C13–C14	122.3(1)
C16–C11	141.2(2)	C13–C14–C18	121.0(1)
C12–C17	150.6(2)	C15–C14–C18	121.2(1)
C14–C18	150.5(2)	C13–C14–C15	117.8(1)
C16–C19	150.4(2)	C14–C15–C16	122.2(1)
		C15–C16–C11	119.6(1)
		C15–C16–C19	118.2(1)
		C11–C16–C19	122.2(1)
		C16–C11–C12	118.4(1)
		C16–C11–C2	121.1(1)
<b>Mesityl-II-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C21–C22	140.8(2)	C2–C21–C22	121.7(1)
C22–C23	138.8(2)	C21–C22–C23	119.6(1)
C23–C24	138.5(2)	C21–C22–C27	122.0(1)
C24–C25	138.3(2)	C23–C22–C27	118.5(1)
C25–C26	138.9(2)	C22–C23–C24	122.6(1)
C26–C21	141.0(2)	C23–C24–C25	117.4(1)
C22–C27	150.8(2)	C23–C24–C28	122.4(1)
C24–C28	150.2(2)	C25–C24–C28	120.2(1)
C26–C29	150.6(2)	C24–C25–C26	122.3(1)
		C25–C26–C21	119.8(1)
		C25–C26–C29	117.1(1)
		C21–C26–C29	123.1(1)
		C26–C21–C22	118.4(1)
		C26–C21–C2	119.8(1)

Tabelle B.45 (Fortsetzung): Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in E3 (TT).

<b>Ethylen-Brücke</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
C1–C2	134.7(2)	C1–C2–C11	121.5(1)	
C1–O1	137.5(2)	C1–C2–C21	118.4(1)	
C1–C31	148.5(2)	C2–C1–O1	118.9(1)	
C2–C11	149.3(2)	C2–C1–C31	127.0(1)	
C2–C21	149.3(2)	O1–C1–C31	113.8(1)	
		C11–C2–C21	120.1(1)	
		O1–C1–C2–C11	168.2(1)	
		O1–C1–C2–C21	-10.6(2)	
		C11–C2–C1–C31	-18.7(2)	
		C21–C2–C1–C31	162.5(1)	
<b>Chinolinyl-Rest</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
C31–C32	137.4(2)	C1–C31–C32	120.6(1)	
C32–C33	140.6(2)	C31–C32–C33	121.9(1)	
C33–C34	136.0(2)	C32–C33–C34	120.5(1)	
C34–C35	140.8(2)	C33–C34–C35	120.3(1)	
C35–C36	140.8(2)	C34–C35–C36	123.1(1)	
C36–C37	135.2(2)	C34–C35–C39	119.3(1)	
C37–C38	139.3(3)	C36–C35–C39	117.5(1)	
C38–N1	132.1(2)	C35–C36–C37	120.1(2)	
N1–C39	136.7(2)	C36–C37–C38	118.9(2)	
C35–C39	142.0(2)	C37–C38–N1	123.8(2)	
		C38–N1–C39	118.3(1)	
		N1–C39–C31	118.7(1)	
		N1–C39–C35	121.3(1)	
		C31–C39–C35	120.0(1)	
		C39–C31–C1	121.0(1)	
<b>H-Brücken</b>	<b>d(D–H)</b>	<b>d(H···A)</b>	<b>d(D···A)</b>	<b>∠(DHA)</b>
O1–H1···N1	84.0(2)	191.7(2)	264.0(2)	143.6(1)

## C.16 Strukturdaten von C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>Si (E4)

**Tabelle C.46:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für E4 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq.}}$	Besetzung
<b>E4-1</b>						
Si1	2i	0.16072(7)	0.89363(3)	0.35525(2)	292(1)	1
O1	2i	-0.0179(2)	1.23262(8)	0.51178(5)	319(3)	1
H1	2i	-0.0345	1.1828	0.5298	859(12)	1
O2	2i	0.1272(2)	0.90830(7)	0.42104(4)	273(3)	1
C1	2i	0.1195(2)	1.2823(1)	0.42704(6)	250(3)	1
C2	2i	0.0859(2)	1.2124(1)	0.46494(6)	259(3)	1
C3	2i	0.1480(2)	1.1151(1)	0.45896(6)	271(3)	1
C4	2i	0.1877(2)	1.0332(1)	0.45585(7)	286(4)	1
C5	2i	0.2384(2)	0.9331(1)	0.45008(7)	319(4)	1
H5A	2i	0.3524	0.9175	0.4305	521(16)	1
H5B	2i	0.2401	0.8962	0.4866	521(16)	1
C6	2i	0.2529(2)	1.2621(1)	0.38037(6)	252(3)	1
C7	2i	0.4182(2)	1.2155(1)	0.38897(7)	283(4)	1
C8	2i	0.5409(2)	1.2042(1)	0.34458(8)	345(4)	1
H8	2i	0.6518	1.1724	0.3508	521(16)	1
C9	2i	0.5083(3)	1.2374(1)	0.29177(8)	367(4)	1
C10	2i	0.3455(3)	1.2827(1)	0.28372(7)	354(4)	1
H10	2i	0.3204	1.3059	0.2477	521(16)	1
C11	2i	0.2173(2)	1.2957(1)	0.32653(7)	283(3)	1
C12	2i	0.4744(2)	1.1781(1)	0.44415(8)	349(4)	1
H12A	2i	0.4808	1.1109	0.4516	859(12)	1
H12B	2i	0.3944	1.2109	0.4720	859(12)	1
H12C	2i	0.5844	1.1883	0.4447	859(12)	1
C13	2i	0.6445(3)	1.2247(2)	0.2447(1)	567(6)	1
H13A	2i	0.6811	1.1584	0.2392	859(12)	1
H13B	2i	0.7387	1.2451	0.2525	859(12)	1
H13C	2i	0.6024	1.2622	0.2118	859(12)	1
C14	2i	0.0443(3)	1.3440(1)	0.31313(8)	372(4)	1
H14A	2i	0.0089	1.4054	0.3263	859(12)	1
H14B	2i	-0.0324	1.3059	0.3307	859(12)	1
H14C	2i	0.0436	1.3521	0.2737	859(12)	1

**Tabelle C.46 (Fortsetzung):** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für E4 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$	Besetzung
C15	2i	0.0222(2)	1.3814(1)	0.43110(6)	241(3)	1
C16	2i	0.1043(2)	1.4525(1)	0.42982(6)	249(3)	1
C17	2i	0.0121(2)	1.5450(1)	0.42989(7)	282(4)	1
H17	2i	0.0685	1.5920	0.4300	521(16)	1
C18	2i	-0.1587(2)	1.5708(1)	0.42985(7)	294(4)	1
C19	2i	-0.2387(2)	1.5001(1)	0.43213(7)	300(4)	1
H19	2i	-0.3564	1.5163	0.4330	521(16)	1
C20	2i	-0.1527(2)	1.4064(1)	0.43315(7)	273(3)	1
C21	2i	0.2898(2)	1.4310(1)	0.42979(7)	314(4)	1
H21A	2i	0.3459	1.4141	0.3942	859(12)	1
H21B	2i	0.3246	1.3786	0.4579	859(12)	1
H21C	2i	0.3196	1.4863	0.4373	859(12)	1
C22	2i	-0.2531(3)	1.6722(1)	0.42678(9)	405(4)	1
H22A	2i	-0.3677	1.6771	0.4441	859(12)	1
H22B	2i	-0.2542	1.6996	0.3886	859(12)	1
H22C	2i	-0.1989	1.7060	0.4456	859(12)	1
C23	2i	-0.2536(2)	1.3364(1)	0.43464(8)	348(4)	1
H23A	2i	-0.3505	1.3657	0.4151	859(12)	1
H23B	2i	-0.2913	1.3157	0.4725	859(12)	1
H23C	2i	-0.1846	1.2822	0.4172	859(12)	1
C24	2i	-0.0348(3)	0.8634(1)	0.34543(9)	436(5)	1
H24	2i	-0.0220	0.7961	0.3607	521(16)	1
C25	2i	-0.1947(3)	0.9183(2)	0.37618(12)	572(6)	1
H25A	2i	-0.2239	0.9830	0.3585	859(12)	1
H25B	2i	-0.1770	0.9180	0.4138	859(12)	1
H25C	2i	-0.2855	0.8890	0.3759	859(12)	1
C26	2i	-0.0538(5)	0.8698(2)	0.28536(12)	806(10)	1
H26A	2i	-0.1487	0.8458	0.2820	859(12)	1
H26B	2i	0.0479	0.8324	0.2667	859(12)	1
H26C	2i	-0.0727	0.9353	0.2689	859(12)	1
C27	2i	0.3517(3)	0.7936(1)	0.34690(8)	418(5)	1
H27	2i	0.4411	0.8103	0.3621	521(16)	1
C28	2i	0.3275(3)	0.7020(1)	0.38023(9)	461(5)	1
H28A	2i	0.2428	0.6817	0.3661	859(12)	1
H28B	2i	0.2913	0.7119	0.4184	859(12)	1
H28C	2i	0.4330	0.6538	0.3775	859(12)	1

**Tabelle C.46 (Fortsetzung):** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für E4 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Besetzung
C29	2i	0.4193(5)	0.7769(2)	0.28849(12)	790(10)	1
H29A	2i	0.5207	0.7255	0.2881	859(12)	1
H29B	2i	0.4452	0.8339	0.2681	859(12)	1
H29C	2i	0.3356	0.7603	0.2716	859(12)	1
C30	2i	0.1968(3)	1.0004(1)	0.30953(8)	396(4)	1
H30	2i	0.2027	0.9864	0.2716	521(16)	1
C31	2i	0.3628(3)	1.0219(2)	0.31290(10)	516(6)	1
H31A	2i	0.3808	1.0721	0.2841	859(12)	1
H31B	2i	0.4537	0.9655	0.3084	859(12)	1
H31C	2i	0.3601	1.0418	0.3484	859(12)	1
C32	2i	0.0530(3)	1.0881(1)	0.31579(10)	525(6)	1
H32A	2i	0.0409	1.1049	0.3526	859(12)	1
H32B	2i	-0.0505	1.0753	0.3096	859(12)	1
H32C	2i	0.0767	1.1399	0.2892	859(12)	1
<b>E4-2</b>						
Si2	2i	0.13605(7)	0.23140(3)	0.05620(2)	352.8(14)	1
O3	2i	-0.1210(2)	0.55797(9)	-0.13225(6)	418(3)	1
H3	2i	-0.1191	0.5837	-0.1051	859(12)	1
O4	2i	0.1682(2)	0.33848(9)	0.04774(5)	378(3)	1
C41	2i	-0.0821(2)	0.4045(1)	-0.15192(6)	278(3)	1
C42	2i	-0.0500(2)	0.4636(1)	-0.12242(7)	307(4)	1
C43	2i	0.0548(2)	0.4349(1)	-0.08006(7)	321(4)	1
C44	2i	0.1372(2)	0.4153(1)	-0.04314(7)	322(4)	1
C45	2i	0.2406(3)	0.3878(1)	0.00090(7)	363(4)	1
H45A	2i	0.3499	0.3477	-0.0122	521(16)	1
H45B	2i	0.2603	0.4446	0.0113	521(16)	1
C46	2i	0.0125(2)	0.3039(1)	-0.14899(6)	290(4)	1
C47	2i	0.1874(2)	0.2780(1)	-0.15985(7)	349(4)	1
C48	2i	0.2707(3)	0.1838(2)	-0.16026(8)	454(5)	1
H48	2i	0.3887	0.1673	-0.1676	521(16)	1
C49	2i	0.1872(4)	0.1135(1)	-0.15031(9)	526(6)	1
C50	2i	0.0165(3)	0.1392(1)	-0.13905(9)	477(5)	1
H50	2i	-0.0424	0.0917	-0.1315	521(16)	1
C51	2i	-0.0731(3)	0.2326(1)	-0.13831(7)	364(4)	1

**Tabelle C.46 (Fortsetzung):** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für E4 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Besetzung
C52	2i	0.2933(3)	0.3472(2)	-0.17378(8)	443(5)	1
H52A	2i	0.3378	0.3530	-0.1411	859(12)	1
H52B	2i	0.2254	0.4084	-0.1876	859(12)	1
H52C	2i	0.3857	0.3253	-0.2016	859(12)	1
C53	2i	0.2817(5)	0.0121(2)	-0.1530(1)	810(10)	1
H53A	2i	0.2672	-0.0073	-0.1869	859(12)	1
H53B	2i	0.2385	-0.0273	-0.1220	859(12)	1
H53C	2i	0.4003	0.0054	-0.1517	859(12)	1
C54	2i	-0.2591(3)	0.2525(2)	-0.1259(1)	516(6)	1
H54A	2i	-0.3101	0.2831	-0.1588	859(12)	1
H54B	2i	-0.2973	0.2938	-0.0974	859(12)	1
H54C	2i	-0.2914	0.1936	-0.1134	859(12)	1
C55	2i	-0.2145(2)	0.4414(1)	-0.18869(7)	288(4)	1
C56	2i	-0.1771(2)	0.4331(1)	-0.24492(7)	297(4)	1
C57	2i	-0.3041(3)	0.4646(1)	-0.27775(7)	340(4)	1
H57	2i	-0.2783	0.4589	-0.3155	521(16)	1
C58	2i	-0.4668(3)	0.5038(1)	-0.25753(8)	370(4)	1
C59	2i	-0.5012(3)	0.5132(1)	-0.20249(8)	379(4)	1
H59	2i	-0.6118	0.5417	-0.1881	521(16)	1
C60	2i	-0.3789(2)	0.4823(1)	-0.16786(7)	339(4)	1
C61	2i	-0.0029(3)	0.3942(1)	-0.27049(7)	392(4)	1
H61A	2i	0.0310	0.3266	-0.2591	859(12)	1
H61B	2i	0.0730	0.4247	-0.2590	859(12)	1
H61C	2i	0.0012	0.4058	-0.3102	859(12)	1
C62	2i	-0.6031(3)	0.5375(2)	-0.2938(1)	496(5)	1
H62A	2i	-0.5973	0.5987	-0.3138	859(12)	1
H62B	2i	-0.7117	0.5430	-0.2716	859(12)	1
H62C	2i	-0.5890	0.4925	-0.3197	859(12)	1
C63	2i	-0.4317(3)	0.4939(2)	-0.10834(8)	472(5)	1
H63A	2i	-0.4246	0.5556	-0.1020	859(12)	1
H63B	2i	-0.3580	0.4450	-0.0862	859(12)	1
H63C	2i	-0.5467	0.4886	-0.0983	859(12)	1
C64	2i	0.2241(6)	0.1756(3)	0.1207(1)	945(12)	1
H64	2i	0.1307	0.2125	0.1445	521(16)	1

**Tabelle C.46 (Fortsetzung):** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für E4 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Besetzung
C65	2i	0.3437(9)	0.2049(3)	0.1380(2)	1950(40)	1
H65A	2i	0.3268	0.2725	0.1273	859(12)	1
H65B	2i	0.4535	0.1721	0.1214	859(12)	1
H65C	2i	0.3374	0.1912	0.1776	859(12)	1
C66	2i	0.1894(7)	0.0834(3)	0.1439(2)	1249(18)	1
H66A	2i	0.2413	0.0375	0.1184	859(12)	1
H66B	2i	0.0688	0.0902	0.1499	859(12)	1
H66C	2i	0.2353	0.0619	0.1785	859(12)	1
C67	2i	0.2318(4)	0.1674(2)	-0.0032(1)	639(7)	1
H67	2i	0.1884	0.2090	-0.0358	521(16)	1
C68	2i	0.4167(5)	0.1453(3)	-0.0143(2)	1082(14)	1
H68A	2i	0.4651	0.1081	0.0178	859(12)	1
H68B	2i	0.4527	0.2036	-0.0226	859(12)	1
H68C	2i	0.4542	0.1095	-0.0453	859(12)	1
C69	2i	0.1744(6)	0.0772(2)	0.0004(1)	884(11)	1
H69A	2i	0.2165	0.0489	-0.0334	859(12)	1
H69B	2i	0.0524	0.0922	0.0055	859(12)	1
H69C	2i	0.2176	0.0331	0.0311	859(12)	1
C70	2i	-0.0962(4)	0.2473(2)	0.0669(1)	617(7)	1
H70	2i	-0.1179	0.1843	0.0795	521(16)	1
C71	2i	-0.1772(4)	0.2861(3)	0.0167(2)	949(12)	1
H71A	2i	-0.2947	0.2848	0.0238	859(12)	1
H71B	2i	-0.1210	0.2482	-0.0125	859(12)	1
H71C	2i	-0.1692	0.3508	0.0057	859(12)	1
C72	2i	-0.1802(5)	0.3101(3)	0.1111(2)	960(11)	1
H72A	2i	-0.1591	0.3722	0.1002	859(12)	1
H72B	2i	-0.1348	0.2824	0.1453	859(12)	1
H72C	2i	-0.3005	0.3159	0.1161	859(12)	1



Tabelle C.47: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) für E4 (TT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
<b>E4-1</b>						
Si1	402(3)	253(2)	248(2)	-36(2)	-39(2)	-126(2)
O1	408(8)	266(5)	288(6)	-40(5)	18(5)	-129(6)
O2	344(7)	241(5)	265(5)	-52(4)	-37(5)	-113(5)
C1	256(9)	241(7)	284(8)	-31(6)	-71(6)	-94(7)
C2	284(9)	248(7)	273(8)	-44(6)	-52(6)	-96(7)
C3	309(10)	268(7)	259(7)	-17(6)	-58(7)	-110(7)
C4	352(10)	274(8)	260(8)	-23(6)	-53(7)	-125(7)
C5	386(11)	242(7)	348(9)	-49(6)	-127(8)	-59(7)
C6	279(9)	202(7)	299(8)	-19(6)	-55(7)	-95(6)
C7	284(9)	232(7)	356(9)	-26(6)	-70(7)	-94(7)
C8	280(10)	308(8)	456(10)	-69(7)	-34(8)	-83(8)
C9	363(11)	329(9)	411(10)	-81(7)	40(8)	-121(8)
C10	446(12)	314(8)	312(9)	-27(7)	-41(8)	-122(8)
C11	323(10)	227(7)	312(8)	-29(6)	-57(7)	-85(7)
C12	285(10)	351(8)	429(10)	-1(7)	-134(8)	-88(8)
C13	499(15)	684(15)	466(12)	-105(11)	102(10)	-139(13)
C14	379(11)	386(9)	330(9)	-28(7)	-117(8)	-28(8)
C15	263(9)	231(7)	253(7)	-22(6)	-50(6)	-98(7)
C16	270(9)	266(7)	242(7)	-26(6)	-40(6)	-114(7)
C17	336(10)	250(7)	296(8)	-21(6)	-56(7)	-132(7)
C18	331(10)	249(7)	299(8)	-33(6)	-57(7)	-56(7)
C19	253(9)	303(8)	348(9)	-38(7)	-52(7)	-68(7)
C20	262(9)	272(7)	312(8)	-33(6)	-49(7)	-105(7)
C21	283(10)	302(8)	399(9)	-24(7)	-76(7)	-135(7)
C22	424(12)	268(8)	514(11)	-58(8)	-95(9)	-47(8)
C23	279(10)	332(8)	481(10)	-41(7)	-86(8)	-137(8)
C24	551(14)	369(9)	472(11)	-11(8)	-187(10)	-210(10)
C25	416(14)	509(12)	829(18)	1(12)	-256(13)	-127(11)
C26	1190(30)	873(19)	627(17)	-81(14)	-463(18)	-520(20)
C27	521(14)	319(9)	406(10)	-114(8)	68(9)	-125(9)
C28	494(14)	295(9)	554(12)	-79(8)	-6(10)	-51(9)
C29	1070(30)	554(14)	573(16)	-192(12)	332(16)	-98(16)
C30	577(14)	340(9)	293(9)	14(7)	-51(8)	-187(9)
C31	599(15)	422(11)	546(13)	29(9)	18(11)	-263(11)
C32	678(16)	336(10)	560(13)	89(9)	-208(12)	-132(10)

