

Synthese, Charakterisierung und struktur-
chemische Aspekte von Kupfer- und
Silberchalkogenohalogeniden sowie von
Halogeno- und Oxochalkogenaten(IV)

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Cand. Paed. Michael Wagener

geb. am 05.02.1975 in Siegen

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität Siegen

Siegen 2005

Berichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Deiseroth
Prof. Dr. B. Engelen

Tag der mündlichen Prüfung: 22.09.2005

urn:nbn:de:hbz:467-1092

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2001 bis Juli 2005 im Institut für Anorganische Chemie 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 und Herrn Prof. Dr. B. Engelen für die Freiheit, die sie mir bei der Wahl des Themas eingeräumt haben, für ihre großzügige Unterstützung sowie die zahlreichen Diskussionen und Anregungen. Ihr stetes Interesse ermöglichte den erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. C. Reiner, der stets sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit bekundete und für hilfreiche Diskussionen und Anregungen zur Verfügung stand.

Herrn Dipl.-Chem. E. Neumann möchte ich für die Anfertigung der Dichtefunktionalrechnungen danken und Herrn Dipl.-Chem. J. Schlirf für die thermoanalytischen Untersuchungen. Ferner spreche ich ihnen sowie Herrn Dr. D. Schmitz und Herrn Dr. M. Panthöfer meinen Dank für zahlreiche Diskussionen und Ratschläge aus.

Frau R. Stötzl und Frau J. Hermann danke ich für ihre Hilfe bei der Anfertigung der IR- und Raman-Spektren. Herrn Dipl.-Ing. W. Büdenbender gilt mein Dank für die Ratschläge und Lösungshilfen bei technischen Problemen.

Allen nicht namentlich aufgeführten Mitarbeitern danke ich für die stets gute Zusammenarbeit.

Meine tiefe Bewunderung gilt meiner Frau, die mir besonders während der Anfertigung meiner Dissertation immer den Rücken freigehalten hat. Insgesamt gilt mein Dank meiner ganzen Familie, die durch ihre aufopfernde Unterstützung mein Studium und diese Arbeit ermöglicht hat.

Synthesis, characterization and structural principles of copper- and silverchalcogenohalides as well as halogeno- and oxochalcogenates(IV)

Abstract

The main focus of the present work was the synthesis and characterization of copper- and silverchalcogenohalides as well as chalcogenates(IV). All compounds except the oxoselenates(IV) were obtained by “hydrothermal synthesis with concentrated hydrohalide acids”. The following new compounds were prepared: $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ (X = Cl, Br, I), AgICh_3 (Ch = Se, Te), $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$, Cs_2SeBr_6 , $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$, $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}$).

While $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ is a typical member of the argyrodite family, the equally composed compounds $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ and $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ crystallize in a new structure type. The anionic partial structure is closely related to the AlB_2 -structure.

The compounds AgICh_3 , which crystallize isotypically to CuBrSe_3 , consist of formally neutral, cyclohexane-analogue Ch_6 rings embedded in a matrix of AgI . In addition to the structural investigations, density functional tight binding calculations were performed.

$\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ can be described on the basis of a hexagonal close packing of iodine. The characteristic of this compound is a highly anisotropic, not fully occupied Te-position caused by a positional disorder.

Contrary to the compound $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, which crystallizes isotypically to the Mn and Cd species, $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$ represents a new structure type.

So far the solids $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ are the only known *quasi*-ternary oxoselenates(IV), where the metal-cations are exclusively coordinated by the oxygen atoms of the water molecules of crystallization.

Keywords: argyrodites, filled AlB_2 phases, twinning, formally neutral chalcogen six membered rings, hydrothermal synthesis, oxoselenates(IV), halogenochalcogenates(IV)

Synthese, Charakterisierung und strukturchemische Aspekte von Kupfer- und Silberchalkogenohalogeniden sowie von Halogeno- und Oxochalkogenaten(IV)

Kurz-Zusammenfassung

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Synthese und Charakterisierung von Kupfer- und Silberchalkogenohalogeniden sowie von Chalkogenaten(IV). Mit Ausnahme der Oxoselenate(IV) wurden die Verbindungen durch „Hydrothermalsynthesen mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren“ dargestellt. Im Einzelnen wurden folgende neue Verbindungen synthetisiert: $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), AgICh_3 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$), $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$, Cs_2SeBr_6 , $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$, $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}$).

Während $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ strukturell ein typischer Vertreter der Argyroditfamilie ist, kristallisieren die formelgleichen Verbindungen $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ und $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ in einem neuen Strukturtyp. Die Anionenteilstrukturen dieser Feststoffe sind topologisch eng mit der AlB_2 -Struktur verwandt.

Die zu CuBrSe_3 isotyp kristallisierenden Verbindungen AgICh_3 enthalten formal neutrale cyclohexananalogue Ch_6 -Ringe eingebettet in eine AgI -Matrix. Neben der Untersuchung strukturchemischer Aspekte wurden Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt.

$\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ lässt sich auf der Basis einer hexagonal dichtesten Iod-Packung beschreiben. Die Verbindung weist eine stark anisotrope, unterbesetzte Te -Position auf, die auf eine Lagefehlordnung zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu der Verbindung $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, die isotyp zu entsprechenden Mn und Cd Spezies kristallisiert, stellt $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$ einen neuen Strukturtyp dar.

Bei den Feststoffen des Typs $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ handelt es sich um die ersten *quasi*-ternären Oxoselenate(IV), deren Metallkationen ausschließlich an die Sauerstoffatome der Kristallwassermoleküle koordiniert sind.

Stichwörter: Argyrodite, aufgefüllte AlB_2 -Phasen, Verzwillingung, formal neutrale Chalkogensechsringe, Hydrothermalsynthese, Oxoselenate(IV), Halogenochalkogenate(IV)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Darstellung und Charakterisierung	3
2.1 Präparationsverfahren und Reagenzien.....	3
2.1.1 Hydrothermalsynthese.....	3
2.1.2 Festkörperreaktion.....	5
2.1.3 Kristallisation durch Einengen.....	5
2.1.4 Verwendete Chemikalien.....	6
2.2 Analytische, physikochemische und strukturelle Charakterisierung.....	7
2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie.....	7
2.2.2 Thermoanalytische Untersuchungen.....	8
2.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	8
2.2.3.1 Infrarotspektroskopie (RT, TT).....	8
2.2.3.2 Raman-Spektroskopie (RT, TT).....	9
2.2.4 Röntgenographische Untersuchungen.....	9
2.2.4.1 Röntgenbeugung an polykristallinen Proben.....	9
2.2.4.2 Rietveldmethode.....	10
2.2.4.3 Röntgenbeugung an einkristallinen Proben.....	11
2.2.5 Impedanzmessungen.....	12
3 Hexasilber-tetrathio germanat-dihalogenide	14
3.1 Einleitung.....	14
3.2 Hexasilber-tetrathio germanat-dichlorid und -dibromid.....	16
3.2.1 Einleitung.....	16
3.2.2 Darstellung.....	17
3.2.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie.....	17
3.2.3.1 $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$	17
3.2.3.2 $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$	19
3.2.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	21
3.2.4.1 Raumtemperatur.....	21
3.2.4.2 Hochtemperaturuntersuchungen.....	23

3.2.5 Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	26
3.2.6 Kristallstruktur.....	31
3.2.7 Strukturanalogie zu AlB_2	36
3.2.8 Das Drillingsproblem.....	39
3.3 Hexasilber-tetrathioermanat-diiodid.....	50
3.3.1 Einleitung.....	50
3.3.2 Darstellung.....	52
3.3.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie.....	52
3.3.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	54
3.3.5 Rietveldverfeinerung.....	56
3.3.6 Impedanzmessungen.....	60
4 Silber(I)- und Kupfer(I)-chalkogenohalogenide.....	62
4.1 Einleitung.....	62
4.2 Silber(I)-triseleniodid und Silber(I)-tritelluriodid.....	66
4.2.1 Einleitung.....	66
4.2.2 Darstellung.....	67
4.2.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie.....	67
4.2.3.1 $AgISe_3$	67
4.2.3.2 $AgITe_3$	68
4.2.4 Differenzthermoanalyse.....	69
4.2.4.1 $AgISe_3$	69
4.2.4.2 $AgITe_3$	70
4.2.5 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	72
4.2.6 Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	74
4.2.7 Kristallstruktur.....	78
4.2.8 Stabilisierung der Ch_6 -Ringe.....	81
4.2.8.1 Bindungsverhältnisse der Ch_6 -Ringe in bekannten Verbindungen.....	81
4.2.8.2 Polyanionische und polykationische Ch_6 -Ringe.....	87
4.2.9 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	88
4.2.9.1 Schwingungsabzählung.....	88
4.2.9.2 FT-Raman-Spektren.....	88
4.2.9.3 FIR-Absorptionsspektren.....	93

4.3 Mischkristallreihe $\text{AgISe}_{3x}\text{Te}_{3-3x}$	95
4.3.1 Einleitung.....	95
4.3.2 Darstellung.....	95
4.3.3 Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	95
4.3.4 Ramanspektroskopische Untersuchungen.....	96
4.4 Kupfer(I)-Silber(I)-ditellurbromid und -iodid.....	98
4.4.1 Einleitung.....	98
4.4.2 Darstellung.....	98
4.4.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie.....	99
4.4.3.1 $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$	99
4.4.3.2 $\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$	99
4.4.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	100
4.4.5 Kristallstruktur.....	103
5 Halogenochalkogenate(IV).....	106
5.1 Einleitung.....	106
5.2 Kupfer – hexadecaiodotellurat(IV).....	106
5.2.1 Einleitung.....	106
5.2.2 Darstellung.....	108
5.2.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie.....	109
5.2.4 Thermisches Verhalten unter vermindertem Druck.....	110
5.2.5 Differenzthermoanalyse.....	111
5.2.6 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	113
5.2.7 Röntgeneinkristallstrukturanalyse bei RT.....	114
5.2.8 Kristallstruktur.....	116
5.2.9 Röntgeneinkristallstrukturanalyse bei TT.....	125
5.2.10 Splitverfeinerung.....	126
5.2.10.1 Diskussion.....	129
5.2.11 Schwingungsspektroskopie.....	131
5.2.11.1 Schwingungsabzählung.....	131
5.2.11.2 FT-Raman Spektren.....	131
5.2.11.3 FIR-Absorptionsspektren.....	133
5.3 Dicäsium-hexabromoselenat(IV).....	134

5.3.1 Einleitung.....	134
5.3.2 Darstellung.....	134
5.3.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie.....	135
5.3.4 Schwingungsspektroskopie.....	136
5.3.4.1 Schwingungsabzählung.....	136
5.3.4.2 FT-Raman Spektren.....	137
5.3.4.3 FIR-Absorptionsspektren.....	138
5.3.5 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	140
5.3.6 Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	141
5.3.7 Kristallstruktur.....	143
6 Neutrale und saure Cobalt- und Nickeloxoselenate(IV).....	145
6.1 Einleitung.....	145
6.2 Tetracobaltoxoselenat(IV)-trihydrat.....	145
6.2.1 Einleitung.....	145
6.2.2 Darstellung.....	146
6.2.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie.....	146
6.2.4 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse.....	148
6.2.5 IR-Spektren teildeuterierter Proben (5 Vol. % D ₂ O) von 4CoSeO ₃ ·3H ₂ O.....	149
6.2.6 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	152
6.2.7 Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	153
6.2.8 Kristallstruktur.....	156
6.2.8.1 Wasserstoffbrücken.....	159
6.2.9 Strukturvergleich der Verbindungen des Typs 4Me ^{II} SeO ₃ ·3H ₂ O (Me ^{II} = Cd, Mn, Co)	161
6.3 Dicäsium-cobalt-bis(hydrogenoxoselenat(IV))-dichlorid.....	165
6.3.1 Einleitung.....	165
6.3.2 Darstellung.....	166
6.3.3 Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	166
6.3.4 Kristallstruktur.....	168
6.3.4.1 Wasserstoffbrücken.....	170
6.3.5 Strukturvergleich der Hydrogenoxoselenat(IV)-Halogenide.....	172

6.4 Cobalt-bis(hydrogenoxoselenat(IV)).....	176
6.4.1 Einleitung.....	176
6.4.2 Darstellung.....	177
6.4.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	177
6.4.4 Rietveldverfeinerung.....	178
6.4.5 Kristallstruktur.....	181
6.5 Dicäsium-tri(cobalt, nickel)-tetrakis(oxoselenat(IV))-decaoctahydrat.....	184
6.5.1 Einleitung.....	184
6.5.2 Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	184
6.5.3 Kristallstruktur.....	188
6.5.3.1 Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur.....	192
6.5.3.2 Kationenteilstruktur.....	195
7 Kristallstrukturanalyse des Carbopyronins ATTO 610 (JA266).....	197
7.1 Einleitung.....	197
7.2 Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	198
7.3 Kristallstruktur.....	201
7.4 Zusammenfassung.....	205
8 Zusammenfassung.....	206
9 Literaturverzeichnis.....	211
10 Anhang.....	241
10.1 Abkürzungen.....	241
10.2 Definitionen.....	242
10.3 Abbildungen.....	243
10.4 Tabellen.....	266
10.5 Publikationen, Tagungsbeiträge, Lebenslauf.....	288

1 Einleitung und Problemstellung

Chalkogene (insbesondere Sauerstoff und Schwefel) sind häufig Bestandteile von Erzen oder Mineralien, die durch hydrothermale Prozesse in der Natur entstehen und entstanden sind. Die Nachahmung solcher Prozesse spielt unter dem allgemeinen Begriff Hydrothermalsynthese eine wichtige Rolle in der präparativen anorganischen Chemie [1].

Das von Weisbach 1885 [2] entdeckte Mineral Argyrodit Ag_8GeS_6 ist höchstwahrscheinlich unter hydrothermalen Bedingungen entstanden. Auf Grund einer erhöhten Silberionenleitfähigkeit war dieses Mineral Ende der 60er- und in den 70er Jahren Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten [z.B. 3-6]. Ionenleitende Verbindungen werden aktuell als Funktionsmaterialien in Mobiltelefonen, tragbaren Computern und in vielen anderen technischen Geräten verwendet. Es besteht daher ein erhöhtes Interesse solche Verbindungen weiterhin sowohl präparativ als auch strukturellchemisch zu untersuchen.

In diesem Zusammenhang ist in den letzten Jahrzehnten eine Gruppe von ionenleitenden Verbindungen $[(\text{A}_{(12-n-x)/m})^{m+} \text{B}^{n+} [\text{X}_{6-x}]^{2-} [\text{Y}_x]^-]$ ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{B} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $0 \leq x \leq 1$) synthetisiert worden, die nach Kuhs [5] unter dem Namen Argyrodite zusammengefasst wurde. Die Argyrodite sind strukturellchemisch mit der kubischen Laves-Phase MgCu_2 [7] verwandt, das heißt die Anionen dieser Verbindungen besetzen vergleichbare Lagen wie Magnesium und Kupfer in MgCu_2 . Diese spezielle Anordnung der Atome wird als dichte Tetraederpackung diskutiert.

Da viele Argyrodite in der Vergangenheit mit Hilfe der klassischen Festkörpersynthese dargestellt wurden, sollten im Rahmen dieser Arbeit alternative Syntheserouten besprochen werden [6,8]. Ziel war zunächst die Darstellung halogenreicher Silberargyroditphasen mit einem Halogenanteil von $x > 1$ (s.o.) bei vergleichsweise milden Temperaturen bis 520 K. Solche halogenreichen Verbindungen waren mit Ausnahme der Verbindung $\text{Ag}_5\text{PS}_4\text{Br}_2$ [9] bislang unbekannt. Ein erhöhter Halogenanteil könnte sich in mehrfacher Hinsicht günstig auf die Ionenleitfähigkeit auswirken. Zum Einen wird durch die Substitution eines Chalkogenions durch ein Halogenion die Anzahl der Kationen verringert und damit

die Anzahl freier Tetraederlücken erhöht, zum Anderen kann eine Substitution von Schwefel durch Brom oder Iod zu einer Aufweitung der Struktur und damit auch der Diffusionskanäle führen.

Die gezielte Synthese dieser Verbindungen sollte mit einer erstmals von Rabenau beschriebenen Methode, der Hydrothermalsynthese mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren, durchgeführt werden [10]. Diese Methode wurde von Rabenau zunächst zur Darstellung binärer Kupferchalkogenide, später auch für Chalkogenohalogenide und Halogenide verwendet [10-13].

Neben der Synthese von halogenreichen Argyroditen wurde die Präparationstechnik auch auf die *quasi*-ternären Systeme $\text{Ag}(\text{Cu})\text{-Ch-HX}$ ($\text{Ch} = \text{Se, Te}$; $\text{X} = \text{Br, I}$) sowie auf Halogenochalkogenate(IV) ausgeweitet.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten saure und neutrale Kobalt- und Nickeloxoselenate(IV) sowie -hydrate hydrothermal aber auch mit alternativen Präparationsverfahren [z. B. 14-19] dargestellt und charakterisiert werden. Diese Verbindungen stehen aufgrund ihrer materialwissenschaftlich interessanten Eigenschaften, wie Ionenaustausch und Ionen- bzw. Protonenleitung [20-23] im wissenschaftlichen Fokus.

2 Darstellung und Charakterisierung

2.1 Präparationsverfahren und Reagenzien

2.1.1 Hydrothermalsynthese

Viele Mineralien wurden und werden in der Natur unter hydrothermalen Bedingungen gebildet.

Diesem Vorbild folgend gewinnt die Hydrothermalsynthese für chemisch-präparative Zwecke und für den Einsatz in der Technik (z. B. Hydrometallurgie, Züchtung von Quarzoszillatorkristallen) immer mehr an Bedeutung [1,24].

Beim Einsatz von Wasser als Reaktionsmedium sind wichtige Vorteile dieser Methode die zunehmende Dissoziation von Wasser in H_3O^+ und OH^- , die meist bessere Löslichkeit von Stoffen und die abnehmende Viskosität bei steigender Temperatur. Die abnehmende Viskosität führt zu einer höheren Beweglichkeit der Teilchen und somit zu einer Erhöhung der Reaktions- und Kristallisationsgeschwindigkeit.

Da viele Substanzen aber auch bei erhöhten Temperaturen und Drücken in Wasser schlecht löslich sind, werden bei Hydrothermalverfahren häufig Säuren oder Basen zugesetzt [10-13,25]. Als besonders geeignet für die Präparation von Übergangsmetall- Chalkogeniden sowie -Chalkogenidhalogeniden hat sich der Einsatz von verdünnten oder konzentrierten Mineralsäuren erwiesen [10-13]. Diese erhöhen durch Komplexbildung die Konzentration der Übergangsmetallionen in der Lösung.

Die von Rabenau et al. entwickelte Darstellungsmethode [10] (Einsatz von Halogenwasserstoffsäuren in Hydrothermalsynthesen) wurde für die Präparation zahlreicher Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Die Synthese wurde bei moderaten Drücken (max. 200 bar) und Temperaturen (max. 520 K) eingesetzt. Ziel war es Verbindungen zu erhalten, die mit den konventionellen Präparationstechniken nicht ohne weiteres zugänglich sind.

Die Edukte (Gesamtmasse: zwischen 0.25 und 1g) wurden zunächst in Quarzglasampullen vorgelegt und anschließend mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure (0.5-1 ml) versetzt. Nach dem Einfrieren mit flüssigem Stickstoff wurden die Ampullen evakuiert, abgeschmolzen und in einen Autoklaven (Berghof HR 200) mit Tefloninlet (250 ml Innenvolumen) überführt. Der Autoklav wurde, zur Erzeugung eines Gegendruckes, zu 70-80% Wasser befüllt (siehe Abbildung 2.1). Die Temperzeit betrug typischerweise zwischen 1 und 5 Tagen und die Proben wurden anschließend mit einer Abkühlrate von 2 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt (näheres ist bei den einzelnen Darstellungsmethoden aufgeführt).

Die Produkte wurden zunächst lichtmikroskopisch untersucht und anschließend an Luft geöffnet. Kristalline Bestandteile, insbesondere auch Minoritätsphasen wurden nachfolgend mit dem analytischen Rasterelektronenmikroskop auf ihre Zusammensetzung geprüft. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde die Synthese potentiell neuer Verbindungen durch Variation der Zusammensetzung optimiert.

Neben der Synthese neuer Chalkogenide und Chalkogenhalogenide gelang mit der beschriebenen Methode auch die Darstellung ausgewählter *quasi*-binärer und *quasi*-ternärer Oxoselenate(IV).

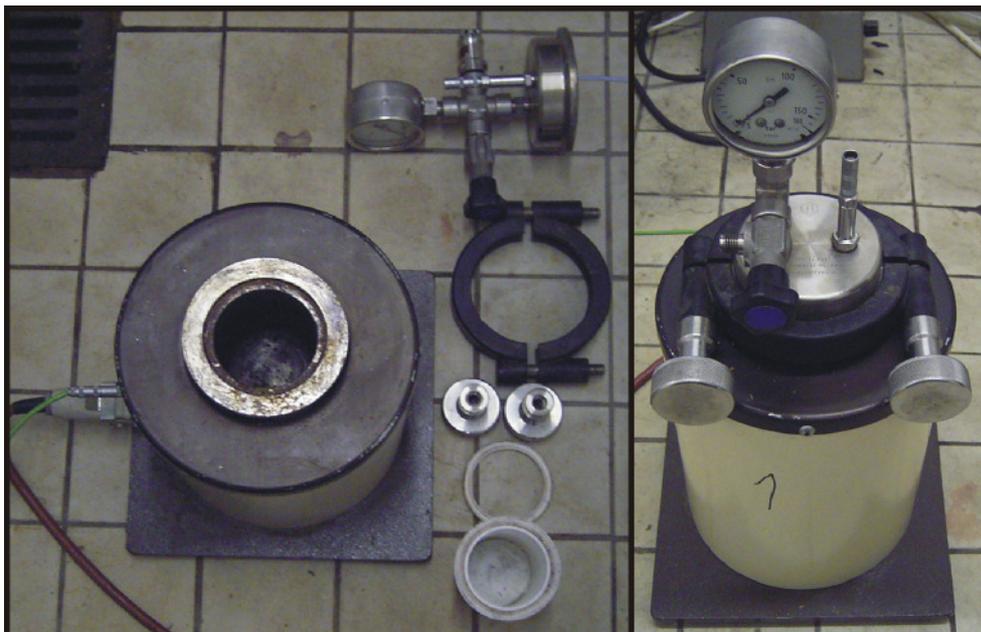


Abbildung 2.1: Bilder des für die Präparationen verwendeten Autoklaven Berghof HR 200.

2.1.2 Festkörperreaktion

Die sorgfältig eingewogenen Edukte wurden in ausgeheizte Quarzglasampullen mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Länge von 70-90 mm überführt und die Ampullen anschließend mit einer Hochvakuumapparatur auf einen Druck $< 10^{-5}$ mbar evakuiert und abgeschmolzen. Die Proben wurden nachfolgend in Röhrenöfen ausgelagert und bei der entsprechenden Reaktionstemperatur für ein bis mehrere Wochen getempert. Die Produkte konnten meist ohne nachfolgendes Homogenisieren für weitere Untersuchungen eingesetzt werden. Teilweise wurden die Elemente Iod oder Schwefel, die als Nebenprodukte in manchen Proben auftraten, in langen Quarzglasampullen über einen Temperaturgradienten sublimiert.

2.1.3 Kristallisation durch Einengen

Dieses Verfahren diente vor allem zur Herstellung *quasi*-ternärer Hydrogenoxoselenate(IV).

Hierbei wurden zunächst gleiche Volumina (ca. 15 ml) einer Alkalimetalloxoselenat(IV)-Lösung, einer Alkalimetallchloridlösung und einer Metall(II)salzlösung in eine Kristallisierschale gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde gerührt und solange mit festem Selendioxid versetzt, bis sich entweder ein zunächst entstandener Niederschlag (*quasi*-binäres Oxoselenat(IV)) wieder auflöste oder bis ein pH-Wert von 1 (Überschuss an Seleniger Säure) erreicht wurde. Traten bei einem pH von 1 Niederschläge auf, wurden diese durch Filtrieren abgetrennt.

Anschließend wurden die Lösungen unter Rühren vorsichtig eingeengt bis der verbleibende Rest der Lösung den Boden der Kristallisierschale gerade noch bedeckte. Die so vorbereiteten Lösungen wurden bei Raumtemperatur aufbewahrt bis sich nach wenigen Tagen bis Wochen die entsprechenden sauren Oxoselenate(IV) in kristalliner Form gebildet hatten.

Weitere Synthesemethoden zur Darstellung von *quasi*-ternären und -quaternären Oxoselenaten(IV) sind ausführlich von Schmitz und anderen beschrieben worden [14-19].

2.1.4 Verwendete Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden zur Präparation verwendet.

Tabelle 2.1: Edukte mit Herkunft und Reinheit.

Chemikalien	Hersteller	Reinheit
Li_2CO_3	Riedel de Haen	> 99%
LiCl	Riedel de Haen	> 98%
Cs_2CO_3	Chempur	> 99.95%
CsCl	Merck	> 99.5%
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel de Haen	> 99%
CoO	Alfa Aesar	> 95%
Cu	Riedel de Haen	> 99.8%
CuCl	Merck	> 97%
CuBr	Riedel de Haen	> 99%
CuI	Merck	> 99%
Ag	Heraeus	> 99.9%
AgCl	Merck	> 99.3%
AgBr	Johnson Matthey	> 99.9%
AgI	Aldrich	> 99%
Ag_2S	Heraeus	> 99%
Ge	Chempur	> 99.99%
GeO_2	Heraeus	99.9%
I_2	Merck	> 99.8%
S	Chempur	> 99.999%
Se	Merck	> 99%
SeO_2	Merck	> 99.9%
Te	Johnson Matthey	> 99.5%
TeCl_4	Heraeus	> 99.9%
TeO_2	Merck	> 99.9%
D_2O	Merck	> 99.8%
wässrige HCl -Lösung (37%)	Riedel de Haen	
wässrige HBr -Lösung (48%)	Janssen Chimica	
wässrige HI -Lösung (57%)	Merck	
Aceton	Acros	> 99%

2.2 Analytische, physikochemische und strukturelle Charakterisierung

2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Hochauflösende Abbildungen zur Beurteilung der Morphologie mikrokristalliner Proben wurden mit einem CS 44 SEM-Rasterelektronenmikroskop der Firma CamScan, ausgestattet (Cambridge) mit einem Robinson- (BEI, **B**ack **S**cattering **E**lectron **I**mage) und einem SEI- (**S**ecundary **E**lectron **I**mage) Detektor, angefertigt.

Sowohl qualitative als auch halbquantitative Elementaranalysen wurden mit dem EDX-System des Typs DS-701 144-10 der Firma EDAX (Cambridge) und dem WDX-3PC-System der Firma Mikrospec (Freemont) durchgeführt. Diese Systeme bieten die Möglichkeit energiedispersiv (EDX: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) oder wellenlängendispersiv (WDX: Wavelength Dispersive X-Ray spectroscopy) nach dem Messprinzip einer Mikrosonde die charakteristische Röntgen-Strahlung der Atome zu detektieren.

Im EDX-Experiment werden alle Wellenlängen des Messbereiches simultan erfasst, während beim WDX-Experiment die Intensität einzelner Wellenlängen erfasst wird. Das EDX-Verfahren besitzt zwar eine geringere Auflösung und Empfindlichkeit (besonders bei Elementen mit kleiner Ordnungszahl), führt aber zu einer wesentlich geringeren Probenbelastung, was vor allem bei elektrisch und thermisch schlecht leitenden Verbindungen von Bedeutung ist. Tabelle 2.1 veranschaulicht die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale des EDX- bzw. WDX-Systems.

Tabelle 2.1: Vergleich des EDX-/WDX-Systems

Methode	EDX	WDX
Nachweisgrenze [at %]	0.1 – 10	0.001 – 0.1
Genauigkeit [at %]	2 – 10	1 – 3
Meßzeit	ca. 150 s	ca. 10 min.
Nachweisbare Elemente	Na* – U	C – U

*: Bei Verwendung eines Be – Fensters

2.2.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Die thermogravimetrische Charakterisierung (TG/DTG) der Proben wurde mit einer Thermowaage Typ L81 der Firma Linseis (Selb) durchgeführt. Es wurden jeweils 25-40 mg der zu untersuchenden Substanz abgewogen (Al-Tiegel) und im Temperaturbereich von 300-600 K bei einer Aufheizrate von 10 K/min im Stickstoffstrom gegen α -Al₂O₃ als Referenz vermessen. Die Temperaturkalibrierung der Thermoelemente basierte auf den Dehydratationstemperaturen von CuSO₄·5H₂O. Differenzthermoanalytische Untersuchungen (DTA) wurden mit einem Differenzthermoanalysensystem Typ DTA L62 der Firma Linseis (Selb) durchgeführt.

Die Rohdatenverarbeitung erfolgte mit dem Programmpaket TA-Linseis [26]. Die gewählte Darstellung zeigt endotherme Effekte in Richtung positiver Ordinatenwerte.

2.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

2.2.3.1 Infrarotspektroskopie (RT, TT)

Die Aufzeichnung von IR-Spektren (FIR und MIR) wurden mit den Fourier-Transform-Spektrometern IFS 25 und IFS 113v der Firma Bruker (Karlsruhe) im Bereich von 4000-380 cm⁻¹ (MIR) bzw. 1000-20 cm⁻¹ (FIR) mit einer spektralen Auflösung von ± 2 cm⁻¹ aufgezeichnet. Als Einbettungsmaterial diente bei allen Messungen KBr. Spektren bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs wurden unter Verwendung eines Kryostates P/N 21.500 der Firma Specac-Graseby (Orpington) angefertigt. Vor der Probenpräparation wurden alle verwendeten Materialien wie Presswerkzeug, Achat-Mörser, und Einbettungsmittel auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Auswertung der IR-Spektren erfolgte mit dem Programmpaket Opus 2.2 [27].

2.2.3.2 Raman-Spektroskopie (RT, TT)

Raman-Spektren wurden bei Raumtemperatur sowie bei Tieftemperatur (Temperatur des flüssigen Stickstoffs) im spektralen Bereich von 4000-100 cm^{-1} mit einem Fourier-Transform-Raman-Spektrometer RFS 100 der Firma Bruker (Karlsruhe) in 180°-Anordnung gemessen.

Die 1064 nm-Linie eines Nd-YAG-Lasers diente zur Anregung. Die Streuintensitäten wurden mit einer Germanium-Photodiode bei einer spektralen Auflösung von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Die Auswertung und Visualisierung erfolgten ebenfalls mit dem Programmpaket Opus 2.2 [27].

2.2.4 Röntgenographische Untersuchungen

2.2.4.1 Röntgenbeugung an polykristallinen Proben

Zur Phasenanalyse und Charakterisierung polykristalliner Proben, wurden Pulverdiffraktogramme auf einem D5000-Diffraktometer der Firma Siemens (Karlsruhe) auf Flachbettprobenträgern mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 154.051 \text{ pm}$, Ge-Primärmonochromator) und einem ortsempfindlichen Detektor PSD-50M der Firma Braun (München) in Transmission gemessen. Die zu untersuchenden Proben (50-100 mg) wurden dazu in einer Achatreischale fein gemörsert und mit Lithilenfett auf einer Mylar-Folie fixiert. Die Schrittweiten und die dadurch resultierende Messdauer wurden in Abhängigkeit von der Kristallinität der Proben variiert. Sie lagen zwischen 30 Minuten und 12 Stunden. Die Minimierung störender Streubeiträge des Probenträgers (Siliconfett und Trägerfolie) erfolgte durch Subtraktion des Diffraktogramms mit einer Blindprobe.

Die Indizierung der Reflexe erfolgte mit den Algorithmen Visser, Werner oder Louer (Modul Index, WinXPOW [28]). Anschließend wurde die Metrik der Elementarzelle nach dem Least-Squares-Verfahren verfeinert (Modul: Refine, WinXPOW bzw. Visual X^{POW} [29]).

Pulverheizaufnahmen wurden mit einem STOE Stadi_P Pulverdiffraktometer in evakuierten Glas- bzw. Quarzkapillaren ebenfalls mit CuK α_1 -Strahlung durchgeführt.

2.2.4.2 Rietveldmethode

Die basierend auf den Arbeiten von Hugo Rietveld anfänglich für Neutronenbeugungsexperimente [30,31] entwickelte Methode zur Strukturverfeinerung von Pulverdaten gewinnt heutzutage neben der etablierten Röntgenbeugung an Einkristallen eine immer größere Bedeutung. Da meist aufgrund von Verzwillingung oder mikrokristallinen Pulverproben geeignete Einkristalle für Röntgeneinkristallmessungen aus der Synthese nicht zugänglich sind, ist es vorteilhaft die Struktur mit Hilfe dieser Methode zu verfeinern. Allerdings gelingt dies nur, wenn ein Strukturmodell zur Verfeinerung der Pulverdaten bereits bekannt ist (z. B. durch eine isotype Verbindung). Ab initio Strukturösungen von Pulverdaten können zwar prinzipiell durchgeführt werden, sie sind aber recht diffizil und verlangen viel Expertise. Dies hängt unter anderem damit zusammen, dass durch die regellose Anordnung der Kristallite im mikrokristallinen Pulver die dreidimensionale Periodizität im Vergleich zur Röntgeneinkristallmessung auf eine Dimension reduziert ist (z. B. durch zufällige Koinzidenz von Reflexen).

Das theoretische Pulverdiffraktogramm basierend auf dem vorgegebenen Strukturmodell, wird durch eine Least-Squares Verfeinerung mit dem folgenden mathematischen Ausdruck an das gemessene Diffraktogramm angepasst:

$$RV = \sum_i w_i \left(y_{i(\text{obs})} - y_{i(\text{calc})} \right)^2$$

$y_{i(\text{obs})}$: beobachtete Intensität am i-ten Punkt des Diffraktogramms

$y_{i(\text{calc})}$: berechnete Intensität am i-ten Punkt des Diffraktogramms

w_i : Wichtungsfaktor

$y_{i(\text{calc})}$ wird hierbei durch folgenden Ausdruck berechnet:

$$y_{i(\text{calc})} = s \cdot \sum_j L_j \left(|F_j| \right)^2 \cdot G(\Delta\theta_{ij}) P_j + y_{i,\text{back}(\text{calc})}$$

s: Skalierungsfaktor

L_j : Lorentz-, Polarisationsfaktor, und Multiplizitätsfaktor

F_j : Strukturfaktor

$G(\Delta\theta_{ij})$: Profilkurve des Reflexes

θ_j : Braggwinkel des j-ten Reflexes

j: hkl-Indizes

P_j : Funktion für die bevorzugte Orientierung

$y_{i,\text{back}(\text{calc})}$: Untergrund bei der Messung

Bei der Rietveldmethode werden sukzessive Profilparameter (z. B. Gestaltparameter, Asymmetrieparameter), kristallographische Parameter (z. B. Gitterkonstanten, Lageparameter, isotrope Temperaturfaktoren), sowie Proben- und Instrumentenparameter (z. B. Skalierungsfaktor, Nullpunktkorrektur) verfeinert (näheres hierzu siehe [32,33]). Die Anpassung des Untergrundes kann sowohl durch Stützpunkte mit gekoppelter Spline Interpolation, als auch durch ein geeignetes Polynom erfolgen.

Die Übereinstimmung der Messung mit dem angepassten Strukturmodell wird anhand der Gütefaktoren (siehe Anhang Kapitel 9.2) und einen graphischen Differenzplot (zwischen gemessenen und berechneten Diffraktogramm) nach jedem Verfeinerungszyklus verfolgt, um falsche Minima zu vermeiden. Des Weiteren muss auch das verfeinerte Strukturmodell sukzessive begutachtet und auf seine Stimmigkeit geprüft werden.

Die Rietveldverfeinerung wurde mit dem Programm FULLPROF [34] durchgeführt, die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Siemens D5000 gemessen.

2.2.4.3 Röntgenbeugung an einkristallinen Proben

Das **Image Plate Diffraction System**, das von der Firma STOE (Darmstadt) entwickelt wurde, eignet sich gut zur Messung überbestimmter Datensätze

(annähernd vollständige Ewaldkugel) und gestattet darüber hinaus oftmals die Analyse nicht-merohedrischer Mehrlinge oder Aufwachsungen. Hierbei können die nicht überlappenden Intensitäten verschiedener Individuen mit Hilfe der integrierten Software getrennt werden [35]. Als Strahlungsquelle für Messungen dient eine graphit-monochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$), als Detektor eine Bildplatte (mit Eu^{2+} dotiertes BaFBr). Die Auflösung dieses Detektors beträgt 0.0225 mm^2 . Die Wahl der Messparameter (Plattenabstand, ϕ -Inkrement und Belichtungsdauer) wurden nach einer ersten Indizierung (Orientierungsmessung) jeweils individuell gewählt. Die Kristallmetrik wurde anhand der Lage von 8000 zufällig ausgewählten, über den kompletten Messbereich [36] verteilten Reflexe mit Hilfe eines Least-Squares Verfahrens verfeinert [37]. Eine Reduktion der Daten sowie die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mit dem Programm X-RED der Fa. STOE [38]. Zu diesem Zweck wurden mit einer CCD-Kamera Aufnahmen des Kristalls angefertigt und die Kristall-Flächen und -Dimensionen mit dem Programm Faceit Video bestimmt [39]. Die Flächenindizierung und Optimierung der Kristallflächen für die numerische Absorptionskorrektur auf der Basis symmetrieäquivalenter Reflexe wurde mit Programm X-SHAPE durchgeführt, ebenfalls Fa. STOE [40].

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden [41] und die Verfeinerung des Strukturmodells sukzessive mit Fourier-Synthesen und dem Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) [42,43]. Die einzelnen Strukturmodelle wurden graphisch mit dem Programm Diamond 2.10d [44] dargestellt.

2.2.5 Impedanzmessungen

Eine Messung von Leitfähigkeiten wurde impedanzspektroskopisch mit einem computergesteuerten Impedanzmeßsystem IM6 der Fa. Zahner im Frequenzbereich von $0.1 \text{ Hz} - 4 \text{ MHz}$ unter Verwendung der Steuer- und Auswertungssoftware THALES [45] durchgeführt. Bei der Bestimmung von Leitfähigkeiten oberhalb von Zimmertemperatur wurde die mit Stickstoff durchspülte Messzelle in einen Röhrenofen überführt, wobei dessen Temperatur über einen mit Mikroprozessor gesteuerten PID-Regler 902 der Fa. Eurotherm geregelt wurde.

Die verwendeten Proben wurden vorher fein gemörsert und bei einem Druck von ca. 0.6 GPa zu einer etwa 0.25 mm dicken Tablette ($\varnothing \approx 7\text{mm}$) gepresst. Die Kontaktierung der Tabletten wurde über zwei polierten Goldplatten hergestellt.

3 Hexasilber-tetrathio germanat-dihalogenide

3.1 Einleitung

Silberhalogenide, Silberchalkogenidhalogenide und Argyrodite sind in jüngster Zeit in den Blickpunkt materialwissenschaftlicher Untersuchungen gekommen. Sie finden aufgrund ihrer hohen Silberionenleitfähigkeit bei niedriger Aktivierungsenergie eine Vielzahl technischer Anwendungsmöglichkeiten (z. B. Festkörperbatterien, Timer etc.) [46-48].

Die beobachtete Ionenleitung ist strukturell wie folgt erklärbar: Die oben genannten Verbindungen weisen eine starke Fehlordnung in der Ag-Teilstruktur auf (Unterbesetzung zahlreicher Silberpositionen). Dies sind günstige Voraussetzungen für eine Diffusion der Silberatome in einem geeigneten Potentialgefälle.

Aus diesem Grunde ist der präparative Zugang zu Verbindungen mit hohem Silberanteil sowie deren strukturelle und physikalische Charakterisierung sowohl wissenschaftlich als auch aus Sicht der Anwendung interessant.

Da Silberargyrodite einen der Schwerpunkte dieser Arbeit bilden, sind in Tabelle 3.1 einige der bisher in der Literatur beschriebenen Silberargyrodite (ohne Halogen) aufgeführt.

Tabelle 3.1: In der Literatur beschriebene Silberargyrodite (ohne Halogen) und Silberchalkogenide.

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten (/pm) (°)		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
Ag ₈ SiS ₆	orth., <i>Pna2₁</i>	a = 1502.4(1) b = 742.8(3) c = 1053.3(4)		1175.5	4	[49]
γ-Ag ₈ SiTe ₆	kub., <i>F-43m</i>	a = 1152.3(1)		1529.8	4	[50]

Fortsetzung Tabelle 3.1:

Verbindung	KS,	Gitterkonstanten		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
	RG	(/pm)	(/°)			
Ag ₈ GeS ₆	orth., <i>Pna2₁</i>	a = 1514.9(1) b = 747.6(2) c = 1058.9(1)		1199.2	4	[51]
β-Ag ₈ GeSe ₆	orth., <i>Pmn2₁</i>	a = 782.3(1) b = 771.2(2) c = 1088.5(3)		656.7	2	[52]
Ag ₈ GeTe ₆	trig., <i>R3</i>	a = 817.6(2) c = 817.6(2)		386.5	1	[53]
γ-Ag ₈ GeTe ₆	kub., <i>F-43m</i>	a = 1156.6(0)		1547.1	4	[54]
Ag ₈ SnS ₆	orth., <i>Pna2₁</i>	a = 1529.8(2) b = 754.8(2) c = 1069.9(2)		1235.4	4	[55]
γ-Ag ₉ AlSe ₆	kub., <i>F-43m</i>	a = 1109.47(2)		1365.68(9)	4	[56]
α-Ag ₉ GaS ₆	nicht best.	a = 1077.7(2) b = 770.6(1) c = 760.5(2)		631.7(2)	2	[57]
β-Ag ₉ GaS ₆	kub., <i>F-43m</i>	a = 1079.8(1)		1259.0	4	[57]
α-Ag ₉ GaSe ₆	kub., <i>F-43m</i>	a = 1112.6(2)		1377.3	4	[58]
β-Ag ₉ GaSe ₆	kub., <i>P2₁3</i>	a = 1112.6(2)		1377.3	4	[59]
β-Ag ₇ PSe ₆	kub., <i>P2₁3</i>	a = 1077.2(2)		1249.9	4	[60]
γ-Ag ₇ PSe ₆	kub., <i>F-43m</i>	a = 1083.8(3)		1273.1	4	[60]

Fortsetzung Tabelle3.1:

Verbindung	KS,	Gitterkonstanten		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
	RG	(/pm)	(/°)			
Ag ₇ AsS ₆	kub., <i>P2₁3</i>	a = 1047.5(1)		1149.4	4	[61]
Ag ₈ TiS ₆	kub., <i>F-43m</i>	a = 1062.8(1)		1200.5	4	[62]
Ag ₇ NbS ₆ -I	kub., <i>F-43m</i>	a = 1050.0(1)		1157.7	4	[63]
Ag ₇ NbS ₆ -II	mon., <i>Pc</i>	a = 736.8 b = 1477.0 c = 1276.8	$\beta = 124.3$	1148.1	4	[64]
Ag ₇ TaS ₆ -I	kub., <i>F-43m</i>	a = 1051.4(0)		1162.2	4	[65]
Ag ₇ TaS ₆ -II	mon., <i>Pn</i>	a = 745.3(0) b = 740.3(0) c = 1054.0(1)	$\beta = 90.1(0)$	581.5	2	[66]

3.2 Hexasilber-tetrathioermanat-dichlorid und -dibromid

3.2.1 Einleitung

Bei dem Versuch neue argyroditanaloge Verbindungen durch Hydrothermalsynthese zu erhalten, wurde zunächst ein Verfahren getestet, das bei vergleichsweise milden Temperaturen zu diesen Verbindungen führt [6,10].

A. Nagel [6] beschreibt in seiner Dissertation eine rot-transparente Verbindung, deren Zusammensetzung nicht genau charakterisiert werden konnte und welche die Elemente Silber, Germanium, Schwefel und Chlor enthielt.

Bei eigenen Versuchen diese Verbindung darzustellen wurde ein Produkt der Zusammensetzung Ag₆GeS₄Cl₂ erhalten und später darauf basierend auch die isotype Verbindung Ag₆GeS₄Br₂.

Obwohl sich die Summenformel prinzipiell in die allgemeine Formel der Argyrodite einordnen lässt, handelt es sich bei den Verbindungen nicht um Mitglieder dieser Strukturfamilie, sondern, wie gezeigt werden soll, um aufgefüllte AlB_2 -Phasen.

3.2.2 Darstellung

Die Synthese der Verbindungen $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) gelingt, ausgehend von Silber, Germanium bzw. GeS_2 oder GeO_2 , Schwefel und konzentrierter HX , unter hydrothermalen Bedingungen. Die Elemente Silber, Germanium und Schwefel werden im Verhältnis 6:1:4 (typische Gesamtmasse: 1g) zusammen mit konz. HX (0.5 ml) in einer ca. 8-10 cm langen Quarzglasampulle (Durchmesser: 8 mm) eingeschmolzen. Die Ampulle wird in einen Autoklaven, der zur Erzeugung eines Gegendruckes mit Wasser befüllt ist, überführt. Der Autoklav wird für zwei Wochen auf 500 K erhitzt und anschließend mit einer Rate von 2K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsprodukt weist neben roten, auch schwarze und farblose kristalline Zonen auf, die vor allem auf überschüssiges GeS_2 und AgX zurückzuführen sind.

Zur Reinigung werden die Produkte erst mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (Konzentration: ca. 0.5 mol/l) gewaschen, um Silberhalogenid als löslichen Komplex zu entfernen und nachfolgend wird der überschüssige Schwefel mit CS_2 entfernt oder bei 420 K sublimiert. Die Titelverbindungen können in einer guten Ausbeute von ca. 80-90% erhalten werden. Die Synthese über konventionelle Hochtemperatur-Festkörper-Synthese war bisher nicht erfolgreich.

3.2.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie

3.2.3.1 $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$

$\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ kristallisiert in Form von rot-transparenten, meist hexagonalen Nadeln (siehe Abbildungen 3.1 und 3.2). Die Wachstumsrichtung der Nadeln ist [010]. Die Kristalle sind meist verdrillt und von schlechter Qualität. Die Verbindung ist

feuchtkeits- und oxidationsbeständig, aber lichtempfindlich. Sie überzieht sich nach einigen Stunden an Licht oft mit einer schwarzen Schicht.

Mittels einer EDX-Elementanalyse (siehe Abbildung 3.1) konnten die Elemente Ag, Ge, S und Cl nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung der Verbindung $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ mittels EDX überprüft. Sie konnte aufgrund der guten Übereinstimmung mit den theoretischen Werten bestätigt werden (siehe Tabelle 3.2).

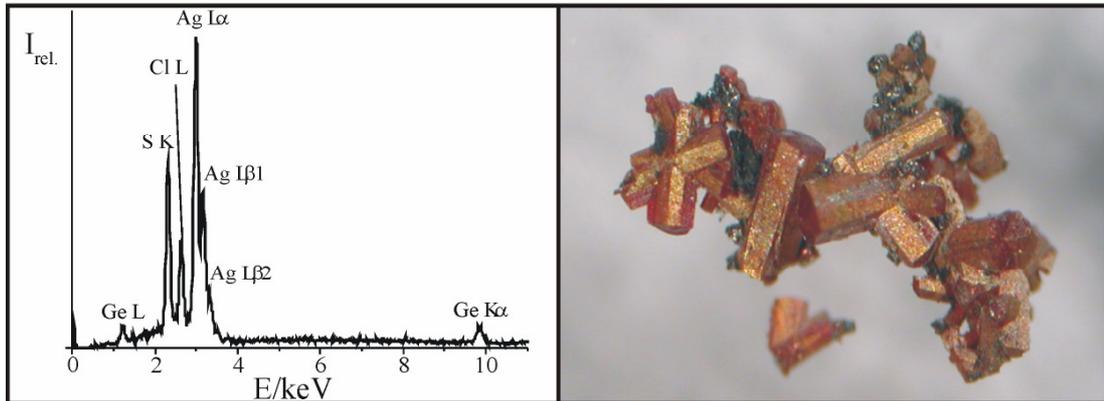


Abb. 3.1: EDX-Spektrum (links) und lichtmikroskopische Aufnahme (ca. 70-fache Vergrößerung) verwachsener hexagonal prismatischer Kristalle von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ (rechts).

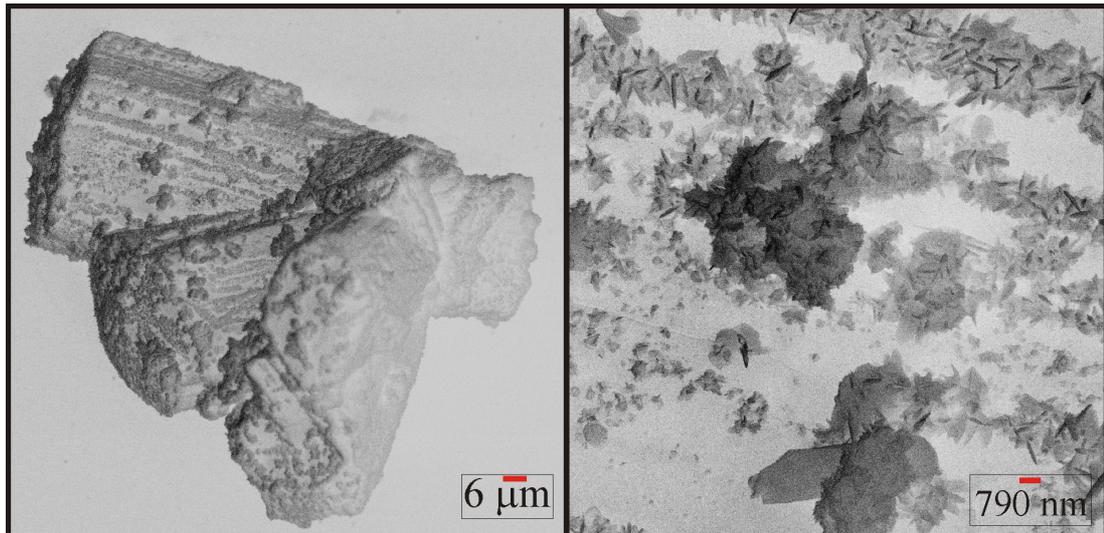


Abb. 3.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$. Hexagonaler Penetrationsdrilling mit stark konturierter Oberfläche (links). Eine Ausschnittsvergrößerung dieser Konturen zeigt kleine sandrosenförmige Kristalle, die EDX-Untersuchungen zufolge wahrscheinlich AgCl zuzuordnen sind.

Tabelle 3.2: Vergleich der theoretischen Zusammensetzung von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ mit den experimentell ermittelten Daten (analytisches Rasterelektronenmikroskop).

Element	gemessen / Atom%	erwartet / Atom%	Abweichung / %
Ag	44.8	46.15	1.35
Ge	7.4	7.69	0.29
S	31.9	30.77	-1.13
Cl	15.9	15.38	-0.52

3.2.3.2 $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$

$\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ liegt in Form von hexagonalen, rot-transparenten Nadeln vor, die verglichen mit $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ eine dunklere Farbe aufweisen (siehe Bild in Abbildung 3.3 und 3.4). Die Verbindung ist ebenfalls gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil, die Lichtempfindlichkeit ist geringer als die von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$.

Ein EDX-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 3.3 dargestellt und belegt das Vorhandensein der Elemente Ag, Ge, S und Br.

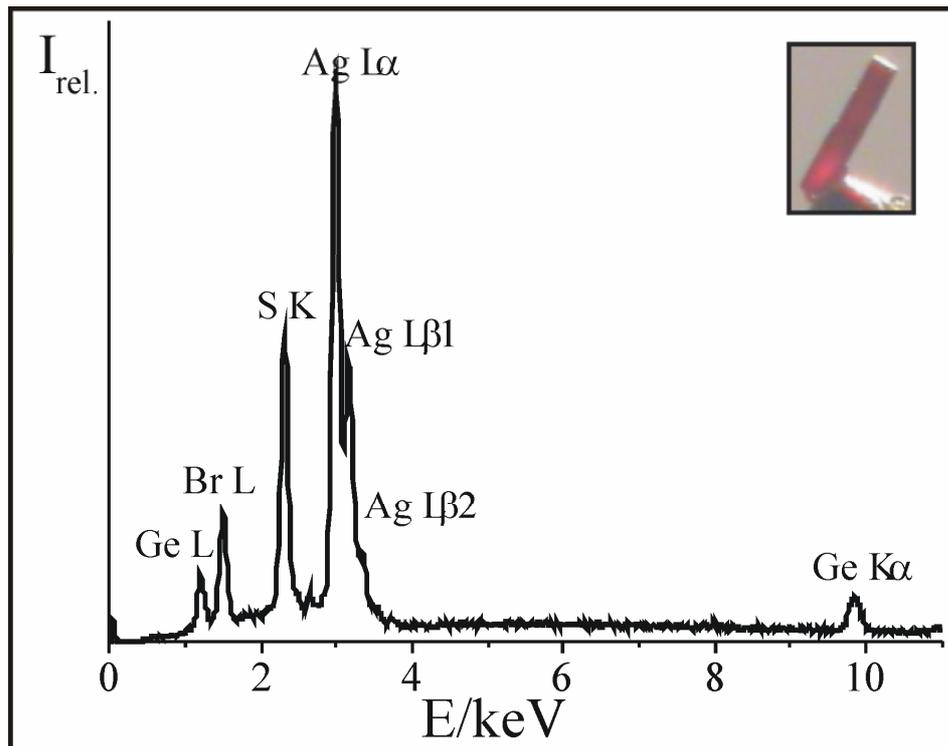


Abbildung 3.3: EDX-Spektrum und lichtmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von $Ag_6GeS_4Br_2$.

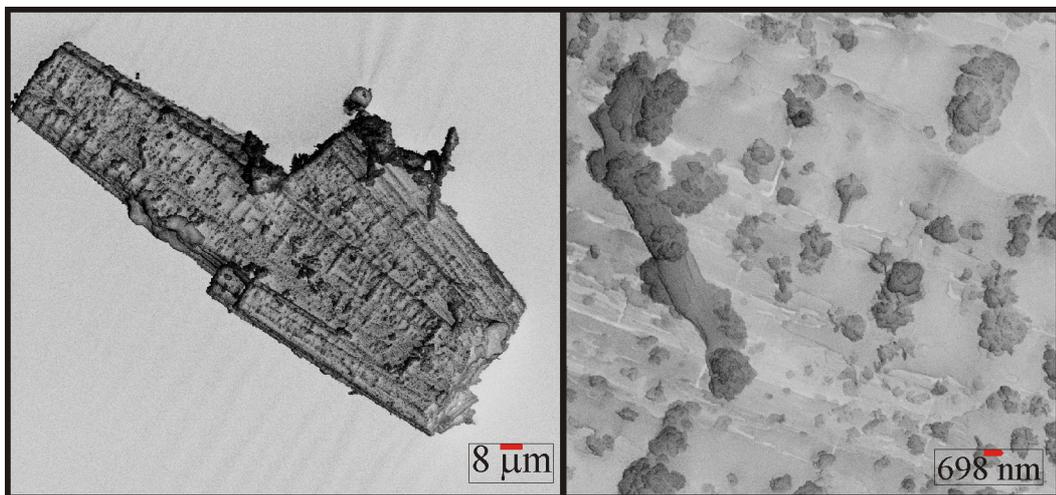


Abbildung 3.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $Ag_6GeS_4Br_2$. Verwachsene hexagonal konturierte Kristallnadeln (links) und Blick auf die Oberfläche mit kleinen blättchenförmigen Kristallen derselben Verbindung (rechts).

3.2.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

3.2.4.1 Raumtemperatur

Zur Bestimmung der Kristallmetrik sowie zur Phasenanalyse wurden Pulverdiffraktogramme angefertigt. Die Reflexe konnten jeweils orthorhombisch primitiv indiziert werden. Die Verfeinerung wurde mittels least-squares in Anlehnung an die Daten der Einkristallmessung in der Raumgruppe *Pnma* durchgeführt. Hierbei konnten für $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ alle Reflexe bis auf 2 indiziert werden und für $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ alle Reflexe bis auf 6, die jeweils den entsprechenden binären Phasen zugeordnet werden konnten. Die Ergebnisse der letzten Verfeinerungszyklen ist in den Tabellen 3.3 und 3.4 dargestellt und die Pulverdiffraktogramme in Abbildung 3.5 und 3.6.