Tabelle C.47 (Fortsetzung): Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) für E4 (TT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
<b>E4-2</b>						
Si2	436(3)	333(2)	301(2)	-27(2)	-77(2)	-107(2)
O3	624(10)	289(6)	374(7)	-75(5)	-207(7)	-67(6)
O4	549(9)	360(6)	258(6)	-52(5)	-59(6)	-156(6)
C41	309(10)	310(8)	232(7)	-35(6)	-41(6)	-99(7)
C42	370(11)	302(8)	263(8)	-48(6)	-64(7)	-84(8)
C43	393(11)	326(8)	274(8)	-66(6)	-46(7)	-121(8)
C44	384(11)	316(8)	282(8)	-44(6)	-60(7)	-103(8)
C45	407(11)	390(9)	319(9)	5(7)	-104(8)	-141(9)
C46	357(10)	307(8)	221(7)	-48(6)	-63(7)	-83(7)
C47	358(11)	423(9)	267(8)	-80(7)	-59(7)	-65(8)
C48	438(13)	487(11)	367(10)	-111(8)	-78(9)	51(10)
C49	722(18)	357(10)	452(12)	-84(9)	-189(11)	29(11)
C50	670(17)	321(9)	477(11)	-52(8)	-158(11)	-134(10)
C51	454(12)	341(9)	335(9)	-33(7)	-115(8)	-132(8)
C52	325(12)	617(12)	406(10)	-138(9)	22(8)	-148(10)
C53	1040(30)	410(13)	870(20)	-160(13)	-238(19)	118(14)
C54	462(13)	458(11)	685(15)	16(10)	-105(11)	-245(11)
C55	352(10)	265(7)	266(8)	-45(6)	-79(7)	-81(7)
C56	381(10)	264(7)	269(8)	-35(6)	-59(7)	-105(7)
C57	455(12)	299(8)	300(8)	-18(7)	-121(8)	-121(8)
C58	429(12)	319(8)	410(10)	29(7)	-180(9)	-143(8)
C59	328(11)	368(9)	450(10)	-29(8)	-86(8)	-93(8)
C60	353(11)	339(8)	332(9)	-52(7)	-56(8)	-86(8)
C61	440(12)	432(10)	264(8)	-65(7)	-28(8)	-42(9)
C62	473(14)	530(12)	525(12)	35(10)	-240(11)	-148(11)
C63	393(13)	621(13)	349(10)	-128(9)	-2(9)	-28(11)
C64	1320(30)	1010(20)	628(18)	362(17)	-47(2)	-570(20)
C65	3390(90)	587(19)	2320(60)	110(30)	-2500(70)	-180(30)
C66	2200(60)	870(20)	720(20)	348(19)	-490(30)	-540(30)
C67	880(20)	430(11)	524(14)	-117(10)	49(13)	-67(13)
C68	1080(30)	677(19)	1280(30)	-290(20)	400(30)	-100(20)
C69	1370(30)	565(15)	780(20)	-235(14)	-220(20)	-217(18)
C70	583(17)	654(15)	627(15)	-3(12)	-51(12)	-236(14)
C71	590(20)	1380(30)	870(20)	170(20)	-197(17)	-350(20)
C72	690(20)	1140(30)	930(30)	-220(20)	215(19)	-150(20)

Tabelle C.48: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in E4 (TT).

<b>E4-1</b>			
<b>Mesityl-I-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C6–C7	140.9(3)	C1–C6–C7	121.1(2)
C7–C8	138.9(3)	C6–C7–C8	119.2(2)
C8–C9	138.2(3)	C6–C7–C12	124.2(2)
C9–C10	138.3(3)	C8–C7–C12	116.5(2)
C10–C11	139.1(3)	C7–C8–C9	122.8(2)
C11–C6	141.4(2)	C8–C9–C10	117.5(2)
C7–C12	150.7(2)	C8–C9–C13	121.3(2)
C9–C13	150.4(3)	C10–C9–C13	121.1(2)
C11–C14	150.3(3)	C9–C10–C11	122.3(2)
		C10–C11–C6	119.5(2)
		C10–C11–C14	117.9(2)
		C6–C11–C14	122.6(2)
		C11–C6–C7	118.7(2)
		C11–C6–C1	120.1(2)
<b>Mesityl-II-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C15–C16	141.1(2)	C1–C15–C16	120.6(2)
C16–C17	138.9(2)	C15–C16–C17	119.6(2)
C17–C18	138.2(3)	C15–C16–C21	121.8(2)
C18–C19	138.9(2)	C17–C16–C21	118.5(1)
C19–C20	138.9(2)	C16–C17–C18	122.3(1)
C20–C15	140.9(2)	C17–C18–C19	117.6(2)
C16–C21	150.4(2)	C17–C18–C22	120.8(2)
C18–C22	150.4(2)	C19–C18–C22	121.6(2)
C20–C23	151.0(2)	C18–C19–C20	122.3(2)
		C19–C20–C15	119.5(1)
		C19–C20–C23	117.2(2)
		C15–C20–C23	123.3(2)
		C20–C15–C16	118.6(2)
		C20–C15–C1	120.7(1)

Tabelle C.48 (Fortsetzung): Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in E4 (TT).

<b>E4-1</b>				
<b>Ethylen- / Acetylen-Brücke</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
C1–C2	135.2(2)	C2–C1–C6	120.8(2)	
C1–C6	149.4(2)	C2–C1–C15	120.3(2)	
C1–C15	149.6(2)	C1–C2–O1	120.3(1)	
C2–O1	137.0(2)	C1–C2–C3	124.0(2)	
C2–C3	143.1(2)	C6–C1–C15	118.9(1)	
C3–C4	119.1(2)	O1–C2–C3	115.7(1)	
C4–C5	146.5(2)	C2–C3–C4	174.8(2)	
		C3–C4–C5	178.1(2)	
		C4–C5–O2	111.2(2)	
		C6–C1–C2–C3	-12.5(2)	
		C6–C1–C2–O1	169.9(1)	
		C15–C1–C2–O1	-10.6(2)	
		C15–C1–C2–C3	167.1(2)	
<b>Triisopropylsilanyloxy-Rest</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
Si1–O2	167.2(1)	O2–Si1–C24	102.20(9)	
Si1–C24	188.1(2)	O2–Si1–C27	106.40(9)	
Si1–C27	188.3(2)	O2–Si1–C30	112.83(8)	
Si1–C30	187.5(2)	Si1–C24–C25	114.7(1)	
C24–C25	153.3(4)	Si1–C24–C26	112.1(2)	
C24–C26	152.8(3)	Si1–C27–C28	112.4(2)	
C27–C28	153.1(3)	Si1–C27–C29	115.2(2)	
C27–C29	152.1(3)	Si1–C30–C31	114.2(2)	
C30–C31	153.3(3)	Si1–C30–C32	113.8(2)	
C30–C32	153.2(3)	C25–C24–C26	110.6(2)	
		C28–C27–C29	109.6(2)	
		C31–C30–C32	110.3(2)	
<b>H-Brücken</b>	<b>d(D–H)</b>	<b>d(H···A)</b>	<b>d(D···A)</b>	<b>∠(DHA)</b>
O1–H1···O2	84.0(2)	192.6(2)	274.4(2)	164.3(2)

Tabelle C.48 (Fortsetzung): Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in E4 (TT).

<b>E4-2</b>			
<b>Mesityl-I-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C46–C47	140.8(3)	C41–C46–C47	121.3(2)
C47–C48	139.2(3)	C46–C47–C48	119.7(2)
C48–C49	138.5(3)	C46–C47–C52	123.7(2)
C49–C50	137.5(4)	C48–C47–C52	116.5(2)
C50–C51	139.7(3)	C47–C48–C49	122.3(2)
C51–C46	141.1(2)	C48–C49–C50	117.8(2)
C47–C52	150.7(3)	C48–C49–C53	120.7(3)
C49–C53	151.5(3)	C50–C49–C53	121.5(2)
C51–C54	150.0(3)	C49–C50–C51	122.3(2)
		C50–C51–C46	119.6(2)
		C50–C51–C54	117.7(2)
		C46–C51–C54	122.6(2)
		C51–C46–C47	118.3(2)
		C51–C46–C41	120.3(2)
<b>Mesityl-II-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C55–C56	141.5(2)	C41–C55–C56	120.4(2)
C56–C57	138.8(3)	C55–C56–C57	119.2(2)
C57–C58	138.2(3)	C55–C56–C61	121.9(2)
C58–C59	138.8(3)	C57–C56–C61	118.9(2)
C59–C60	138.9(3)	C56–C57–C58	122.4(2)
C60–C55	140.3(3)	C57–C58–C59	117.9(2)
C56–C61	150.0(3)	C57–C58–C62	121.6(2)
C58–C62	150.8(3)	C59–C58–C62	120.5(2)
C60–C63	151.4(3)	C58–C59–C60	122.0(2)
		C59–C60–C55	119.7(2)
		C59–C60–C63	117.4(2)
		C55–C60–C63	123.0(2)
		C60–C55–C56	118.9(2)
		C60–C55–C41	120.6(2)

Tabelle C.48 (Fortsetzung): Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in E4 (TT).

<b>E4-2</b>				
<b>Ethylen- / Acetylen-Brücke</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
C41–C42	134.6(2)	C42–C41–C46	121.5(2)	
C41–C46	149.5(2)	C42–C41–C55	118.7(2)	
C41–C55	149.3(2)	C41–C42–O3	119.7(2)	
C42–O3	137.4(2)	C41–C42–C43	124.2(2)	
C42–C43	142.8(2)	C46–C41–C55	119.8(1)	
C43–C44	119.8(3)	O3–C42–C43	116.1(1)	
C44–C45	145.5(3)	C42–C43–C44	176.2(2)	
		C43–C44–C45	177.7(2)	
		C44–C45–O4	113.1(2)	
		C46–C41–C42–C43	-10.4(3)	
		C46–C41–C42–O3	170.1(2)	
		C55–C41–C42–O3	-9.3(3)	
		C55–C41–C42–C43	170.3(2)	
<b>Triisopropylsilanyloxy-Rest</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
SI2–O4	167.0(1)	O4–SI2–C64	103.4(1)	
SI2–C64	186.5(3)	O4–SI2–C67	112.1(1)	
SI2–C67	185.6(3)	O4–SI2–C70	106.6(1)	
SI2–C70	188.1(3)	SI2–C64–C65	121.3(3)	
C64–C65	135.4(5)	SI2–C64–C66	115.9(3)	
C64–C66	149.3(4)	SI2–C67–C68	116.2(3)	
C67–C68	148.8(5)	SI2–C67–C69	111.4(2)	
C67–C69	153.7(4)	SI2–C70–C71	113.6(2)	
C70–C71	148.9(4)	SI2–C70–C72	111.6(2)	
C70–C72	152.9(5)	C65–C64–C66	120.9(3)	
		C68–C67–C69	109.2(3)	
		C71–C70–C72	108.6(3)	
<b>H-Brücken</b>	<b>d(D–H)</b>	<b>d(H···A)</b>	<b>d(D···A)</b>	<b>∠(DHA)</b>
O3–H1···O4	84.0(2)	192.2(2)	274.4(2)	165.6(2)

## C.17 Strukturdaten von C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (H1)

**Tabelle C.49:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für H1 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Besetzung
C1	4e	-0.31214(16)	0.08735(8)	0.3015(2)	224(3)	1
H1A	4e	-0.3511	0.1342	0.2596	310(11)	1
H1B	4e	-0.3246	0.0544	0.2145	310(11)	1
C1A	4e	-0.1536(2)	0.09553(7)	0.3927(2)	165(3)	1
HC1A	4e	-0.1190	0.0469	0.4309	310(11)	1
C2	4e	-0.3924(2)	0.05817(9)	0.4056(2)	287(4)	1
H2A	4e	-0.3601	0.0092	0.4387	310(11)	1
H2B	4e	-0.4931	0.0560	0.3463	310(11)	1
C3	4e	-0.3695(2)	0.10594(9)	0.5491(2)	265(4)	1
H3A	4e	-0.4174	0.0845	0.6157	310(11)	1
H3B	4e	-0.4107	0.1535	0.5166	310(11)	1
C4	4e	-0.2114(2)	0.11419(8)	0.6410(2)	221(3)	1
H4A	4e	-0.1995	0.1472	0.7278	310(11)	1
H4B	4e	-0.1726	0.0674	0.6835	310(11)	1
C4A	4e	-0.1303(2)	0.14306(7)	0.5385(2)	162(3)	1
O4A	4e	-0.1762(1)	0.21493(5)	0.4867(1)	181(3)	1
HO4A	4e	-0.1571	0.2423	0.5623	330(4)	1
O5	4e	0.0148(1)	0.14365(5)	0.6321(1)	178(3)	1
C6	4e	0.1106(2)	0.16906(7)	0.5555(2)	171(3)	1
H6	4e	0.0871	0.2197	0.5237	310(11)	1
C6A	4e	0.0960(2)	0.12335(7)	0.4088(2)	171(3)	1
HC6A	4e	0.1221	0.0733	0.4434	310(11)	1
C7	4e	0.1961(2)	0.14835(8)	0.3233(2)	255(4)	1
H7A	4e	0.2934	0.1459	0.3938	310(11)	1
H7B	4e	0.1755	0.1986	0.2913	310(11)	1
C8	4e	0.1806(2)	0.10136(9)	0.1794(2)	285(4)	1
H8A	4e	0.2402	0.1208	0.1233	310(11)	1
H8B	4e	0.2125	0.0524	0.2123	310(11)	1
C9	4e	0.0273(2)	0.09927(8)	0.0715(2)	272(4)	1
H9A	4e	0.0194	0.0664	-0.0145	310(11)	1
H9B	4e	-0.0007	0.1473	0.0283	310(11)	1

**Tabelle C.49 (Fortsetzung):** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für H1 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Besetzung
C10	4e	-0.0725(2)	0.07439(7)	0.1574(2)	223(3)	1
H10A	4e	-0.0503	0.0246	0.1917	310(11)	1
H10B	4e	-0.1697	0.0757	0.0862	310(11)	1
C10A	4e	-0.0603(2)	0.12224(6)	0.2988(2)	162(3)	1
O10A	4e	-0.1041(1)	0.19418(5)	0.2382(1)	218(3)	1
HO10	4e	-0.1264	0.2178	0.3032	330(4)	1
C11	4e	0.2576(2)	0.16663(7)	0.6752(2)	188(3)	1
C12	4e	0.3600(2)	0.21712(8)	0.6706(2)	243(3)	1
H12	4e	0.3376	0.2523	0.5926	310(11)	1
C13	4e	0.4950(2)	0.21551(9)	0.7811(2)	290(4)	1
C14	4e	0.5291(2)	0.1635(1)	0.8977(2)	312(4)	1
H14	4e	0.6196	0.1624	0.9721	310(11)	1
C15	4e	0.4279(2)	0.1130(1)	0.9032(2)	316(4)	1
H15	4e	0.4506	0.0780	0.9815	310(11)	1
C16	4e	0.2930(2)	0.11430(8)	0.7925(2)	253(3)	1
H16	4e	0.2259	0.0800	0.7967	310(11)	1



**Tabelle C.50:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) für H1 (TT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C1	192(7)	214(7)	215(7)	-57(5)	-2(6)	5(5)
C1A	191(7)	119(5)	160(6)	-12(4)	23(6)	11(4)
C2	204(8)	280(7)	361(9)	-63(6)	70(7)	-49(6)
C3	197(8)	305(8)	303(8)	-26(6)	94(7)	-21(5)
C4	228(8)	227(7)	199(7)	12(5)	57(6)	-11(5)
C4A	165(7)	142(6)	152(6)	7(4)	15(5)	15(4)
O4A	232(5)	131(4)	151(5)	-21(3)	25(4)	35(3)
O5	159(5)	220(5)	131(5)	15(3)	17(4)	-6(3)
C6	182(7)	157(6)	157(7)	3(4)	33(6)	-11(4)
C6A	196(7)	142(6)	164(7)	11(4)	45(6)	-3(5)
C7	284(8)	276(7)	231(8)	-18(6)	121(7)	-60(6)
C8	358(9)	270(7)	280(8)	-20(6)	177(8)	-15(6)
C9	423(10)	227(7)	184(7)	-36(5)	125(7)	23(6)
C10	269(8)	184(6)	190(7)	-55(5)	42(6)	14(5)
C10A	221(7)	106(5)	139(6)	4(4)	32(6)	26(4)
O10A	354(6)	130(5)	152(5)	31(3)	60(5)	70(4)
C11	193(7)	163(6)	192(7)	-31(5)	42(6)	-2(5)
C12	234(8)	199(6)	293(8)	-25(5)	83(7)	-22(5)
C13	228(8)	286(8)	343(9)	-93(6)	77(7)	-59(6)
C14	194(8)	405(9)	278(9)	-79(6)	-2(7)	-10(6)
C15	245(8)	393(9)	237(8)	54(6)	-15(7)	22(6)
C16	202(7)	265(7)	239(8)	31(6)	4(6)	-20(5)

Tabelle C.51: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in H1 (TT).