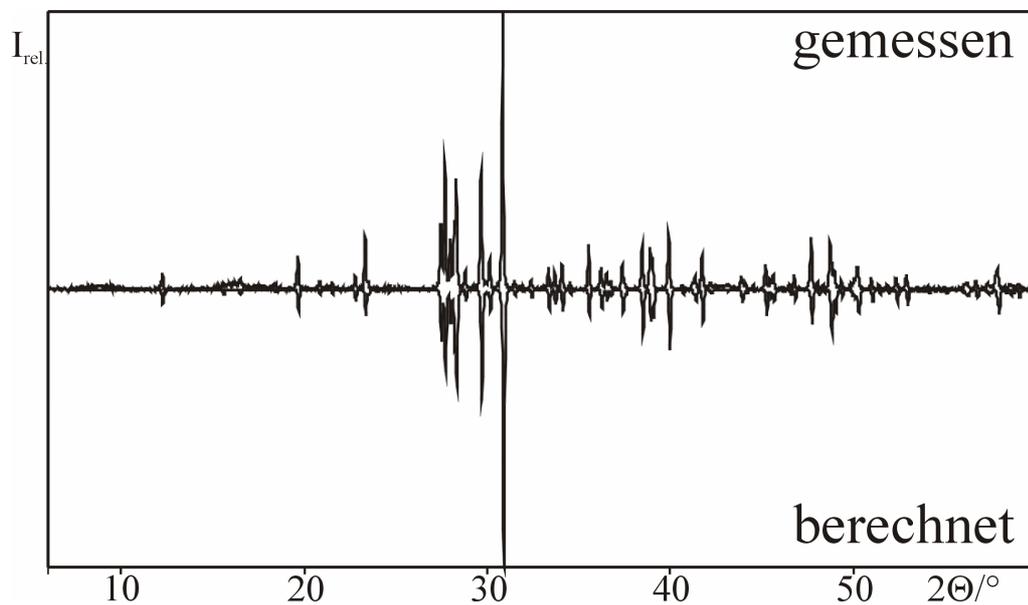
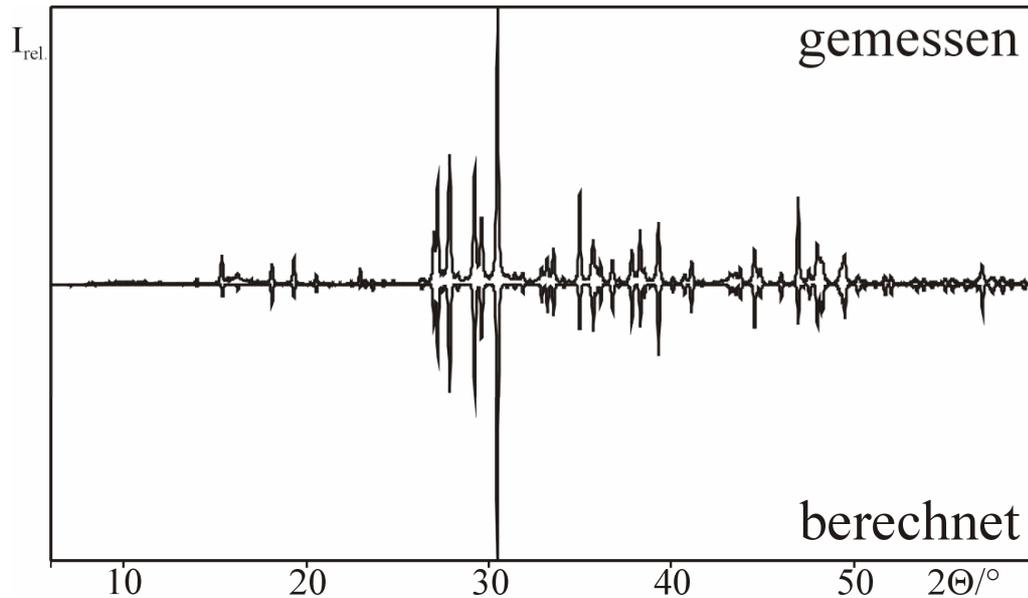


Abbildung 3.5: Pulverdiffraktogramme von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ (gemessen: oben und anhand von Einkristalldaten berechnet: unten).

Tabelle 3.3: Aus Pulverdaten ermittelte Gitterkonstanten von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$

a/pm	b/pm	c/pm	KS / BT	Zellvol. / 10^6pm^3
643.4(2)	761.2 (2)	2266.9(6)	orth. P	1110.2(7)
gem. Reflexe	einfach ind.	FOM	$\overline{\Delta(2\theta)}/^\circ$	
75	50	58.2	0.017	

Abbildung 3.6: Pulverdiffraktogramme von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ (gemessen: oben und anhand von Einkristalldaten berechnet: unten).Tabelle 3.4: Aus Pulverdaten ermittelte Gitterkonstanten von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$.

a/pm	b/pm	c/pm	KS / BT	Zellvol. / 10^6pm^3
653.85(7)	772.81(7)	2290.8(5)	orth. P	1157.5(4)
gem. Reflexe	einfach ind.	FOM	$\overline{\Delta(2\theta)}/^\circ$	
82	49	71.0	0.008	

Die Reflexmuster zwischen gemessenem und aus EK-Daten berechneten Pulverdiffraktogrammen stimmen gut überein. Intensitätsunterschiede sind auf Textureffekte zurückzuführen.

3.2.4.2 Hochtemperaturuntersuchungen

Um mögliche Phasenumwandlungen der Verbindungen $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zu halogenreichen Argyroditen bei höheren Temperaturen zu untersuchen, wurden Pulverheizaufnahmen angefertigt.

Hierbei wurde festgestellt, dass sich beide Verbindungen zersetzen. $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ zersetzt sich über einen breiten Temperaturbereich zwischen 423 K und 773 K langsam gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Argyrodit ist also das stabile Produkt der Zersetzung, während $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ metastabil ist und sich im oben genannten Temperaturbereich langsam zersetzt.

Um diesen Sachverhalt zu zeigen wurde jeweils der stärkste Reflex von Ag_8GeS_6 ($0\ 2\ 2$, $2\Theta = 29.2222$ bei RT) mit dem von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ ($1\ 0\ 7$, $2\Theta = 30.9016$ bei RT) verglichen (siehe Abbildung 3.7).

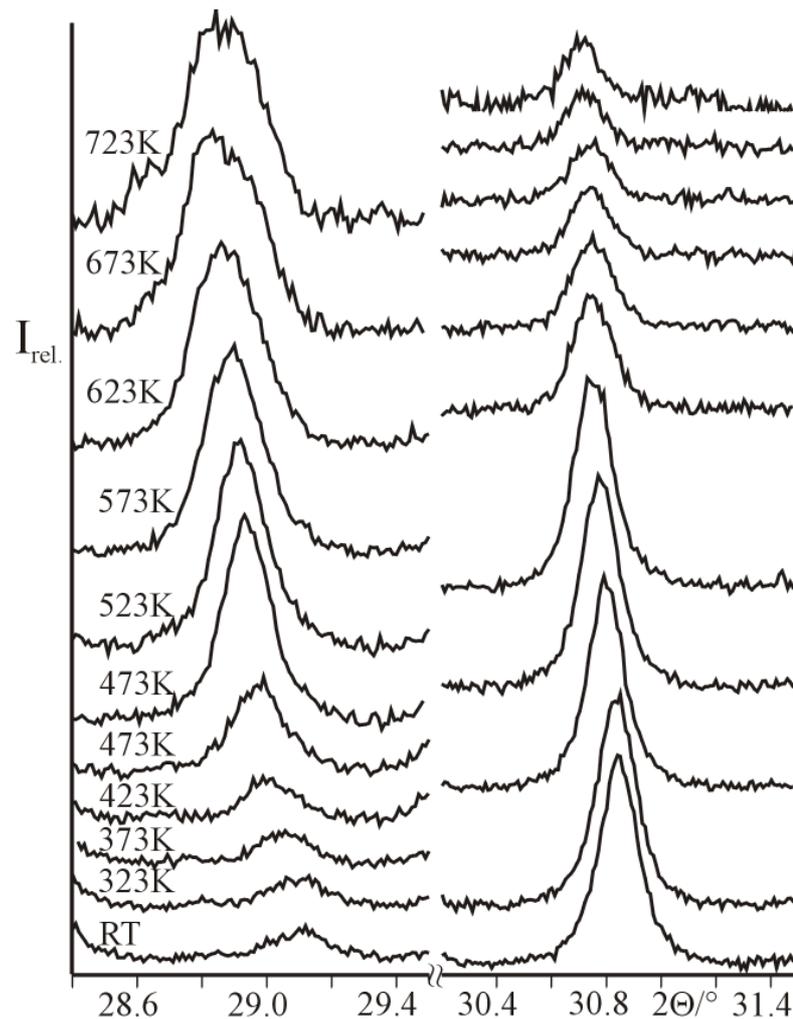


Abb.3.7: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$. Dargestellt ist der 0 2 2-Reflex von Argyrodit (links) und der 1 0 7-Reflex von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ (rechts).

$\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ zeigt ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten. Die Verbindung zersetzt sich ebenfalls zu einem Argyrodit, der aber im Gegensatz zu $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ nicht unsubstituiert ist. Es konnte nachgewiesen werden, dass die thermische Zersetzung von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ zwischen 523 und 573 K zu $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{Br}$ [67,68] stattfindet, da auch $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ nur ein metastabiles Produkt ist (siehe Abbildung 3.8).



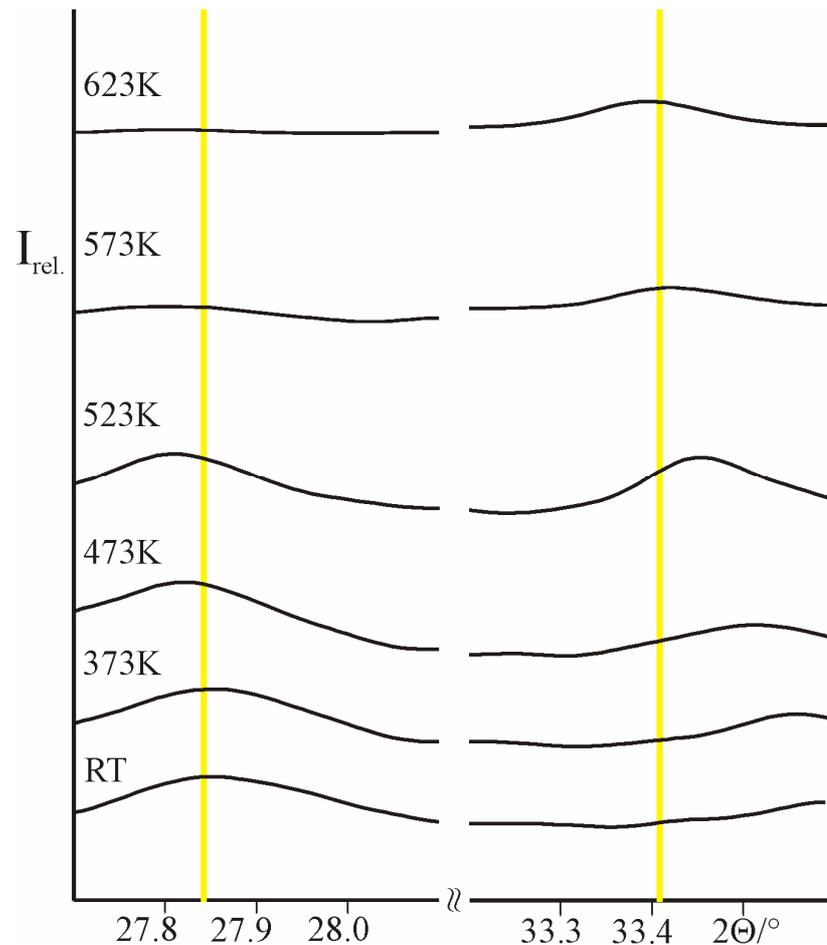


Abb. 3.8: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme (geglättet) von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$. Dargestellt ist der 1 2 2-Reflex von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ (links, $2\theta = 27.9083$ bei RT) und der 4 0 0-Reflex von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{Br}$ (rechts, $2\theta = 33.4077$ bei RT).

Das Vorliegen metastabiler Verbindungen bestätigt die Tatsache, dass beide Verbindungen nicht mittels konventioneller Hochtemperatursynthese erhalten werden können. Die temperaturabhängigen Auftragungen der Gitterkonstanten und der Zellvolumina sind im Anhang, in den Abbildungen 10.1 bis 10.8 zu finden.

3.2.5 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Da die Kristalle von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) charakteristisch verdrillingt waren, wurden die Reflexintensitäten auf dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer STOE-IPDS gemessen. Nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen geeignete Kristalle der Verbindungen $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ wurden jeweils mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt. Diese wurden dann durch ϕ -Scans (ϕ -Inkrement: 1.0° ($\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$) und 0.8° ($\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$)) mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis $2\Theta = 56.04^\circ$ ($\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$) und $2\Theta = 53.70^\circ$ ($\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$) gemessen.

Bei den Verbindungen $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ konnte eine nichtmeroedrische Verzwilligung mit um ca. 60° verdrehten Individuen festgestellt werden. Die Individuen konnten jedoch nicht getrennt werden. Deshalb wurde die Hauptdomäne zur Bestimmung der Kristallstruktur verwendet (näheres zum Drillingsproblem ist in Kapitel 3.2.8 beschrieben). Überlagernde Reflexe wurden bei der Integration nicht berücksichtigt, was aufgrund partieller Koinzidenz zu verfälschten Daten führt und daher gemeinsam mit den stark anisotropen Silberpositionen erhöhte Gütefaktoren und erhöhte Restelektronendichten ergab.

Anhand einer optimierten Flächenbeschreibung (jeweils 20 Flächen für beide Verbindungen) wurde eine numerische Absorptionskorrektur [38,40] durchgeführt.

Die Analyse auf systematische Auslöschungsbedingungen deutet auf zonale Auslöschungen der Form $0kl$ mit $k+l \neq 2n$ und $hk0$ mit $h \neq 2n$ hin. Bei der zonalen Auslöschung der Form $0kl$ handelt es sich um eine Gleitspiegelebene $n \perp a$, bei der zonalen Auslöschung $hk0$ um eine Gleitspiegelebene $a \perp c$.

Des Weiteren wurden drei serielle Auslöschungen der Form $h00$ mit $h \neq 2n$, $0k0$ mit $k \neq 2n$ und $00l$ mit $l \neq 2n$ gefunden. Die ersten beiden Auslöschungsbedingungen deuten auf die zweizähligen Schraubenachsen $2_1 \parallel a$ und $2_1 \parallel b$ hin. Die dritte Auslöschungsbedingung deutet auf eine der Schraubenachsen 2_1 , 4_2 oder $6_3 \parallel c$ hin. Für diese Auslöschungsbedingungen sind die Raumgruppen $Pnma$ (zentrosymmetrisch) oder $Pna2_1$ (azentrisch) möglich (Anmerkung: bei der Beschreibung der Auslöschungsbedingungen werden die Größen a , b , c , n etc. immer als vektorielle Größen verwendet).

Aufgrund der Reflexstatistiken, die auf das mögliche Vorliegen von Zentrosymmetrie hindeuten (siehe $N(Z)$ -Test, Abbildung 3.9), wurde jeweils eine Verfeinerung in der Raumgruppe $Pnma$ durchgeführt.

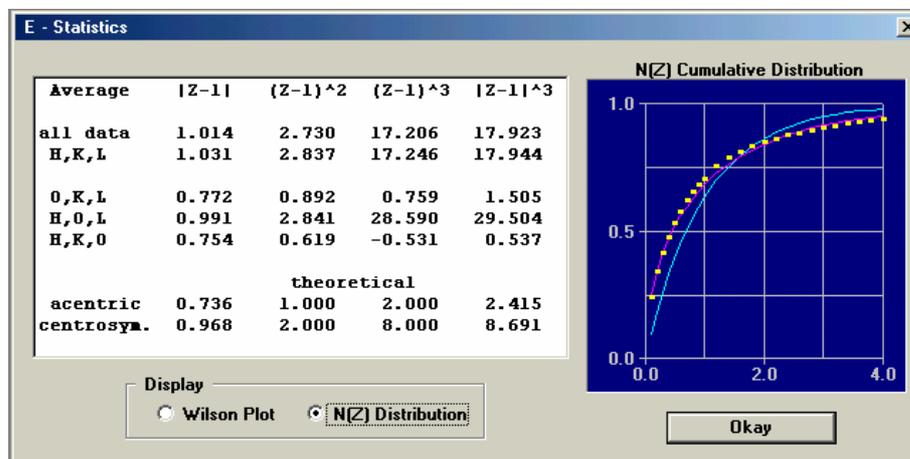


Abbildung 3.9: Ergebnis des $N(Z)$ -Tests (Programm X-Red, [38]) für $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$.

Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 3.5 ($\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$) bzw. Tabelle 3.7 ($\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$) aufgeführt. Einige ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind für beide Verbindungen in der Tabelle 3.6 wiedergegeben. Die Lage- und äquivalent isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.8 und die anisotropen im Anhang, in den Tabellen 10.1 und 10.2 aufgeführt.

Tabelle 3.5: Mess- und Verfeinerungsparameter für $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$.

Name	Hexasilber-tetrathio germanat-dichlorid
Summenformel	$\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	918.95
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
ϕ -Inkrement / $^\circ$	1.0
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	orthorhombisch, <i>Pnma</i> , <i>oP52</i>
Gitterkonstanten /pm	$a = 643.0(1)$, $b = 761.0(2)$, $c = 2266.0(5)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	1108.8(4)
Z, röntgen. Dichte / $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	4, 5.505
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	14.222
F(000)	1648
Kristallgrösse / mm^3	$0.2 \times 0.08 \times 0.04$
Messbereich (Θ) / $^\circ$	2.82 – 28.02
Messbereich (h, k, l)	$-8 \leq h \leq 8$, $-10 \leq k \leq 10$, $-29 \leq l \leq 26$
Reflexe gemessen / unique / signifikant	5329 / 1167 / 853
$R_{\text{int.}}$, R_σ	0.0549, 0.0529
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.02^\circ$	80.8%
$T_{\text{Min.}}$, $T_{\text{Max.}}$	0.0805, 0.2300
Verfeinerungsmethode	least-squares (volle Matrix) gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	1167 / 0 / 72
$S(F^2)$	1.119
Absorptionskorrektur	numerisch, durch äquivalente Reflexe
R, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0648, 0.1889
R, wR2 (gemessen)	0.0858, 0.1998
Extinktionskoeffizient	0.0002(3)
$\Delta\rho_{\text{min.}}$, $\Delta\rho_{\text{max.}}$ / $10^{-6} \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$	-2.4(4), 2.9(4)

Tabelle 3.6: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel ($^{\circ}$) von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$.

			$\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$	$\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$
AgS_2X trigonal planare Einheit				
Ag1	S3		252.1(5)	251.0(4)
	S2		255.2(4)	255.3(4)
	Cl1/Br1		260.9(4)	271.1(3)
AgS_2X_2-Tetraeder				
Ag2	S2		251.4(4) (2 \times)	250.5(4) (2 \times)
	Cl1/Br1		252.1(7)	264.3(4)
	Cl2/Br2		291.8(7)	308.0(4)
S2 ¹	Ag2	S2 ²	102.7(2)	108.4(2)
S2	Ag2	Cl1/Br1	125.50(8)	123.64(8)
S2	Ag2	Cl2/Br2	103.5(2)	104.20(8)
Cl1/Br1	Ag2	Cl2/Br2	89.7(3)	84.1(2)
AgS_2X trigonal planare Einheit				
Ag3	S2		243.2(4)	244.0(4)
	S1		253.3(5)	255.7(4)
	Cl2/Br2		267.5(3)	276.3(3)
AgX_2 lineare Einheit				
Ag4	S1		251.9(4) (2 \times)	254.2(3) (2 \times)
S1 ¹	Ag4	S1 ²	180.00(1)	180.0(2)
GeS_4 – Tetraeder				
Ge	S3		219.8(6)	219.9(5)
	S2		220.5(4) (2 \times)	221.4(4) (2 \times)
	S1		223.4(7)	223.4(5)
S3	Ge	S2	111.20(9)	111.43(9)
S2 ¹	Ge	S2 ²	113.3(2)	111.7(2)
S3	Ge	S1	108.3(3)	108.1(2)
S2	Ge	S1	106.24(9)	106.93(9)

Tabelle 3.7: Mess- und Verfeinerungsparameter für $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$.

Name	Hexasilber-tetrathio germanat-dibromid
Summenformel	$\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1007.87
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
ϕ -Inkrement / $^\circ$	0.8
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	orthorhombisch, <i>Pnma</i> , <i>oP52</i>
Gitterkonstanten /pm	$a = 654.0(1)$, $b = 772.7(2)$, $c = 2289.9(5)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	1157.2(4)
Z, röntgen. Dichte / $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	4, 5.785
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	20.072
F(000)	1792
Kristallgrösse / mm^3	$0.08 \times 0.08 \times 0.04$
Messbereich (Θ) / $^\circ$	2.78 – 26.85
Messbereich (h, k, l)	$-8 \leq h \leq 8$, $-8 \leq k \leq 9$, $-25 \leq l \leq 29$
Reflexe gemessen / unique / signifikant	6840 / 1339 / 1078
$R_{\text{int.}}$, R_σ	0.0402, 0.0270
Vollständigkeit bis $\Theta = 26.85^\circ$	99.9%
$T_{\text{Min.}}$, $T_{\text{Max.}}$	0.0606, 0.1153
Verfeinerungsmethode	least-squares (volle Matrix) gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	1339 / 0 / 72
$S(F^2)$	1.079
Absorptionskorrektur	numerisch, durch äquivalente Reflexe
R, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0755, 0.2015
R, wR2 (gemessen)	0.0882, 0.2117
Extinktionskoeffizient	0.0000(2)
$\Delta\rho_{\text{min.}}$, $\Delta\rho_{\text{max.}}$ / $10^{-6} \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$	-2.2(3), 2.8(3)

Tab.3.8: Gegenüberstellung der Lage- und isotropen Auslenkungsparameter (U_{eq}/pm^2) von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ (jeweils erste Zeile) und $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ (jeweils zweite Zeile).

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)
Ag1	8d	0.4033(3)	0.9639(3)	0.21931(9)	749(8)
		0.4058(4)	0.9583(3)	0.2193(2)	932(10)
Ag2	4c	-0.0597(4)	1/4	0.1453(2)	774(10)
		-0.0311(4)	1/4	0.1442(2)	921 (14)
Ag3	8d	0.4922(3)	0.9430(2)	0.0708(2)	769(9)
		0.4985(3)	0.9362(3)	0.0723(2)	820 (11)
Ag4	4a	0	0	0	1560(30)
		0	0	0	1720(30)
Ge	4c	-0.0121(3)	3/4	0.12924(7)	186(5)
		-0.0043(3)	3/4	0.12935(8)	170(5)
S1	4c	0.8011(8)	3/4	0.0461(3)	283(12)
		0.8098(7)	3/4	0.0475(2)	245(10)
S2	8d	0.1763(6)	0.9921(5)	0.1274(2)	253(8)
		0.1856(5)	0.9871(5)	0.1277(2)	231(8)
S3	4c	0.7718(8)	3/4	0.2044(3)	274(11)
		0.7845(7)	3/4	0.2041(2)	227(10)
Cl1	4c	0.6253(8)	1/4	0.2115(3)	381(13)
Br1	4c	0.6329(3)	1/4	0.2083(2)	339(6)
Cl2	4c	0.6681(8)	1/4	0.0422(3)	361(14)
Br2	4c	0.6682(3)	1/4	0.0407(1)	326(6)

3.2.6 Kristallstruktur

Die isotypen Verbindungen $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) kristallisieren orthorhombisch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pnma$ ($oP52$, $Z = 4$) in einem neuen Strukturtyp. Da Schwefel und Chlor röntgenographisch nicht unterscheidbar sind, wird die Kristallstruktur anhand des Strukturmodells von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ diskutiert. Die Positionen der Anionen (S_4Br_2) entsprechen topologisch den Positionen der Aluminium und Boratome in AlB_2 [69]. Eine Ausordnung von Schwefel und Brom

erfolgt aber nicht derart, dass die Schwefelatome komplett die „B-Schicht“ belegen und die Bromatome die „Al-Schicht“ ($2[\text{Al}][\text{B}_2] \neq [\text{X}_2][\text{S}_4]$). Die Hälfte der Schwefelatome besetzt die gesamte „Al-Schicht“ und die andere Hälfte geordnet die Hälfte der „B-Schicht“. Die Bromatome besetzen geordnet die andere Hälfte der B-Schicht ($2[\text{Al}][\text{B}_2] = [\text{X}_2][\text{S}_2\text{X}_2]$, siehe Abbildung 3.10). Während aufeinanderfolgende „Al-Schichten“ in [100] und [001] nicht gegeneinander verschoben sind, ist dies bei aufeinanderfolgenden „B-Schichten“ der Fall. Eine Erklärung für dieses Phänomen ist die heteroatomare Verteilung der „B-Schichten“. In aufeinanderfolgenden „B-Schichten“ wechseln sich immer Schwefel- und Bromatome ab, die geringfügig andere Lagekoordinaten besitzen. Infolge dieser Ausordnung ist Germanium ausschließlich von Schwefel koordiniert (siehe Abbildung 3.11).

Der Zusammenhang zwischen der tatsächlichen Zelle und einer AlB_2 -analogen Pseudo-Zelle kann durch folgende Beziehung wiedergegeben werden:

$$(a\ b\ c)_{\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2} = [(110), (00-2), (2-20)] (a\ b\ c)_{\text{pseudo}}$$

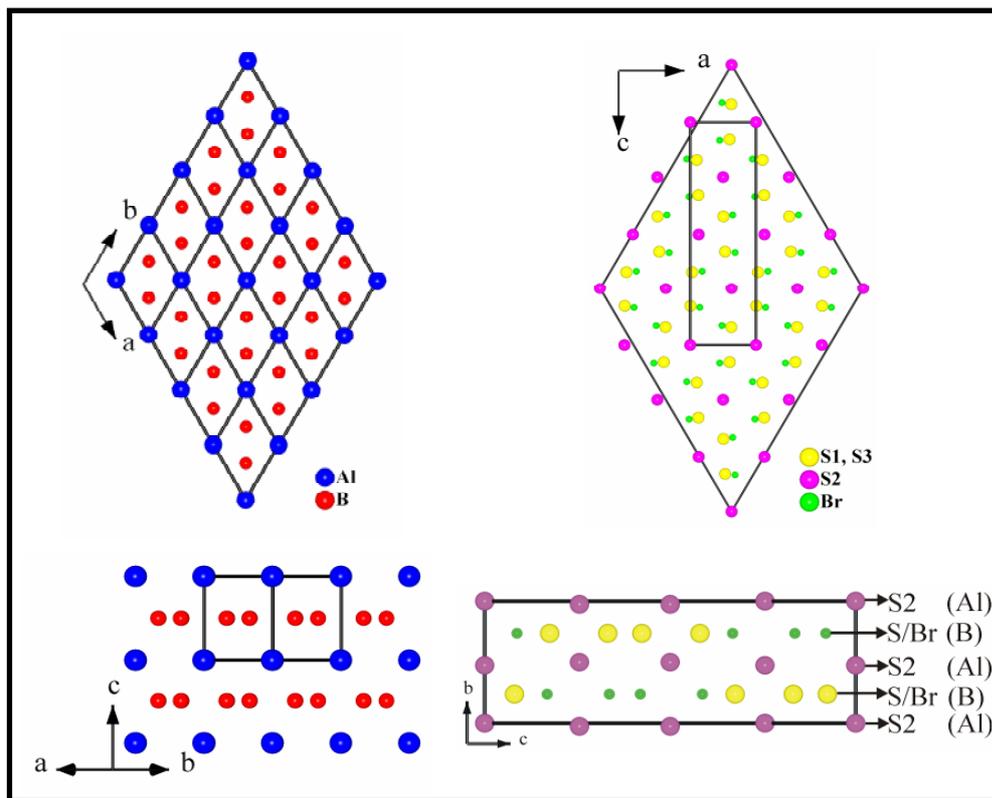


Abb. 3.10: Strukturprojektionen von AlB_2 (links) und $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ (nur Anionen mit Kennzeichnung der AlB_2 -analogen Schichten, rechts) in zwei vergleichbaren Richtungen. Für den Strukturvergleich wurde der Ursprung der orthorhombischen Zelle auf ein S2-Atom gelegt.

Für die Silberionen beobachtet man kleine Koordinationszahlen (3+1 für Ag1, Ag2 und Ag3 bzw. 2+4 für Ag4 mit den Abständen $244.0(4) \leq d(\text{Ag-S})/\text{pm} \leq 255.7(4)$ pm und $264.3(4) \leq d(\text{Ag-Br})/\text{pm} \leq 276.3(3)$). Mit Ausnahme von Ag2 sind die resultierenden Polyeder Bestandteile von Oktaedern. Ag2 und Ge zentrieren Tetraeder mit den Abständen $219.9(5) \leq d(\text{Ge-S})/\text{pm} \leq 223.4$, welche Einereinfachketten parallel b bilden. Das „Ag3-Oktaeder“ beinhaltet zwei Ag3-Atome, die in gegenüberliegenden Dreiecksflächen liegen. Im Gegensatz zu den Argyroditen weisen die beiden AlB_2 -Phasen keine Fehlordnung der Silberposition auf (vollbesetzte Silberlagen). Alle Silberatome zeigen jedoch ein stark anisotropes Verhalten. Ihre Schwingungsellipsoide sind deutlich zigarrenförmig.

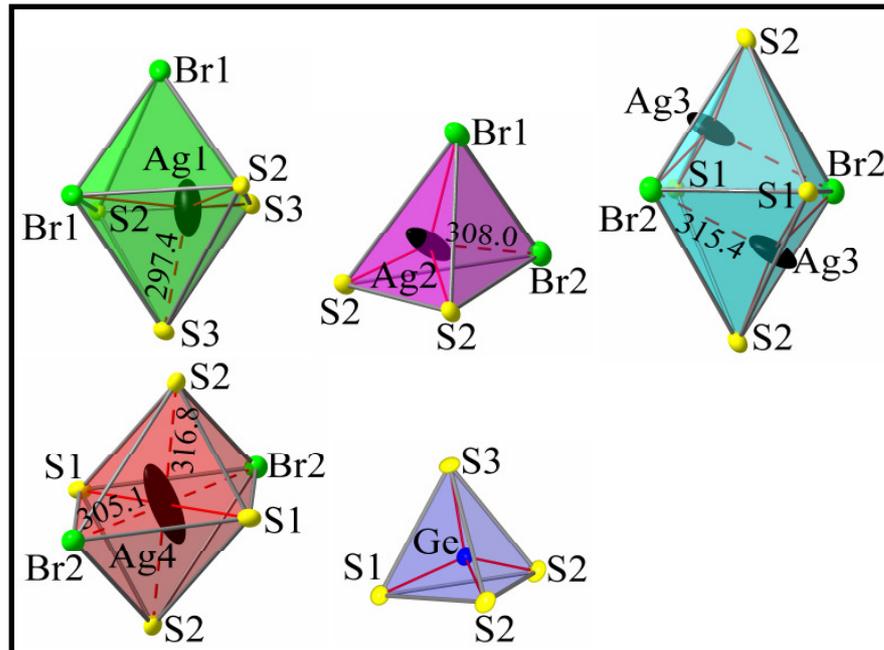


Abb. 3.11: Koordinationspolyeder der Kationen in $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$. Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% (Abstände in pm).

Die Polyeder verknüpfen über Ecken, Kanten und Flächen zu einer 3D-Raumnetzstruktur (siehe Abbildung 3.12). Die resultierenden Verknüpfungen sind in Tabelle 3.9 wiedergegeben.

Tabelle 3.9: Polyederverknüpfungen der Kationen entlang kristallographischer Richtungen.

Zentralatom1	Zentralatom2	Verknüpfung	Richtung
Ag1	Ag1	Fläche	[100]
	Ag1	Kante	[010]
	Ag2	Kante	[001]
	Ag3	Ecke	[001]
	Ag4	Ecke	[001]
	Ge	Kante	[001]
Ag2	Ag3	Ecke	[001]
	Ag4	Kante	[001]

Fortsetzung Tabelle 3.9:

Atom1	Atom2	Verknüpfung	Richtung
Ag2	Ge	Ecke	[010]
Ag3	Ag4	Fläche	[100]
	Ag4	Kante	[010]
	Ge	Ecke	[001]
Ag4	Ge	Kante	[001]

Die Ag1- und die Ag3/Ag4-Oktaeder bilden durch ihre Kanten- und Flächenverknüpfungen gewellte ${}^2_{\infty}[\text{Ag}(1)\text{S}_4\text{Br}_2]$ - bzw. ${}^2_{\infty}[\text{Ag}(3)\text{Ag}(4)\text{S}_8\text{Br}_4]$ -Schichten, die sich in [001] abwechseln (siehe Abb. 3.12 b).

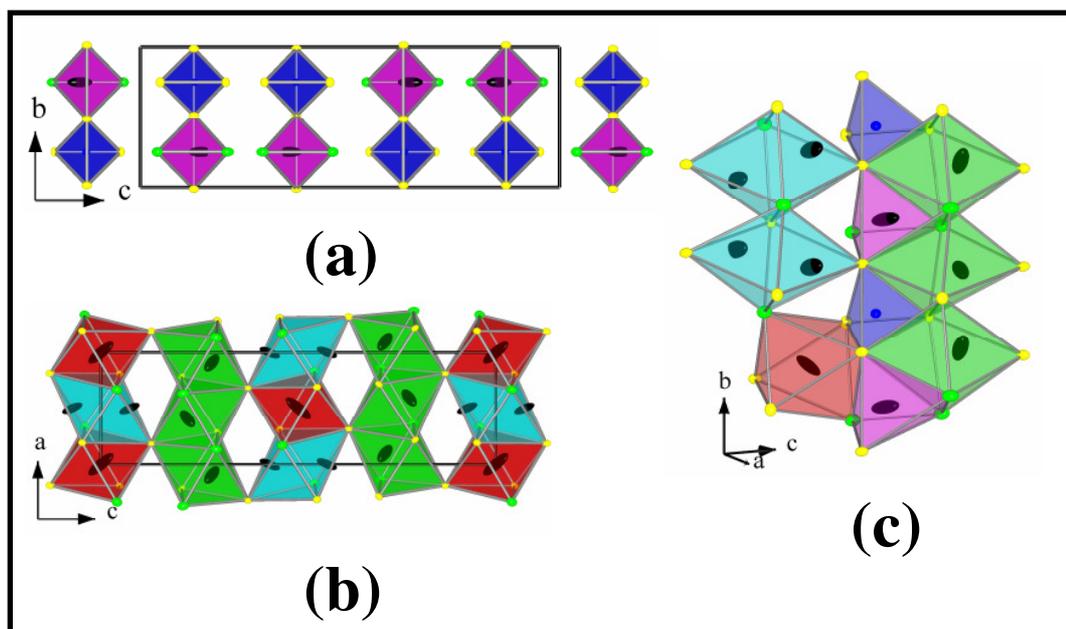


Abb. 3.12: Verknüpfung der Ag2- und Ge-Tetraeder zwischen den „AlB₂-Schichten“ (a), gewellte Ag1- und Ag3/Ag4-Oktaederschichten (b) und Strukturausschnitt mit Polyederverknüpfungen (c).

In AlB₂ sind ähnlich wie in hexagonal- oder kubisch dichtesten Packungen n Oktaerlücken und 2n Tetraederlücken vorhanden. In Ag₆GeS₄Br₂ sind bezogen auf die Nichtmetallatome S₄Br₂ 5/6 der Oktaederlücken durch Silber (Ag1, Ag3 und Ag4 (beachte: Ag3 besetzt zwar zwei gegenüberliegende Flächen desselben Oktaeders, es

wird allerdings nur als **ein** Silberatom pro Oktaeder gezählt!) sowie 1/12 der Tetraederlücken ebenfalls durch Silber (Ag₂) und 1/12 durch Germanium besetzt. Strukturprojektionen von Ag₆GeS₄Br₂ sind in Abbildung 3.13 dargestellt.

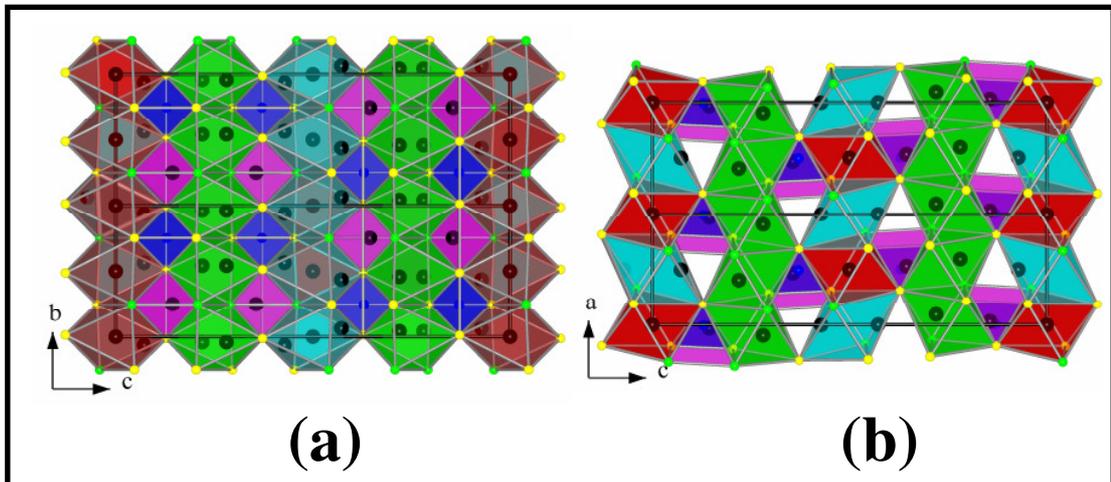


Abb. 3.13: Kristallstruktur von Ag₆GeS₄Br₂ unter Verwendung der oben beschriebenen Polyeder in den Richtungen [-100] **(a)** und [0-10] **(b)** (Atome isotrop dargestellt).

3.2.7 Struktur analogie zu AlB₂

Da die Schwefel- und Chlor- respektive Brompositionen von Ag₆GeS₄Cl₂ und Ag₆GeS₄Br₂ wie bereits beschrieben topologisch den Aluminium- und Borpositionen einer AlB₂-Struktur entsprechen (vgl. Kap. 3.2.6), ist es möglich mit Hilfe der van der Waals Radien von Schwefel und Chlor (beide 180 pm) bzw. Brom (200 pm) eine ideale raumerfüllende AlB₂-Struktur zu berechnen. Die folgenden Rechnungen können anhand der Abbildungen 3.10 und 3.14 nachvollzogen werden. Im folgenden handelt es sich bei a, b, c um die Gitterkonstanten der idealen orthorhombischen Zelle (zum Vergleich mit den realen orthorhombischen Zellen von Ag₆GeS₄X₂). Die Gitterkonstanten a', b', und c' stellen die idealen Werte für die AlB₂-analoge hexagonale Pseudozelle dar. Die berechneten Werte sind Mindestwerte für die jeweiligen Gitterparameter.

- 1.) $a' = b'$ (hexagonale Metrik)
- 2.) $\cos 30^\circ = \frac{360 \text{ pm}}{\frac{2}{3} a'} \Leftrightarrow a' = \frac{540 \text{ pm}}{\cos 30^\circ} \approx 624 \text{ pm}$
- 3.) $c' = 2 \cdot 180 \text{ pm} = 360 \text{ pm}$
- 4.) $a = a' = 624 \text{ pm}$
- 5.) $b = 2b' = 720 \text{ pm}$
- 6.) $c = 4 \cdot x = 4 \cdot a' \cdot \cos 30^\circ \approx 2162 \text{ pm}$

Ein Vergleich der oben berechneten Werte für die ideale orthorhombische Zelle, mit den tatsächlichen Gitterparametern für $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ zeigt bereits auffallend gute Übereinstimmungen (vgl. Tabellen 3.5 und 3.7). Durch Rückrechnung aus den tatsächlichen orthorhombischen Zellen ergeben sich für die pseudohexagonalen Zellen in etwa die Werte a'/c' (in pm): 649/381 ($\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$) und 658/386 ($\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$). Sie sind damit bezüglich ihres Zellvolumens um ca. 13% (16%) größer als die ideale hexagonale Zelle. Eine Existenz kleinerer pseudohexagonaler Zellen im Vergleich zur idealen Zelle wäre allerdings auch unwahrscheinlich.

Die relative Abweichung von der idealen AlB_2 -Struktur bei $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ und $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ kann vor allem durch die Ausordnung von Schwefel und Chlor bzw. Brom erklärt werden (siehe oben) und durch die Einlagerung der Kationen. Insbesondere Silber weist außerdem stark anisotrope Auslenkungsparameter auf.

Das relativ kleine c/a -Verhältnis von ca. 0,59 beider Verbindungen, liegt deutlich näher an intermetallischen, topologisch der AlB_2 -Struktur entsprechenden Phasen, wie NaHg_2 ($c/a = 0,64$, [70,71]) oder ThAg_2 ($c/a = 0,69$, [72]), die eine hohe Raumerfüllung aufweisen. Die entsprechenden nichtmetallischen Verbindungen mit ihren signifikant kovalenten Bindungsanteilen weisen hingegen eine niedrigere Raumerfüllung und mithin ein deutlich größeres c/a -Verhältnis auf (z. B. AlB_2 [69]: $c/a = 1,1$).

Die Verachtfachung des Zellvolumens der tatsächlichen orthorhombischen Zelle gegenüber der AlB_2 -analogen Pseudozelle ist mit einer Verdopplung sowohl der orthorhombischen b -, als auch der c -Achse gegenüber der einfachen orthohexagonalen Zelle zu erklären.

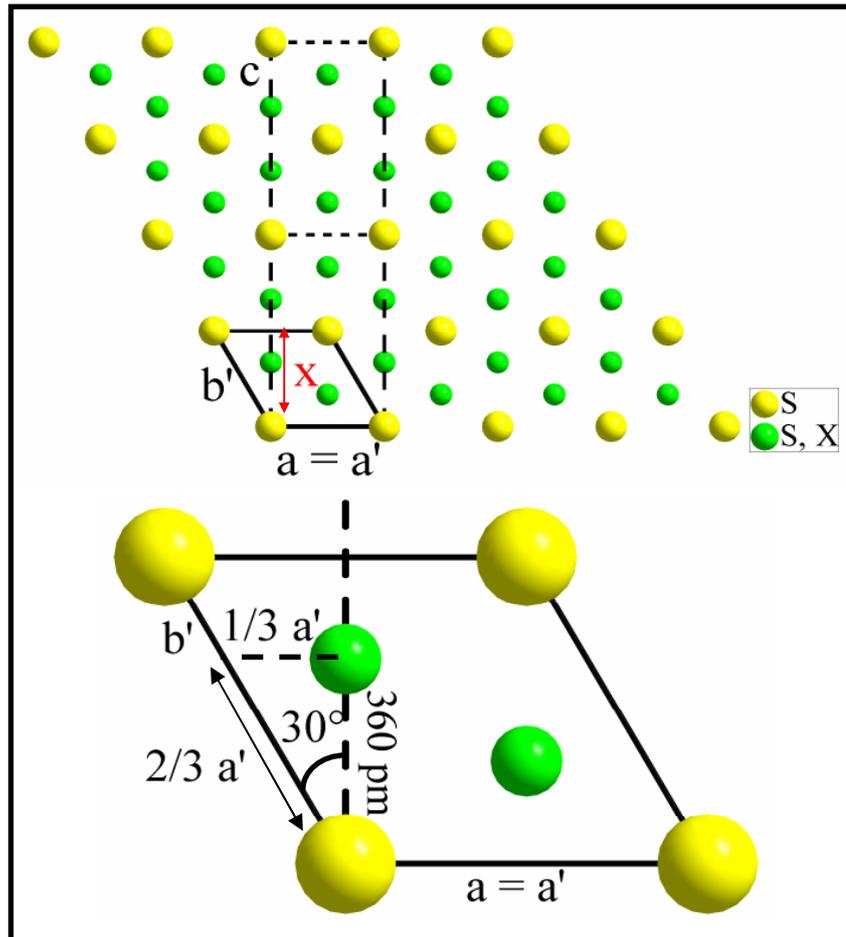


Abbildung 3.14: Ausordnung von Schwefel und X (X = Cl, Br) bezogen auf eine ideale AlB₂-Struktur (oben, AlB₂-analoge Zelle: schwarz markiert, 2 orthohexagonale Zellen: schwarz gestrichelt) und hexagonale Elementarzelle mit Daten zur Berechnung von a' und c (unten).

3.2.8 Das Drillingsproblem

Die Mehrheit der bei der Hydrothermalsynthese erhaltenen Kristalle von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) hat eine hexagonal prismatische Form. Dies weist auf eine hexagonale Metrik hin, die allerdings nicht mit den Ergebnissen der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen (orthorhombisches Kristallsystem, siehe Kapitel 3.4.2.1) übereinstimmt. Das Beugungsbild eines solchen Kristalls zeigt auf den ersten Blick ebenfalls eine hexagonale Symmetrie (siehe Abbildung 3.15). Tatsächlich wurde bei der Zellbestimmung durch signifikant bestimmte Reflexe am IPDS [36] für $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ auch eine hexagonale Zelle gefunden, die ähnliche Gitterkonstanten aufweist, wie die von A. Nagel [6] gefundene (siehe Tabelle 3.10).

Das Beugungsbild der Verbindung $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ wurde deshalb von A. Nagel [6] einer hexagonalen Lauesymmetrie zugeordnet. Er gab als Lauegruppe $6/mmm$ mit den möglichen Raumgruppen $P6/mmm$, $P-6m2$, $P-62m$, $P6mm$ oder $P622$ an, während die richtige Raumgruppe $Pnma$ die Lauesymmetrie mmm besitzt.

Mit Hilfe der Programme Recipe [35] und Cell [37] konnte jedoch die hexagonale Pseudosymmetrie durch Zusammenwachsen dreier orthorhombischer Domänen nachgewiesen werden, die in einem Winkel von ca. 60° miteinander (Abbildung 3.16) verwachsen sind. Als erstes wurde deshalb eine partiell meroedrische Drillingsbildung angenommen, bei der eine höhere Lauesymmetrie vorgetäuscht wird. Ähnliches ist bereits bei ZrI_3 [73] bekannt.

Tabelle 3.10: Vergleich von IPDS-Daten von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ mit Daten aus der Dissertation von Alois Nagel [6].

Verbindung	KS / BT	Gitterkonstanten /pm
$\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$	hex. P	a = 647.20 c = 762.51
quarternäre hellrote Kristallnadel aus Ag, Ge, S, Cl	hex. P	a = 665 c = 760

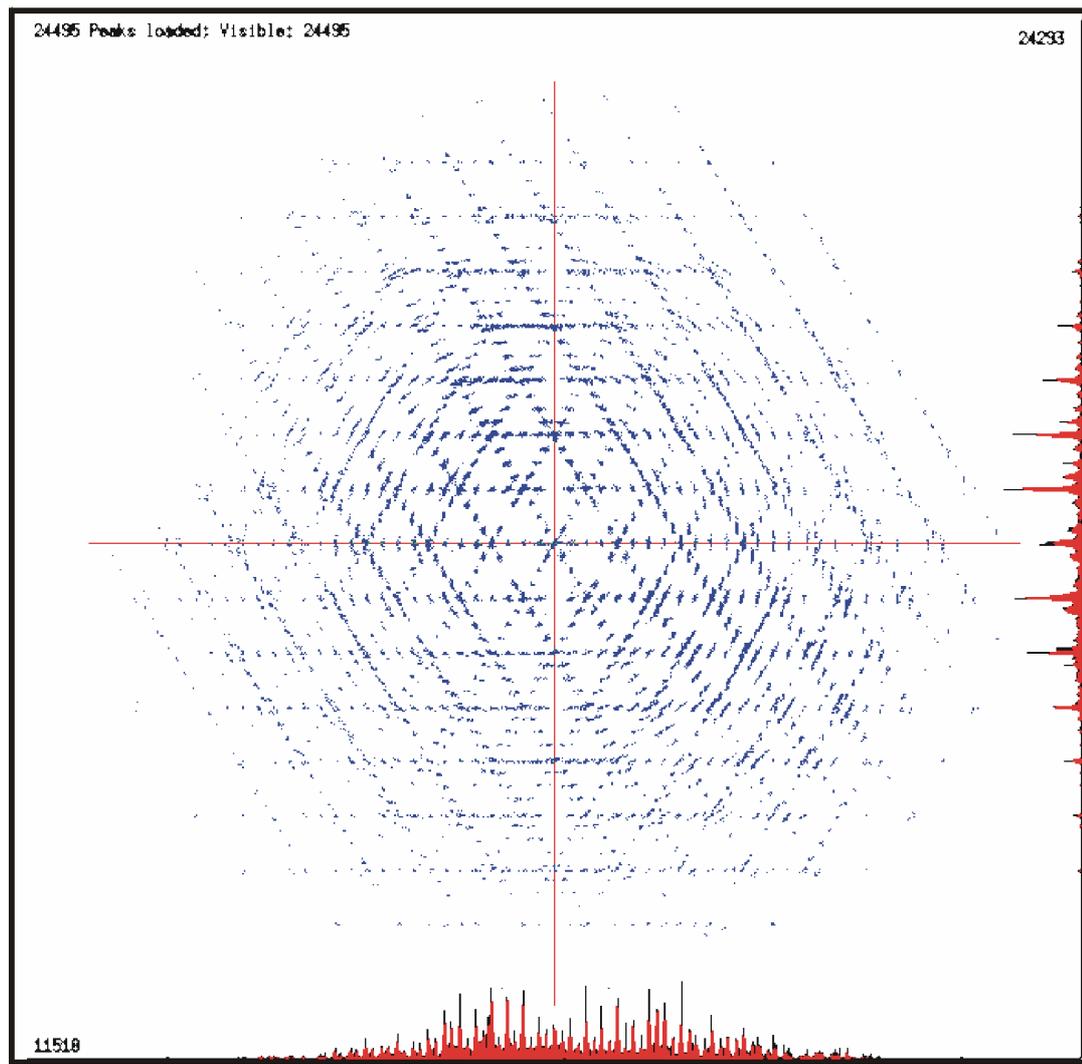


Abbildung 3.15: Projektion des reziproken Raumes entlang $[010]^*$ eines verdrillten Kristalls von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ (RECIPE, [35]). Die blauen Punkte stellen die gemessenen Reflexpositionen dar. Die hexagonale Pseudosymmetrie des Beugungsbildes ist ersichtlich.

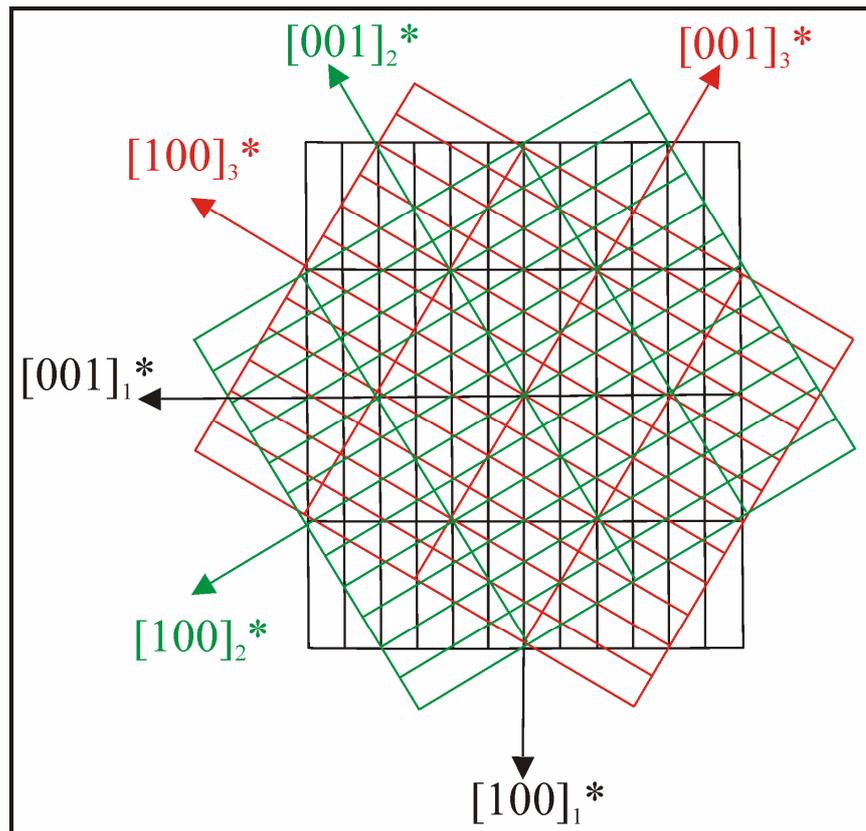


Abbildung 3.16: Darstellung der sich durchdringenden reziproken Gitter der Drillingsindividuen von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$. Die Abbildung ist eine Wiedergabe der in RECIPE [35] erhaltenen Gitter.

Durch die scheinbare Koinzidenz bei allen Reflexen hkl mit $2h + l = 4n$ kommt es zu verfälschten Intensitätswerten, während alle Reflexe hkl mit $2h + l \neq 4n$ unverfälschte Intensitätswerte liefern sollten (siehe Abbildung 3.17, Darstellung zweier durchdringender reziproker Gitter). Das Beugungsbild zeigt in Analogie zu A. Nagel (s. o.) die Symmetrie gemäß der Lauegruppe $6/mmm$ (hexagonal). Da bei der Röntgeneinkristallmessung am IPDS nur nicht-koinzidierende Reflexe einer Hauptdomäne berücksichtigt werden konnten (Programm TWIN, [74]), waren die Residualwerte der Strukturverfeinerung relativ schlecht.

Um koinzidierende Reflexe neben separierten Reflexen im Datensatz zu verfeinern, muss der hkl -Datensatz auf das Shelx HKLF5 Format [42] abgeändert werden. Dazu ist es notwendig das Zwillingsgesetz zu bestimmen, welches die drei Drillingsindividuen ineinander überführt. Eine Anleitung für diese Prozedur ist in der Dissertation von Marc Schlosser [75] ausführlich beschrieben.

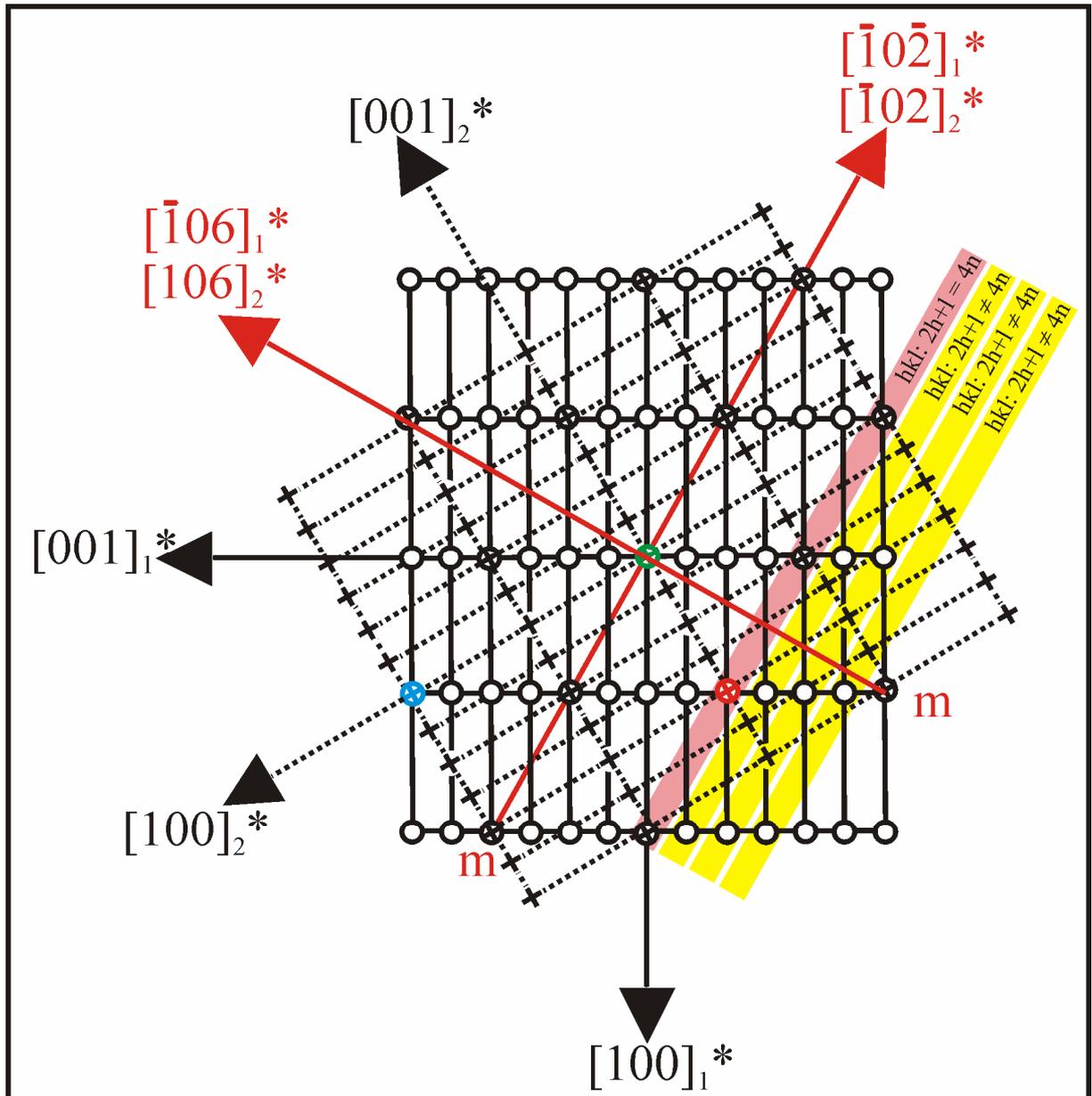


Abbildung 3.17: Darstellung von zwei der drei sich durchdringenden reziproken Gitter von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$. Bei der Annahme einer partiell meroedrischen Verdrillung müssten alle Reflexe hkl mit $2h + 1 = 4n$ koinzidieren und alle Reflexe hkl mit $2h + 1 \neq 4n$ separiert vorliegen. Koinzidierende Reflexe sind mit dem Symbol \otimes dargestellt, die separierten Reflexe des Individuums 1 durch O und die des Individuums 2 durch \times . Das Zwillingsgesetz lässt sich leicht durch die farblich markierten, koinzidierenden Reflexe herleiten.

Nach Schlosser [75] muss zunächst eine Matrix Q bestimmt werden, die die reziproken Zellen (kurz: Domäne 1, 2 und 3) ineinander überführt. Hierzu dienen die

farbig markierten Reflexe in Abbildung 3.17. Wenn man den grünen Reflex als Ursprung der reziproken Achsen betrachtet, lassen sich die beiden anderen koinzidierenden Reflexe zahlenmäßig als 200_2 und 106_1 (blau) sowie $00-4_2$ und $10-2_1$ (rot) erhalten. Damit ergeben sich die Beziehungen $2a_2^* = a_1^* + 6c_1^*$ und $-4c_2^* = a_1^* - 2c_1^*$. Außerdem wird das Rechtssystem erhalten, wenn $b_2^* = b_1^*$ ist. Daraus lässt sich die 3×3 -Matrix Q1 (überführt Domäne 1 nach Domäne 2) ableiten und es gilt:

$$\begin{pmatrix} a_2^* \\ b_2^* \\ c_2^* \end{pmatrix} = Q1 \cdot \begin{pmatrix} a_1^* \\ b_1^* \\ c_1^* \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} 2a_2^* &= 1a_1^* + 0b_1^* + 6c_1^* & a_2^* &= \frac{1}{2}a_1^* + 0b_1^* + 3c_1^* \\ 1b_2^* &= 0a_1^* + 1b_1^* + 0c_1^* & \Leftrightarrow b_2^* &= 0a_1^* + 1b_1^* + 0c_1^* \\ -4c_2^* &= 1a_1^* + 0b_1^* - 2c_1^* & c_2^* &= \frac{-1}{4}a_1^* + 0b_1^* + \frac{1}{2}c_1^* \end{aligned}$$

$$\Rightarrow Q1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 3 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{-1}{4} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

die Zwillingsmatrix T1 kann nun aus Transponierung und Invertierung von Q1 erhalten werden:

$$(Q1^T)^{-1} = T$$

$$T1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Ähnliche Rechnungen können auch für die Matrizen Q2 (T2) (überführt Domäne 2 nach Domäne 3) und Q3 (T3) (überführt Domäne 3 nach Domäne 1) durchgeführt werden. Für Q2 (T2) ergibt sich das gleiche Ergebnis wie für Q1 (T1). Q3 und T3 unterscheiden sich nur durch einige Vorzeichen von Q1 und Q2 respektive T1 und T2. Es ergibt sich:

$$Q3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{4} & 0 & \frac{-1}{2} \end{pmatrix}$$

$$T3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 3 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{4} & 0 & \frac{-1}{2} \end{pmatrix}$$

Die Strukturverfeinerung von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ sowie $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ führte allerdings auch mit dem Shelx HKLF5 [42] Format zu keiner Verbesserung. Die Residualwerte verschlechterten sich sogar.