Abstände		Winkel		
C1–C1A	152.9(2)	C1–C2–C3	111.4(1)	
C1–C2	152.3(2)	C2–C3–C4	111.0(1)	
C2–C3	152.4(2)	C3–C4–C4A	111.3(1)	
C4–C4A	151.7(2)	C4–C4A–C1A	111.6(1)	
C4A–O5	141.4(2)	C4–C4A–O5	106.3(1)	
O5–C6	143.3(2)	C4A–O5–C6	115.1(1)	
C6–C6A	154.0(2)	O5–C6–C6A	110.71(1)	
C6A–C7	152.3(2)	O5–C6–C11	106.6(1)	
C7–C8	153.1(2)	C6A–C6–C11	113.4(1)	
C8–C9	151.7(3)	C6–C11–C12	120.4(1)	
C9–C10	152.4(2)	C11–C12–C13	120.7(2)	
C10–C10A	152.7(2)	C12–C13–C14	120.1(1)	
C10A–C1A	153.6(2)	C13–C14–C15	119.7(2)	
C6–C11	150.7(2)	C14–C15–C16	120.4(2)	
C11–C12	139.1(2)	C15–C16–C11	120.4(1)	
C12–C13	138.7(2)	C16–C11–C6	120.7(1)	
C13–C14	138.3(3)	C6–C6A–C7	112.6(1)	
C14–C15	138.4(2)	C6–C6A–C10A	110.5(1)	
C15–C16	138.6(2)	C6A–C7–C8	111.5(1)	
C16–C11	139.1(2)	C7–C8–C9	111.1(1)	
C4A–O4A	142.7(2)	C8–C9–C10	111.5(1)	
C10A–O10A	144.5(2)	C10–C10A–C6A	109.4(1)	
		C10–C10A–C1A	112.8(1)	
		C10–C10A–O10A	106.2(1)	
		C10A–C1A–C4A	110.4(1)	
		C10A–C1A–C1	116.0(1)	
		C4A–O4A–HO4A	109.5(1)	
		C10A–O10A–HO10	109.4(1)	
		O4A–C4A···C10A–O10A	0.1(1)	
H-Brücken	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
O4A–HO4A···O10A	82.1(2)	190.6(2)	272.6(2)	177.5(1)
O10A–HO10···O4A	82.0(2)	188.9(2)	261.1(2)	146.2(1)

## C.18 Strukturdaten von C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub> (K1)

**Tabelle C.52:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für K1 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$	Besetzung
O1	2i	0.6589(2)	0.4910(1)	0.2151(1)	381(3)	1
H1O	2i	0.6861	0.4783	0.2863	710(20)	1
O2	2i	0.8359(1)	0.6241(1)	0.04690(9)	259(3)	1
H2O	2i	0.8819	0.5794	0.0183	710(20)	1
O3	2i	1.1257(1)	0.6165(1)	0.1102(1)	307(3)	1
N1	2i	1.7023(2)	0.6964(2)	0.6525(1)	388(4)	1
C1	2i	0.7455(2)	0.4500(2)	0.1532(2)	261(3)	1
H1C	2i	0.6928	0.4393	0.0562	452(14)	1
C2	2i	0.9043(2)	0.5506(1)	0.2286(1)	222(3)	1
H2C	2i	0.9615	0.5039	0.1917	452(14)	1
C3	2i	0.9055(2)	0.6714(1)	0.1924(1)	212(3)	1
C4	2i	1.0697(2)	0.7641(1)	0.2613(1)	231(3)	1
H4	2i	1.1115	0.8071	0.3630	452(14)	1
C5	2i	1.1671(2)	0.6873(1)	0.2317(1)	230(3)	1
C6	2i	0.9826(2)	0.5831(2)	0.3816(2)	300(4)	1
H6A	2i	0.9313	0.6296	0.4237	710(20)	1
H6B	2i	1.0862	0.6387	0.4260	710(20)	1
H6C	2i	0.9805	0.5016	0.3931	710(20)	1
C7	2i	1.0745(2)	0.8714(2)	0.2103(2)	319(4)	1
H7A	2i	1.1777	0.9291	0.2568	710(20)	1
H7B	2i	1.0135	0.9230	0.2305	710(20)	1
H7C	2i	1.0353	0.8308	0.1108	710(20)	1
C8	2i	1.3091(2)	0.6968(2)	0.3431(1)	239(3)	1
C9	2i	1.3680(2)	0.7805(2)	0.4820(2)	287(4)	1
H9	2i	1.3173	0.8377	0.5066	452(14)	1
C10	2i	1.4979(2)	0.7821(2)	0.5838(2)	323(4)	1
H10	2i	1.5350	0.8405	0.6769	452(14)	1
C11	2i	1.5762(2)	0.6983(2)	0.5519(2)	290(4)	1
C12	2i	1.5189(2)	0.6161(2)	0.4114(2)	304(4)	1
H12	2i	1.5705	0.5602	0.3861	452(14)	1
C13	2i	1.3895(2)	0.6161(2)	0.3109(2)	276(4)	1
H13	2i	1.3538	0.5602	0.2174	452(14)	1

**Tabelle C.52 (Fortsetzung):** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für K1 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq.}$	Besetzung
C14	2i	1.7475(3)	0.7641(2)	0.7961(2)	535(6)	1
H14A	2i	1.7952	0.8582	0.8289	710(20)	1
H14B	2i	1.8182	0.7294	0.8496	710(20)	1
H14C	2i	1.6598	0.7508	0.8072	710(20)	1
C15	2i	1.7916(2)	0.6207(2)	0.6176(2)	454(5)	1
H15A	2i	1.7373	0.5268	0.5774	710(20)	1
H15B	2i	1.8863	0.6436	0.7009	710(20)	1
H15C	2i	1.8113	0.6408	0.5512	710(20)	1
C16	2i	0.7530(2)	0.3175(2)	0.1507(2)	262(3)	1
C17	2i	0.8070(2)	0.2449(2)	0.0735(2)	326(4)	1
H17	2i	0.8395	0.2793	0.0237	452(14)	1
C18	2i	0.8140(2)	0.1225(2)	0.0685(2)	432(5)	1
H18	2i	0.8510	0.0739	0.0152	452(14)	1
C19	2i	0.7676(3)	0.0716(2)	0.1401(2)	515(6)	1
H19	2i	0.7724	-0.0119	0.1368	452(14)	1
C20	2i	0.7138(3)	0.1433(2)	0.2171(3)	593(7)	1
H20	2i	0.6811	0.1084	0.2665	452(14)	1
C21	2i	0.7070(3)	0.2657(2)	0.2229(2)	445(5)	1
H21	2i	0.6706	0.3142	0.2770	452(14)	1
C22	2i	0.8136(2)	0.7488(1)	0.2362(1)	238(3)	1
C23	2i	0.8638(2)	0.8276(2)	0.3750(2)	299(4)	1
H23	2i	0.9612	0.8401	0.4432	452(14)	1
C24	2i	0.7744(2)	0.8873(2)	0.4142(2)	354(4)	1
H24	2i	0.8102	0.9391	0.5088	452(14)	1
C25	2i	0.6323(2)	0.8719(2)	0.3163(2)	386(4)	1
H25	2i	0.5696	0.9110	0.3433	452(14)	1
C26	2i	0.5835(2)	0.7988(2)	0.1792(2)	375(4)	1
H26	2i	0.4879	0.7903	0.1113	452(14)	1
C27	2i	0.6722(2)	0.7377(2)	0.1390(2)	294(4)	1
H27	2i	0.6362	0.6877	0.0440	452(14)	1

Tabelle C.53: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) für K1 (TT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O1	383(8)	315(7)	615(8)	213(6)	365(7)	167(6)
O2	290(6)	251(6)	174(5)	63(4)	85(4)	85(4)
O3	337(7)	295(6)	216(5)	33(4)	143(5)	78(5)
N1	303(9)	462(9)	347(7)	124(6)	133(6)	201(7)
C1	251(8)	243(8)	327(7)	124(6)	166(6)	107(6)
C2	229(8)	210(7)	241(7)	93(5)	125(6)	99(6)
C3	230(8)	191(7)	168(6)	55(5)	79(5)	63(5)
C4	237(8)	214(7)	207(6)	64(5)	103(6)	68(6)
C5	261(8)	202(7)	219(7)	70(5)	140(6)	42(6)
C6	337(10)	317(9)	268(7)	145(6)	149(7)	127(7)
C7	349(10)	240(8)	372(8)	133(6)	187(7)	79(7)
C8	249(8)	220(7)	247(7)	71(5)	146(6)	76(6)
C9	281(9)	275(8)	265(7)	56(6)	140(6)	118(6)
C10	288(9)	344(9)	243(7)	38(6)	115(6)	121(7)
C11	248(9)	317(9)	318(8)	127(6)	151(7)	113(7)
C12	314(10)	301(8)	351(8)	117(6)	214(7)	147(7)
C13	300(9)	266(8)	271(7)	74(6)	181(6)	93(6)
C14	478(14)	705(15)	326(9)	178(9)	121(9)	301(11)
C15	338(11)	551(13)	517(11)	234(9)	212(9)	257(9)
C16	273(9)	212(7)	296(7)	91(6)	151(6)	81(6)
C17	382(10)	252(8)	383(9)	116(6)	241(8)	100(7)
C18	540(13)	264(9)	613(12)	155(8)	402(10)	170(8)
C19	681(16)	283(10)	839(15)	315(10)	511(13)	255(10)
C20	970(20)	416(12)	888(16)	426(12)	732(15)	343(12)
C21	674(15)	327(10)	621(12)	258(9)	498(11)	238(9)
C22	255(8)	158(7)	268(7)	66(5)	123(6)	62(6)
C23	261(9)	242(8)	300(8)	38(6)	123(6)	70(6)
C24	343(10)	238(8)	414(9)	25(7)	224(8)	74(7)
C25	320(10)	204(8)	627(11)	100(7)	286(9)	93(7)
C26	250(9)	268(9)	495(10)	130(7)	116(8)	91(7)
C27	258(9)	213(7)	332(8)	97(6)	96(6)	81(6)

Tabelle C.54: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in K1 (TT).

<b>Alkylgerüst</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C1–C2	155.2(2)	C1–C2–C3	112.7(1)
C2–C3	157.0(2)	C1–C2–C6	110.3(1)
C3–C4	157.1(2)	O1–C1–C16	108.2(1)
C4–C5	151.5(2)	O1–C1–C2	112.7(1)
C1–O1	143.1(2)	C2–C1–C16	110.9(1)
C1–C16	151.5(2)	C2–C3–C4	110.6(1)
C2–C6	152.7(2)	C2–C3–O2	108.5(1)
C3–O2	142.5(2)	C2–C3–C22	111.5(1)
C3–C22	153.2(2)	O2–C3–C22	106.4(1)
C4–C7	153.5(2)	O2–C3–C4	109.6(1)
C5–O3	124.1(2)	C3–C2–C6	115.9(1)
C5–C8	147.5(2)	C3–C4–C5	111.2(1)
		C3–C4–C7	111.3(1)
		C5–C4–C7	108.7(1)
		C4–C3–C22	110.1(1)
		C4–C5–O3	118.4(1)
		C4–C5–C8	121.6(1)
		C8–C5–O3	120.0(2)
<b>4-Dimethylaminophenyl-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C8–C9	140.2(2)	C5–C8–C9	123.5(2)
C9–C10	138.0(2)	C5–C8–C13	119.2(1)
C10–C11	141.0(2)	C8–C9–C10	121.7(2)
C11–C12	141.6(2)	C9–C10–C11	121.0(1)
C12–C13	137.8(2)	C10–C11–C12	117.3(2)
C13–C8	140.5(2)	C11–C12–C13	121.0(2)
C11–N1	136.6(2)	C12–C13–C8	121.7(1)
N1–C14	144.7(2)	C13–C8–C9	117.3(2)
N1–C15	145.7(3)	C11–N1–C14	121.2(2)
		C11–N1–C15	120.8(2)
		C14–N1–C15	118.0(2)
		N1–C11–C10	121.4(2)
		N1–C11–C12	121.3(2)
		O3–C5–C8–C13	-5.7(2)
		C9–C8–C5–C4	-3.1(2)

Tabelle C.54 (Fortsetzung): Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in K1 (TT).

<b>Phenyl-I-Rest</b>						
<b>Abstände</b>			<b>Winkel</b>			
C16–C17	138.9(2)		C1–C16–C17	119.6(1)		
C17–C18	139.1(3)		C1–C16–C21	121.9(2)		
C18–C19	137.3(3)		C16–C17–C18	120.8(2)		
C19–C20	138.2(3)		C17–C18–C19	120.3(2)		
C20–C21	138.9(3)		C18–C19–C20	119.2(2)		
C21–C16	138.3(2)		C19–C20–C21	120.8(2)		
			C20–C21–C16	120.4(2)		
			C21–C16–C17	118.5(2)		
			O1–C1–C16–C21	-11.6(2)		
			C2–C1–C16–C17	-67.7(2)		
<b>Phenyl-II-Rest</b>						
<b>Abstände</b>			<b>Winkel</b>			
C22–C23	140.7(2)		C3–C22–C23	121.9(1)		
C23–C24	138.2(3)		C3–C22–C27	120.7(1)		
C24–C25	138.9(3)		C22–C23–C24	121.3(2)		
C25–C26	138.1(3)		C23–C24–C25	120.4(2)		
C26–C27	138.7(3)		C24–C25–C26	118.9(2)		
C27–C22	139.8(2)		C25–C26–C27	121.0(2)		
			C26–C27–C22	120.9(2)		
			C27–C22–C23	117.3(2)		
			C2–C3–C22–C23	72.6(2)		
			O2–C3–C22–C27	14.1(2)		
<b>H-Brücken</b>		<b>d(D–H)</b>	<b>d(H<sup>⋯</sup>A)</b>	<b>d(D<sup>⋯</sup>A)</b>	<b>∠(DHA)</b>	<b>∠(AHA)</b>
O2–H2O <sup>⋯</sup> O3 (inter)		84.0(2)	222.9(3)	297.0(3)	147.1(2)	81.8(2)
O2–H2O <sup>⋯</sup> O3 (intra)		84.0(2)	222.1(3)	282.6(3)	129.1(2)	81.8(2)

## C.19 Strukturdaten von C<sub>36</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub> (K2)

Tabelle C.55: Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für K2 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq.}$	Besetzung
O1	2i	0.28081(9)	0.30177(8)	0.28503(7)	231(2)	1
O2	2i	0.1196(1)	0.06286(9)	0.35571(8)	265(2)	1
H2	2i	0.0728	0.0839	0.3072	619(16)	1
O3	2i	0.0463(1)	0.23272(9)	0.24463(7)	254(2)	1
H3	2i	0.0283	0.2477	0.1905	619(16)	1
O4	2i	0.9389(2)	0.2536(1)	0.0570(1)	539(4)	1
C1	2i	0.1567(1)	0.3229(1)	0.3132(1)	216(3)	1
C2	2i	0.1731(1)	0.3016(1)	0.4135(1)	227(3)	1
C3	2i	0.2253(1)	0.1664(1)	0.4160(1)	212(3)	1
C4	2i	0.3550(1)	0.1462(1)	0.3783(1)	233(3)	1
H4	2i	0.4321	0.2105	0.4268	444(11)	1
C5	2i	0.3278(1)	0.1733(1)	0.2796(1)	217(3)	1
H5	2i	0.2531	0.1067	0.2306	444(11)	1
C6	2i	0.0408(2)	0.3219(2)	0.4455(1)	333(3)	1
H6A	2i	0.0059	0.4043	0.4374	619(16)	1
H6B	2i	0.0611	0.3256	0.5145	619(16)	1
H6C	2i	-0.0291	0.2489	0.4051	619(16)	1
C7	2i	0.3995(2)	0.0084(2)	0.3705(1)	332(3)	1
H7A	2i	0.3311	-0.0556	0.3169	619(16)	1
H7B	2i	0.4062	-0.0103	0.4322	619(16)	1
H7C	2i	0.4896	0.0027	0.3576	619(16)	1
C8	2i	0.3424(2)	-0.0523(2)	0.1100(1)	375(4)	1
H8A	2i	0.3640	-0.1137	0.0539	619(16)	1
H8B	2i	0.2561	-0.0148	0.0871	619(16)	1
H8C	2i	0.3318	-0.0988	0.1557	619(16)	1
C9	2i	0.5749(2)	0.3824(2)	0.3683(2)	513(5)	1
H9A	2i	0.6719	0.4143	0.4024	619(16)	1
H9B	2i	0.5308	0.3617	0.4139	619(16)	1
H9C	2i	0.5274	0.4502	0.3435	619(16)	1
C10	2i	0.4536(1)	0.1646(1)	0.2406(1)	238(3)	1
C11	2i	0.4580(1)	0.0562(1)	0.1612(1)	268(3)	1
C12	2i	0.5753(2)	0.0454(2)	0.1273(1)	345(3)	1
H12	2i	0.5785	-0.0282	0.0739	444(11)	1



**Tabelle C.55 (Fortsetzung):** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für K2 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$	Besetzung
C13	2i	0.6854(2)	0.1394(2)	0.1697(1)	407(4)	1
H13	2i	0.7641	0.1310	0.1460	444(11)	1
C14	2i	0.6807(2)	0.2454(2)	0.2468(1)	391(4)	1
H14	2i	0.7571	0.3102	0.2757	444(11)	1
C15	2i	0.5666(2)	0.2610(1)	0.2842(1)	311(3)	1
C16	2i	0.1320(1)	0.4645(1)	0.3184(1)	249(3)	1
C17	2i	0.2411(2)	0.5630(1)	0.3653(1)	363(4)	1
H17	2i	0.3313	0.5404	0.3908	444(11)	1
C18	2i	0.2191(2)	0.6935(2)	0.3751(1)	417(4)	1
H18	2i	0.2943	0.7593	0.4067	444(11)	1
C19	2i	0.0881(2)	0.7282(1)	0.3391(1)	374(4)	1
H19	2i	0.0731	0.8176	0.3463	444(11)	1
C20	2i	-0.0206(2)	0.6318(2)	0.2927(1)	350(4)	1
H20	2i	-0.1107	0.6549	0.2675	444(11)	1
C21	2i	0.0015(2)	0.5005(1)	0.2826(1)	288(3)	1
H21	2i	-0.0741	0.4349	0.2507	444(11)	1
C22	2i	0.2601(1)	0.1607(1)	0.5210(1)	237(3)	1
C23	2i	0.3621(2)	0.2507(1)	0.5956(1)	300(3)	1
H23	2i	0.4121	0.3124	0.5795	444(11)	1
C24	2i	0.3916(2)	0.2514(2)	0.6922(1)	360(4)	1
H24	2i	0.4602	0.3140	0.7417	444(11)	1
C25	2i	0.3211(2)	0.1608(2)	0.7167(1)	382(4)	1
H25	2i	0.3405	0.1615	0.7830	444(11)	1
C26	2i	0.2226(2)	0.0697(2)	0.6442(1)	383(4)	1
H26	2i	0.1755	0.0063	0.6606	444(11)	1
C27	2i	0.1912(2)	0.0696(1)	0.5470(1)	301(3)	1
H27	2i	0.1221	0.0068	0.4979	444(11)	1
C28	2i	1.0747(2)	0.1225(1)	-0.0779(1)	633(6)	1
H28A	2i	1.1487	0.1540	-0.0161	619(16)	1
H28B	2i	1.1151	0.0900	-0.1322	619(16)	1
H28C	2i	1.0158	0.0514	-0.0752	619(16)	1
C29	2i	0.9887(2)	0.2344(1)	-0.0934(1)	432(4)	1
H29A	2i	1.0491	0.3048	-0.0970	444(11)	1
H29B	2i	0.9169	0.2022	-0.1572	444(11)	1
C30	2i	0.9195(2)	0.2920(2)	-0.0147(1)	377(4)	1
C31	2i	0.8258(2)	0.3972(2)	-0.0256(2)	353(4)	1

**Tabelle C.55 (Fortsetzung):** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für K2 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq.}$	Besetzung
C32	2i	0.8082(2)	0.4520(2)	-0.1019(1)	387(4)	1
H32	2i	0.8558	0.4209	-0.1497	444(11)	1
C33	2i	0.7222(2)	0.5511(2)	-0.1087(2)	463(4)	1
H33	2i	0.7103	0.5872	-0.1613	444(11)	1
C34	2i	0.6533(2)	0.5973(2)	-0.0380(2)	534(5)	1
H34	2i	0.5953	0.6662	-0.0418	444(11)	1
C35	2i	0.6687(2)	0.5441(2)	0.0369(2)	558(6)	1
H35	2i	0.6207	0.5758	0.0845	444(11)	1
C36	2i	0.7534(2)	0.4446(2)	0.0439(1)	478(5)	1
H36	2i	0.7628	0.4080	0.0960	444(11)	1

**Tabelle C.56:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) für K2 (TT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O1	244(5)	229(4)	265(5)	115(4)	103(4)	38(3)
O2	276(5)	240(5)	284(6)	90(4)	76(4)	-9(4)
O3	264(5)	266(5)	223(5)	92(4)	36(4)	0(4)
O4	665(9)	613(8)	300(7)	231(6)	-19(7)	-171(7)
C1	224(6)	222(6)	216(7)	80(5)	70(5)	26(4)
C2	278(6)	230(6)	196(7)	90(5)	75(6)	59(5)
C3	239(6)	203(6)	212(7)	80(5)	78(5)	27(4)
C4	240(6)	251(6)	243(7)	105(5)	91(6)	46(5)
C5	230(6)	216(6)	225(7)	78(5)	84(5)	31(4)
C6	392(8)	375(7)	328(9)	165(6)	193(7)	171(6)
C7	400(8)	354(7)	370(9)	203(6)	215(7)	183(6)
C8	405(8)	347(8)	345(9)	7(6)	169(7)	-30(6)
C9	465(10)	474(10)	488(11)	-43(8)	164(9)	-191(8)
C10	231(6)	286(6)	231(7)	116(5)	79(6)	24(5)
C11	271(7)	329(7)	250(7)	125(6)	106(6)	45(5)
C12	354(8)	455(8)	306(8)	157(7)	177(7)	117(6)
C13	304(8)	604(10)	434(10)	253(8)	199(8)	76(7)
C14	270(7)	517(9)	437(10)	210(8)	116(7)	-54(6)
C15	285(7)	362(7)	296(8)	121(6)	80(6)	-34(6)
C16	317(7)	235(6)	228(7)	104(5)	94(6)	50(5)
C17	381(8)	263(7)	402(10)	108(6)	35(7)	29(6)

Tabelle C.56 (Fortsetzung): Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) für K2 (TT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C18	527(10)	248(7)	432(10)	103(6)	67(8)	-1(6)
C19	605(10)	252(7)	341(9)	130(6)	212(8)	138(6)
C20	426(8)	379(8)	361(9)	196(7)	209(8)	193(6)
C21	307(7)	326(7)	298(8)	147(6)	138(6)	80(5)
C22	276(6)	252(6)	247(7)	118(5)	129(6)	93(5)
C23	372(8)	301(7)	253(8)	114(6)	98(7)	62(6)
C24	424(8)	408(8)	245(8)	107(6)	79(7)	151(7)
C25	511(9)	481(9)	280(8)	210(7)	207(8)	262(7)
C26	486(9)	436(8)	422(10)	265(7)	295(8)	180(7)
C27	330(7)	326(7)	335(8)	163(6)	171(7)	78(5)
C28	553(12)	565(12)	862(18)	351(11)	191(12)	91(9)
C29	391(9)	484(9)	458(11)	219(8)	105(8)	0(7)
C30	379(8)	443(8)	270(8)	142(6)	-1(7)	-164(7)
C31	337(8)	448(8)	257(8)	100(6)	70(7)	-117(6)
C32	408(9)	456(9)	348(9)	148(7)	163(8)	-9(7)
C33	443(10)	521(10)	497(11)	222(8)	178(9)	31(8)
C34	398(9)	582(11)	609(14)	104(10)	206(10)	20(8)
C35	402(10)	759(14)	468(12)	38(10)	213(9)	-50(9)
C36	414(9)	711(12)	287(9)	114(8)	111(8)	-150(8)

Tabelle C.57: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in K2 (TT).