Eine genaue Analyse des reziproken Gitter belegt, dass die Annahme von partieller Meroedrie falsch war. Die Reflextripel überlagern zwar bei niedrigen 2Θ -Werten, zeigen aber eine Aufspaltung bei höheren 2Θ -Werten (vgl. Abbildung 3.18). Die Ursache dafür, dass die Verdrillingung nicht partiell meroedrisch ist, ist bereits aus den Gitterkonstanten der orthorhombischen Zellen ersichtlich. Das Verhältnis der orthorhombischen c- zur orthorhombischen a-Achse müsste dann exakt $2\cdot\sqrt{3}$ (≈ 3.46) sein. Die beiden Verbindungen erfüllen diese Bedingungen aber nicht genau (≈ 3.52 ($\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$), ≈ 3.50 ($\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$)).

Die Verzwilligung von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ ist also damit als partiell pseudomeroedrisch oder besser als nichtmeroedrisch zu bezeichnen.

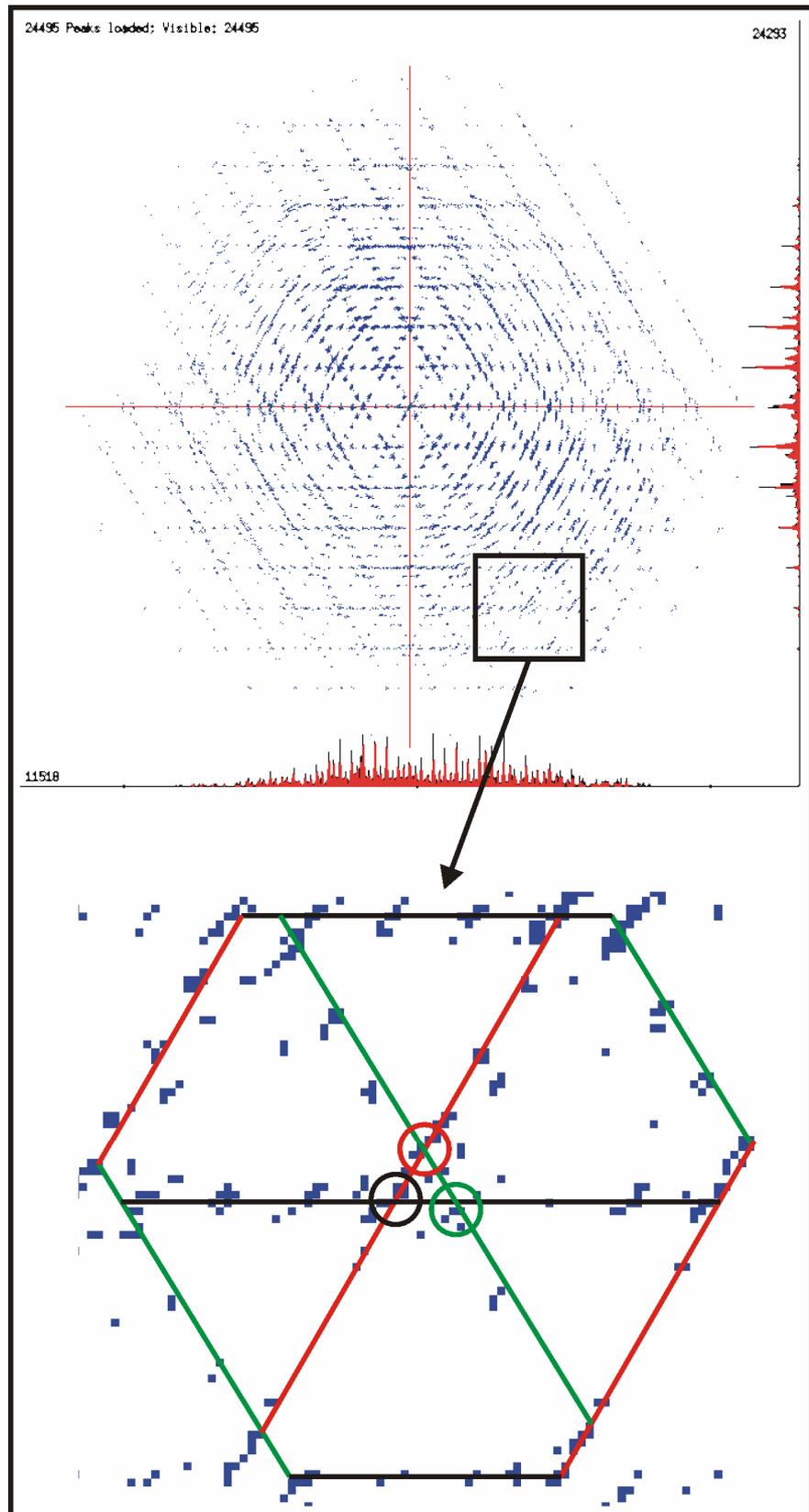


Abbildung 3.18: Projektion des reziproken Raumes (oben) und Ausschnittsvergrößerung, der die Aufspaltung eines Reflextripels (roter, grüner und schwarzer Kreis) belegt.

AlB_2 kristallisiert in der von A. Nagel fälschlicherweise für $Ag_6GeS_4Cl_2$ vermuteten Raumgruppe $P6/mmm$. Da die Positionen der Anionen in $Ag_6GeS_4X_2$ topologisch denen von AlB_2 entsprechen (siehe Kapitel 3.2.7), lässt sich die charakteristische Drillingsbildung über diesen Zusammenhang erklären.

Bei den Verbindungen $Ag_6GeS_4X_2$ liegt eine Symmetrierniedrigung im Vergleich zu AlB_2 vor, die unter anderem über den Abbau einer dreizähligen Symmetrieachse verläuft. Um diesen Symmetrieabbau zu kompensieren, kommt es zu einer Drillingsbildung, bei der die höhere hexagonale Symmetrie vorgetäuscht wird [76]. Man beobachtet dieses Phänomen oft bei temperaturabhängigen Phasenumwandlungen einer höhersymmetrischen Hochtemperaturphase in eine niedersymmetrische Tieftemperaturphase. Zur Untersuchung von möglichen Phasenumwandlungen vor der beobachteten Zersetzung von $Ag_6GeS_4Br_2$ (siehe Kapitel 3.2.4.2) wurde eine Probe mittels einer DSC-Messung im Temperaturbereich von 298 K bis 573 K untersucht. Die Messung ergab keine Hinweise auf Phasenumwandlungen.

Mit Hilfe der Gruppe/Untergruppe Beziehung sollten mögliche Wege der Symmetrierniedrigung von $P6/mmm$ (AlB_2) nach $Pnma$ ($Ag_6GeS_4X_2$) untersucht werden.

Sie ist in Abbildung 3.19 dargestellt. Die möglichen Wege des Symmetrieabbaus sind rot gekennzeichnet. Der Symmetrieabbau mit der geringst möglichen Anzahl von Schritten ist 3. Er verläuft jeweils über zwei klassengleiche (k2) und einen translationengleichen Übergang (t3). Es gibt hierbei 6 mögliche Wege von der Raumgruppe $P6/mmm$ (Nr. 191) nach $Pnma$ (Nr 62).

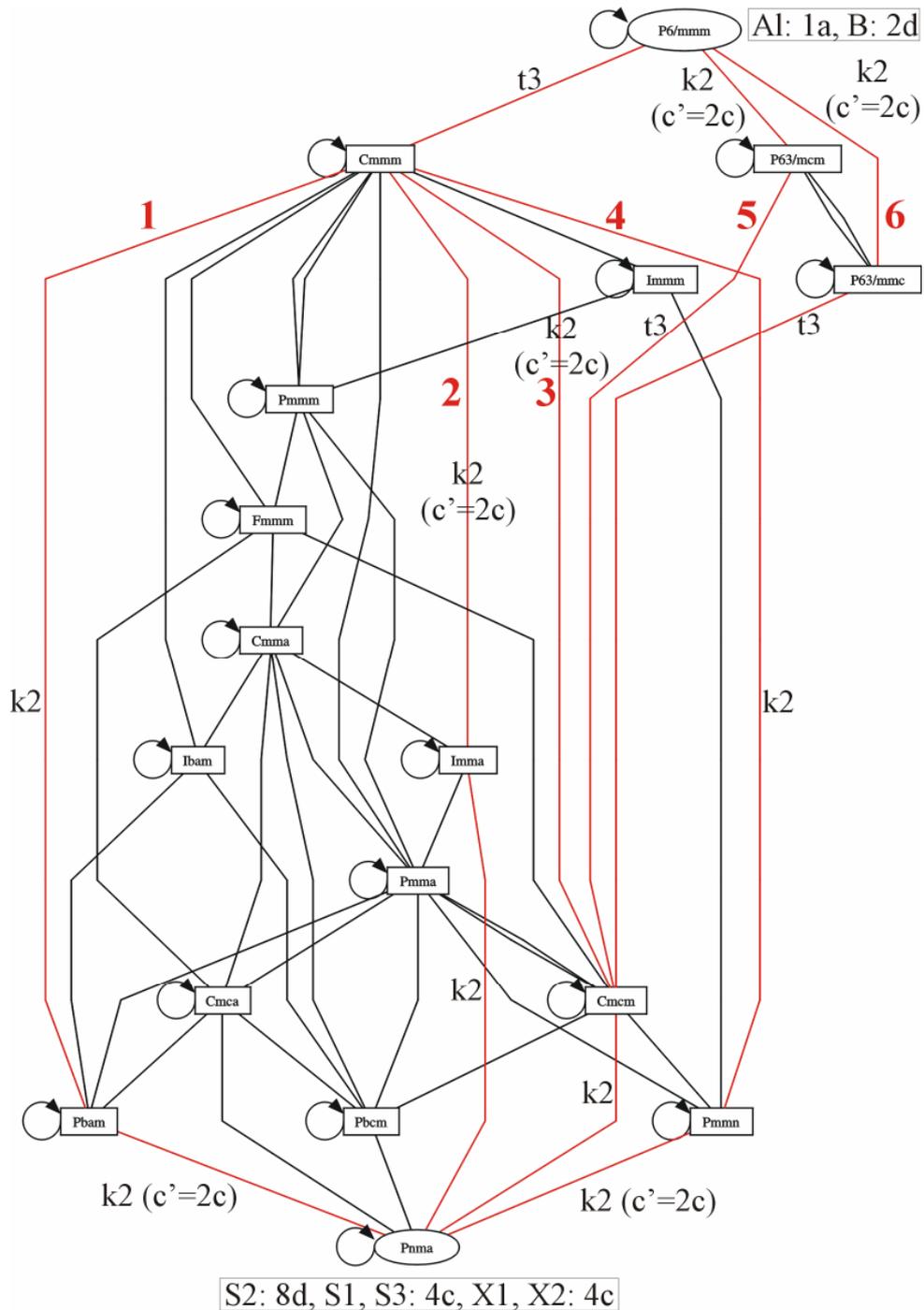


Abb.3.19: Symmetriestammbaum [77-79] von $P6/mmm$ (AlB_2) nach $Pnma$ ($Ag_6GeS_4X_2$). Der Verlauf des Symmetrieabbaus von $P6/mmm$ nach $Pnma$ mit klassengleichen (k) und translationengleichen (t) Übergängen ist rot hervorgehoben. Es gibt 6 verschiedene Wege. Die Wyckoff-Lagen von Aluminium und Bor in AlB_2 [69] und jene von Schwefel und Halogen in $Ag_6GeS_4X_2$ sind jeweils angegeben.

Für alle 6 Wege, um von $P6/mmm$ (AlB_2) nach $Pnma$ zu gelangen, gibt es zahlreiche Möglichkeiten für die Aufspaltung der Wyckoff-Lagen [78]. Allerdings erwartet man für die pseudo-Bor-Schicht ausschließlich Anionen auf $4c$ -Lagen (vgl. Tabelle 3.8 und Abbildung 3.20). Eine nähere Analyse dieser Lagen ergibt für die X2-Lage nahezu die Werte $(2/3, 1/4, 0)$ (siehe Tabelle 3.8). Diese Lage kann tatsächlich durch Wyckoff-Aufspaltung der Bor -Lage in AlB_2 für die Wege **1**, **3** und **6** erhalten werden. In Abbildung 3.20 soll diese Aufspaltung für den Weg **3** nun beispielhaft nachvollzogen werden.

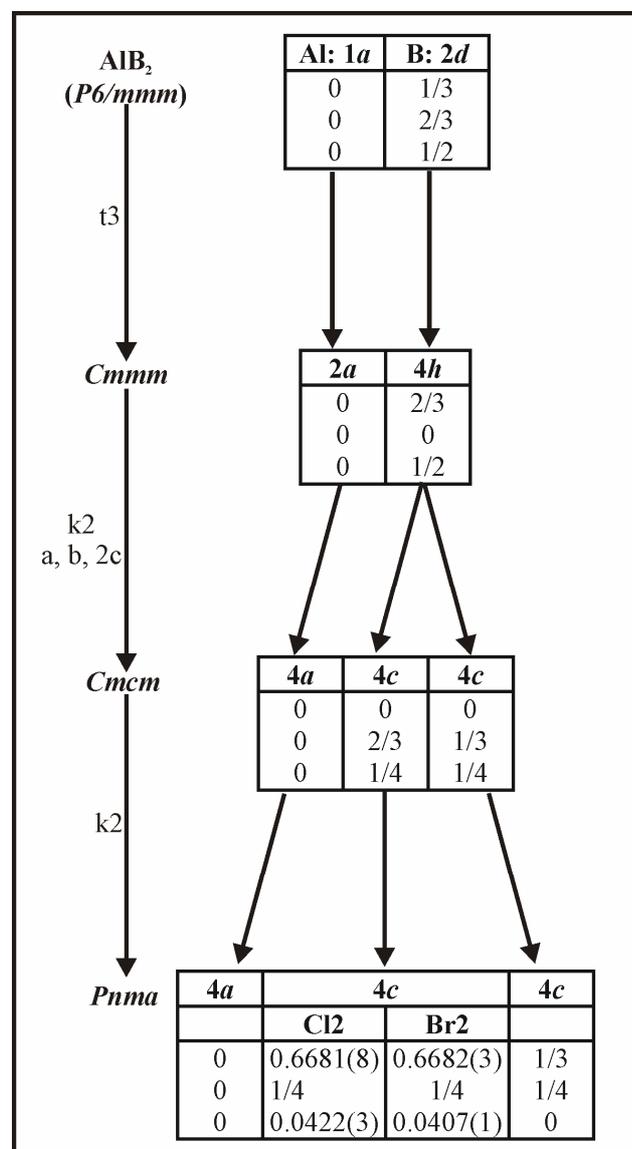


Abbildung 3.20: Mögliche Wyckoff-Aufspaltung für Weg **3**. Die beiden Zwischenstufen ($Cmmm$ und $Cmcm$) werden nicht realisiert. Die X2-Lagen sind für $Ag_6GeS_4X_2$ in der Raumgruppe $Pnma$ besetzt.

Mögliche Ursachen dafür, dass die Besetzung der anderen Anionenpositionen nicht völlig mit der Aufspaltung der Wyckoff-Lagen für AlB_2 übereinstimmt (vgl. Tabelle 3.8) ergeben sich aus mehreren Gründen:

Eine Formeleinheit $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ hat mit $\text{S}_4\text{X}_2 = 2 \cdot (\text{S}_2\text{X})$ doppelt so viele Atome wie eine Formeleinheit AlB_2 . Diese Tatsache macht sich für die Titelverbindungen in einer Verdopplung der Lagen für die „Borschicht“ bemerkbar, da mit S1, S3, X1, X2 vier 4c Lagen statt nur zwei vorhanden sind (siehe Abbildung 3.17). Die mit S2 besetzte Position auf der „Aluminiumschicht“ weist hingegen eine Verdopplung der Zähligkeit auf. Anstatt einer 4a Lage (0, 0, 0) handelt es sich bei S2 um eine 8d Lage (0.1856, -0.01290, 0.12773). Es kommt des weiteren hinzu, dass die Ausordnung von Schwefel und Halogen nicht derart ist, dass das Halogen auf der Al-Lage sitzt und der Schwefel auf der B-Lage ($2 \cdot [\text{Al}][\text{B}_2] \neq [\text{X}_2][\text{S}_4]$), sondern es gilt wie bereits in Kapitel 3.2.6 beschrieben $2[\text{Al}][\text{B}_2] = [\text{X}_2][\text{S}_2\text{X}_2]$.

3.3 Hexasilber-tetrathioermanat-diiodid

3.3.1 Einleitung

Ziel weiterer Bemühungen sollte die Präparation von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ sein, die sich als weiterer Vertreter in der Reihe der aufgefüllten AlB_2 -Phasen einordnen lassen sollte. Sie kristallisiert jedoch nicht im gleichen Strukturtyp wie seine homologen Vertreter $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), sondern im Argyrodit-Strukturtyp.

Die allgemeine Formel der Argyrodite $[(\text{A}_{(12-n-x)/m})^{m+} \text{B}^{n+} [\text{X}_{6-x}]^{2-} [\text{Y}_x]^-]$ ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{B} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $0 \leq x \leq 1$) [5] beinhaltet bisher allerdings fast nur Verbindungen mit einem Gehalt kleiner oder gleich einer Formeleinheit Halogen (rot markiert). Jörgens konnte in seiner Dissertation [9] mit $\text{Ag}_5\text{PS}_4\text{Br}_2$ erstmals ein Argyrodit mit zwei Formeleinheiten Halogen erhalten (vgl. Tabelle 3.11).

$\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ stellt den zweiten Vertreter dieser Strukturfamilie mit zwei Formeleinheiten Halogen dar.

Tabelle 3.11: Halogenhaltige Argyrodite, die pulverröntgenographisch und z. T. durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden.

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
		(/pm)	(/°)			
Ag ₇ SiS ₅ Br	kub., <i>F-43m</i>	a = 1058.36(1)		1185.5	4	[67]
Ag ₇ SiS ₅ I	kub., <i>F-43m</i>	a = 1065.43(1)		1209.4	4	[67]
Ag ₇ GeS ₅ Br	kub., <i>F-43m</i>	a = 1065.09(1)		1208.3	4	[67]
Ag _{7.11} GeS ₅ I	kub., <i>F-43m</i>	a = 1072.2(7)		1232.6	4	[80]
Ag ₇ GeS ₅ I	kub., <i>F-43m</i>	a = 1071.2(0)		1229.0	4	[68]
Ag ₇ Ge _{0.6} S ₅ I	kub., <i>F-43m</i>	a = 1072.2(0)		1229.0	4	[81]
Ag ₇ GeSe ₅ I	kub., <i>F-43m</i>	a = 1100.19(1)		1331.7	4	[67]
Ag _{6.69} GeSe ₅ I _{0.69}	kub., <i>F-43m</i>	a = 1097.2(3)		1320.9	4	[82]
Ag ₇ SnS ₅ Br	kub., <i>F-43m</i>	a = 1076.76(1)		1248.4	4	[67]
Ag ₇ SnS ₅ I	kub., <i>F-43m</i>	a = 1082.81(1)		1269,6	4	[67]
Ag ₇ TaSe _{5.5} I _{0.5}	kub., <i>F-43m</i>	a = 1084.22(9)		1274.54	4	[63]
Ag ₆ PS ₅ Cl	kub., <i>F-43m</i>	a = 1032.0(1)		1099.1(2)	4	[9]
Ag ₆ PS ₅ Br	kub., <i>F-43m</i>	a = 1042.0(1)		1131.4(2)	4	[9]

Fortsetzung Tabelle 3.11:

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
		(/pm)	(/°)			
Ag ₆ PS ₅ Cl _{0.5} Br _{0.5}	kub., <i>F-43m</i>	a = 1038.0(2)		1118.4(4)	4	[9]
Ag ₆ PS ₅ I	kub., <i>F-43m</i>	a = 1047.1(1)		1148.1(2)	4	[9]
Ag ₅ PS ₄ Br ₂	kub., <i>F-43m</i>	a = 1035.6(1)		1110.7(2)	4	[9]

Neben den in der Tabelle aufgeführten Verbindungen gibt es noch weitere Chalkogenidhalogenide mit Argyroditstruktur, in denen der Anteil an Halogenid nicht näher bestimmt werden konnte [5].

3.3.2 Darstellung

Ag₆GeS₄I₂ kann in ähnlicher Weise wie die beiden AlB₂-Phasen präpariert werden (siehe Kapitel 3.2.2) mit dem Unterschied, dass als Lösungsmittel 57%-ige Iodwasserstoffsäure verwendet wird.

3.3.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie

Ag₆GeS₄I₂ kristallisiert in einem plättchenförmigen, rot-transparenten, mikrokristallinen Kristallpulver (siehe Abbildung 3.22). Die Kristalle sind für Röntgeneinkristallmessungen ungeeignet. Die Verbindung ist beständig gegenüber Luftoxidation und Luftfeuchtigkeit. Sie zeigt auch nach längerer Zeit an der Luft keine merkliche Zersetzung. Mit Hilfe der Elementanalyse (EDX) wurden die Elemente Ag, Ge, S und I zweifelsfrei nachgewiesen (siehe Abbildung 3.21). Die mit dem analytischen Rasterelektronenmikroskop ermittelte Zusammensetzung der Verbindung weist ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten für Ag₆GeS₄I₂ auf (siehe Tabelle 3.12).

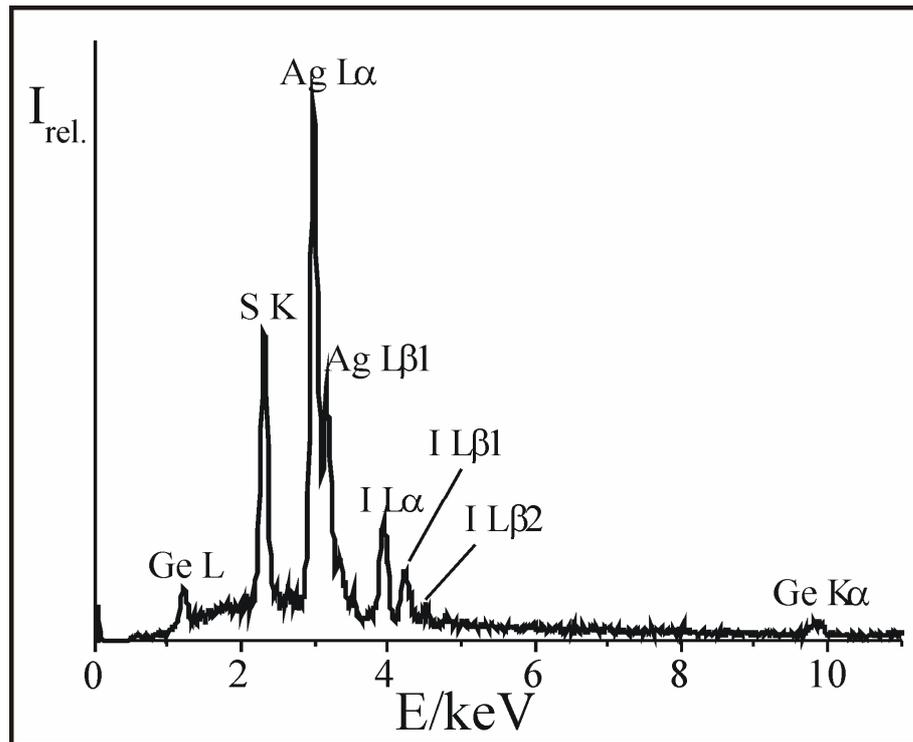


Abbildung 3.21: EDX-Spektrum von $Ag_6GeS_4I_2$.

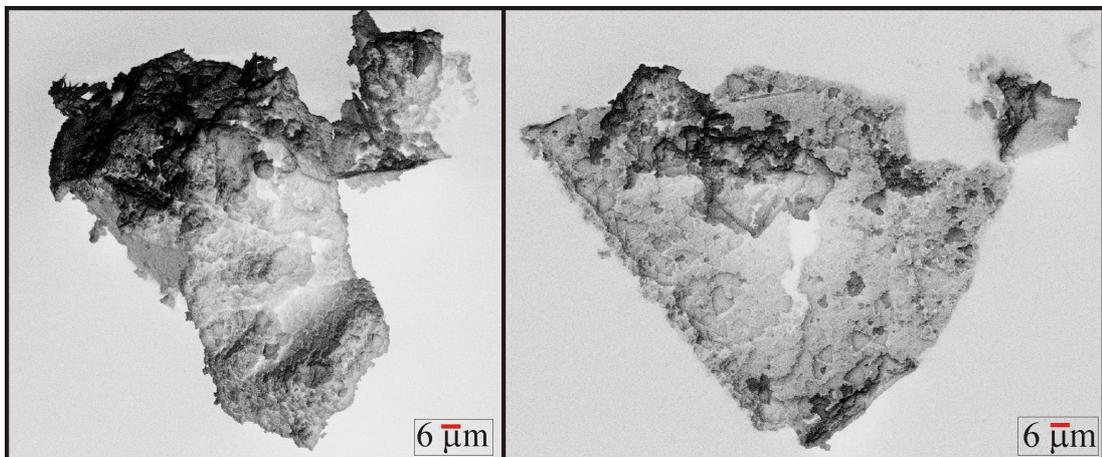


Abbildung 3.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von stark verwachsenen plättchenförmigen, oft zu trigonalen Prismen verwachsenen Kristallen von $Ag_6GeS_4I_2$.

Tabelle 3.12: Vergleich der theoretischen Zusammensetzung von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ mit den experimentell ermittelten Daten (analytisches Rasterelektronenmikroskop).

Element	gemessen / Atom%	erwartet / Atom%	Abweichung / %
Ag	43.76	46.15	2.39
Ge	6.84	7.69	0.85
S	32.72	30.77	-1.95
I	16.68	15.38	-1.3

3.3.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Bestimmung der Kristallmetrik und der Phasenanalyse wurde ein Pulverdiffraktogramm angefertigt. Eine Anpassung des Diffraktogramms erfolgte mit Pseudo-Voigt-Funktionen, wobei die hierbei erhaltenen Reflexlagen mit dem Visser-Algorithmus [28] kubisch indiziert wurde. Integrale Auslöschungen der Form $h + k$, $h + l$ und $k + l \neq 2n$ weisen auf eine F-Zentrierung hin.

Eine Bestimmung der korrekten Raumgruppe ist nicht möglich, da sich trotz wiederholter Bemühungen $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ nur als mikrokristallines Pulver darstellen ließ und somit keine Röntgeneinkristallmessung möglich war.

Der Vergleich mit einem Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ [68] zeigt allerdings eine Koinzidenz der Reflexlagen und damit verbunden eine Ähnlichkeit der kubischen Gitterkonstante. Damit liegt es aufgrund ähnlicher Zusammensetzung nahe, dass $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ ebenfalls in der Raumgruppe $F-43m$ kristallisiert. Das gemessene Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ stimmt gut mit dem aufgrund von Einkristalldaten ($\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$, [68]) berechneten Pulverdiffraktogramm überein (siehe Abbildung. 3.23).

Die Gitterkonstanten von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ sind signifikant größer als die von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$. Das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus im Vergleich zu $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ [67] ist in Tabelle 3.13 dargestellt.