<b>Cyclisches Halbacetal</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C1–C2	154.1(2)	O1–C1–C2	110.9(1)
C2–C3	155.2(2)	O1–C1–O3	110.6(1)
C3–C4	155.3(2)	O1–C1–C16	105.2(1)
C4–C5	153.4(2)	O3–C1–C16	112.6(1)
C5–O1	144.6(2)	O3–C1–C2	107.0(1)
O1–C1	142.7(2)	C1–C2–C3	111.9(1)
C1–O3	141.9(2)	C1–C2–C6	112.4(1)
C1–C16	152.2(2)	C6–C2–C3	111.5(1)
C2–C6	153.4(2)	C2–C3–C4	110.2(1)
C3–O2	143.5(2)	C2–C3–O2	110.3(1)
C3–C22	152.6(2)	O2–C3–C4	109.2(1)
C4–C7	152.7(2)	C2–C3–C22	108.9(1)
C5–C10	152.8(2)	C22–C3–C4	110.2(1)
		C3–C4–C5	110.5(2)
		C3–C4–C7	111.0(1)
		C7–C4–C5	110.9(1)
		C4–C5–O1	111.5(1)
		C4–C5–C10	113.9(1)
		C10–C5–O1	107.3(1)
		C5–O1–C1	114.69(9)
		O2–C3···C1–O3	-0.2(2)
<b>2,5-(Dimethyl)-phenyl-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C10–C11	140.6(2)	C5–C10–C11	119.2(1)
C11–C12	140.4(2)	C10–C11–C12	119.5(1)
C12–C13	137.2(2)	C10–C11–C8	123.3(1)
C13–C14	137.1(3)	C8–C11–C12	117.2(1)
C14–C15	140.2(2)	C11–C12–C13	121.1(2)
C15–C10	140.8(2)	C12–C13–C14	119.4(1)
C11–C8	151.0(2)	C13–C14–C15	122.1(2)
C15–C9	150.3(2)	C14–C15–C10	118.6(1)
		C14–C15–C9	116.4(1)
		C9–C15–C10	125.0(1)
		C15–C10–C5	121.4(1)
		C15–C10–C11	119.4(1)

Tabelle C.57 (Fortsetzung): Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in K2 (TT).

<b>Phenyl-I-Rest</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
C16–C17	139.7(2)	C1–C16–C17	119.9(1)	
C17–C18	138.8(2)	C16–C17–C18	120.7(2)	
C18–C19	138.4(3)	C17–C18–C19	120.4(2)	
C19–C20	138.1(2)	C18–C19–C20	119.4(1)	
C20–C21	139.6(2)	C19–C20–C21	120.2(2)	
C21–C16	138.5(2)	C20–C21–C16	120.9(1)	
		C21–C16–C1	121.6(1)	
		C21–C16–C17	118.4(1)	
<b>Phenyl-II-Rest</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
C22–C23	140.2(2)	C3–C22–C23	120.1(1)	
C23–C24	138.6(2)	C22–C23–C24	121.3(1)	
C24–C25	138.6(2)	C23–C24–C25	120.1(2)	
C25–C26	137.7(3)	C24–C25–C26	119.4(2)	
C26–C27	139.6(2)	C25–C26–C27	120.7(1)	
C27–C22	139.5(2)	C26–C27–C22	120.7(2)	
		C27–C22–C3	122.2(1)	
		C27–C22–C23	117.7(1)	
<b>Propiophenon</b>				
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>		
C28–C29	152.0(2)	C28–C29–C30	114.51(9)	
C29–C30	150.8(2)	C29–C30–C31	119.1(1)	
C30–C31	149.4(3)	C29–C30–O4	121.0(2)	
C31–C32	139.5(9)	O4–C30–C31	120.0(2)	
C32–C33	138.6(3)	C30–C31–C32	122.5(1)	
C33–C34	139.3(3)	C31–C32–C33	120.9(2)	
C34–C35	136.8(3)	C32–C33–C34	119.5(2)	
C35–C36	138.1(3)	C33–C34–C35	120.3(2)	
C36–C31	140.5(2)	C34–C35–C36	120.5(2)	
C30–O4	122.1(2)	C35–C36–C31	120.5(2)	
		C36–C31–C30	119.3(2)	
		C36–C31–C32	118.3(2)	
<b>H-Brücken</b>	<b>d(D–H)</b>	<b>d(H<sup>⋯</sup>A)</b>	<b>d(D<sup>⋯</sup>A)</b>	<b>∠(DHA)</b>
O2–H2 <sup>⋯</sup> O3	84.0(2)	205.4(2)	277.5(2)	143.6(2)
O3–H3 <sup>⋯</sup> O4	84.0(2)	196.8(3)	278.5(2)	164.3(2)

## C.20 Strukturdaten von C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>Fe<sub>2</sub> (M1)

**Tabelle C.58:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für M1 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq.}}$	Besetzung
Fe1	4e	0.4562(2)	0.5357(2)	0.1660(2)	202(6)	1
Fe2	4e	0.2549(2)	1.0038(2)	-0.0104(1)	160(5)	1
C1	4e	0.096(2)	0.560(2)	-0.109(1)	260(30)	1
C2	4e	0.124(2)	0.463(1)	-0.072(1)	230(30)	1
C3	4e	-0.015(2)	0.556(2)	-0.1694(8)	430(70)	1
H3A	4e	-0.0820	0.5967	-0.1449	240(110)	1
H3B	4e	0.0045	0.5946	-0.2207	240(110)	1
C4	4e	-0.041(1)	0.456(1)	-0.182(2)	450(70)	1
H4A	4e	0.0160	0.4290	-0.2228	240(110)	1
H4B	4e	-0.1167	0.4597	-0.2108	240(110)	1
C5	4e	-0.053(2)	0.365(2)	-0.130(1)	260(30)	1
H5A	4e	-0.0695	0.2937	-0.1606	240(110)	1
H5B	4e	-0.1175	0.3799	-0.0925	240(110)	1
C6	4e	0.056(2)	0.354(2)	-0.087(1)	310(40)	1
H6A	4e	0.1064	0.2998	-0.1165	240(110)	1
H6B	4e	0.0387	0.3182	-0.0337	240(110)	1
C7	4e	0.155(2)	0.666(2)	-0.094(1)	330(40)	1
C8	4e	0.198(2)	0.762(2)	-0.091(1)	270(30)	1
C9	4e	0.219(2)	0.455(2)	-0.013(1)	240(30)	1
C10	4e	0.293(2)	0.436(2)	0.037(1)	280(40)	1
C11	4e	0.378(2)	0.413(2)	0.099(1)	250(30)	1
C12	4e	0.355(2)	0.391(2)	0.179(1)	320(40)	1
H12	4e	0.2797	0.3838	0.2014	240(110)	1
C13	4e	0.465(2)	0.379(2)	0.224(1)	310(40)	1
H13	4e	0.4741	0.3688	0.2801	240(110)	1
C14	4e	0.552(1)	0.387(1)	0.166(1)	230(30)	1
H14	4e	0.6325	0.3794	0.1765	240(110)	1
C15	4e	0.500(2)	0.407(2)	0.089(1)	320(40)	1
H15	4e	0.5410	0.4145	0.0390	240(110)	1
C16	4e	0.252(1)	0.873(1)	-0.0929(9)	190(30)	1
C17	4e	0.208(2)	0.972(2)	-0.129(1)	270(40)	1
H17	4e	0.1340	0.9794	-0.1538	240(110)	1

**Tabelle C.58 (Fortsetzung):** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für M1 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Besetzung
C18	4e	0.296(2)	1.063(2)	-0.124(1)	330(40)	1
H18	4e	0.2865	1.1401	-0.1416	240(110)	1
C19	4e	0.393(2)	1.017(2)	-0.089(1)	330(40)	1
H19	4e	0.4641	1.0565	-0.0781	240(110)	1
C20	4e	0.368(2)	0.897(2)	-0.072(1)	280(40)	1
H20	4e	0.4218	0.8426	-0.0501	240(110)	1
C21	4e	0.522(2)	0.686(2)	0.122(1)	350(50)	1
H21	4e	0.5699	0.6935	0.0750	240(110)	1
C22	4e	0.561(2)	0.668(2)	0.200(1)	300(40)	1
H22	4e	0.6401	0.6631	0.2160	240(110)	1
C23	4e	0.470(2)	0.659(2)	0.251(1)	330(40)	1
H23	4e	0.4741	0.6443	0.3075	240(110)	1
C24	4e	0.364(2)	0.676(2)	0.205(1)	300(40)	1
H24	4e	0.2875	0.6772	0.2259	240(110)	1
C25	4e	0.395(2)	0.689(2)	0.124(1)	300(40)	1
H25	4e	0.3439	0.6993	0.0799	240(110)	1
C26	4e	0.211(2)	1.144(2)	0.058(1)	300(40)	1
H26	4e	0.2113	1.2222	0.0419	240(110)	1
C27	4e	0.304(2)	1.086(2)	0.095(1)	330(40)	1
H27	4e	0.3792	1.1152	0.1068	240(110)	1
C28	4e	0.261(3)	0.969(2)	0.109(1)	440(60)	1
H28	4e	0.3048	0.9099	0.1347	240(110)	1
C29	4e	0.159(3)	0.956(2)	0.084(1)	530(70)	1
H29	4e	0.1156	0.8865	0.0856	240(110)	1
C30	4e	0.117(2)	1.066(2)	0.051(1)	360(50)	1
H30	4e	0.0417	1.0815	0.0288	240(110)	1

Tabelle C.59: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) für M1 (TT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Fe1	208(11)	166(11)	232(12)	1(8)	-6(8)	-3(8)
Fe2	229(11)	81(9)	172(10)	8(7)	-7(8)	7(8)
C1	320(90)	220(80)	240(80)	20(60)	-30(70)	-10(70)
C2	250(80)	170(70)	270(80)	-10(60)	70(60)	-20(60)
C3	960(160)	330(90)	0(50)	-100(50)	-290(70)	640(110)
C4	80(60)	70(60)	1200(200)	500(100)	-170(90)	-60(50)
C5	270(80)	170(70)	330(90)	0(60)	-70(70)	70(60)
C6	280(90)	330(100)	320(90)	-60(70)	-80(70)	-30(70)
C7	380(100)	190(80)	410(100)	-20(70)	-140(80)	20(70)
C8	300(90)	200(80)	320(90)	0(60)	-30(70)	0(60)
C9	260(80)	200(70)	260(80)	-100(60)	30(60)	-10(60)
C10	310(90)	280(90)	250(80)	60(70)	90(70)	60(70)
C11	280(80)	170(70)	300(80)	-80(60)	-10(70)	-70(60)
C12	300(90)	190(80)	480(110)	0(80)	50(80)	-160(70)
C13	510(120)	180(80)	230(80)	130(60)	50(80)	130(70)
C14	180(70)	80(60)	440(100)	-40(60)	-140(70)	40(50)
C15	360(100)	160(70)	450(110)	-30(70)	-60(80)	70(70)
C16	240(70)	170(70)	150(60)	0(50)	30(50)	-30(60)
C17	270(80)	350(90)	200(70)	30(70)	10(60)	-130(70)
C18	300(90)	380(100)	300(90)	180(80)	10(70)	-10(80)
C19	270(90)	230(90)	490(120)	-20(80)	-60(80)	-100(70)
C20	300(90)	240(80)	290(80)	-80(70)	90(70)	30(70)
C21	600(130)	140(70)	310(90)	20(70)	130(90)	-100(80)
C22	410(100)	130(70)	350(90)	-50(60)	-90(80)	-30(70)
C23	600(130)	170(70)	210(80)	-30(60)	-120(80)	-90(80)
C24	370(100)	210(80)	320(90)	10(70)	10(80)	110(70)
C25	430(100)	240(80)	230(80)	90(70)	-110(70)	30(70)
C26	370(100)	190(80)	350(100)	-140(70)	-40(80)	0(70)
C27	420(110)	350(100)	210(80)	20(70)	-90(70)	-30(80)
C28	850(190)	240(90)	220(90)	10(70)	-40(100)	100(100)
C29	800(200)	450(130)	300(110)	-50(90)	90(120)	-350(140)
C30	380(100)	200(80)	510(120)	-150(80)	70(90)	-110(80)



Tabelle C.60: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in M1 (TT).

<b>Cyclopentadienyl-Ia-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C11–C12	138(3)	C10–C11–C12	126(2)
C12–C13	147(3)	C10–C11–C15	127(2)
C13–C14	138(3)	C11–C12–C13	110(2)
C14–C15	144(3)	C12–C13–C14	105(2)
C15–C11	141(3)	C13–C14–C15	110(2)
		C14–C15–C11	108(2)
		C15–C11–C12	107(2)
<b>Cyclopentadienyl-Ib-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C21–C22	139(3)	C21–C22–C23	111(2)
C22–C23	135(3)	C22–C23–C24	108(2)
C23–C24	145(3)	C23–C24–C25	108(2)
C24–C25	139(3)	C24–C25–C21	106(2)
C25–C21	146(3)	C25–C21–C22	107(2)
		C12–C11···C25–C24	-4(2)
<b>Cyclopentadienyl-IIa-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C16–C17	139(2)	C8–C16–C17	127(2)
C17–C18	145(3)	C8–C16–C20	125(2)
C18–C19	137(3)	C16–C17–C18	109(2)
C19–C20	145(3)	C17–C18–C19	108(2)
C20–C16	141(3)	C18–C19–C20	107(2)
		C19–C20–C16	109(2)
		C20–C16–C17	107(2)
<b>Cyclopentadienyl-IIb-Rest</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C26–C27	140(3)	C26–C27–C28	105(2)
C27–C28	146(3)	C27–C28–C29	112(2)
C28–C29	126(4)	C28–C29–C30	110(2)
C29–C30	147(4)	C29–C30–C26	105(2)
C30–C26	142(3)	C30–C26–C27	109(2)
		C17–C16···C29–C30	-3(2)

Tabelle C.60 (Fortsetzung): Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in M1 (TT).

<b>Cylohexen</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C1–C2	132(2)	C2–C1–C3	117(2)
C1–C3	163(3)	C1–C3–C4	109(1)
C3–C4	122(3)	C3–C4–C5	130(3)
C4–C5	136(2)	C4–C5–C6	108(2)
C5–C6	145(2)	C5–C6–C2	117(2)
C6–C2	151(2)	C6–C2–C1	121(2)
		C16 <sup>···</sup> C1–C2 <sup>···</sup> C11	5(2)
<b>Acetylen-I-Brücke</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C2–C9	147(3)	C1–C2–C9	123(2)
C9–C10	121(3)	C6–C2–C9	116(2)
C10–C11	144(3)	C2–C9–C10	173(2)
C8 <sup>···</sup> C10	446(3)	C9–C10–C11	179(2)
<b>Acetylen-II-Brücke</b>			
<b>Abstände</b>		<b>Winkel</b>	
C1–C7	143(3)	C2–C1–C7	123(2)
C7–C8	121(3)	C3–C1–C7	121(2)
C8–C16	144(2)	C1–C7–C8	171(2)
		C7–C8–C16	176(2)

## C.21 Strukturdaten von Pd(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (W1)

**Tabelle C.61:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für W1 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq.}$	Besetzung
Pd	2a	0	0	0	172(2)	1
O1	4e	-0.1221(4)	0.0229(3)	0.1076(3)	249(7)	1
O2	4e	-0.1237(3)	0.1164(2)	-0.1115(2)	252(6)	1
C1	4e	-0.2167(6)	0.1228(4)	0.2894(5)	387(11)	1
H1A	4e	-0.2334	0.1620	0.2085	730(50)	1
H1B	4e	-0.1190	0.1416	0.3491	730(50)	1
H1C	4e	-0.2913	0.1459	0.3255	730(50)	1
C2	4e	-0.2270(7)	-0.0037(3)	0.2661(5)	214(11)	1
C3	4e	-0.1088(4)	-0.0343(4)	0.2082(3)	191(7)	1
C4	4e	-0.0024(4)	-0.1167(3)	0.2604(3)	226(8)	1
H4	4e	-0.0036	-0.1514	0.3366	350(130)	1
C5	4e	-0.1050(4)	0.1533(3)	-0.2128(3)	218(8)	1
C6	4e	-0.2169(5)	0.2437(4)	-0.2801(4)	284(9)	1
C7	4e	-0.3665(7)	0.1917(7)	-0.3222(9)	820(30)	1
H7A	4e	-0.3895	0.1673	-0.2473	730(50)	1
H7B	4e	-0.3686	0.1269	-0.3767	730(50)	1
H7C	4e	-0.4394	0.2470	-0.3701	730(50)	1
C8	4e	-0.2099(5)	-0.0642(4)	0.3904(4)	349(10)	1
H8A	4e	-0.1127	-0.0479	0.4528	730(50)	1
H8B	4e	-0.2198	-0.1452	0.3750	730(50)	1
H8C	4e	-0.2859	-0.0385	0.4235	730(50)	1
C9	4e	-0.3744(6)	-0.0359(6)	0.1670(5)	394(10)	1
H9A	4e	-0.3756	-0.1166	0.1501	730(50)	1
H9B	4e	-0.3884	0.0056	0.0879	730(50)	1
H9C	4e	-0.4537	-0.0173	0.1993	730(50)	1
C10	2i	-0.1882(7)	0.2924(5)	-0.3965(5)	551(16)	1
H10A	4e	-0.1923	0.2321	-0.4573	730(50)	1
H10B	4e	-0.0908	0.3274	-0.3694	730(50)	1
H10C	4e	-0.2631	0.3488	-0.4373	730(50)	1
C11	4e	-0.2011(10)	0.3384(6)	-0.1872(6)	710(20)	1
H11A	4e	-0.2553	0.4040	-0.2324	730(50)	1
H11B	4e	-0.0971	0.3576	-0.1475	730(50)	1
H11C	4e	-0.2408	0.3153	-0.1212	730(50)	1

Tabelle C.62: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) für W1 (TT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Pd	204(3)	168(3)	145(3)	38(1)	61(2)	5(1)
O1	317(18)	242(13)	200(15)	93(13)	102(13)	106(14)
O2	283(15)	275(15)	217(13)	80(10)	108(11)	65(12)
C1	540(30)	280(20)	450(20)	-33(19)	300(20)	70(20)
C2	240(30)	220(30)	190(20)	0(11)	70(20)	-3(13)
C3	250(20)	177(18)	162(18)	-9(15)	92(15)	-64(19)
C4	290(20)	212(19)	171(16)	41(13)	76(15)	5(16)
C5	280(20)	185(18)	162(16)	-2(13)	44(14)	-34(15)
C6	330(20)	300(20)	235(18)	75(16)	118(17)	119(19)
C7	380(30)	670(50)	1230(70)	550(50)	20(40)	50(30)
C8	380(20)	450(30)	270(20)	61(18)	180(19)	70(20)
C9	270(20)	580(30)	330(20)	-70(30)	107(19)	-50(30)
C10	650(40)	600(40)	480(30)	340(30)	290(30)	320(30)
C11	1180(70)	520(40)	410(30)	70(30)	240(40)	440(40)

Tabelle C.63: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in W1 (TT).