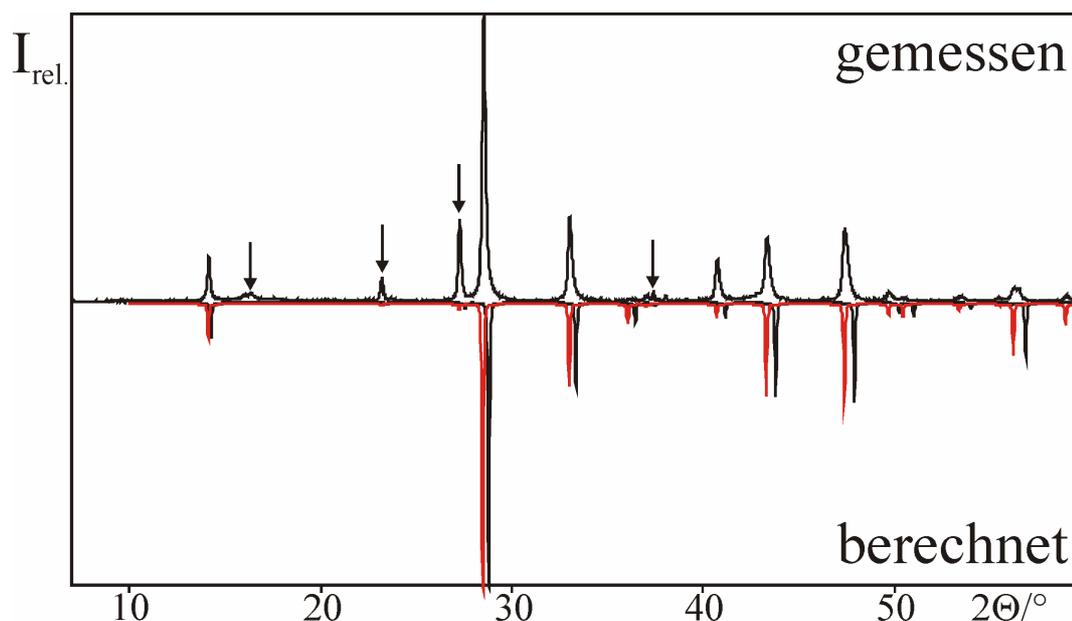


Abbildung 3.23: Pulverdiffraktogramme von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$. Das gemessene Difraktogramm (oben) ist den auf Basis von Einkristalldaten berechneten Difraktogrammen von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ([68], unten) gegenübergestellt (rot: das mit Hilfe dieser Daten an $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ angepasste Difraktogramm, schwarz: das Difraktogramm von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ohne Anpassung der Gitterkonstanten an $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$). Die mit Pfeilen markierten Reflexe konnten nicht zugeordnet werden und sollen im Kapitel 3.3.5 näher untersucht werden.

Tabelle 3.13: Gegenüberstellung der aus Pulverdaten ermittelten Gitterkonstanten von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ und $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ [67].

Pulverdaten	$\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$	$\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$
Kristallsystem / BT	kubisch F	kubisch F
a/pm	1082.5(2)	1071.16(1)
V / 10^6pm^3	1268.5(3)	1229.03(2)
gem. Reflexe	21	/
einfach indiziert	21	/
FOM	27.2	/
$\overline{\Delta(2\theta)} / ^\circ$	0.010	/

3.3.5 Rietveldverfeinerung

Das Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ zeigt zwar Analogien in den Reflexlagen, aber auch Unterschiede in den Reflexintensitäten zu $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ([68], vgl. die mit Pfeilen markierte Reflexe in Abbildung 3.23), die nicht mit Textureffekten erklärt werden können (die Verbindung ist kubisch). Das Strukturmodell für $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ wurde im Folgenden anhand einer Rietveldverfeinerung mit dem Programm FULLPROF [34] basierend auf den Strukturdaten von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ verfeinert, wobei die Schwefellage $4c$ als Iodlage (I2) angenommen wurde (dies ist sinnvoll, da Iod dann nur durch Silber koordiniert ist und nicht von Germanium) und die Besetzungsfaktoren für die Silberlagen erniedrigt wurden, so dass sich die Summenformel $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ ergibt (siehe Tabelle 3.14).

Es wurden sowohl Profilparameter, als auch reine Geräte- und kristallographische Parameter schrittweise in folgender Reihenfolge verfeinert:

- 1.) Nullpunktsshift 2Θ in $^\circ$, Skalierungsfaktor
- 2.) Kubische Gitterkonstante
- 3.) Halbwertsbreiteparameter (U, V, W)
- 4.) Profilgestaltparameter
- 5.) Isotrope Temperaturparameter / Lageparameter / Besetzungsfaktoren
- 6.) Asymmetrieparameter

Tabelle 3.14: Startparameter der Rietveldverfeinerung für die Lagen und Besetzungen von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ basierend auf den Daten von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

Atom	Wyk.	x	y	z	sof
Ag1	48h	0.2368	0.2368	0.0263	0.2978
Ag2	48h	0.196	0.196	0.0124	0.05
Ag3	48h	0.166	0.166	0.0096	0.1522
Ge	4b	0.5	0.5	0.5	1
S1	16e	0.6195	0.6195	0.6195	1
I2	4c	0.25	0.25	0.25	1
I3	4a	0	0	0	1

Während der Verfeinerung der kristallographischen Parameter zeigte sich, dass nur zwei der drei Silberlagen aufrecht erhalten werden konnten (Ag1 und Ag2). Da sowohl die Besetzungsfaktoren für Schwefel, als auch die für Iod festgehalten wurden, war die Summenformel mit $\text{Ag}_{6.14}\text{GeS}_4\text{I}_2$ nahezu ideal. Allerdings waren die Gütefaktoren (R_{Bragg} : 12.88, R_{wp} : 7.29) sowie der Differenzplot noch unbefriedigend. Eine Verfeinerung des isotropen Temperaturfaktors der I2-Lage führte zu dem fälschlich zu hohen Wert von 1200 pm^2 . Bei gleichzeitiger Freigabe des Besetzungsfaktors für I2 zeigte sich neben einem vernünftigen isotropen Temperaturparameter, dass diese Lage mit Schwefel mischbesetzt ist. Es wurden während der weiteren Verfeinerungsschritte für I2 (S2) und für S1 (I1) Mischbesetzungen eingeführt (Anmerkung: dies mag für S1 nicht sinnvoll erscheinen, da Germanium nun auch teilweise von Iod koordiniert ist, dennoch stellt man bei Freigabe des Besetzungsparameters eine Übersetzung der Schwefelposition fest). Der 2Θ -Bereich von $37.3 - 38.3^\circ$ wurde aufgrund von Fremdflexen nicht berücksichtigt.

Das Strukturmodell konvergierte bei guten Residualwerten (vgl. Tabelle 3.16). Die Mess- und Verfeinerungsparameter sowie die Lage- und isotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabelle 3.15 und 3.17 wiedergegeben. Der letzte Differenzplot ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Die gefundene Zusammensetzung der Verbindung ist mit $\text{Ag}_{6.1}\text{GeS}_{3.63}\text{I}_{2.37}$ nicht nur aufgrund der unerfüllten Elektroneutralität fehlerbehaftet. Trotzdem geht sowohl der Silber-, als auch Schwefel- und Iodgehalt in die erwartete Richtung für $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$.

Tabelle 3.15: Mess- und Verfeinerungsparameter von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$.

Parameter	$\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$
Allgemeine Daten	
Diffraktometer	Siemens D5000
Messbereich, Schrittweite /°	7.0-89.9905, 0.0154
Anzahl der Messpunkte	5397
Stützpunkte für den Untergrund	73
Skalierungsfaktor	$0.15657 \cdot 10^{-3}$

Fortsetzung Tabelle 3.15:

Nullpunktskorrektur /°	-0.00794
Parameter	Ag₆GeS₄I₂
Anzahl der verfeinerten Parameter	25
Kristallographische Daten	
Raumgruppe, Z	<i>F-43m</i> , 4
Zellparameter /pm /°	a = 1081.3(1)
Zellvolumen /10 ⁶ pm ³	1264.3(2)
Temperaturfaktoren	isotrop verfeinert
Profildaten	
Peakfunktion	pseudo-Voigt
U, V, W	0.824119, -0.184675, 0.051193
Peakasymmetrie Asy1, Asy2, Asy3, Asy4	0.02314, -0.29834, 0.00651, 0.55349
Gestaltparameter	0.48606

Tabelle 3.16: Residualwerte für die Rietveldverfeinerung von Ag₆GeS₄I₂.

R-Wert	
R _{wp}	5.18
R _p	3.73
chi ²	5.55
DW-Statistik	0.3845
R _{Bragg}	6.17

Tabelle 3.17: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq}/pm²) von Ag₆GeS₄I₂.

Atom	Wyk.	x	y	z	sof	U(eq)
Ag1	48h	0.227(2)	0.227(2)	0.0178(6)	0.307	430(20)
Ag2	48h	0.178(2)	0.178(2)	-0.003(2)	0.201	670(50)
Ge	4b	1/2	1/2	1/2	1	110(20)
S1	16e	0.6234(5)	0.6234(5)	0.6234(5)	0.846	620(40)
I1	16e	0.6234(5)	0.6234(5)	0.6234(5)	0.154	620(40)

Fortsetzung Tabelle 3.17:

Atom	Wyk.	x	y	z	sof	U(eq)
S2	4c	1/4	1/4	1/4	0.244	570(30)
I2	4c	1/4	1/4	1/4	0.756	570(30)
I3	4a	0	0	0	1	420(20)

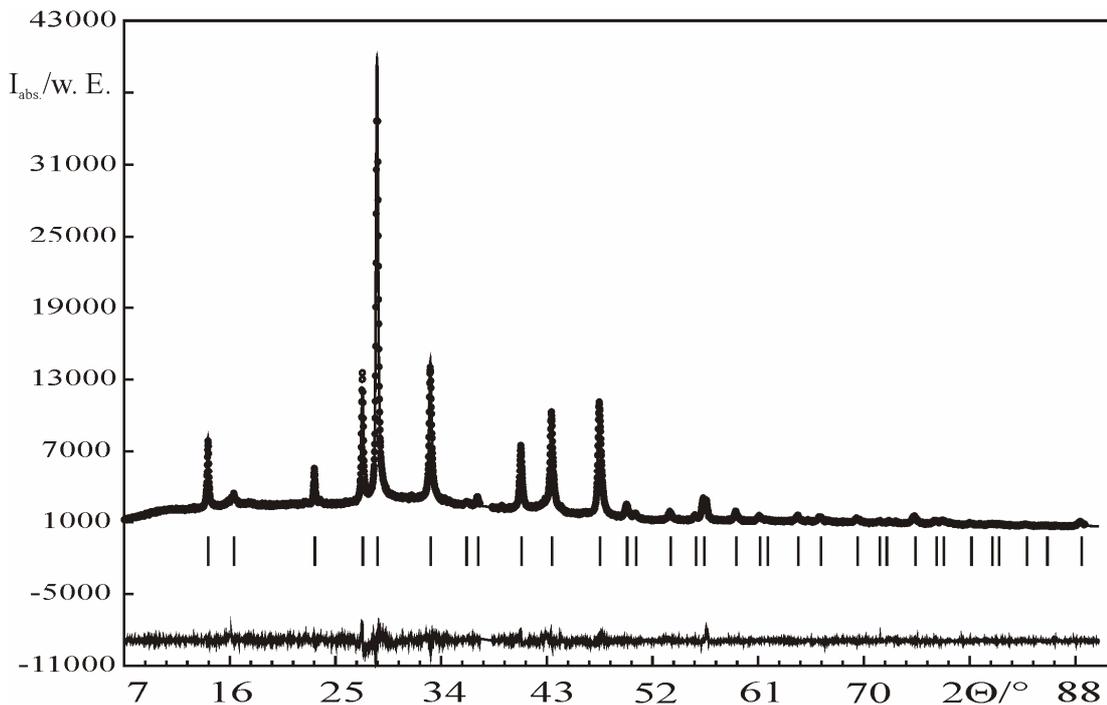


Abbildung 3.24: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ ($^\circ$: gemessen, —: berechnet, |: berechnete Reflexlagen) mit Differenzdiffraktogramm (verwendetes Strukturmodell: modifiziertes $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$, [68]).

Ein weiterer Beleg dafür, dass das erhaltene Strukturmodell sinnvoller ist, als jenes basierend auf den Strukturdaten von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$, zeigt der Vergleich des gemessenen mit dem auf der Basis der Rietvelddaten berechneten Diffraktogramms (vgl. Abbildung 3.25). Des weitern sind die verfeinerten Lageparameter ähnlich zu dem isotypen Argyrodit $\text{Ag}_5\text{PS}_4\text{Br}_2$ [9], welches ebenfalls 2 Formeleinheiten Halogen enthält.

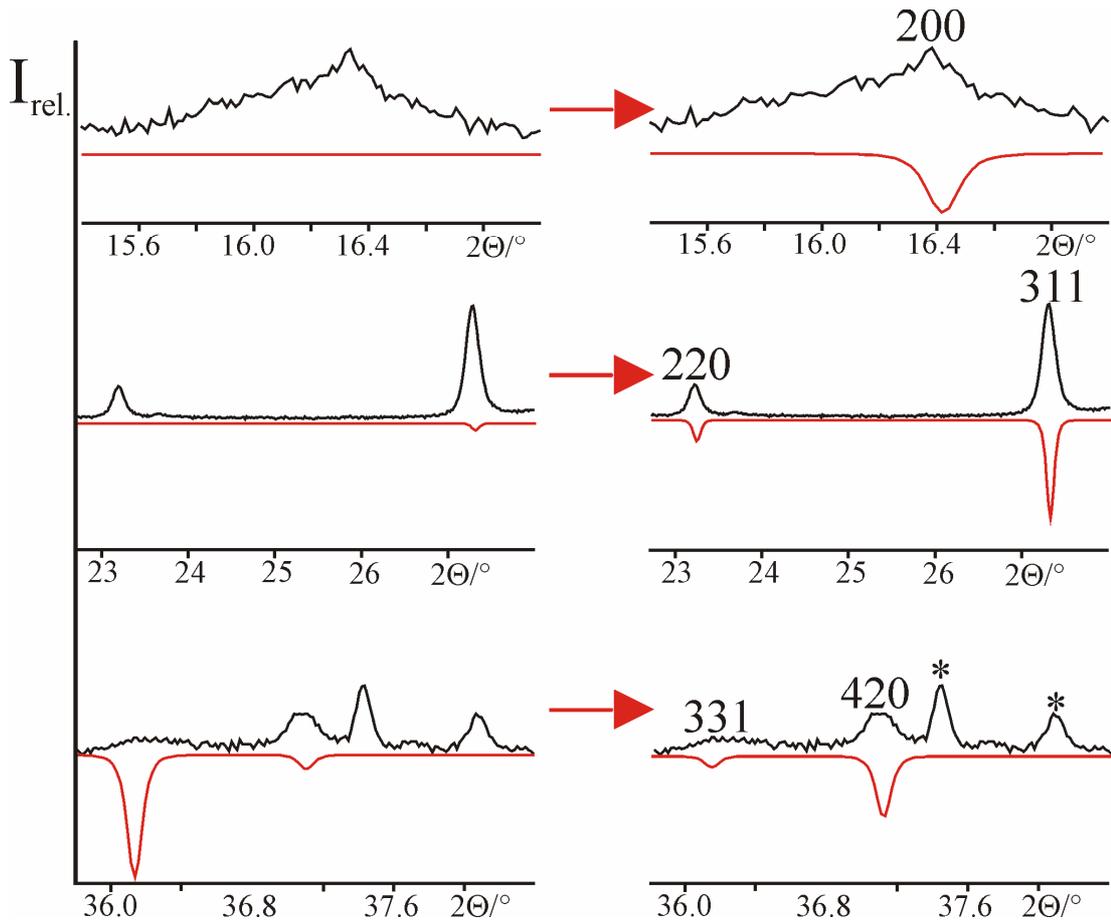


Abbildung 3.25: Drei 2Θ -Bereiche, die die mit Pfeilen markierte Reflexe in Abbildung 3.23 beinhalten. Gemessenes Diffraktogramm im Vergleich mit dem auf der Basis der Einkristalldaten von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ berechneten Diffraktogramm (jeweils links) und gleicher 2Θ -Bereich im Vergleich mit einem auf den Rietvelddaten basierenden Diffraktogramm (jeweils rechts, mit hkl-Indizes für die vorhandenen Reflexe). Fremdreflexe sind mit Stern gekennzeichnet. Das gemessene Diffraktogramm zeigt eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem auf den Rietvelddaten basierenden Diffraktogramm. Z. B. treten scheinbare Fremdreflexe, die fälschlicherweise nicht mit $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ in Verbindung gebracht wurden, hier deutlich als solche hervor (200, 220).

3.3.6 Impedanzmessungen

Von allen drei Verbindungen $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden Pulverpreßlinge angefertigt und Impedanzmessungen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 473 K durchgeführt. Eine Auswertung dieser Messungen blieb jedoch ergebnislos, da der Frequenzbereich des Messgerätes nicht ausreichte. Zwischen zwei Messungen

stieg der Widerstand außerdem bis zu 50% an, was auf eine mögliche Oberflächenreaktion der Probe mit den Elektroden im elektrischen Feld hinweist.

Da die Silberpositionen der Verbindungen $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ und $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ allerdings ausnahmslos voll besetzt sind, und da Silber in der Struktur nicht wie bei Silberargyroditen nur eine Art von Lücken besetzt (in Silberargyroditen besetzt Silber nur Tetraederlücken), kann man allerdings davon ausgehen, dass die Ionenleitfähigkeit dieser Verbindungen ziemlich gering sein wird.

4 Silber(I)- und Kupfer(I)-chalkogenhalogenide

4.1 Einleitung

Stoffe, in welchen Chalkogenringe oder –Schrauben eingebettet in eine Matrix aus formal neutralen Wirtsverbindungen (insbesondere Kupferhalogenide) beobachtet werden, sind seit mehr als 30 Jahren bekannt [12,13].

Teilweise werden bei diesen Verbindungen ungewöhnliche Atomanordnungen beobachtet, die als Modifikation des entsprechenden Elementes nicht bekannt sind. Aus diesem Grund wurde schon früher versucht die Kupferhalogenidmatrix durch Herauslösen mit geeigneten Lösungsmitteln abzutrennen [83,84]. Einzelne Vertreter dieser Verbindungsklasse sind aufgrund ihrer Kupferionenleitfähigkeit und ihrem Einsatz in Solarzellen von materialwissenschaftlichem Interesse [85].

Nilges [86] unterscheidet 3 Typen von Kupferchalkogenhalogeniden:

Typ 1: CuXTe , AgITe [87], ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)

Typ 2: CuXSe_2 , CuYTe_2 , Mischkristalle: $\text{CuYSe}_{2x}\text{Te}_{2-2x}$, $\text{CuXS}_{2x}\text{Te}_{2-2x}$ ($0 < x < 1$), ($\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{Y} = \text{Cl, Br, I}$)

Typ 3: CuXSe_3 ($\text{X} = \text{Br, I}$), Mischkristalle: $\text{CuXS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$, $\text{CuISe}_{1.93}\text{Te}_{1.07}$ [88], ($0 < x < 1$), ($\text{X} = \text{Br, I}$)

In den Typen 1 und 2 sind die elementaren Baueinheiten $\overset{\infty}{1}[\text{Se}]$ - oder $\overset{\infty}{1}[\text{Te}]$ -Schrauben, sie unterscheiden sich im Verhältnis $\text{CuX} : \text{Ch}$. Verbindungen des Typs 3 enthalten cyclohexananaloge Se_6 -Ringe. Neben diesen Verbindungen sind eine Reihe weiterer Feststoffe unterschiedlichster Zusammensetzungen bekannt, die neutrale Chalkogen-Einheiten enthalten

Die bisher bekannten Verbindungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Bisher bekannte Verbindungen mit formal neutralen Chalkogenmolekülen.

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten (/pm) (°)		Ch- Baustein	Z	Lit.
CuClTe	tetr., <i>I4₁/amd</i>	a = 1560.9(3) c = 479.5(2)		Schraube	16	[89]
CuBrTe	tetr., <i>I4₁/amd</i>	a = 1642.0(4) c = 471(4)		Schraube	16	[90]
CuTe-I	tetr., <i>I4₁/amd</i>	a = 1717.0 c = 487.6		Schraube	16	[91]
CuTe-II	orth., <i>Fddd</i>	a = 2425.8(8) b = 2429.2(11) c = 1461.1(5)		Schraube	96	[92]
CuClSe ₂	mon., <i>P2₁/c</i>	a = 768.3(9) b = 462.5(5) c = 1455.2(3)	$\beta = 135.2(4)$	Schraube	4	[93]
CuBrSe ₂	mon., <i>P2₁/n</i>	a = 788.4(9) b = 464.4(0) c = 1118.3(1)	$\beta = 103.4(0)$	Schraube	4	[94]
CuClTe ₂	mon., <i>P2₁/c</i>	a = 820.7(1) b = 493.5(1) c = 1527.9(2)	$\beta = 134.92(1)$	Schraube	4	[95]
CuBrTe ₂	mon., <i>P2₁/c</i>	a = 834.5(8) b = 492.8(4) c = 1573.3(5)	$\beta = 135.3(2)$	Schraube	4	[96]
CuTe ₂	mon., <i>P2₁/c</i>	a = 866.5(8) b = 491.4(4) c = 1649.6(3)	$\beta = 135.1(2)$	Schraube	4	[96]
CuClSe _{1.53} Te _{0.47}	mon., <i>P2₁/n</i>	a = 783.7(1) b = 469.9(1) c = 1076.2(2)	$\beta = 104.37(2)$	Schraube	4	[97]
CuClSe _{0.56} Te _{1.44}	mon., <i>P2₁/n</i>	a = 807.4(1) b = 483.0(1) c = 1097.3(1)	$\beta = 104.37(2)$	Schraube	4	[97]
CuClSe _{0.978} Te _{1.022}	mon., <i>P2₁/n</i>	a = 798.0(1) b = 476.5(1) c = 1084.3(3)	$\beta = 104.1(0)$	Schraube	4	[98]
CuBrSe _{0.95} Te _{1.05}	mon., <i>P2₁/n</i>	a = 815.5(3) b = 476.5(2) c = 1128.6(4)	$\beta = 104.2(0)$	Schraube	4	[98]
CuISe _{1.053} Te _{0.947}	mon., <i>P2₁/n</i>	a = 843.7(1) b = 476.5(1) c = 1199.6(2)	$\beta = 103.2(0)$	Schraube	4	[98]

Fortsetzung Tabelle 4.1:

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten		Ch- Baustein	Z	Lit.
		(/pm)	(/°)			
CuClS _{0.94} Te _{1.06}	mon., <i>P2₁/n</i>	a = 787.8(2) b = 472.7(1) c = 1075.9(2)	$\beta = 103.2(0)$	Schraube	4	[99]
CuBrS _{0.92} Te _{1.08}	mon., <i>P2₁/n</i>	a = 803.8(2) b = 474.3(1) c = 1124.0(2)	$\beta = 103.5(0)$	Schraube	4	[99]
CuBrSe ₃ -I	orth., <i>Pmna</i>	a = 1436.3(15) b = 448.8(4) c = 769.6(6)		6-Ring	4	[100]
CuBrSe ₃ -II	orth., <i>Pnc2</i>	a = 448.1(1) b = 767.2(1) c = 1432.9(2)		6-Ring	4	[101]
CuISe ₃	trig., <i>R-3m</i>	a = 1407.9(6) c = 1418.7(2)		6-Ring	18	[85]
CuBrS _{0.65} Se _{2.35}	trig., <i>R-3m</i>	a = 1372.9(1) c = 1378.1(1)		6-Ring	18	[88]
CuIS _{0.4} Se _{2.6}	trig., <i>R-3m</i>	a = 1372.9(1) c = 1378.1(1)		6-Ring	18	[88]
CuISe _{1.93} Te _{1.07}	trig., <i>R-3m</i>	a = 1454.9(3) c = 1438.3(4)		6-Ring	18	[88]
AgITe	orth., <i>Fddd</i>	a = 486.8(1) b = 2499.9(8) c = 2572.7(8)		Schraube	32	[87]
PdCl ₂ Se ₆	mon., <i>P2₁/c</i>	a = 432.5(1) b = 846.7(2) c = 1293.7(3)	$\beta = 99.8(0)$	6-Ring	2	[102]
Rb ₃ AsSe ₄ ·2Se ₆	kub., <i>Fd-3</i>	a = 1666.0(2)		6-Ring	8	[103]
Cs ₃ AsSe ₄ ·2Cs ₂ As ₂ Se ₄ ·6Te ₄ Se ₂	kub., <i>Fd-3</i>	a = 1727.5(2)		6-Ring	2.67	[103]
(Re ₆ Te ₈)(TeCl ₃) ₂ · Te ₆	orth., <i>P2₁2₁2</i>	a = 1815.0(20) b = 845.0(10) c = 1067.0(10)		6-Ring	2	[104]
K ₃ PSe ₄ ·2Se ₆	kub., <i>Fd-3</i>	a = 1641.5(2)		6-Ring	8	[105]
Cs ₄ Se ₁₆	orth., <i>Pbcm</i>	a = 1006.0(2) b = 1386.5(4) c = 1896.4(2)		6-Ring	4	[106]

Fortsetzung Tabelle 4.1:

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten		Ch- Baustein	Z	Lit.
		(/pm)	(/°)			
[Na(12-Krone-4) ₂ ⁺] ₂ Se ₈ ²⁻ ·(Se ₆ , Se ₇)	trik., <i>P-1</i>	a = 1247.9(3) b = 1367.8(8) c = 1660(1)	α = 94.65(5) β = 98.94(3) γ = 91.10(3)	6-Ring	2	[107]
(NEt ₄ ⁺) ₂ [Se ₅ ²⁻ ·1/2 Se ₆ ·Se ₇]	trik., <i>P-1</i>	a = 957.7(4) b = 1384.2(4) c = 1545.3(7)	α = 107.32(3) β = 97.27(4) γ = 105.94(3)	6-Ring	2	[108]

4.2 Silber(I)-triseleniodid und Silber(I)-tritellurioidid

4.2.1 Einleitung

Rabenau et al. [10-13] konnten, vor allem durch Hydrothermalsynthesen, eine Reihe von Verbindungen mit neutralen Chalkogen-Einheiten darstellen. All diesen Verbindungen ist jedoch gemeinsam, dass sie Cu enthalten. Die Existenz von Silberchalkogenhalogeniden stellte Rabenau in Frage.

Bis zu unseren Untersuchungen war mit AgITe [87] erst eine Verbindung bekannt, die eines der beiden Homologen der Münzmetalle enthält. Bei der formelgleichen Verbindung AuChI sowie bei Verbindungen des Typs Ag_3SX und anderen (Tabelle 4.2) handelt es sich um **Chalkogenidhalogenide**.

Bei systematischen Versuchen neue, halogenreiche Argyrodite durch Hydrothermalsynthese mit Mineralsäuren darzustellen, konnten zwei weitere Silberchalkogenhalogenide der Zusammensetzung $AgICh_3$ ($= (AgI)_2Ch_6$, Ch = Se, Te) erhalten werden. Beide Verbindungen lassen sich dem oben aufgeführten Typ 3 zuordnen. $AgITe_3$ ist die erste Verbindung dieses Typs, die ausschließlich cyclohexanaloge Te_6 -Ringe enthält. Formal neutrale Te_6 -Ringe wurden bisher nur in der Rheniumclusterverbindung $Re_6Te_{16}Cl_6$ ($= (Re_6Te_8)(TeCl_3)_2(Te_6)$, [104]) beobachtet. Eine Elementmodifikation bestehend aus Te_6 -Ringen ist im Gegensatz zu S_6 [109] und Se_6 [110,111] bisher noch nicht bekannt.

Tabelle 4.2: Chalkogenidhalogenide von Silber und Gold.

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten (/pm) (°)		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
Ag ₃ SBr	kub., <i>Pm-3m</i>	a = 480.6(5)		111.0	1	[112]
α-Ag ₃ SI	kub., <i>Pm-3m</i>	a = 499.3(10)		124.5	1	[112]
β-Ag ₃ SI	kub., <i>Pm-3m</i>	a = 490.3(5)		117.9	1	[113]
γ-Ag ₃ SI	trig., <i>R3</i>	a = 488.2 c = 488.2		116.4	1	[113]

Fortsetzung Tabelle 4.2:

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
		(/pm)	(/°)			
Ag ₅ Te ₂ Cl	tet., <i>I4/mcm</i>	a = 975.5(3) c = 783.0(1)		745.1	4	[114]
AuSeBr	orth., <i>Pnma</i>	a = 677.0(10) b = 1222.0(10) c = 738.0(10)		610.5	8	[115]
AuTeI	mon., <i>P2₁/c</i>	a = 731.3(0) b = 762.4(0) c = 725.5(0)	β = 106.3(0)	388.3	4	[116]
AuTe ₂ Cl	orth., <i>Cmcm</i>	a = 402.0 b = 1186.7 c = 877.3		418.5	4	[117]
AuTe ₂ I	orth., <i>Pmmb</i>	a = 405.6(1) b = 1257.9(2) c = 474.1(1)		241.9	2	[117]

4.2.2 Darstellung

AgISe₃ und AgITe₃ lassen sich durch Hydrothermalsynthese in Quarzglasampullen darstellen. AgISe₃ kann durch stöchiometrische Umsetzung aus den Elementen Ag und Se mit konzentrierter HI (57%) erhalten werden, während die Synthese von AgITe₃ bisher nur in Gegenwart von GeO₂ oder KNO₃ als Mineralisator gelingt. Die Ampullen werden zunächst in einem Autoklaven für 5 Tage bei 473 K ausgelagert und anschließend mit einer Rate von 2 K/h auf Zimmertemperatur abgekühlt.

AgISe₃ bildet rote, transparente Kristalle, AgITe₃ kristallisiert in Form von schwarz-grauen Nadeln und konnte bisher im Gegensatz zu AgISe₃, welches als Hauptprodukt auftritt, nur als Minoritätsphase erhalten werden. Beide Verbindungen sind auch längere Zeit an Luft beständig und zeigen keine merklichen Zersetzungserscheinungen. Neben AgICh₃ findet man AgI und unreaktiertes Ch als Produkte.

4.2.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie

4.2.3.1 AgISe₃

Die Kristalle der Verbindung AgISe₃ sind häufig stark verwachsen, was man jedoch lichtmikroskopisch nur schwer erkennen kann. Die REM-Aufnahmen solcher

Kristalle weisen einen schichtartigen Bau auf (siehe Abbildung 4.1), was auf eine polysynthetische Verzwillingung hindeutet.

Mit Hilfe einer EDX-Analyse konnten die Elemente Ag, Se und I nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.1). Eine Überprüfung der Zusammensetzung (EDX, interner Standard) bestätigt das röntgenographische Ergebnis.

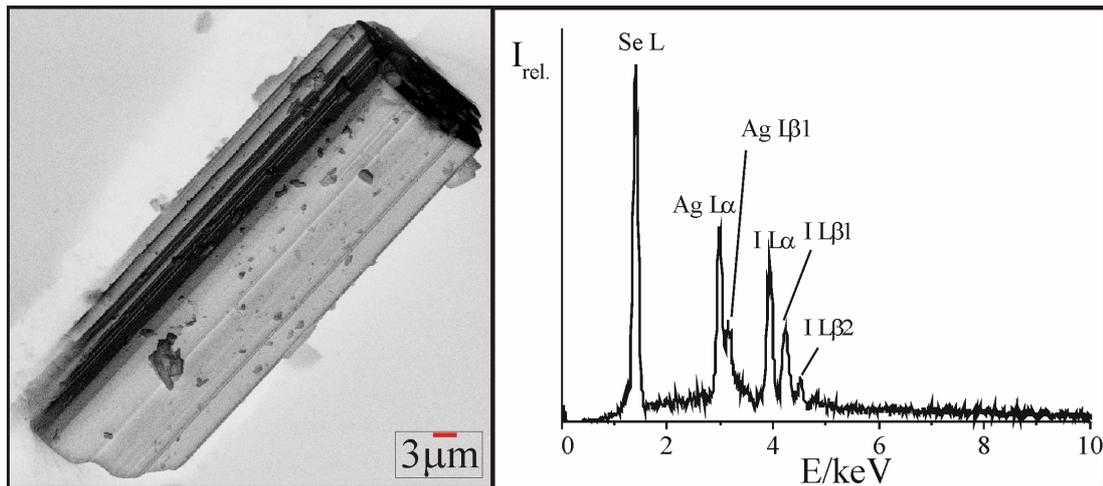


Abbildung 4.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines AgISe₃ Kristalls mit einzelnen stufigen Schichten (links) und EDX-Spektrum von AgISe₃ (rechts).

4.2.3.2 AgITe₃

AgITe₃-Kristalle sind grau-schwarz und von nadelförmiger Gestalt (Länge bis zu 0.1 mm, Durchmesser ca. 50 µm; siehe Abbildung 4.2). Bei den Kristallen handelt es sich im Gegensatz zu AgISe₃ meist um Einkristalle, die senkrecht zur Nadelachse ziemlich spröde sind und leicht brechen.

Um die Zusammensetzung näher zu überprüfen wurde ein EDX-Spektrum angefertigt. Es konnten die Elemente Ag, Te und I gefunden werden. Da es aber aufgrund der Nachbarschaft der Elemente Tellur (Ordnungszahl.: 52) und Iod (Ordnungszahl: 53) zur Überlappung der K - und L - Linien im EDX-Spektrum kommt, wurde außerdem ein WDX-Spektrum angefertigt. Eine Unterscheidung zwischen Tellur und Iod konnte hier eindeutig getroffen werden (siehe Abbildung 4.2).

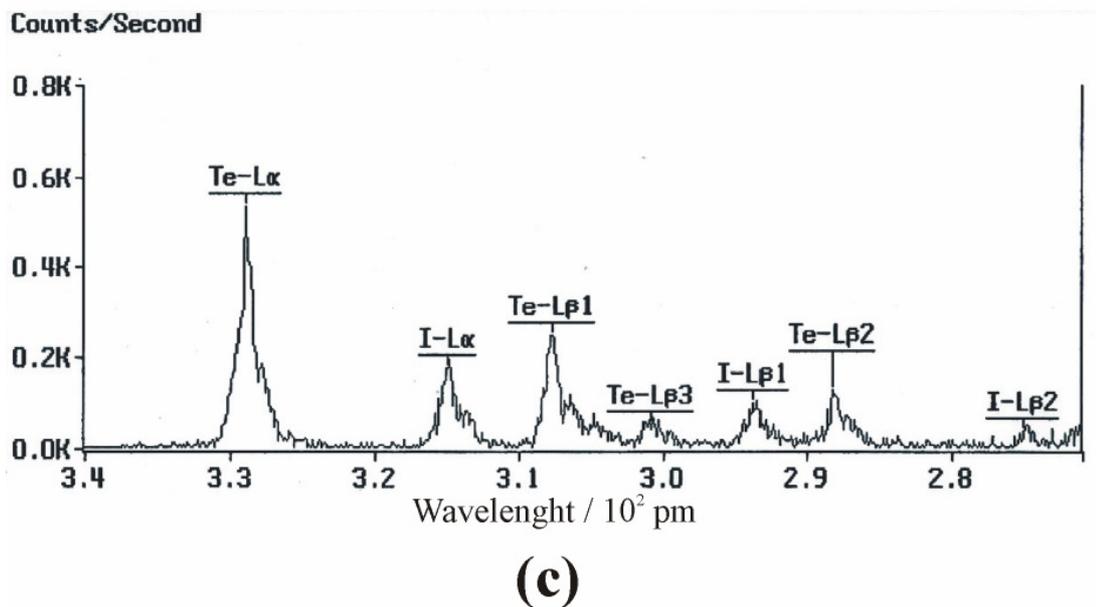
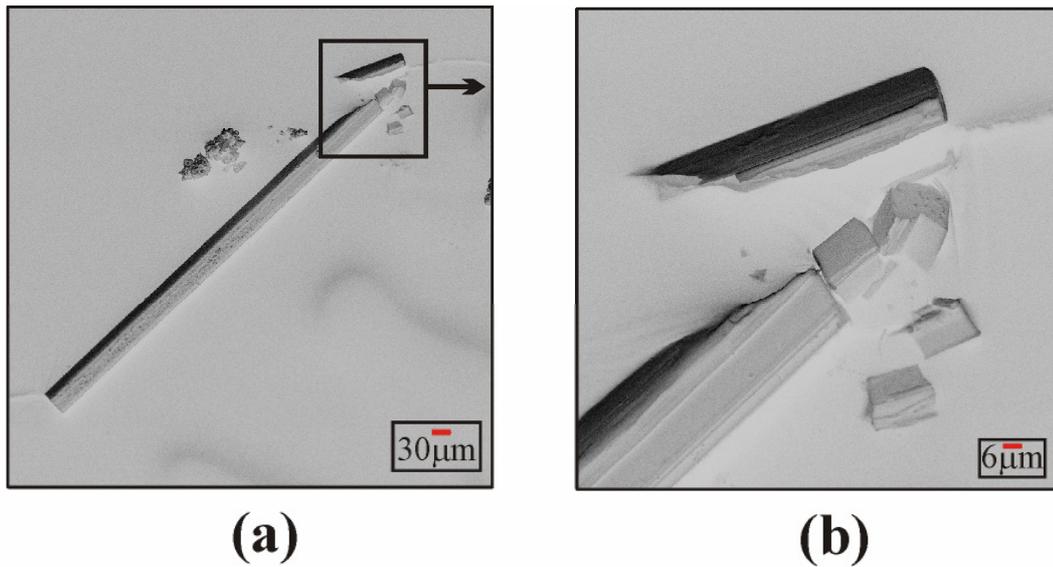


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nadelförmigen Kristalls (a) von AgITe_3 und Ausschnittsvergrößerung mit einem Bruchstück desselben Kristalls (b). WDX-Spektrum von AgITe_3 als Beleg, dass die Verbindung Tellur und Iod enthält (c).

4.2.4 Differenzthermoanalyse

4.2.4.1 AgISe_3

Um die thermischen Eigenschaften der Verbindung AgISe_3 zu untersuchen wurde eine frisch gemörserte Probe mit einer Aufheizrate von 5 K/min. im Temperaturbereich von 298 bis 673 K gemessen. Die Probe zeigt beim Aufheizen einen

endothermen Effekt mit einer Onset-Temperatur von $T_{\text{onset}} = 488 \text{ K}$ und beim Abkühlen einen exothermen Effekt bei $T_{\text{onset}} = 423 \text{ K}$ (vgl. Abbildung 4.3). Das nach der DTA erhaltene Produkt ist schwarz und wurde pulverröntgenographisch charakterisiert. Nach der thermischen Analyse kann röntgenographisch AgI und Se nachgewiesen werden. AgISe₃ schmilzt somit inkongruent gemäß:

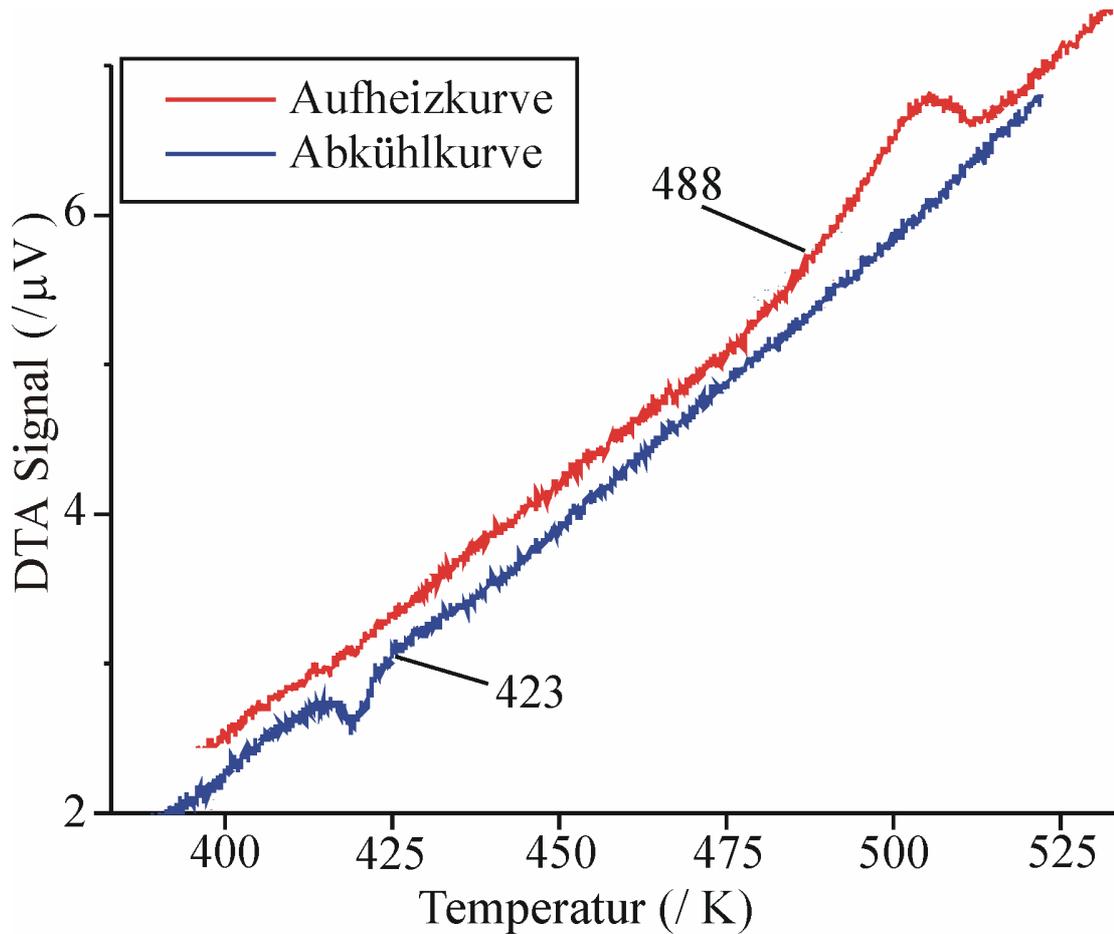


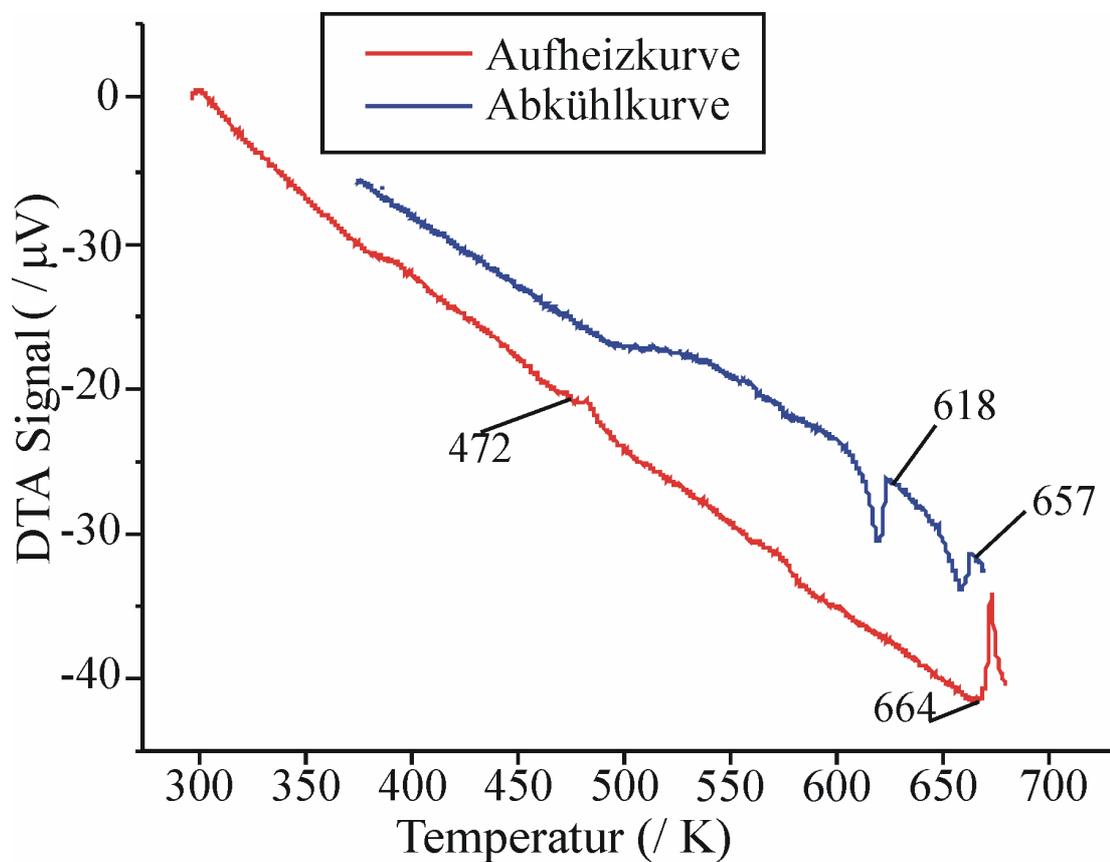
Abbildung 4.3: DTA-Messung der Verbindung AgISe₃ (Aufheizrate 5 K/h). Es wird nur der relevante Temperaturbereich zwischen 400 und 525 K gezeigt.

4.2.4.2 AgITe₃

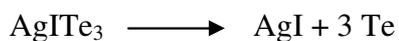
Eine gemörserte Probe der Verbindung AgITe₃ wurde im Temperaturbereich von 298 bis 673 K mit einer Heizrate von 5 K/h aufgeheizt und anschließend abgekühlt. Beim Aufheizen sind zwei endotherme und beim Abkühlen zwei exotherme Effekte zu beobachten (siehe Tabelle 4.3 und Abbildung 4.4).

Tabelle 4.3: Zuordnung der thermische Effekte von AgITe_3 .

Thermischer Effekt	Temperatur	Zuordnung
endotherm	T_{onset} bei 472 K	Zersetzung von AgITe_3
endotherm	T_{onset} bei 664 K	Aufschmelzen von Te
exotherm	T_{onset} bei 657 K	Kristallisation von AgI
exotherm	T_{onset} bei 618 K	Erstarren von Te

Abbildung 4.4: DTA-Messung von AgITe_3 im Temperaturbereich von 273 und 673 K (Aufheizrate 5 K/h).

Das nach dem DTA-Experiment erhaltene Produkt enthält nach pulverröntgenographischen Untersuchungen AgI und Te. AgITe_3 zersetzt sich gemäß:



4.2.5 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Pulverröntgenographischen Untersuchungen zufolge kristallisieren die Verbindungen AgICh_3 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) orthorhombisch primitiv. Da die isotype Verbindung CuBrSe_3 sowohl in $Pmna$ [100], als auch in $Pnc2$ [101] (Standardaufstellung von Nr. 30) in der Literatur beschrieben wurde, gab es hier keinen Hinweis auf die richtige Raumgruppe. Eine Verfeinerung der Diffraktogramme von AgICh_3 mit Least-Squares-Methoden erfolgte auf Basis der Daten der Röntgeneinkristallstrukturanalyse in der Raumgruppe $Pmna$. Einen weiteren Hinweis auf Zentrosymmetrie liefert das Ergebnis der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (Alternativverbot). Für AgISe_3 konnten lediglich drei Reflexe des gemessenen Pulverdiffraktogrammes nicht indiziert werden. Diese Reflexe lassen sich α -Se zuordnen. Das Diffraktogramm von AgITe_3 weist einen Fremdreﬂex auf, der von α -Te stammen könnte. Die Ergebnisse der letzten Verfeinerungszyklen sind in den Tabellen 4.4 und 4.5, die Pulverdiffraktogramme in den Abbildungen 4.5 und 4.6 dargestellt.

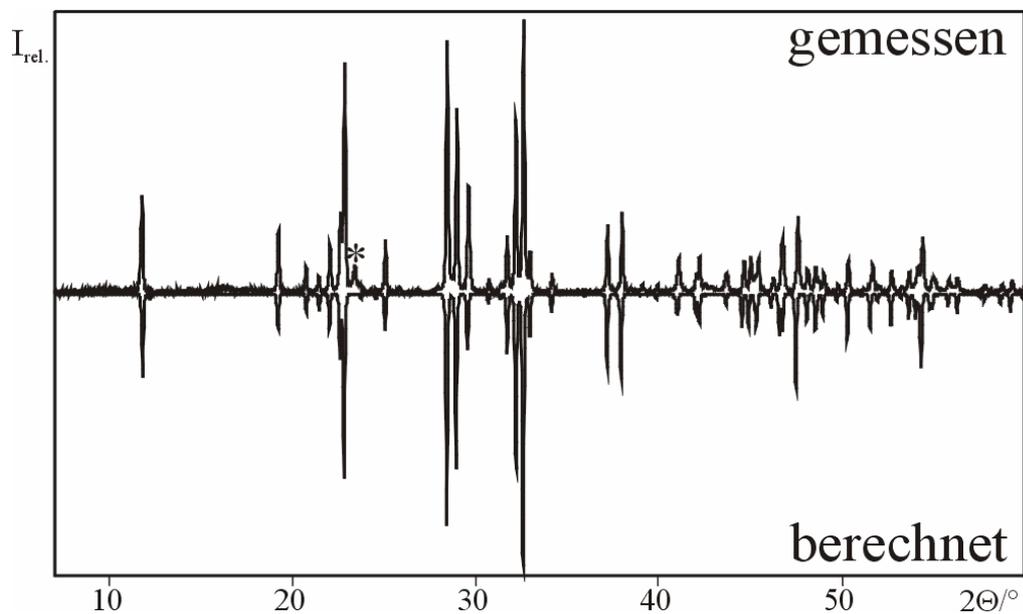
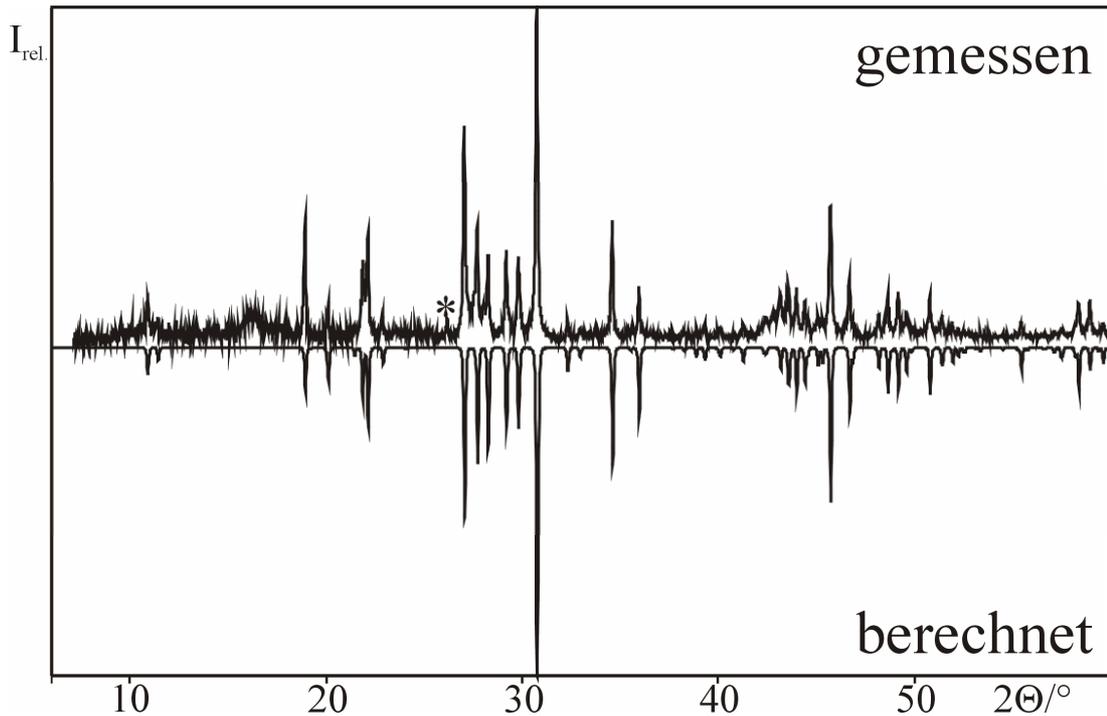


Abbildung 4.5: Pulverdiffraktogramm von AgISe_3 . Dem gemessenen Diffraktogramm (oben) wurde ein auf Basis von EK-Daten berechnetes Diffraktogramm (unten) gegenübergestellt. Der markierte Reflex lässt sich α -Se zuordnen.

Tabelle 4.4: Aus Pulverdaten ermittelte Gitterkonstanten von AgISe₃.

a/pm	b/pm	c/pm	KS / BT	Zellvol. /10 ⁶ pm ³
1498.7(6)	460.5(2)	826.7(3)	orth. P	570.5(4)
gem. Reflexe	einfach ind.	FOM	$\overline{\Delta(2\theta)}/^\circ$	
42	33	27.5	0.015	

Abbildung 4.6: Vergleich eines gemessenen Diffraktogramms der Verbindung AgITe₃ (oben) mit einem auf Basis der EK-Daten berechneten (unten). Der markierte Reflex lässt sich α-Te zuordnen.Tabelle 4.5: Aus Pulverdaten ermittelte Gitterkonstanten von AgITe₃.

a/pm	b/pm	c/pm	KS / BT	Zellvol. /10 ⁶ pm ³
1628.9(3)	469.0(2)	883.5(3)	orth. P	675.0(4)
gem. Reflexe	einfach ind.	FOM	$\overline{\Delta(2\theta)}/^\circ$	
29	23	35.7	0.006	

Die Reflexmuster der gemessenen Diffraktogramme zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus EK-Daten berechneten Diffraktogrammen.

4.2.6 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Kristalle der Verbindung AgISe_3 wurden mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ausgewählt. AgITe_3 -Kristalle konnten dagegen, aufgrund ihrer schwarz-grauen Farbe, nur unter normalen lichtmikroskopischen Bedingungen selektiert werden. Die Kristalle wurden mit Apiezon auf einer Glaskapillare (0.1 mm Durchmesser) befestigt und anschließend die Reflexintensitäten mit einem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer STOE-IPDS gemessen (mittels ϕ -Scans, ϕ -Increment: 1.3° (AgISe_3), 1.2° (AgITe_3)) bis $2\Theta = 60.9^\circ$ mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Alle untersuchten Kristalle der Verbindung AgISe_3 zeigen eine nicht-merohedrische systematische Mehrlingsbildung. Die einzelnen Individuen sind unter geringen Winkeln von $< 2^\circ$ miteinander verwachsen (Kontaktzwillinge) was eine Trennung der einzelnen Domänen nicht zuließ. Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurden deshalb möglichst nicht-überlagernde Reflexe des Hauptindividuums berücksichtigt. Trotzdem kann es zu einer Verfälschung von einzelnen Reflexintensitäten durch Koinzidenz einzelner Reflexe kommen. Dies führt zu leicht erhöhten Gütefaktoren und Restelektronendichten. Im Falle der Verbindung AgITe_3 konnten nicht-verzwilligte Kristalle vermessen werden.

Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch anhand einer optimierten Flächenbeschreibung (18 Flächen für AgISe_3 und 6 Flächen für AgITe_3). Dazu wurden die Kristallflächen mit Hilfe einer CCD-Kamera und dem Programm FaceIt Video [39] indiziert und die Dimensionen der Kristalle bestimmt. Eine weitere Optimierung der Kristallflächen erfolgte anhand von symmetrieäquivalenten Reflexen mit dem Programm X-SHAPE [40]. Für AgISe_3 ist die Absorptionskorrektur wegen der Verzwilligung allerdings fehlerbehaftet.

Eine Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde auf Basis von 8000 ausgewählten Reflexen unter Vorgabe einer orthorhombischen Metrik durchgeführt. Eine Analyse auf systematische Auslöschungen deutet auf die zonalen Auslöschungen der Form $h0l$ mit $l \neq 2n$ und $hk0$ mit $h \neq 2n$. Die diese Auslöschungen verursachenden Symmetrieelemente sind Gleitspiegelebenen $n \perp b$ bzw. $a \perp c$. Des Weiteren wurden serielle Auslöschungen der Form $h00$ mit $h \neq 2n$ und $00l$ mit $l \neq 2n$ gefunden, die auf die zweizähligen Schraubenachsen $2_1 \parallel a$ und $2_1 \parallel c$ hindeuten. Diese

Auslöschungsbedingungen sind charakteristisch für die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pmna$ (Nr. 53) oder die azentrische Raumgruppe $P2na$ (Nr. 30, **cab**). Die Reflexstatistik weist zweifelsfrei auf das Vorliegen von Zentrosymmetrie hin (siehe Abbildung 4.7). Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte in der Raumgruppe $Pmna$. Das Strukturmodell wurde durch sukzessive Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter konvergierten die Strukturmodelle mit akzeptablen Restdichten.

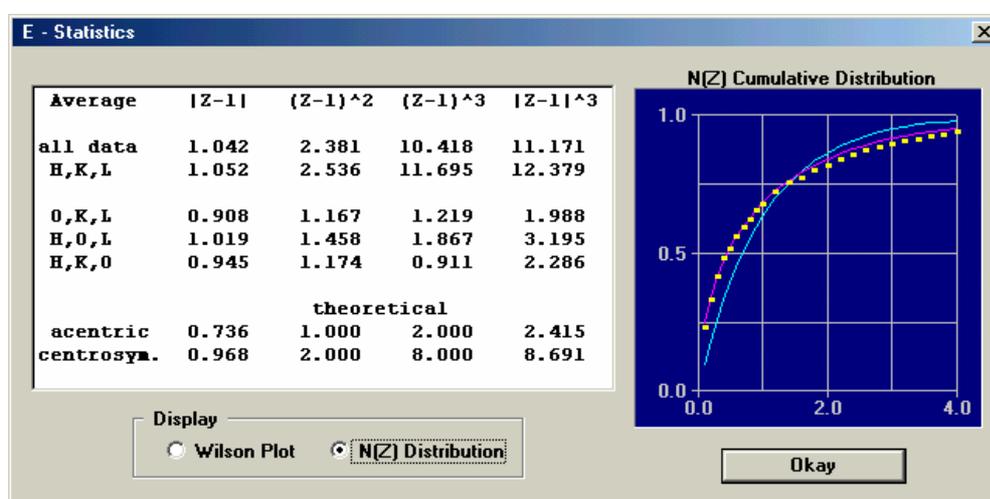


Abbildung 4.7: Ergebnis des N(Z)-Tests (Programm XRed, [38]) für $AgITe_3$.

In den Tabellen 4.6 und 4.8 sind jeweils die Mess- und Verfeinerungsparameter aufgeführt. Die relevanten intra- und intermolekularen Abstände und Winkel sowie die Lage- und äquivalent isotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 4.7 und 4.9 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, in den Tabellen 10.3 und 10.4 wiedergegeben.

Tabelle 4.6: Mess- und Verfeinerungsparameter für $AgISe_3$.