Abstände		Winkel <sup>a)</sup>	
C1–C2	152.7(6)	C1–C2–C3	106.9(4)
C2–C3	153.9(7)	C1–C2–C8	109.4(4)
C3–C4	140.0(6)	C1–C2–C9	111.2(5)
C4–C5	139.1(5)	C2–C3–C4	122.7(3)
C5–C6	153.0(5)	C2–C3–O1	112.1(4)
C6–C7	149.7(8)	C3–C2–C8	113.9(4)
C2–C8	152.3(6)	C3–C2–C9	106.4(4)
C2–C9	152.6(7)	C3–C4–C5	127.1(3)
C6–C10	153.3(6)	C4–C3–O1	125.2(4)
C6–C11	150.6(7)	C4–C5–O2	125.4(3)
C3–O1	128.2(5)	C4–C5–C6	122.0(3)
C5–O2	128.3(4)	C5–C6–C7	108.1(4)
O1···Pd	197.2(4)	C5–C6–C10	112.3(4)
O2···Pd	197.3(3)	C5–C6–C11	107.6(4)
		C6–C5–O2	112.6(3)
		C8–C2–C9	109.0(4)
		C10–C6–C11	107.2(5)
		O1 <sup>1</sup> ···Pd···O2 <sup>3</sup>	94.3(1)
		O1 <sup>1</sup> ···Pd···O2 <sup>1</sup>	85.7(1)
		O1 <sup>1</sup> ···Pd···O1 <sup>3</sup>	180.0(2)
		O2 <sup>1</sup> ···Pd···O2 <sup>3</sup>	180.0(2)
		O1–C3–C5–O2	-1.2(4)

<sup>a)</sup> Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z ; <sup>2)</sup> -x+½, y+½, -z+½ ; <sup>3)</sup> -x, -y, -z ; <sup>4)</sup> x-½, -y-½, z-½ .

## C.22 Strukturdaten von $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ (W2)

**Tabelle C.64:** Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) und Besetzungsfaktoren für W2 (TT).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq.}}$	Besetzung
Cu	2a	0	0	0	179(1)	1
O1	4e	-0.0683(1)	-0.1393(1)	0.0574(1)	214(3)	1
O2	4e	0.1801(1)	-0.0709(1)	0.0373(1)	263(3)	1
C1	4e	-0.2271(2)	-0.3538(2)	0.0225(2)	311(4)	1
H1A	4e	-0.2740	-0.2754	-0.0074	551(19)	1
H1B	4e	-0.2899	-0.4068	0.0462	551(19)	1
H1C	4e	-0.2050	-0.3927	-0.0442	551(19)	1
C2	4e	-0.0900(2)	-0.3323(2)	0.1366(2)	208(3)	1
C3	4e	-0.0024(2)	-0.2385(1)	0.0992(2)	176(3)	1
C4	4e	0.1367(2)	-0.2612(2)	0.1112(2)	211(4)	1
H4	4e	0.1764	-0.3386	0.1424	350(6)	1
C5	4e	0.2206(2)	-0.1776(2)	0.0805(2)	198(3)	1
C6	4e	0.3724(2)	-0.2061(2)	0.0946(2)	251(4)	1
C7	4e	0.3800(3)	-0.1936(3)	-0.0315(3)	645(9)	1
H7A	4e	0.4786	-0.2008	-0.0233	551(19)	1
H7B	4e	0.3428	-0.1137	-0.0669	551(19)	1
H7C	4e	0.3235	-0.2581	-0.0869	551(19)	1
C8	4e	-0.0145(2)	-0.4547(2)	0.1798(2)	316(4)	1
H8A	4e	0.0115	-0.4890	0.1131	551(19)	1
H8B	4e	-0.0778	-0.5113	0.1987	551(19)	1
H8C	4e	0.0710	-0.4421	0.2550	551(19)	1
C9	4e	-0.1245(2)	-0.2764(2)	0.2432(2)	312(4)	1
H9A	4e	-0.0365	-0.2600	0.3149	551(19)	1
H9B	4e	-0.1827	-0.3335	0.2682	551(19)	1
H9C	4e	-0.1765	-0.1999	0.2146	551(19)	1
C10	2i	0.4231(2)	-0.3318(2)	0.1505(3)	452(6)	1
H10A	4e	0.3626	-0.3948	0.0958	551(19)	1
H10B	4e	0.4182	-0.3373	0.2335	551(19)	1
H10C	4e	0.5209	-0.3442	0.1582	551(19)	1
C11	4e	0.4678(2)	-0.1100(2)	0.1842(3)	545(7)	1
H11A	4e	0.5658	-0.1224	0.1923	551(19)	1
H11B	4e	0.4620	-0.1182	0.2666	551(19)	1
H11C	4e	0.4364	-0.0283	0.1509	551(19)	1

Tabelle C.65: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) für W2 (TT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cu	186(2)	136(2)	228(2)	42(1)	93(1)	34(1)
O1	213(6)	165(6)	289(7)	59(5)	122(5)	42(5)
O2	216(6)	196(6)	402(8)	98(5)	147(6)	43(5)
C1	274(9)	286(10)	340(10)	-3(8)	81(8)	-68(8)
C2	228(8)	174(8)	225(8)	33(6)	89(7)	-4(7)
C3	227(8)	150(7)	147(7)	7(6)	67(6)	6(6)
C4	203(8)	166(8)	248(8)	55(6)	69(7)	42(6)
C5	185(8)	190(8)	205(8)	13(6)	58(6)	32(6)
C6	170(8)	235(9)	344(10)	51(8)	93(7)	35(7)
C7	446(14)	1070(30)	526(16)	240(16)	310(13)	332(16)
C8	360(10)	201(8)	417(11)	118(8)	181(9)	24(8)
C9	399(11)	305(10)	308(10)	-4(8)	219(9)	-48(9)
C10	309(11)	345(11)	727(17)	127(11)	227(11)	128(9)
C11	265(11)	433(13)	807(19)	-77(13)	61(12)	-41(10)

Tabelle C.66: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in W2 (TT).

Abstände		Winkel <sup>a)</sup>	
C1–C2	153.3(3)	C1–C2–C3	107.6(1)
C2–C3	153.0(2)	C1–C2–C8	109.1(2)
C3–C4	139.9(2)	C1–C2–C9	109.7(2)
C4–C5	139.1(2)	C2–C3–C4	122.4(2)
C5–C6	153.0(2)	C2–C3–O1	113.5(1)
C6–C7	149.4(3)	C3–C2–C8	113.8(2)
C2–C8	153.3(3)	C3–C2–C9	107.3(1)
C2–C9	153.3(3)	C3–C4–C5	124.1(2)
C6–C10	152.6(3)	C4–C3–O1	124.2(2)
C6–C11	153.7(3)	C4–C5–O2	124.3(2)
C3–O1	127.3(2)	C4–C5–C6	122.6(2)
C5–O2	127.7(2)	C5–C6–C7	107.8(2)
O1 <sup>1</sup> ···Cu	190.1(1)	C5–C6–C10	113.4(2)
O2 <sup>1</sup> ···Cu	189.1(1)	C5–C6–C11	106.8(2)
		C6–C5–O2	113.2(2)
		C8–C2–C9	109.3(2)
		C10–C6–C11	107.9(2)
		O1 <sup>1</sup> ···Cu···O2 <sup>1</sup>	92.63(5)
		O1 <sup>1</sup> ···Cu···O2 <sup>3</sup>	87.37(5)
		O1 <sup>1</sup> ···Cu···O1 <sup>3</sup>	180.00(8)
		O2 <sup>1</sup> ···Cu···O2 <sup>3</sup>	180.0(1)
		O1–C3–C5–O2	0.5(2)

<sup>a)</sup> Symmetrieoperationen: <sup>1)</sup> x, y, z ; <sup>2)</sup> -x+1/2, y+1/2, -z+1/2 ; <sup>3)</sup> -x, -y, -z ; <sup>4)</sup> x, -y-1/2, z-1/2 .



# *Anhang D*

## *Definitionen, Abkürzungen & Literaturverzeichnis*



## D Definitionen, Abkürzungen & Literaturverzeichnis

### D.1 Definitionen

**Gütefaktoren (allgemein):**

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})|}{\sum |F_o^2|} \quad R_{\sigma} = \frac{\sum |\sigma(F_o^2)|}{\sum |F_o^2|}$$

**Gütefaktoren (Shelx97):**

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)}}$$

mit

$$w = \left( \sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P) \right)^{-1} \quad \text{und} \quad P = \frac{1}{3} \cdot \left( 2 \cdot F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0) \right)$$

$$\text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} n = \text{Zahl der Beobachtungen} \\ p = \text{Zahl der Parameter} \end{array}$$

**Gütefaktoren (Jana2000):**

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum (w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2)}{\sum (w|F_o^2|^2)}} \quad \text{mit} \quad w' = \left( \sigma^2(F_o) + \left( \frac{\text{unstab}}{100} \cdot F_o \right)^2 \right)^{-1}$$

*unstab* = Gerätekonstante

**E-Wert-Statistik (X-Red, 1997)**

$$E_o^2 = \frac{F_o^2}{I} \quad \text{mit} \quad I = A \cdot \varepsilon \sum_i f_i^2 e^{\left( -2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)} \quad \text{und} \quad Z = E^2$$

Für die Grobunterscheidung eines Reflex-Datensatzes in eine zentrische bzw. azentrische Raumgruppe ergibt sich aus der vorangegangenen Gleichungen das folgende theoretische Unterscheidungskriterium:

	$ Z-1 $	$(Z-1)^2$	$(Z-1)^3$	$(Z-1)^4$
azentrisch	0.736	1.000	2.000	2.415
zentrosymmetrisch	0.968	2.000	8.000	8.691

### Scherrer-Gleichung

$$t = \frac{180^\circ \cdot K \cdot \lambda}{\pi \cdot B \cdot \cos \theta}$$

- mit  $K$  = morphologieabhängiger Faktor (0.9 – 1.4)  
 $\lambda$  = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung /nm  
 $B$  = Halbwertbreite (2 $\theta$ -Skala) des Reflexes /°  
 $\theta$  = Lage des Intensitätsmaximums ( $\theta$ -Skala)

### „Levenberg-Marquardt“-Algorithmus (Kurvenanpassung)

$$\chi^2(S) = \sum_{i=1}^n (Y_{G_i} - y(v_i; S))^2$$

- mit  $\chi^2$  = quadratische Abweichung  
 $Y_G$  = gemessene Daten  
 $y$  = Modell in für die Frequenz ( $v$ ) und dem Kurvenparametersatz ( $S$ )

## D.2 Abkürzungen

0-D	nulldimensional
1-D	eindimensional
2-D	zweidimensional
3-D	dreidimensional
CN	Koordinationszahl
COHP	Kristallorbital-Hamilton-Population
CP	Kubisch primitiv
DOS	Zustandsdichte
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	Differential Thermogravimetrie
ECoN	Effektive Koordinationszahl
EDX	Energie-dispersives Röntgenspektrometer
$E_F$	Fermienergie
Et	Ethyl
ICOHP	Integral der Kristallorbital-Hamilton-Population
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
IDOS	Integral der Zustandsdichte
IPDS	Image Plate Diffraction System
LDA	Lineare Dichte Näherung
LMTO	Linear Muffin Tin Orbitals
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MAPLE	Madelunganteil der Gitterenergie
Me	Methyl
MEFIR	Mittlerer fiktiver Ionenradius
MPI	Max-Planck-Institut
OP	Orthorhombisch primitiv
PMF	Partieller Madelungfaktor
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
sof	Besetzungsfaktor
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
HRTEM	Hochauflösendes TEM
TT	Tieftemperatur
vdw-WW	van-der-Waals-Wechselwirkung
WDX	Wellenlängen-dispersives Röntgenspektrometer

### D.3 Literaturverzeichnis

- [1] M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, R. Haiges, K. O. Christe:  
Improved Synthesis of  $\text{CsN}_3$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 909 – 910.
- [2] R. Suhrmann, K. Clusius:  
Über die Reindarstellung der Alkalimetalle.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **152** (1926) 52 – 58.
- [3] J. Schlirf:  
Darstellung und Zersetzung phasenreiner Rubidium- und Cäsiumazide und deren in-situ-Umsetzung mit Quecksilber und Indiumsulfiden.  
Schwerpunktarbeit, Gesamthochschule Siegen, 1998.
- [4] J. Schlirf:  
Alkalimetallchalkogenotriole und Alkalimetallchalkogenotetrele: Darstellung, Kristallstrukturen und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.  
Diplomarbeit, Universität Siegen, 2000.
- [5] Gmelin-Institut:  
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie - **N4**.  
VCH Weinheim 1974<sup>8</sup> 284 – 297.
- [6] U. Müller:  
Verfeinerung der Kristallstrukturen von  $\text{KN}_3$ ,  $\text{RbN}_3$ ,  $\text{CsN}_3$  und  $\text{TiN}_3$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **392** (1972) 159 – 166.
- [7] H. W. Roesky, K. Möckel:  
Chemische Kabinettstücke.  
VCH Verlag Weinheim 1994, 7 – 9.
- [8] G. Brauer:  
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie.  
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1978<sup>3</sup>, 1010 – 1012.
- [9] G. Brauer:  
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie.  
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1978<sup>3</sup>, 1706 – 1706.
- [10] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth:  
Gitterstruktur der Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride des Lithiums, Natriums und Kaliums.  
*Z. Elektrochem.* **40** (1934) 588 – 593.
- [11] A. El Hichou, A. Bougrine, J. L. Bubendorff, J. Ebothé, M. Addou, M. Troyon:  
Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of sprayed undoped and fluorine-doped ZnO thin films.  
*Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002) 607 – 613.
- [12] H. Saha, K. Choudhuri:  
Einwirkung von Ammoniak auf Merkurobromid und Merkurojodid.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **77** (1912) 41 – 47.

- 
- [13] E. Schönherr, W. Stetter:  
Growth of germanium monosulfide single crystals by sublimation.  
*J. Cryst. Growth* **30** (1975) 96 – 98.
- [14] H. Wiedemeier, H. G. von Schnering:  
Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe.  
*Z. Kristallogr.* **148** (1978) 295 – 303.
- [15] G. Dittmar, H. Schäfer:  
Die Kristallstruktur von H.T.-GeS<sub>2</sub>.  
*Acta Cryst.* **B31** (1975) 2060 – 2064.
- [16] J. R. Guenther, H. R. Oswald:  
Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid.  
*Naturwissenschaften* **35** (1968) 177 – 177.
- [17] G. Brauer:  
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie.  
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1978<sup>3</sup>, 1056 – 1057.
- [18] G. Pellini:  
Le combinazioni del selenio e del tellurio col mercurio.  
*Gazz. chim. Ital.* **40** (1910) 42 – 49.
- [19] W. F. de Jong:  
Die Struktur des Tiemannit und Koloradoit.  
*Z. Kristallogra., Kristallgeo., Kristallphys., Kristallchem.* **63** (1926) 466 – 472.
- [20] S. M. Kulifay:  
A low Temperature synthesis for powder-form intermetallics and other compounds -II. Selenides.  
*J. Inorg. Nucl. Chem.* **25** (1963) 75 – 78.
- [21] SIEMENS:  
DIFFRAC AT – Version 3.3, 1993
- [22] STOE & CIE:  
VISUAL X<sup>Pow</sup> – *Powder Diffraction Software*, Version 2.2, Darmstadt, 1994.
- [23] STOE & CIE:  
WINX<sup>Pow</sup> – *Powder Diffraction Software*, Version 1.08, Darmstadt, 2000.
- [24] STOE & CIE:  
IPDS – Software, Version 2.93, Darmstadt, 1999.
- [25] STOE & CIE:  
EXPOSE – *Diffraktometer Control*, Darmstadt, 1999.
- [26] STOE & CIE:  
DISPLAY – *Representation of Images*, Darmstadt, 1999.
- [27] STOE & CIE:  
INDEX – *Assignment of Indices*, Darmstadt, 1999.
- [28] STOE & CIE:  
CELL – *Orientation Matrix Operations*, Darmstadt, 1999.

- [29] STOE & CIE:  
RECIPE – *Examination of Reciprocal Space*, Darmstadt, 1999.
- [30] STOE & CIE:  
PROFILE – *Definition of Profile Function*, Darmstadt, 1999.
- [31] STOE & CIE:  
INTEGRATE – *Integration of Reflections*, Darmstadt, 1999.
- [32] STOE & CIE:  
TWIN – *Integration of pattern from a grown-together crystal*, Darmstadt, 1999.
- [33] STOE & CIE:  
SELECT – *Selection of Reflections*, Darmstadt, 1999.
- [34] STOE & CIE:  
SPACE – *Sections of Reciprocal Space*, Darmstadt, 1999.
- [35] STOE & CIE:  
X-RED 1.19 – *Data Reduction Program*, Darmstadt, 1999.
- [36] STOE & CIE:  
X-SHAPE 1.06 – *Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, Darmstadt, 1999.
- [37] G. M. Sheldrick:  
SHELXS-97 – *Program for the Solution of Crystal Structures*.  
University of Göttingen, 1997.
- [38] G. M. Sheldrick:  
SHELXL-97 – *Program for Structures Refinement*.  
University of Göttingen, 1997.
- [39] V. Petricek, M. Dusek:  
Jana2000 – Version 10/10/2002.  
Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prag.
- [40] CRYSTAL IMPACT GbR:  
DIAMOND, Version 2.1e/3.0a, Bonn, 2001/2004.
- [41] BRUKER OPTIC GmbH:  
OPUS – Software, Version 4.2.
- [42] MORAN SCIENTIFIC Pty Ltd:  
EDX – Software, Version 2.2, Australia
- [43] MICROSPEC:  
Programmpaket WDX-3PC.
- [44] LINSEIS GmbH:  
TAWin – *Datenauswertung für Windows*, Version 2.18, Selb, 1993.
- [45] U. Zachwieja:  
Einkristallzüchtung und Strukturverfeinerung von RbAu und CsAu.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 1095 – 1097.



- [46] N. E. Brese, M. O’Keeffe:  
Crystal Chemistry of Inorganic Nitrides.  
*Struct. Bonding* **79** (1992) 307 – 321.
- [47] G. Brauer:  
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie.  
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1978<sup>3</sup>, 455 – 459.
- [48] P. Pyykkö:  
Relativität, Gold, Wechselwirkungen zwischen gefüllten Schalen und CsAu·NH<sub>3</sub>.  
*Angew. Chem.* **114** (2002) 3723 – 3728.
- [49] C. H. L. Goodman:  
The Prediction of Semiconducting Properties in Inorganic Compounds.  
*J. Phys. Chem. Solids* **6** (1958) 305 – 314.
- [50] A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen:  
Cs<sub>2</sub>Pt, ein Platinid(-II) mit vollständiger Ladungstrennung.  
*Angew. Chem.* **115** (2003) 4966 – 4969.
- [51] G. Dittmar:  
K<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>] – Synthese und Struktur des ersten Tellurodisilicats.  
*Angew. Chem.* **89** (1977) 566 – 567.
- [52] G. Dittmar:  
Die Kristallstruktur des Hexakaliumhexatellurodisilicats, K<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>].  
*Acta Cryst.* **B34** (1978) 2390 – 2393.
- [53] G. Dittmar:  
Die Kristallstrukturen von K<sub>6</sub>[Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>] und K<sub>6</sub>[Sn<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>] und ihre kristall-chemische Beziehung zum K<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>]-Typ.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **453** (1978) 68 – 78.
- [54] B. Eisenmann, E. Kieselbach, H. Schäfer, H. Schrod:  
Über Thio-, Selenido- und Telluridogermanate(III): Zur Kenntnis von K<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, K<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> und Na<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **516** (1984) 49 – 54.
- [55] B. Friede:  
Neue Beiträge zur Darstellung und Struktur subvalenter Silicium-, Germanium- und Zinnchalkogenide.  
Dissertation, Universität Bonn, 1999.
- [56] B. Friede, M. Jansen:  
Darstellung der Kristallstruktur von Hexacaesium-hexatellurido-digermanat(III) (Cs<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>).  
*Z. Naturforsch.* **B54** (1999) 1095 – 1097.
- [57] C. Brinkmann:  
Zur Darstellung und Strukturchemie von Alkali- und Erdalkalitelluridosilikaten, -germanaten und -stannaten.  
Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1986.

- [58] B. Friede, M Jansen:  
Cs<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>, a new telluridodistannate(III).  
*Acta Cryst.* **C55** (1999) 282 – 284.
- [59] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer:  
Na<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> – ein neues Tellurohypodisilikat.  
*Z. Naturforsch.* **B36** (1981) 1538 – 1541.
- [60] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer:  
Oligoselenidogermanate(III): Zur Kenntnis von Na<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> und Na<sub>8</sub>Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>.  
*Mat. Res. Bull.* **20** (1985) 1339 – 1346.
- [61] C. Zimmermann, S. Dehnen:  
Hexakaliumhexaselenodistannat(III) K<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> – Synthese, Struktur und Eigenschaften einer neuen salzartigen Sn<sup>III</sup>-Verbindung.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 1963 – 1965.
- [62] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer:  
Neuartige Si<sub>4</sub>Te<sub>10</sub><sup>8-</sup> und Ge<sub>4</sub>Te<sub>10</sub><sup>8-</sup> Anionen im Na<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>Te<sub>10</sub> bzw. Na<sub>8</sub>Ge<sub>4</sub>Te<sub>10</sub>.  
*Rev. Chim. Miner.* **20** (1983) 78 – 87.
- [63] B. Eisenmann, H. Schäfer, H. Schwerer:  
Ringförmige [(GeTe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>]<sup>8-</sup>-Anionen im Na<sub>8</sub>Ge<sub>4</sub>Te<sub>10</sub> (II).  
*Z. Naturforsch.* **B38** (1983) 924 – 929.
- [64] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer:  
Zur Kenntnis der Selenidosilikate und -germanate Na<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>, Na<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub> und Na<sub>8</sub>Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>.  
*Z. Naturforsch.* **B40** (1985) 450 – 457.
- [65] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer:  
LiGeTe<sub>2</sub>, das erste Kettenhypotelluridogermanat.  
*Mat. Res. Bull.* **18** (1983) 1189 – 1194.
- [66] J. Schlirf, H.J. Deiseroth, T. Nilges:  
Crystal structure of cesium-*o*-selenosilicate, Cs<sub>4</sub>SiSe<sub>4</sub>.  
*Z. Kristallogr. NCS* **215** (2000) 343 – 344.
- [67] L. Kienle:  
HRTEM Untersuchungen an Kristallen und Nanopartikeln.  
Habilitation, Universität Siegen, 2004.
- [68] W. Klemm, H. U. v. Vogel:  
Messungen an Gallium- und Indium-Verbindungen. X. Über die Chalkogenide von Gallium und Indium.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **219** (1934) 45 – 64.
- [69] H. Hahn, W. Klingler:  
Über die Kristallstrukturen von Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **259** (1949) 135 – 142.

- [70] G. A. Shaw, I. P. Parkin:  
Liquid Ammonia Mediated Metathesis: Synthesis of Binary Metal Chalcogenides and Pnictides.  
*Inorg. Chem.* **40** (2001) 6940 – 6947.
- [71] FIZ/NIST:  
FindIt – Inorganic Crystal Structure Database, Version 1.3.3, 2005-01.
- [72] S. Hoffmann, T. F. Fässler, C. Hoch, C. Röhr:  
Alkali Metal Tetrelide–Tetrelates: "Double Salts" With  $[E_4]^{4-}$  Zintl Anions (E = Si, Ge) and the First Dimeric Cyclotrisilicate Ions  $[Si_6O_{17}]^{10-}$ .  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 4398 – 4400.
- [73] G. Frisch, C. Hoch, C. Röhr, P. Zönnchen, K.-D. Becker, D. Niemeier:  
Alkaline Metal Stannide-Stannates: 'Double salts' with Zintl  $Sn_4^{4-}$  and Stannate  $SnO_3^{4-}$  Anions.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 1661 – 1672.
- [74] W. S. Sheldrick, B. Schaaf:  
Darstellung und Kristallstruktur der Cäsium-Selenidogermanate(IV)  $Cs_4Ge_4Se_{10} \cdot 2 CH_3OH$  und  $Cs_4Ge_2Se_8$ .  
*Z. Naturforsch.* **B49** (1994) 655 – 659.
- [75] K. O. Klepp, F. Fabian:  
 $K_2Sn_4Se_8$  – ein gemischtvalentes Selenostannat.  
*Z. Naturforsch.* **B47** (1992) 406 – 410.
- [76] K. O. Klepp, F. Fabian:  
Mixed valent alkali selenostannates: The crystal structures of  $K_2Sn_4Se_8$ ,  $Rb_2Sn_4Se_8$  and  $Cs_2Sn_4Se_8$ .  
*Z. Kristallogr. Suppl.* **8** (1994) 626 – 626.
- [77] C. Röhr, P. Zönnchen:  
Darstellung und Kristallstruktur von  $Cs_4SnO_3$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 797 – 801.
- [78] K.-P. Martens, R. Hoppe:  
Neue Oxoplumbate(II)  $A_2PbO_2$  (A = K, Rb, Cs) mit zweikernigen Gruppen  $[OPbO_2PbO]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **440** (1978) 81 – 104.
- [79] R. Brandes, R. Hoppe:  
Zur Oxydation intermetallischer Phasen: Die Oxoplumbate(II)  $K_6[Pb_2O_5]$  und  $K_4[PbO_3]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994) 1549 – 1558.
- [80] P. Panek, R. Hoppe:  
Zur Kenntnis ternärer Oxide des Bleis: Über  $Na_2PbO_2$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **400** (1973) 219 – 228.
- [81] R. M. Braun, R. Hoppe:  
Das erste Oxostannat(II):  $K_2Sn_2O_3$ .  
*Angew. Chem.* **90** (1978) 475 – 476.

- [82] K.-P. Martens, R. Hoppe:  
Zum System  $K_2O/PbO$ : Zur Kenntnis von  $K_2Pb_2O_3$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **437** (1977) 116 – 122.
- [83] K. O. Klepp:  
 $Na_4SnSe_4$  und  $K_4SnSe_4$ , zwei neue Selenostannate mit isolierten Anionen.  
*Z. Naturforsch.* **B47** (1992) 411 – 417.
- [84] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck:  
Darstellung und Kristallstruktur von  $Cs_4Sn_2Se_6$ .  
*Z. Naturforsch.* **B44** (1989) 851 – 852.
- [85] B. Krebs, W. Schiwy:  
Darstellung und Struktur von  $Na_6Sn_2S_7$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **398** (1973) 63 – 71.
- [86] C. Hoch, C. Röhr:  
Neue Oxogermanate(IV) der schweren Alkalimetalle. Synthesen und Kristallstrukturen.  
*Z. Naturforsch.* **B56** (2001) 1245 – 1256.
- [87] B. Eisenmann, J. Hansa:  
Crystal structure of tetrapotassium decaselenidotetragermanate,  $K_4[Ge_4Se_{10}]$ .  
*Z. Kristallogr.* **206** (1993) 101 – 102.
- [88] P. Panek, R. Hoppe:  
Über ternäre Oxide des Bleis: Zur Kenntnis von  $Na_6PbO_4$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **400** (1973) 229 – 241.
- [89] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer:  
 $Na_2Ge_2Se_5$ , das erste Schichtselenidogermanat.  
*Rev. Chim. Miner.* **21** (1984) 817 – 823.
- [90] H. Schichl, H. Völlenklee, A. Wittmann:  
Die Kristallstruktur von  $Rb_6Si_{10}O_{23}$ .  
*Monatsh. Chem.* **104** (1973) 854 – 863.
- [91] P. Panek, R. Hoppe:  
Zur Kenntnis ternärer Oxide des Bleis: Über  $Na_6PbO_5$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **400** (1973) 208 – 218.
- [92] E. Fay, H. Völlenklee, A. Wittmann:  
Die Kristallstruktur des Kaliumoktagermanats,  $K_2Ge_8O_{17}$ .  
*Z. Kristallogr.* **138** (1973) 439 – 448.
- [93] R. Hofmann, R. Hoppe:  
Ein neues Oxogermanat:  $Li_8GeO_6 = Li_8O_2[GeO_4]$  (Mit einer Bemerkung über  $Li_8SiO_6$  und  $Li_4GeO_4$ ).  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **555** (1987) 118 – 128.
- [94] M. Trömel, J. Hauck:  
Zur Kristallstruktur des  $Li_8SnO_6$ .  
*Z. Naturforsch.* **B23** (1968) 110 – 110.

- [95] B. Brazel, R. Hoppe:  
Zur Kristallstruktur von  $\text{Li}_8\text{PbO}_6$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **515** (1984) 81 – 86.
- [96] A. le Blanc, J. Rouxel :  
Sur les types structuraux des composés intercalaires  $\text{MSnS}_2$  (M = Li, Na, K, Rb).  
*C.R. Acad. Sc.* **C274** (1972) 786 – 788.
- [97] J.-H. Liao, C. Varotsis, M. G. Kanatzidis:  
Syntheses, Structures and Properties of Six Novel Alkali Metal Tin Sulfides:  
 $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{S}_8$ ,  $\alpha\text{-Rb}_2\text{Sn}_2\text{S}_8$ ,  $\beta\text{-Rb}_2\text{Sn}_2\text{S}_8$ ,  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Cs}_2\text{Sn}_2\text{S}_6$  and  $\text{CsSnS}_{14}$ .  
*Inorg. Chem.* **32** (1993) 2453 – 2462.
- [98] R. Hoppe, H.-J. Röhrborn, H. Walker:  
Neue Plumbate und Stannate der Alkalimetalle.  
*Naturwissenschaften* **51** (1964) 86 – 86.
- [99] W. S. Sheldrick, H.-G. Braunbeck:  
Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$ , ein Cäsium-selenostannat(IV) mit  
fünffach koordiniertem Zinn.  
*Z. Naturforsch.* **B45** (1990) 1643 – 1646.
- [100] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer:  
 $\text{Cs}_4\text{GeTe}_6$ , ein o-Pertelluridogermanat(IV).  
*Mat. Res. Bull.* **20** (1985) 1207 – 1211.
- [101] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer:  
Neue Polytelluridostannate (IV): Zur Kenntnis von  $\text{Rb}_2\text{SnTe}_5$  und  $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Te}_7$ .  
*Mat. Res. Bull.* **20** (1985) 299 – 307.
- [102] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer:  
 $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{Se}_8$ : Ein Perselenidosilicat.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **526** (1985) 55 – 59.
- [103] Y. Wu, C. Näther, W. Bensch:  
 $\text{Cs}_4\text{Ge}_2\text{S}_8$   
*Acta Cryst. Online* **E59** (2003) i137 – i138.
- [104] W. S. Sheldrick, B. Schaaf:  
 $\text{Cs}_2\text{SnTe}_4$ , ein Polytelluridostannat(IV) mit Kettenstruktur  $\infty[\text{SnTe}_4^{2-}]$ .  
*Z. Naturforsch.* **B49** (1994) 57 – 59.
- [105] B. Eisenmann, H. Schrod, H. Schäfer:  
 $\text{K}_2\text{GeTe}_4$ , ein Pertelluridogermanat mit Kettenstruktur.  
*Mat. Res. Bull.* **19** (1984) 293 – 298.
- [106] W. S. Sheldrick, B. Schaaf:  
Methanolothermale Synthese und Kristallstruktur von Diselenido- und  
Ditelluridogermanaten(IV) der Alkalimetalle K–Cs.  
*Z. Naturforsch.* **B50** (1995) 1469 – 1475.
- [107] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer:  
 $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ , ein Polypertelluridosilikat(IV).  
*Mat. Res. Bull.* **20** (1985) 1285 – 1289.

- [108] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer:  
Plane, zu Ketten verknüpfte  $[\text{Te}_5]^{6-}$ -Anionen im  $\text{K}_2\text{SnTe}_5$ .  
*Mat. Res. Bull.* **18** (1983) 383 – 387.
- [109] K. O. Klepp, F. Fabian:  
Crystal structure of dicesium (diselenido)tetraselenostannate(IV),  $\text{Cs}_2\text{Sn}_2\text{Se}_4(\text{Se}_2)$ .  
*Z. Kristallogr. NCS* **213** (1998) 17 – 17.
- [110] A. Loose, W. S. Sheldrick:  
Solventothermal Synthesis of the Lamellar Selenidostannates(IV)  $\text{A}_2\text{Sn}_4\text{Se}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
(A = Rb, Cs) and  $\text{Cs}_2\text{Sn}_2\text{Se}_6$ .  
*Z. Naturforsch.* **B53** (1998) 349 – 354.
- [111] D. K. Swanson, C. T. Prewitt:  
The crystal structure of  $\text{K}_2\text{Si}^{\text{II}}\text{Si}_3^{\text{IV}}\text{O}_9$ .  
*Am. Mineral.* **68** (1983) 581 – 585.
- [112] B. L. Greenberg, G. M. Loiacono:  
Structure of  $\text{Li}_4\text{Ge}_5\text{O}_{12}$  – a New Compound in the  $\text{Li}_2\text{O}$ – $\text{GeO}_2$  System.  
*Acta Cryst.* **C46** (1990) 2021 – 2026.
- [113] J.-C. Jumas, E. Philippot, M. Maurin :  
Etude Structurale de  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ . Evolution de la Coordination de l'Etain dans le  
Système  $\text{Na}_2\text{S}$ – $\text{SnS}_2$ .  
*J. Solid State Chem.* **14** (1975) 152 – 159.
- [114] M. B. Robin, P. Day:  
Mixed Valence Chemistry–A Survey and Classification.  
*Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **10** (1967) 247 – 422.
- [115] H. Stoll, R. Hoppe:  
Zur Konstitution von  $\text{KPbO}_2$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **549** (1987) 87 – 102.
- [116] B. Brazel, R. Hoppe:  
Zur Kenntnis von  $\text{Rb}_2\text{Pb}_4\text{O}_7 = \text{Rb}_2\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}_2^{\text{IV}}\text{O}_7$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **499** (1983) 153 – 160.
- [117] H. Stoll, R. Hoppe:  
Das erste gemischtvalente Oxoplumbat mit „isolierten“ Baugruppen:  
 $\text{KNa}_7[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4][\text{Pb}^{\text{II}}\text{O}_3]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **549** (1987) 103 – 118.
- [118] H. Stoll, R. Hoppe:  
Berichtigung: Das erste gemischtvalente Oxoplumbat mit „isolierten“ Bau-  
gruppen;  $\text{KNa}_7[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4][\text{Pb}^{\text{II}}\text{O}_3]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **554** (1987) 240 – 240.
- [119] C. Reiner:  
Gemischtvalente Alkalimetallthioindate und Chalkogenide mit heteronuklearen  
Clustern der Tetrele und der Triele.  
Dissertation, Universität Siegen, 1999.

- [120] H. D. Flack:  
On Enantiomorph-Polarity Estimation.  
*Acta Cryst.* **A39** (1983) 876 – 881.
- [121] R. D. Shannon:  
Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalkogenides.  
*Acta Cryst.* **A32** (1976) 751 – 767.
- [122] R. D. Shannon:  
Bond Distances in Sulfides and a Preliminary Table of Sulfide Crystal Radii.  
Structure and Bonding in Crystals Vol. II, Academic Press, 1981, 53 – 70.
- [123] L. Vegard:  
Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome.  
*Z. Phys.* **5** (1921) 17 – 26.
- [124] J.-C. Jumas, E. Philippot, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes, M. Maurin:  
Etude de la Tétracoordination de l'Étain dans Deux Orthothiostannates:  $\text{Na}_4\text{SnS}_4$   
et  $\text{Ba}_2\text{SnS}_4$  ( $\alpha$ ).  
*J. Solid State Chem.* **14** (1975) 319 – 327.
- [125] M. Murayama, R. Kanno, Y. Kawamoto, T. Kamiyama:  
Structure of the thio-LISICON,  $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ .  
*Solid State Ionics* **154** (2002) 789 – 794.
- [126] G. Woltersdorf:  
Doppelverbindungen aus Natriumoxyd und zweiwertigen Oxyden der Manganidenelemente.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **252** (1943) 126 – 135.
- [127] R. Hoppe, E. Vielhaber:  
Neue Oxozinkate und Oxocadmate:  $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{ZnO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CdO}_2$ .  
*Naturwissenschaften* **51** (1964) 103 – 104.
- [128] E. Vielhaber, R. Hoppe:  
Über Oxozinkate der Alkalimetalle.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **338** (1965) 209 – 221.
- [129] E. Vielhaber, R. Hoppe:  
Zur Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{ZnO}_2$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **360** (1968) 7 – 14.
- [130] R. Hoppe, P. Kastner:  
Zur Kenntnis der Systeme  $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$  und  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CdO}$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **393** (1972) 105 – 110.
- [131] P. Kastner, R. Hoppe:  
Die Kristallstruktur von  $\text{Na}_6[\text{ZnO}_4]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **409** (1974) 69 – 76.
- [132] M. Jansen, P. Kastner, R. Hoppe:  
Zur Kenntnis der Systeme  $\text{Li}_2\text{O}/\text{CoO}$  und  $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **414** (1975) 69 – 75.

- [133] K.-R. Wambach, R. Hoppe:  
Koordinationszahl 3 bei Oxozincaten:  $\text{Rb}_8[\text{OZnO}_2\text{ZnO}_2\text{ZnO}_2\text{ZnO}]$  und  $\text{K}_2[\text{Zn}_6\text{O}_7]$ .  
*Angew. Chem.* **89** (1977) 498 – 499.
- [134] K.-R. Wambach, R. Hoppe:  
Neue Oxozincate der Alkalimetalle:  $\text{Rb}_2[\text{ZnO}_2]$  und  $\text{Cs}_2[\text{ZnO}_2]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **444** (1978) 30 – 46.
- [135] K.-R. Wambach, R. Hoppe:  
Die Koordinationszahl 3 bei  $\text{Zn}^{2+}$ . Zur Kenntnis von  $\text{K}_2[\text{Zn}_6\text{O}_7]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **445** (1978) 91 – 101.
- [136] N. I. Kopylov, I. R. Polyvyanyi, L. P. Ivakina, V. I. Antonyuk:  
The  $\text{Na}_2\text{S}$ – $\text{ZnS}$  System.  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **23** (1978) 1716 – 1720.
- [137] W. Bronger, U. Hendriks:  
Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2\text{Zn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Rb}_2\text{Zn}_3\text{S}_4$ .  
*Rev. Chim. Miner.* **17** (1980) 555 – 560.
- [138] K. O. Klepp, W. Bronger:  
 $\text{Na}_2\text{ZnS}_2$  und  $\text{Na}_6\text{ZnS}_4$ , zwei neue Thiozinkate.  
*Rev. Chim. Miner.* **20** (1983) 682 – 688.
- [139] R. Baier, R. Hoppe:  
Neue Oxozincate mit Inselstruktur:  $\text{K}_4[\text{ZnO}_3]$ . Mit einem Anhang über  $\text{Rb}_7\text{Na}[\text{ZnO}_3]_2$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **546** (1987) 122 – 136.
- [140] H. Untenecker, R. Hoppe:  
Ein neues Oxozincat:  $\text{Li}_6[\text{ZnO}_4]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **551** (1987) 147 – 150.
- [141] R. Baier, R. Hoppe:  
 $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{O}_4$  und  $\text{Rb}_2\text{Zn}_3\text{O}_4$ , zwei neue Oxozincate mit Gerüststruktur.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **551** (1987) 163 – 172.
- [142] D. Trinschek, M. Jansen:  
 $\text{Na}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$  – ein neues Oxozincat mit trigonal-planar koordiniertem Zink.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 245 – 250.
- [143] D. Trinschek, M. Jansen:  
 $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ , ein neues Natriumzinkat.  
*Z. Naturforsch.* **B51** (1996) 711 – 714.
- [144] D. Trinschek, M. Jansen:  
Eine neue Modifikation von  $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ .  
*Z. Naturforsch.* **B51** (1996) 917 – 921.
- [145] U. Henseler, M. Jansen:  
 $\text{Li}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$ , eine neue Defektvariante der Flussspatstruktur – Verzwillingung und systematische Verwachsung mit  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ .  
*Z. Kristallogr.* **214** (1999) 550 – 557.



- [146] E. Vielhaber, R. Hoppe:  
Ueber Oxocadmate der Alkalimetalle.  
*Rev. Chim. Miner.* **6** (1969) 169 – 181.
- [147] E. Vielhaber, R. Hoppe:  
Über Oxocadmate:  $K_2Cd_2O_3$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **382** (1971) 270 – 280.
- [148] E. Vielhaber, R. Hoppe:  
Über Oxocadmate: Die Kristallstruktur von  $K_2CdO_2$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **392** (1972) 209 – 217.
- [149] G. Brachtel, R. Hoppe:  
Zur Kenntnis von  $Na_{14}Cd_2O_9$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **441** (1978) 83 – 85.
- [150] I. R. Polyvyannyi, V. A. Lata, L. P. Ivakina, V. I. Antonyuk:  
The CdS– $Na_2S$  system.  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **26** (1981) 561 – 563.
- [151] R. Baier, E. Seipp, R. Hoppe:  
Neue Oxocadmate der Alkalimetalle:  $K_6[CdO_4]$ ,  $Rb_6[CdO_4]$ ,  $Rb_2CdO_2$  und  $Rb_2Cd_2O_3$ .  
*Monatsh. Chem.* **118** (1987) 677 – 690.
- [152] E. Seipp, R. Hoppe:  
Ein neues Oxocadmat mit Tetraeder-Blöcken:  $Cs_{14}Cd_9O_{16}$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **549** (1987) 119 – 128.
- [153] M. A. Ansari, J. A. Ibers:  
Synthesis and Structure of the New Layered Ternary Selenide  $Na_4Cd_3Se_5$ .  
*J. Solid State Chem.* **103** (1993) 293 – 297.
- [154] E. A. III. Axtell, J.-H. Liao, Z. Pikramenou, Y. Park, M. G. Kanatzidis:  
 $K_2Cd_2S_3$  vs CdS: Can the Properties Of Quantum-Sized CdQ Semiconductors Be Emulated by Bulk Alkali Metal Ternary A/Cd/Q Phases (Q = Chalkogen)?  
*J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 12191 – 12192.
- [155] E. A. III. Axtell, M. G. Kanatzidis:  
Synthesis and characterization of  $Na_6Cd_7S_{10}$ : A New Framework Sulfide with 1-D Channels Containing 12- and 16-Member Rings and a Sulfide Anion in an Umbrella-like Geometry.  
*Chem. Mater.* **8** (1996) 1350 – 1352.
- [156] E. A. III. Axtell, J.-H. Liao, Z. Pikramenou, M. G. Kanatzidis:  
Dimensional Reduction in II–VI Materials:  $A_2Cd_3Q_4$  (A = K, Q = S, Se, Te; A = Rb, Q = S, Se), Novel Ternary Low-Dimensional Cadmium Chalcogenides Produced by Incorporation of  $A_2Q$  in CdQ.  
*Chem. Eur. J.* **2** (1996) 656 – 666.
- [157] A. A. Narducci, J. A. Ibers:  
Syntheses, crystal structures, and band gaps of  $Cs_2Cd_3Te_4$  and  $Rb_2Cd_3Te_4$ .  
*J. Alloys Compd.* **306** (2000) 170 – 174.

- [158] R. Hoppe, H.-J. Röhrborn:  
Über Oxomercurate(II):  $\text{Na}_2\text{HgO}_2$  und  $\text{K}_2\text{HgO}_2$ .  
*Naturwissenschaften* **49** (1962) 419 – 420.
- [159] R. Hoppe, H.-J. Röhrborn:  
Oxomercurate(II) der Alkalimetalle,  $\text{M}_2\text{HgO}_2$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **329** (1964) 110 – 122.
- [160] H. Sommer, R. Hoppe, M. Jansen:  
Das erste Thiomercurat(II) mit Inselstruktur:  $\text{K}_6[\text{HgS}_4]$ .  
*Naturwissenschaften* **63** (1976) 194 – 195.
- [161] H. Sommer, R. Hoppe:  
Thio- und Selenomercurate(II):  $\text{K}_6[\text{HgS}_4]$ ,  $\text{K}_6[\text{HgSe}_4]$ ,  $\text{Rb}_6[\text{HgS}_4]$  und  $\text{Rb}_6[\text{HgSe}_4]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **443** (1978) 201 – 211.
- [162] R. Hoppe, R. Baier, W. Carl, H. Glaum, H. Untenecker:  
Zum Aufbau von  $\text{A}_2[\text{HgO}_2]$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ ),  $\text{Rb}_2[\text{NiO}_2]$  und  $\text{Rb}_{1,4}\text{K}_{0,6}[\text{NiO}_2]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **567** (1988) 69 – 76.
- [163] M. G. Kanatzidis, Y. Park:  
Molten Salt Synthesis of Low-Dimensional Ternary Chalkogenides. Novel Structure Types in the K/Hg/Q System ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ).  
*Chem. Mater.* **2** (1990) 99 – 101.
- [164] K. Cenzual, L. M. Gelato, M. Penzo, E. Parthé:  
Inorganic Structure Types with Revised Space Groups. I.  
*Acta Crystallogra.* **B47** (1991) 433 – 439.
- [165] K. O. Klepp, K. Prager:  
 $\text{Na}_2\text{HgS}_2$  und  $\text{K}_2\text{HgS}_2$ , zwei Thiomercurate mit isolierten Anionen.  
*Z. Naturforsch.* **B47** (1992) 491 – 496.
- [166] K. O. Klepp:  
 $\text{Na}_2\text{Hg}_3\text{S}_4$ : a thiomercurate with layered anions.  
*J. Alloys Compd.* **182** (1992) 281 – 288.
- [167] J. Li, Z. Chen, K.-C. Lam, S. Mulley, D. M. Proserpio:  
 $\text{Rb}_2\text{Hg}_3\text{Te}_4$ : A New Layered Compound Synthesized from Solvothermal Reactions.  
*Inorg. Chem.* **36** (1997) 684 – 687.
- [168] E. A. III Axtell, Y. Park, K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis:  
Incorporation of  $\text{A}_2\text{Q}$  into  $\text{HgQ}$  and Dimensional Reduction to  $\text{A}_2\text{Hg}_3\text{Q}_4$  and  $\text{A}_2\text{Hg}_6\text{Q}_7$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ). Access of Li Ions in  $\text{A}_2\text{Hg}_6\text{Q}_7$  through Topotactic Ion-Exchange.  
*J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 124 – 136.
- [169] X. Chen, X. Huang, J. Li:  
 $\text{Rb}_4\text{Hg}_5(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2\text{Te}_3$ ,  $[\text{Zn}(\text{en})_3]_4\text{In}_{16}(\text{Te}_2)_4(\text{Te}_3)\text{Te}_{22}$ , and  $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{Te}_2)(\text{Te}_3)$ : Novel Metal Polytellurides with Unusual Metal–Tellurium Coordination.  
*Inorg. Chem.* **40** (2001) 1341 – 1346.

- [170] M. G. Kanatzidis:  
Molten Alkali-Metal Polychalcogenides as Reagents and Solvents for the Synthesis of New Chalcogenide Materials.  
*Chem. Mater.* **2** (1990) 353 – 363.
- [171] W. Bronger, H. S. Genin, P. Müller:  
K<sub>3</sub>FeSe<sub>3</sub> und K<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, zwei neue Verbindungen im System K/Fe/Se.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 274 – 278.
- [172] A. Stock:  
Die Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes.  
*Angew. Chem.* **15** (1926) 461 – 488.
- [173] C. J. Pedersen:  
Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts.  
*J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7017 – 7036.
- [174] F. Vögtle:  
Supramolekulare Chemie.  
Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1992<sup>2</sup>, 15 – 15.
- [175] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger:  
Supramolekulare Anorganische Chemie: von Gästen in kleinen und großen Wirten.  
*Angew. Chem.* **107** (1995) 2505 – 2539.
- [176] L. B. McCusker, K. Seff:  
Crystal Structures of Fully Zinc(II)-Exchanged Zeolite A, Hydrated and Partially Dehydrated at 600 °C.  
*J. Phys. Chem.* **85** (1981) 405 – 410.
- [177] M. Mellini:  
The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytypism.  
*Am. Mineral.* **67** (1982) 587 – 598.
- [178] D. D DesMarteau, T. Grelbig, S.-H. Hwang, K. Seppelt:  
CsF·Br<sub>2</sub>, eine Alkalimetallhalogenid-Intercalationsverbindung.  
*Angew. Chem.* **102** (1990) 1519 – 1520.
- [179] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent :  
Structure du Sélénure de Molybdène et de Thallium Tl<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>6</sub>: Clusters Monodimensionnels (Mo<sub>6/2</sub>)<sub>∞</sub><sup>1</sup>.  
*Acta Cryst.* **B36** (1980) 1545 – 1548.
- [180] W. Hönl, H. G. von Schnering, A. Lipka, K. Yvon:  
New Compounds with Infinite Chains of face-condensed octahedral Mo<sub>6</sub> Clusters: InMo<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>, InMo<sub>3</sub>Te<sub>3</sub>, TiMo<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> and TiMo<sub>3</sub>Te<sub>3</sub>.  
*J. Less Common Metals* **71** (1980) 135 – 145.
- [181] R. Blachnik, K. Lytze, H. Reuter:  
A New Quaternary Chalcogenide Halide: Synthesis and Structure of Hg<sub>2</sub>SnS<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.  
*J. Solid State Chem.* **126** (1996) 95 – 98.

- [182] T. Schleid, P. Lauxmann, C. Schneck:  
Röntgenographische Einkristalluntersuchungen an  $\alpha$ -HgS (Zinnober).  
*Z. Kristallogr. Suppl.* **16** (1999) 95 – 95.
- [183] A. Müller, K. Schmitz, E. Krickemeyer, M. Penk, H. Bögge:  
[Pd<sub>2</sub>S<sub>28</sub>]<sup>4-</sup>: Über einen 30gliedrigen Käfig mit einem eingefangenen Kation.  
*Angew. Chem.* **98** (1986) 470 – 470.
- [184] F. Robert, M. Leyrie, G. Hervé, A. Tézé, Y. Jeannin:  
Crystal Structure of Ammonium Dicobalto(II)-40-tungstotetraarsenate(III).  
Allosteric Effects in the Ligand.  
*Inorg. Chem.* **19** (1980) 1746 – 1752.
- [185] M. H. Alizadeh, S. P. Harmalkar, Y. Jeannin, J. Martin-Frère, M. T. Pope:  
A Heteropolyanion with Fivefold Molecular Symmetry That Contains a  
Nonlabile Encapsulated Sodium Ion. The Structure and Chemistry of  
[NaP<sub>5</sub>W<sub>30</sub>O<sub>110</sub>]<sup>14-</sup>.  
*J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2662 – 2669.
- [186] I. Creaser, M. C. Heckel, R. J. Neitz, M. T. Pope:  
Rigid Nonlabile Polyoxometalate Cryptates [ZP<sub>5</sub>W<sub>30</sub>O<sub>110</sub>]<sup>(15-n)-</sup> That Exhibit  
Unprecedented Selectivity for Certain Lanthanide and Other Multivalent Cations.  
*Inorg. Chem.* **32** (1993) 1573 – 1578.
- [187] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring:  
Topologisch interessante Käfige für negative Ionen mit extrem hoher  
„Koordinationszahl“: Eine ungewöhnliche Eigenschaft von V-O-Clustern.  
*Angew. Chem.* **102** (1990) 927 – 929.
- [188] A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, S. Che:  
The Taming of the Shrew: Studying the Interaction of Ions with Ionic Carcerands  
as Molecular Containers.  
*Naturwissenschaften* **80** (1993) 77 – 78.
- [189] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge:  
Templatgesteuerte Bildung von Clusterschalen oder eine Art molekulare  
Erkennung: Synthese von [HV<sub>22</sub>O<sub>54</sub>(ClO<sub>4</sub>)]<sup>6-</sup> und [H<sub>2</sub>V<sub>18</sub>O<sub>44</sub>(N<sub>3</sub>)]<sup>5-</sup>.  
*Angew. Chem.* **103** (1991) 1720 – 1722.
- [190] A. Müller, V. P. Fedin, E. Diemann, H. Bögge, E. Krickemeyer, D. Sölter,  
A. M. Guiliani, R. Barbieri, P. Adler:  
Reductive Addition at the W<sub>3</sub>S<sub>4</sub><sup>4+</sup> Core by Sn<sup>2+</sup> or an Unusual Supramolecular  
System. A Synergetic Reaction Leading to the Host Guest Compound  
(Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[(SCN)<sub>9</sub>W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>SnCl<sub>3</sub>]·0.5H<sub>2</sub>O.  
*Inorg. Chem.* **33** (1994) 2243 – 2247.
- [191] R. Widman:  
Beiträge zur Kenntnis der ammoniakalischen Merkuribromidverbindungen.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **68** (1910) 1 – 25.

- [192] H. Rebbah, A. Rebbah:  
Evolution structurale et nature des liaisons de quelques composés polyanioniques des systèmes IIB–V–VII.  
*J. Solid State Chem.* **113** (1994) 1 – 8.
- [193] S. D. Arora, W. N. Lipscomb, M. C. Sneed:  
Some Aspects of Reactions between Ammonia and Mercury(I) Compounds.  
*J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 1015 – 1018.
- [194] W. N. Lipscomb:  
The Structure of Millon's Base and its Salts.  
*Acta Cryst.* **4** (1951) 156 – 158.
- [195] W. N. Lipscomb:  
Reactions of Mercury(I) Compounds with Ammonia. X-Ray Diffraction Studies.  
*Analyt. Chem.* **25** (1953) 737 – 739.
- [196] W. Rüdorff, K. Brodersen:  
Die Struktur der MILLONschen Base und einiger ihrer Salze.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **274** (1953) 323 – 340.
- [197] K. Brodersen, H. J. Becher:  
Infrarotspektroskopische Untersuchung von Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen.  
*Chem. Ber.* **89** (1956) 1487 – 1495.
- [198] K. Brodersen:  
Zur Konstitution der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen.  
Habilitation, Universität Tübingen, 1957.
- [199] R. Weber:  
Über das Entwässerungsprodukt  $\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  der MILLONschen Base.  
*Naturwissenschaften* **43** (1955) 107 – 108.
- [200] R. Weber:  
Zur Kenntnis der Millonschen Base und ihrer Entwässerungsprodukte.  
*Z. Naturforsch.* **B9** (1954) 612 – 613.
- [201] K. Brodersen, W. Rüdorff:  
Zur Konstitution des sogenannten „Quecksilber(II)-amidofluorids“.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **287** (1956) 24 – 27.
- [202] W. Rüdorff, K. Brodersen:  
Über die Struktur von Quecksilberstickstoff-Verbindungen.  
*Angew. Chem.* **64** (1952) 617 – 618.
- [203] L. Nijssen, W. N. Lipscomb:  
A Hexagonal Modification of a Salt of Millon's Base.  
*Acta Cryst.* **7** (1954) 103 – 106.
- [204] E. Hayek, P. Inama:  
Neue Salze der Millonschen Base.  
*Monatsh. Chem.* **96** (1965) 1454 – 1460.

- [205] P. Nockemann, G. Meyer:  
Bildung von  $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$  und Umwandlung in  $[\text{Hg}_2\text{N}](\text{NO}_3)$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 2709 – 2714.
- [206] P. Nockemann:  
Zur Affinität von Quecksilber zu Stickstoff-Donorliganden.  
Dissertation, Universität Köln, 2002.
- [207] R. Airoidi:  
Esame con i raggi X di alcuni sali di mercurioammanio.  
*Ann. Chim.* **48** (1958) 491 – 496.
- [208] G. Switzer, W. F. Foshag, K. J. Murata, J. J. Fahey:  
Re-Examination of Mosesite.  
*Am. Mineral.* **38** (1953) 1225 – 1234.
- [209] G. Giester, W. Mikenda, F. Pertlik:  
Kleinite from Terlingua, Brewster County, Texas: Investigations by single crystal X-ray diffraction, and vibrational spectroscopy.  
*N. Jb. Miner. Mh.* **1996** (1996) 49 – 56.
- [210] A. V. Shevelkov, M. Y. Mustyakimov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin:  
 $(\text{Hg}_2\text{P})_2\text{HgBr}_4$ : A phosphorus analogue of the Millon's base salts.  
*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 147 – 148.
- [211] A. V. Olenov, A. V. Shevel'kov, B. A. Popovkin:  
New Phosphorus Analogue of Millon's Phases  $(\text{Hg}_2\text{P})_2\text{ZnI}_4$ : Synthesis and Structure.  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **44** (1999) 1814 – 1816.
- [212] A. V. Olenov, A. V. Shevel'kov, B. A. Popovkin:  
Synthesis and Crystal Structure of  $\text{Hg}_{13}\text{As}_8(\text{ZnCl}_4)_4$ ,  $\text{Hg}_{23}\text{As}_{12}(\text{ZnBr}_4)_6$ , and  $(\text{Hg}_2\text{As})_2\text{ZnI}_4$   
*Russ. J. Inorg. Chem.* **44** (1999) 1853 – 1861.
- [213] M. M. Shatruck, L. N. Reshetova, A. V. Shevel'kov, B. A. Popovkin:  
 $\text{Cd}_5\text{P}_2\text{Br}_4$ : First Cadmium Analogue of the Millon's Base Salts.  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **45** (2000) 495 – 499.
- [214] A. V. Olenov, A. V. Shevelkov:  
Synthesis, Structure and Properties of  $[\text{Hg}_6\text{P}_4](\text{TiCl}_6)\text{Cl}$ : The Problem of Host-Guest Interactions.  
*J. Solid State Chem.* **160** (2001) 88 – 92.
- [215] A. V. Olenov, A. I. Baranov, A. V. Shevelkov, B. A. Popovkin:  
A New Family of Supramolecular Complexes with 3D Cationic Hg/Z Frameworks,  $\text{SnX}_3^-$  Guest Anions (Z = P, As, Sb; X = Cl, Br, I): Crystal Structures and Host-Guest Interactions.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 547 – 553.
- [216] A. V. Olenov, A. I. Baranov, M. M. Shatruck, A. S. Tyablikov, A. V. Shevelkov:  
Synthesis and the crystal structure of  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{InCl}_6)\text{Cl}$ : influence of covalent and electrostatic factors on the supramolecular structure.  
*Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **51** (2002) 444 – 448.

- [217] J. Beck, S. Hedderich, U. Neisel:  
Synthesis and Crystal Structures of  $\text{Hg}_6\text{Sb}_5\text{Br}_7$ ,  $\text{Hg}_6\text{As}_4\text{BiCl}_7$  and  $\text{Hg}_6\text{Sb}_4\text{BiBr}_7$ ,  
Built of a Polycationic Mercury-Pnictide Framework with Trapped Anions.  
*J. Solid State Chem.* **154** (2000) 350 – 355.
- [218] J. Beck, U. Neisel:  
Polykationische Hg–As-Gerüststrukturen mit eingelagerten Anionen, II. Synthese,  
Kristallstrukturen und Magnetismus von  $(\text{Hg}_6\text{As}_4)[\text{MoCl}_6]\text{Cl}$ ,  $(\text{Hg}_6\text{As}_4)[\text{TiCl}_6]\text{Cl}$   
und  $(\text{Hg}_6\text{As}_4)[\text{TiBr}_6]\text{Br}$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 1620 – 1626.
- [219] A. V. Olenev, O. S. Oleneva, M. Lindsjö, L. A. Kloo, A. V. Shevelkov:  
Coordinated and Clathrated Guests in the  ${}^3[\text{Hg}_6\text{As}_4]^{4+}$  Bicompartamental  
Framework: Synthesis, Crystal and Electronic Structure, and Properties of the  
Novel Supramolecular Complexes  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{CrBr}_6)\text{Br}$  and  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{FeBr}_6)\text{Hg}_{0.6}$ .  
*Chem. Eur. J.* **9** (2003) 3201 – 3208.
- [220] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin:  
Two New Cubic Structures of Mercury Arsenidehalides.  
*J. Solid State Chem.* **126** (1996) 324 – 327.
- [221] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin:  
A Novel Metallic Halide,  $\text{Hg}_2\text{As}_3\text{Br}$ : Synthesis and Crystal Structure of  $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{Br}$ .  
*J. Solid State Chem.* **113** (1994) 116 – 119.
- [222] A. V. Olenev, T. A. Shestimerova, W. Schnelle, A. V. Shevelkov:  
Synthesis, Structure, and Properties of  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{YbBr}_6)\text{Br}$ , a Supramolecular  
Assembly Featuring a Discrete  $[\text{YbBr}_6]^{3-}$  Anion.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** (2005) 1698 – 1701.
- [223] A. V. Olenev, M. M. Shatruck, A. V. Shevel'kov, B. A. Popovkin:  
Synthesis and Crystal Structure of the Supramolecular Solid Solution  
 $[\text{Hg}_6\text{As}_x\text{Sb}_{4-x}](\text{SbBr}_6)\text{Br}$ .  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **46** (2001) 1462 – 1465.
- [224] A. Rebbah, J. Yazbeck, A. Deschanvres :  
Structure cristalline de  $\text{Cd}_7\text{P}_4\text{Cl}_6$ .  
*Rev. Chim. Miner.* **17** (1980) 96 – 101.
- [225] A. V. Shevelkov, L. N. Reshetova, B. A. Popovkin:  
Crystal Structures of Cadmium Phosphidechlorides  $\text{Cd}_7\text{P}_4\text{Cl}_6$  and  $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Cl}_3$ .  
*J. Solid State Chem.* **137** (1998) 138 – 142.
- [226] H. Puff, H. Gotta:  
Ternäre Quecksilberverbindungen VI. Zur Kenntnis der Verbindung  $\text{HgSbBr}$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **337** (1965) 157 – 163.
- [227] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin:  
The Crystal Structure of  $\text{Hg}_7\text{Sb}_4\text{Br}_6$ .  
*J. Solid State Chem.* **98** (1992) 133 – 136.

- [228] J. Beck, U. Neisel:  
Polykationische Hg-Pnictid-Gerüste mit einer neuen Füllungsvariante in den  
Strukturen von  $\text{Hg}_3\text{As}_2\text{TlCl}_3$  und  $\text{Hg}_3\text{Sb}_2\text{TlBr}_3$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 2016 – 2022.
- [229] O. S. Oleneva, A. V. Olenev, E. V. Dikarev, A. V. Shevelkov:  
From Discrete to Extended Guests: A Novel Supramolecular  $[\text{Hg}_6\text{As}_4](\text{AgCl}_3)_2$   
Assembly Featuring One-Dimensional  $[\text{AgCl}_3]^{2-}$  Anions.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4006 – 4010.
- [230] A. V. Olenev, A. I. Baranov, A. V. Shevelkov, B. A. Popovkin:  
 $[\text{Hg}_7\text{As}_4\text{I}_3](\text{SnI}_3)$ : Trapping the  $\text{SnI}_3^{1-}$  Anion in the Cavities of the Unprecedented  
Mercury-Arsenic-Iodine Network.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 265 – 270.
- [231] A. V. Olenev, A. I. Baranov, O. S. Oleneva, I. I. Vorontsov, M. Y. Antipin,  
A. V. Shevelkov:  
Synthesis, Crystal and Electronic Structure of  $[\text{Hg}_7\text{As}_4](\text{AgI}_3)_2$ , a Novel Supra-  
molecular Complex with the Off-Plane  $\text{AgI}_3^{2-}$  Guest Anion.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1053 – 1057.
- [232] R. Weber:  
Einwirkung von Ammoniak auf metallisches Quecksilber.  
*Naturwissenschaften* **38** (1951) 528 – 528.
- [233] R. Weber:  
Eine Bildung von Entwässerungsprodukten der Millonschen Base.  
*Z. Naturforsch.* **B8** (1953) 377 – 380.
- [234] R. Weber:  
Die Anordnung der Wassermolekeln im Kristallgitter der Millonschen Base.  
*Naturwissenschaften* **44** (1957) 231 – 232.
- [235] R. Weber:  
Über die Entwässerung von Millons Base  $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
*Naturwissenschaften* **44** (1957) 465 – 466.
- [236] R. Weber:  
Ultrarotspektren von Millons Base und Entwässerungsprodukten.  
*Kolloid-Z.* **158** (1958) 161 – 162.
- [237] R. Weber:  
Das Auftreten der hexagonalen Phase des Imins  $\text{Hg}_2\text{NH}(\text{OH})_2$  bei der  
Entwässerung von Millons Base.  
*Liebigs Ann. Chem.* **616** (1958) 219 – 221.
- [238] R. Weber:  
Die energetischen Verhältnisse bei der Entwässerung und bei der Bildung von  
MILLONS Base.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **338** (1965) 100 – 105.



- [239] R. Weber:  
Über den asymmetrischen Aufbau des Kristallgitters der Millonschen Base (Hg<sub>2</sub>N)OH·2H<sub>2</sub>O.  
*Chem.-Z.* **100** (1976) 237 – 238.
- [240] R. Weber:  
Infrarot-spektroskopischer Nachweis von Zwischenprodukten bei der Bildung der Millonschen Base.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **466** (1980) 237 – 240.
- [241] H. Puff, M. Grönke, B. Kilger, P. Möltgen:  
Darstellung und Struktur des Mercuroarsoniumbromobismutats [Hg<sub>7</sub>(HgBr)<sub>2</sub>As<sub>4</sub>][Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>].  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **518** (1984) 120 – 128.
- [242] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin:  
Syntheses and Crystal Structure of Hg<sub>7</sub>P<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>.  
*J. Solid State Chem.* **104** (1993) 177 – 180.
- [243] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin:  
Synthesis and crystal structure of mercury pnictide halides Hg<sub>2</sub>AsCl<sub>2</sub> and Hg<sub>19</sub>As<sub>10</sub>Br<sub>18</sub>, containing binuclear anions.  
*Zh. Neorg. Khim.* **40** (1995) 1496 – 1501.
- [244] A. V. Olenov, A. V. Shevelkov:  
The Hg<sub>3</sub><sup>2+</sup> Group as a Framework Unit in a Host–Guest Compound: [Hg<sub>11</sub>As<sub>4</sub>](GaBr<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 2353 – 2354.
- [245] W. Hönle, B. Hettich, A. Simon:  
Darstellung und Kristallstrukturen von LiGaCl<sub>4</sub> und LiGaI<sub>4</sub>.  
*Z. Naturforsch.* **B42** (1987) 248 – 250.
- [246] E. Perenthaler, H. Schulz, A. Rabenau:  
Die Strukturen von LiAlCl<sub>4</sub> und NaAlCl<sub>4</sub> als Funktion der Temperatur.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 259 – 265.
- [247] F. Liebau:  
Einteilung und Mechanismen von Phasenumwandlungen.  
*Fortschr. Miner.* **61** (1983) 29 – 84.
- [248] M. J. Buerger:  
Polymorphism and phase transformations.  
*Fortschr. Miner.* **39** (1961) 9 – 24.
- [249] P. Ehrenfest:  
Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentiales.  
*Con. Amsterdam Acad.* **36**, Supp. **75b** (1933) 153 – 157.
- [250] L. D. Landau, E. M. Lifshitz:  
Statistical Physics.  
Pergamon Press, Oxford, 1980<sup>3</sup>, Part 1, Chapter XIV, 446 – 516.

- [251] H. K. Henisch, R. Roy:  
Phase Transitions.  
Pergamon Press, New York, 1973, 13 – 27.
- [252] H. Müller:  
Symmetrische und pseudosymmetrische Chalkogenite zweiwertiger Metalle.  
Dissertation, Universität Siegen, 1998.
- [253] B. Anselment:  
Die Dynamik der Phasenumwandlung vom Rutil- in den  $\text{CaCl}_2$ -Typ am Beispiel des  $\text{CaBr}_2$  und zur Polymorphie des  $\text{CaCl}_2$ .  
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1985.
- [254] W. Massa:  
Kristallstrukturbestimmung.  
Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1996<sup>2</sup>, 74 – 75.
- [255] E. Chemouni, A. Potier:  
Etude par spectroscopie de vibration des interactions des halogenures d'antimoine et des halogenures de gallium-V.  
*J. Inorg. Nucl. Chem.* **33** (1971) 2343 – 2351.
- [256] R. Dronskowski:  
The crystal structure of  $\text{In}_7\text{Br}_9$ .  
*Z. Kristallogr.* **210** (1995) 920 – 923.
- [257] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting:  
Nichtmetallchemie.  
VCH, Weinheim, 1994, 328 – 330.
- [258] R. Hoppe:  
Über eine neue einfache Methode zur Berechnung von MADELUNG-Faktoren.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **283** (1956) 196 – 206.
- [259] R. Hoppe:  
Über Madelungfaktoren.  
*Angew. Chem.* **78** (1966) 52 – 63.
- [260] R. Hoppe:  
Die Koordinationszahl – ein „anorganisches Chamäleon“.  
*Angew. Chem.* **82** (1970) 7 – 16.
- [261] R. Hoppe:  
The Madelung Part of the Lattice Energy, MAPLE, as a Guide in the Crystal Chemistry. in:  
Crystal Structure and chem. Bonding in Inorganic Chemistry: Proceedings of an International Symposium, Wageningen, 21-22 February 1974, The Netherlands, Edited by C. J. M. Rooymans, A. Rabenau. Amsterdam, Oxford, North-Holland. Publishing CO. ETC.(1975) 127 – 161.
- [262] R. Hoppe:  
On the Madelung Part of Lattice Energy. New Pathways to use it as a Tool in Solid State Chemistry (Part 1).  
*Z. Naturforsch.* **A50** (1995) 555 – 567.

- 
- [263] R. Hoppe, R. Hübenthal:  
*MAPLE 4* – Program for the Calculation of *MAPLE* values,  
University of Gießen, 1993.
- [264] R. Hoppe:  
Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR).  
*Z. Kristallogra.* **150** (1979) 23 – 52.
- [265] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkardt, O. K. Andersen:  
TB-LTO-ASA – Version 4.7c.  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1995**
- [266] U. v. Barth, L. Hedin:  
A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I.  
*J. Phys. Solid State Phys.* **C5** (1972) 1629 – 1642.
- [267] O. Jepsen, O. K. Andersen:  
Calculated electronic structure of the sandwich  $d^1$  metals  $\text{LaI}_2$  and  $\text{CeI}_2$ :  
application of new LMTO techniques.  
*Z. Phys.* **B97** (1995) 35 – 47.
- [268] C. J. Bradley, A. P. Cracknell:  
The Mathematical Theory of Symmetry in Solids.  
Clarendon Press, Oxford (1972) 81 – 170.
- [269] R. Dronskowski, P. E. Blöchl :  
Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP). Energy-Resolved Visualization of  
Chemical Bonding in Solids Based on Density-Funktional Calculations.  
*J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8617 – 8624.
- [270] M. Schlosser, C. Reiner, H.-J. Deiseroth, L. Kienle:  
 $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ , a Complex New Structure Type Based on Icosahedral Units of  $\text{Se}^{2-}$ .  
*Euro. J. Inorg. Chem.* (2001) 2241 – 2247.
- [271] M. Marezio:  
Refinement of the Crystal Structure of  $\text{In}_2\text{O}_3$  at two Wavelengths.  
*Acta Crystallogra.* **20** (1966) 723 – 728.
- [272] M. Lal:  
Design, Synthesis and Studies of Radical and Radical Ion Probes: From Enzyme  
Investigations to Electroactive Surfactants.  
Dissertation, Universität Siegen, 2005.
- [273] M. Lal, A. Langels, H.J. Deiseroth, J. Schlirf:  
Role of hydrogen bonding in the oxidation potential of enols.  
*J. Phys. Org. Chem.* **16** (2003) 373 – 379.
- [274] M. Schmittel, M. Lal, J. Schlirf, H.J. Deiseroth:  
Hydrogen Bonding in the Crystal Structure of Fuson Enols with Heterocyclic  
Substituents. (in Vorbereitung)
- [275] W. Henn:  
Dissertation, Universität Siegen (in Vorbereitung)

- [276] T. Koy:  
Hochselektive Aldolreaktionen mit Metallbis- und Metallpolyenolaten zur Darstellung von Tetrahydropyran-2,4-diolen.  
Dissertation, Universität Siegen, 2002.
- [277] G. Mohrbach:  
Durch (P)ET oder Substituenten aktivierte Endiine.  
Dissertation, Universität Siegen, 2002.
- [278] S. Wilnewski:  
Dissertation, Universität Siegen (in Vorbereitung)

## Publikationen und Tagungsbeiträge

1. J. Schlirf, H. J. Deiseroth, T. Nilges:  
Crystal structure of cesium ortho-selenosilicate,  $\text{Cs}_4\text{SiSe}_4$ .  
*Z. Kristallogr. NCS* **215** (2000) 343 – 344
2. J. Schlirf, H. J. Deiseroth:  
Darstellung von ternären Alkalimetallchalkogeniden nach der Azid-Methode.  
*Z. Kristallogr. Suppl.* **17** (2000) 120 – 120.  
8. Jahrestagung der Gesellschaft für Kristallographie.  
(DGK, 13.-16.03.2000, Aachen, Posterpräsentation und Vortrag)
3. J. Schlirf, H. J. Deiseroth:  
Neue ternäre Alkalimetallchalkogenotetrele  
10. Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker.  
(GDCh, 26.-29.09.2000, Münster, Posterpräsentation)
4. J. Schlirf, H. J. Deiseroth:  
Crystal structure of cesium ortho-tellurosilicate,  $\text{Cs}_4\text{SiTe}_4$   
*Z. Kristallogr. NCS* **216** (2001) 25 – 26.
5. J. Schlirf, H. J. Deiseroth:  
Crystal structure of hexacesium hexaselenidodi-germanate(III),  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ .  
*Z. Kristallogr. NCS* **216** (2001) 27 – 28.
6. J. Schlirf, H. J. Deiseroth, C. Reiner:  
 $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$  – ein neues gemischtvalentes Thiostannat.  
*Z. Kristallogr. Suppl.* **18** (2001) 130 – 130  
9. Jahrestagung der Gesellschaft für Kristallographie.  
(DGK, 12.-15.03.2001, Bayreuth, Posterpräsentation)
7. J. Schlirf, H. J. Deiseroth, C. Reiner:  
Gezielte Substitutionsversuche an  $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$ , einem neuen gemischtvalenten Thiostannat.  
*Z. Kristallogr. Suppl.* **19** (2002) 121 – 121.  
10. Jahrestagung der Gesellschaft für Kristallographie.  
(DGK, 04.-07.03.2002, Kiel, Posterpräsentation)
8. J. Schlirf, C. Reiner, H. J. Deiseroth:  
 $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  – eine neue supramolekulare Hg-Sb-Gerüststruktur mit eingelagerten  $\text{GaCl}_4$ -Tetraedern.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 2208 – 2208.  
11. Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker.  
(GDCh, 23.-27.09.2002, Dresden, Posterpräsentation)

9. J. Schlirf, H. J. Deiseroth:  
Neue supramolekulare Gerüststrukturen.  $[\text{Hg}_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$  und  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$ .  
GDCh-Jahrestagung Chemie 2003.  
(GDCh, 23.-27.09.2002, München, Posterpräsentation)
10. J. Schlirf, H. J. Deiseroth:  
 $[\text{Hg}_6\text{A}_4](\text{InBr}_6)\text{Br}$  und  $[\text{Hg}_2\text{Sb}](\text{BCl}_4)$  – Supramolekulare Netzwerke.  
12. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie 2004.  
(GDCh, 15.-17.09.2004, Marburg, Posterpräsentation)
11. J. Schlirf, H. J. Deiseroth:  
A new supramolecular Hg-Sb-framework-structure.  
The 10<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry 2005.  
(ECSSCX, 29.09.-01.10.2005, Sheffield, UK, Posterpräsentation)
12. J. Schlirf, H. J. Deiseroth:  
Phase transition studies of Hg-Sb-framework-structures.  
The 10<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry 2005.  
(ECSSCX, 29.09.-01.10.2005, Sheffield, UK, Posterpräsentation)