Name	Silber - triseleniodid
Summenformel	$AgISe_3$
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	471.65
Temperatur /K	293(2)

Fortsetzung Tabelle 4.6:

Wellenlänge /pm	71.069
ϕ -Inkrement /°	1.3
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	orthorhombisch, <i>Pmna</i> , <i>oP20</i>
Gitterkonstanten /pm	a = 1493.5(3), b = 458.9(1), c = 825.4(2)
Zellvolumen /10 ⁶ pm ³	565.7(2)
Z, röntgen. Dichte /Mg·m ⁻³	4, 5.538
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	28.156
F(000)	808
Kristallgrösse /mm ³	0.26 × 0.06 × 0.03
Messbereich (Θ) /°	2.82 – 30.52
Messbereich (h, k, l)	-21 ≤ h ≤ 17, -6 ≤ k ≤ 6, -11 ≤ l ≤ 11
Reflexe gemessen / unique / signifikant	1991 / 748 / 442
R _{int.} , R _{σ}	0.1294, 0.0961
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.52^\circ$	82.6%
T _{Min.} , T _{Max.}	0.1576, 0.8258
Verfeinerungsmethode	least-squares (volle Matrix) gegen F ²
Daten / Restraints / Parameter	748 / 0 / 27
S(F ²)	0.901
Absorptionskorrektur	numerisch, durch äquivalente Reflexe
R, wR2 [I>2 σ (I)]	0.0518, 0.1437
R, wR2 (gemessen)	0.0879, 0.1581
Extinktionskoeffizient	0.005(2)
$\Delta\rho_{\min.}, \Delta\rho_{\max.}$ /10 ⁻⁶ e·pm ⁻³	-2.0(5), 1.6(5)

Tabelle 4.7: Einige ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (/°) von AgICh₃.

AgCh₂I₂ – Tetraeder	AgISe₃	AgITe₃
Ag-Ch2	268.6(2) 2×	279.7(1) 2×
Ag-I	279.9(1) 2×	288.9(1) 2×
I ¹ -Ag-I ²	121.41(1)	122.66(1)
Ch2-Ag-Ch2	111.23(4)	108.07(1)
Ch2 ¹ -Ag-I	109.51(3)	108.80(1)
Ch2 ² -Ag-I	102.63(3)	103.96(1)
Ag ¹ -I-Ag ²	124.45(1)	128.91(1)
Ch₆ – Ring		
Ch1-Ch2	234.6(2)	98.10(4)
Ch2-Ch2	238.1(2)	100.74(6)
Ch2 ¹ -Ch1-Ch2 ²	272.9(1)	95.88(1)
Ch1-Ch2 ¹ -Ch2 ²	276.0(1)	100.23(2)

Tabelle 4.8: Mess- und Verfeinerungsparameter für AgITe₃.

Name	Silber – tritelluriodid
Summenformel	AgITe ₃
Molmasse /g·mol ⁻¹	617.57
Temperatur /K	293(2)

Fortsetzung Tabelle 4.8:

Wellenlänge /pm	71.069
ϕ -Inkrement /°	1.2
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	orthorhombisch, <i>Pmna</i> , <i>oP20</i>
Gitterkonstanten /pm	a = 1623.0(3), b = 469.6(1), c = 880.5(2)
Zellvolumen /10 ⁶ pm ³	671.1(2)
Z, röntgen. Dichte /Mg·m ⁻³	4, 6.113
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	20.248
F(000)	1024
Kristallgröße /mm ³	0.31 × 0.01 × 0.01
Messbereich (Θ) /°	2.63 – 30.33
Messbereich (h, k, l)	-23 ≤ h ≤ 22, -5 ≤ k ≤ 6, -11 ≤ l ≤ 12
Reflexe gemessen / unique / signifikant	5406 / 1048 / 853
R _{int.} , R _σ	0.0835, 0.0440
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.33^\circ$	99.3%
T _{Min.} , T _{Max.}	0.1576, 0.8258
Verfeinerungsmethode	least-squares (volle Matrix) gegen F ²
Daten / Restraints / Parameter	1048 / 0 / 27
S(F ²)	0.995
Absorptionskorrektur	numerisch, durch äquivalente Reflexe
R, wR2 [I>2σ(I)]	0.0285, 0.0694
R, wR2 (gemessen)	0.0388, 0.0726
Extinktionskoeffizient	0.0005(2)
$\Delta\rho_{\min.}, \Delta\rho_{\max.}$ /10 ⁻⁶ e·pm ⁻³	-1.8(4), 2.5(4)

Tabelle 4.9: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq}/pm²) von AgICh₃ (AgITe₃: kursiv).

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)
Ag	4g	3/4	0.7015(5)	1/4	420(5)
		<i>3/4</i>	<i>0.7057(3)</i>	<i>1/4</i>	<i>333(2)</i>
Se1	4h	1/2	0.6023(5)	0.2401(2)	291(5)
Te1		<i>1/2</i>	<i>0.6324(2)</i>	<i>0.21725(6)</i>	<i>219(2)</i>
Se2	8i	0.61862(8)	0.3710(3)	0.3749(3)	275(4)
Te2		<i>0.62483(2)</i>	<i>0.35589(8)</i>	<i>0.36338(5)</i>	<i>176(2)</i>
I	4e	0.66265(8)	0	0	338(4)
		<i>0.67345(3)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>228(2)</i>

4.2.7 Kristallstruktur

Die Verbindungen AgICh_3 , ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) kristallisieren orthorhombisch, isotyp zu CuBrSe_3 [100], in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pmna$ mit 4 Formeleinheiten in der primitiven Elementarzelle. Die Chalkogenatome besetzen die Lagen $4h$ ($\text{Ch}(1)$) und $8i$ ($\text{Ch}(2)$), Silber und Iod besetzen die Lagen $4g$ bzw. $4e$.

Als auffallendes Bauelement treten formal neutrale Ch_6 -Ringe in einer cyclohexananalogen Sessel-Konformation auf. Die Ch-Ch Bindungslängen betragen $234.6(2) \leq d(\text{Se-Se})/\text{pm} \leq 238.1$ bzw. $272.9 \leq d(\text{Te-Te})/\text{pm} \leq 276.0(1)$.

Die Silberatome zentrieren leicht verzerrte Tetraeder, deren Ecken aus jeweils zwei Iod- und zwei Ch -Atomen gebildet werden ($d(\text{Ag-I}) = 279.9(0)$ pm, $d(\text{Ag-Se}) = 268.6(0)$ pm (AgISe_3); $d(\text{Ag-I}) = 288.1(1)$ pm, $d(\text{Ag-Te}) = 279.7(1)$ pm (AgTe_3I) (vgl. Abbildung 4.8). Die Silber-Positionen zeigen in diesen Verbindungen keine ausgeprägten Schwingungsellipsoide und sind jeweils voll besetzt.

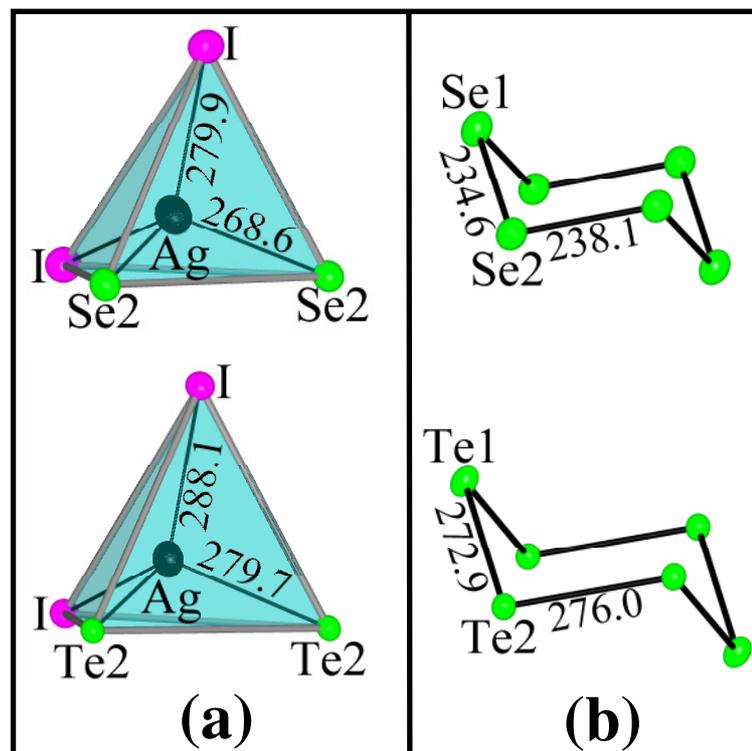


Abbildung 4.8: Vergleich der AgI_2Ch_2 -Tetraeder **(a)** und der cyclohexananalogen Ch_6 -Ringe **(b)** in den Verbindungen AgISe_3 und AgITe_3 (Maßstab aller Abbildungen identisch, die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, Abstände in pm).

Nur jeweils vier der sechs Ch-Ringatome (Ch2-Position) werden durch Silber koordiniert, während die beiden anderen Atome (Ch1-Position) lediglich innerhalb des Chalkogenringes an zwei weitere Chalkogenatome (Ch2) gebunden sind. Das Verknüpfungsmuster der Silberatome mit den Chalkogenringen ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Ring-Ebene der Ch_6 -Ringe liegt in der a-c-Ebene, die Ringe bilden somit Säulen entlang der kristallographischen b-Achse. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Ch_6 -Ringen wird entlang $[010]$ beobachtet und entspricht der Translationsperiode in dieser Richtung, also 459 pm (AgISe_3) bzw. 469 pm (AgITe_3 , vgl. Abbildung 4.10 a). Die Chalkogenringe bilden in der a-c-Ebene ein hexagonales Muster, wobei die in Abbildung 4.10 b rot dargestellten Ringe im Vergleich zu den grün dargestellten um 180° um die kristallographische b-Achse gedreht sind.

Der Raum zwischen den Ch_6 -Ringen wird durch Ag-I-Ag-I-Ketten, die eine 2_1 Schraube längs $[010]$ beschreiben, aufgefüllt (vgl. Abbildung 4.9 b). Die Schrauben sind Bestandteil der von Silber zentrierten AgCh_2I_2 -Tetraeder, die über gemeinsame Ecken (Iod-Atome) zu einer eindimensionalen Tetraederkette verknüpfen (siehe Abbildung 4.9 c).

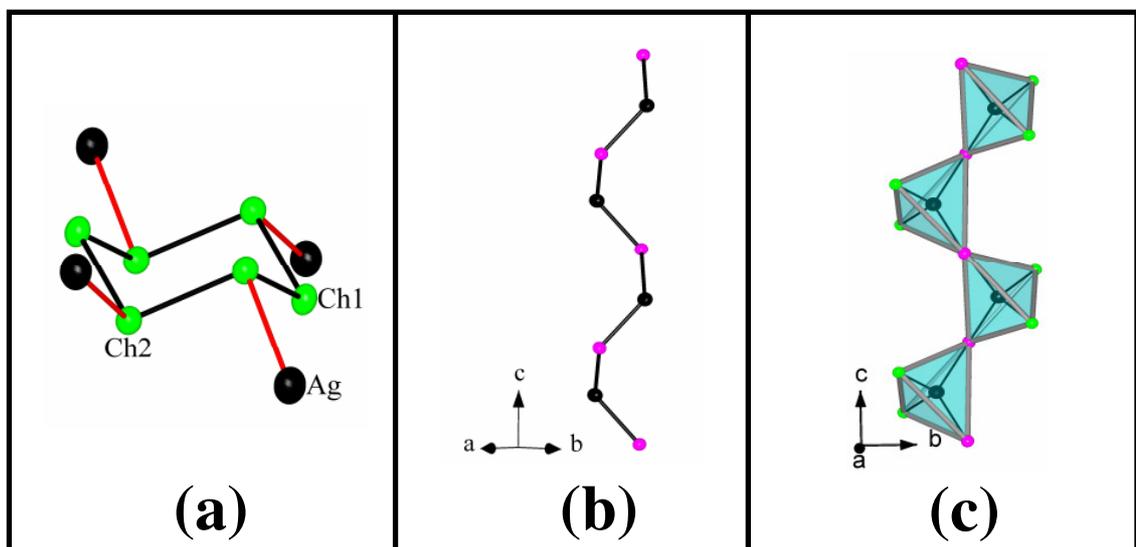


Abbildung 4.9: Charakteristische Strukturelemente der Verbindungen AgICh_3 . Cyclohexanaloger Ch_6 -Ring mit koordinierenden Silberatomen an der Ch2-Position(a); Ag-I-Schraube (b); eckenverknüpfter ${}^1_\infty[\text{AgI}_2\text{Ch}_2]$ -Tetraederstrang parallel $[001]$ (c).

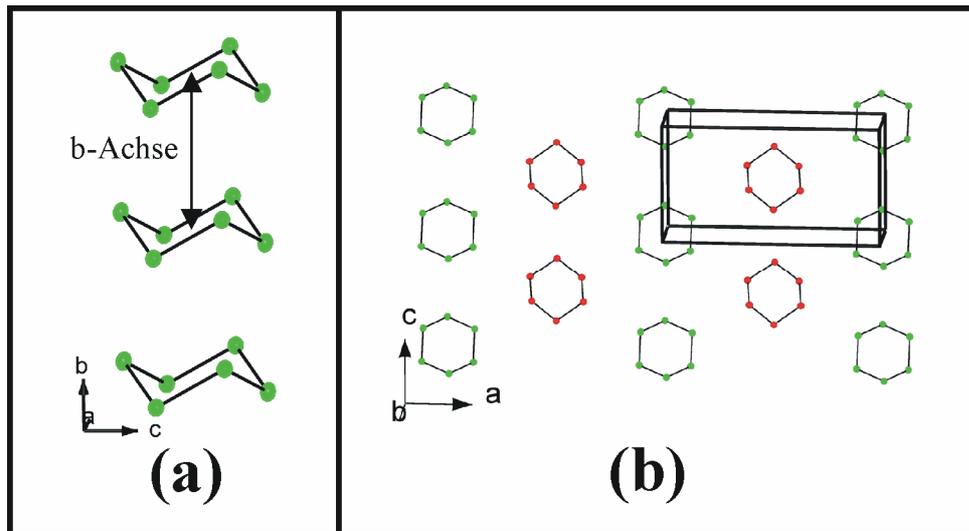


Abbildung 4.10: Stapelung der Ch_6 -Ringe entlang $[010]$ (a) und ihre Anordnung in (010) (b). Der Abstand zwischen benachbarten Ringen entspricht dem Betrag der b -Gitterkonstanten (a).

Die Ag-I-Ag -Stränge verknüpfen mit den Ch_6 -Ringen zur Gesamtstruktur. Die Nadelachse der AgICh_3 Kristalle entspricht der kürzesten Achse, also der b -Achse (siehe Abbildung 4.11).

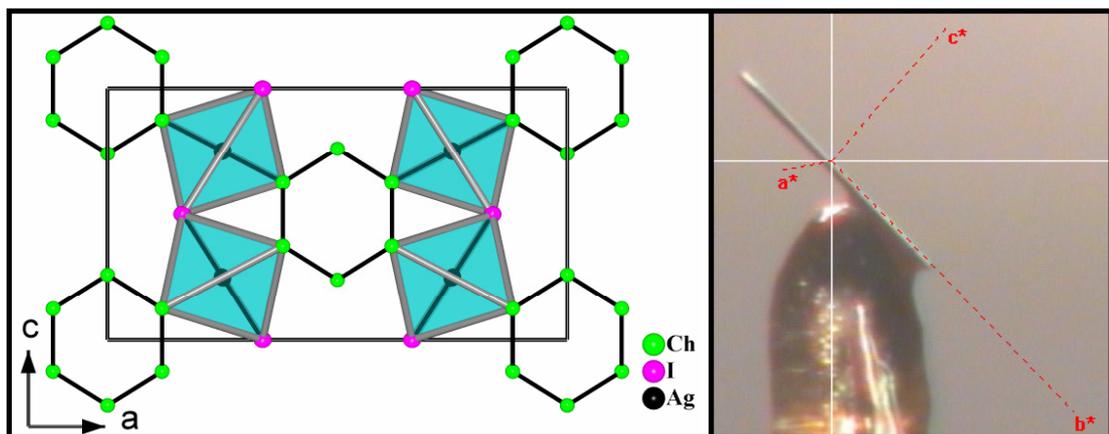


Abbildung 4.11: Projektion der Kristallstruktur von AgICh_3 entlang $[0-10]$ (links) und Wachstumsrichtung eines nadelförmigen Kristalls der Verbindung AgITe_3 (rechts).

4.2.8 Stabilisierung der Ch₆-Ringe

Um die Stabilisierung der Ch₆-Ringe zu verstehen, wurde einerseits das Bindungsverhalten der Chalkogenatome in einigen Kompositmaterialien untersucht, und andererseits in der Literatur nach polykationischen sowie polyanionischen zyklischen Ch₆-Spezies gesucht.

4.2.8.1 Bindungsverhältnisse der Ch₆-Ringe in bekannten Verbindungen

Zunächst sollen die Bindungsverhältnisse einiger bekannter Verbindungen mit Ch₆-Ringen näher betrachtet werden.

Rhomboedrisches Selen [110,111] besteht aus isolierten Se₆-Einheiten und kristallisiert in der Raumgruppe *R*-3. Die Sechsringe sind entlang [001] gestapelt und weisen als kürzesten Abstand den Betrag der c-Achse auf (442.9 pm). Dies weist auf schwache van der Waals Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Ringen hin.

Bei den Verbindungen, die cyclohexananaloge, formal neutrale Ch₆-Ringen enthalten (vgl. Tabelle 4.1), wird das Chalkogen durch koordinative Bindungen an das Metallkation stabilisiert. Ein Vergleich der unterschiedlich koordinativ gebundenen Ch-Atome einiger dieser Verbindungen ist in Abbildung 4.12 wiedergegeben.

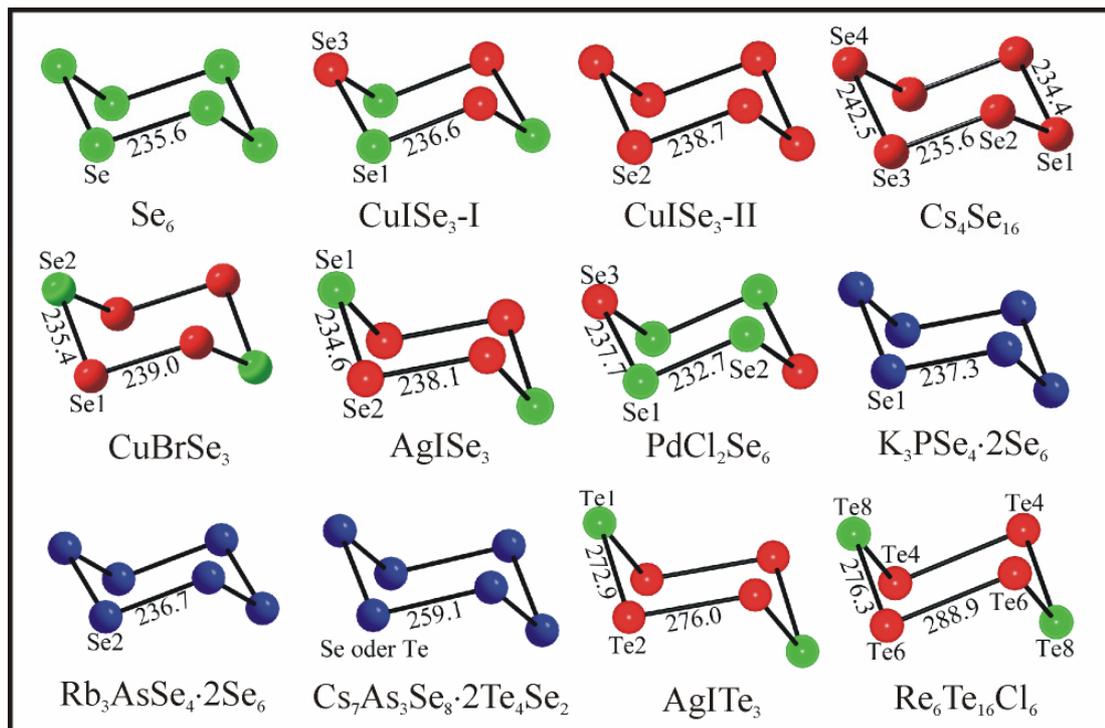


Abbildung 4.12: Ch₆-Ringe in Selen und in verschiedenen Verbindungen. Die einfach koordinierten Atome sind jeweils rot dargestellt, die zweifach koordinierten blau und die unkoordinierten grün (Abstände in pm).

In den Verbindungen des CuBrSe₃-Typs und in Re₆Te₁₆Cl₆ [104] verknüpfen die Metallatome (Cu, Ag oder Re) an den 1,2,4- und 5-Positionen. Es bleiben also jeweils zwei der 6 Ringatome unkoordiniert. Im CuISe₃-Typ [85] treten zwei unterschiedlich koordinierte Ch₆-Ringe auf, der erste Ring ist nur an den 1,3- und 5-Positionen der Ringe, der zweite an allen 6 Ringatomen koordiniert. Eine ähnliche Koordination besitzt Se₆ in Cs₄Se₁₆ [106] (= Cs₄Se₁₀·Se₆). In der Verbindung PdCl₂Se₆ [102] sind nur zwei der Ringatome in para-Stellung (1,4-Position) koordiniert. Die letzte Koordinationsvariante, nämlich eine zweifache Koordination der Alkalimetalle an alle Ringatome tritt in den Verbindungen Rb₃AsSe₄·2Se₆, K₃PSe₄·2Se₆, und Cs₃AsSe₄·2Cs₂As₂Se₄·6Te₄Se₂ auf.

Insgesamt sind in den beschriebenen Kompositmaterialien also mindestens zwei der sechs Chalkogenringatome koordiniert. Alle Koordinationsvarianten sind symmetrisch bezüglich des Schwerpunktes der Ch₆-Ringe.

Betrachtet man die Se-Se-Bindungslängen in den Ringen dieser Verbindungen, so fällt auf, dass die Art der Koordination nur einen marginalen Einfluss auf diesen

Wert besitzt und die Abstände nur wenig (1-2%) vom Se-Se-Abstand in elementarem Selen abweichen.

Eine Analyse der Me-Ch-Bindungslängen der diskutierten Verbindungen zeigt, dass diese nicht länger sind als in entsprechenden binären Verbindungen. Die Ag-Ch-Bindungslängen liegen für AgISe_3 ($d(\text{Ag-Se}) = 268.6(2)$ pm) etwas über der Summe der Kovalenzradien ($d(\text{Ag}^0\text{-Se}^0) = 261$ pm, [118]), für AgITe_3 ($d(\text{Ag-Te}) = 279.7(1)$ pm) im Bereich der Summe der Kovalenzradien ($d(\text{Ag}^0\text{-Te}^0) = 281$ pm, [118]).

Als zweites wichtiges Vergleichskriterium für die Ch_6 -Ringe sollen ihre Diederwinkel (zur Begriffsklärung siehe Abbildung 4.13) untersucht werden. Da zur Beschreibung dieser Ringe sehr oft der Begriff „cyclohexanalog“ verwendet wurde, soll auch der Diederwinkel von Cyclohexan in der Gasphase zum Vergleich herangezogen werden (siehe Tabelle 4.10).

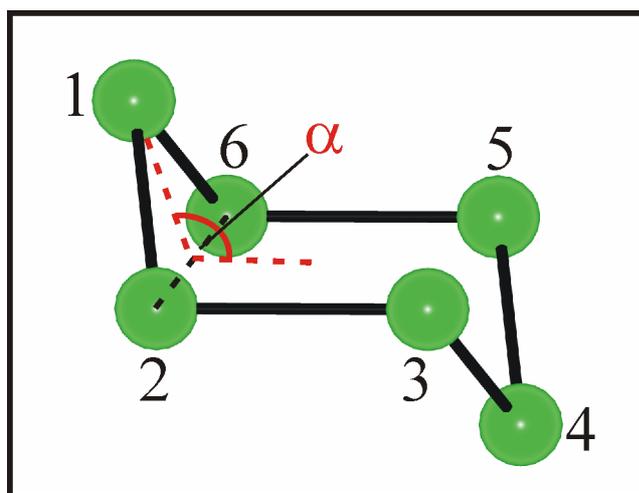


Abbildung 4.13: Der Diederwinkel α des Ch_6 -Ringes. ist der Winkel zwischen den Ebenen gebildet aus den drei Atomen **1**, **2** und **6** und den vier Atomen **2**, **3**, **5** und **6**.

Tabelle 4.10: Diederwinkel von Cyclohexan, S_6 und Se_6 im Vergleich mit den Ch_6 -Ringen einiger Kompositmaterialien. Z. T. sind mehrere Diederwinkel möglich. Das in Klammern angegebene Atome befindet sich jeweils in der Spitze der Dreiergruppe (**1**, vgl. Abbildung 4.13). Die Durchschnittswerte der Diederwinkel sind rot markiert.

Verbindung	Diederwinkel α der Sechsringe /°	Literatur
Cyclohexan (C_6H_{12})	130.3	[119]
S_6	105.5	[109]

Fortsetzung Tabelle 4.10:

Verbindung	Diederwinkel α der Sechsringe /°	Literatur
Se ₆	107.62	[111]
CuISe ₃ -I	106.8 (Se3, 1x), 108.45 (Se1, 1x), 108.11 (Se1, 2x), 107.13 (Se1, 2x), d ≈ 107.62	[85]
CuISe ₃ -II	103.47	[85]
Cs ₄ Se ₁₆	106.22 (Se4), 103.85 (Se3, 2x), 109.65 (Se2, 2x), 108.97 (Se1), d ≈ 107.03	[106]
CuBrSe ₃	105.75 (Se1, 4x), 106.86 (Se2, 2x), d = 106.12	[100]
AgISe ₃	106.50 (Se1, 2x), 104.87 (Se2, 4x), d ≈ 105.41	[d. Arbeit]
PdCl ₂ Se ₆	105.51 (Se1, 2x), 104.80 (Se2, 2x), 103.13 (Se3, 2x), d = 104.48	[102]
K ₃ PSe ₄ ·2Se ₆	110.08	[105]
Rb ₃ AsSe ₄ ·2Se ₆	111.06	[103]
Cs ₇ As ₃ Se ₈ ·2Se ₂ Te ₄	108.47	[103]
AgITe ₃	105.38 (Te1, 2x), 102.64 (Te2, 4x), d ≈ 103.55	[d. Arbeit]
Re ₆ Te ₁₆ Cl ₆	102.03 (Te4, 2x), 102.50 (Te6, 2x), 93.92 (Te8, 2x), d ≈ 99.48	[104]

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass alle Verbindungen mit Ch₆-Ringen (außer Re₆Te₁₆Cl₆) ähnlich wie beide Elementmodifikationen S₆ [109] und Se₆ [111] Diederwinkel zwischen 102 und 112° aufweisen. Cyclohexan hat einen größeren Diederwinkel von 130.3° [119]. Somit wäre es eigentlich richtiger für die beschriebenen Kompositmaterialien von S₆- bzw. Se₆-analogen Verbindungen zu sprechen (Anmerkung: Der Begriff „cyclohexananalog“ wird trotzdem aufgrund der ähnlichen Gestalt der Ch₆-Ringe zu Cyclohexan verwendet.).

Eine eindeutige Regel zwischen Koordination bzw. dem Einfluss der unterschiedlichen, koordinierenden Metallkationen an die Ch₆-Ringe lässt sich allerdings nicht ableiten. Einerseits fällt auf, dass alle Verbindungen mit Alkalimetallkationen die größten Diederwinkel (> 108°) aufweisen, was aber auch mit ihrer Zweifachkoordination in Verbindung stehen könnte. Andererseits sind die Diederwinkel der Te₆- oder der gemischten (Se, Te)₆-Ringe immer etwas kleiner als jene der Se₆-Ringe. Dies könnte im Zusammenhang mit der Stabilisierung der Te₆-Ringe stehen. Eine entsprechende Untersuchung dieser Annahme soll in Zukunft Gegenstand von ab initio- bzw. DFT-Rechnungen sein.

$\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$ nimmt mit zwei sehr kleinen Diederwinkeln nahe 90° eine Sonderstellung ein, die offenbar damit zu erklären ist, dass sie sich als Rheniumclusterverbindung auch strukturell von den anderen Kompositmaterialien unterscheidet.

Um die Bindungsverhältnisse in AgISe_3 und AgITe_3 näher zu untersuchen, wurden in Kooperation Dichtefunktionalrechnungen mit dem Programm TB-LMTO-ASA (Version 4.7 c, [120]) unter Verwendung des lokalen Austauschkorrelationspotentials nach von Barth und Hedin [121], durchgeführt. Der Basissatz enthielt TB-LMTO's für Ag 5s, 5p, 4d, 4f, für Se 4s, 4p, 4d, für I 6s, 5p, 5d, 4f und für Te 5s, 5p, 5d, 4f. Interstitielle Kugeln wurden automatisch eingefügt, um vollständige Raumerfüllung zu erreichen. Die Integration im reziproken Raum wurde mit der Tetraeder-Methode durchgeführt [122,123].

Zur Bindungsanalyse wurde die Kristallorbital-Hamilton-Population (COHP) verwendet [124,125]. Für bindende Beiträge wurden positive Werte und für antibindende negative Werte angegeben (vgl. auch Ordinatenbeschriftung). Die Elektronen-Lokalisierungsfunktion (ELF) wurde berechnet, um Bindungs- sowie einsame Elektronenpaare zu visualisieren [126-128].

Aus den ELF-Darstellungen geht klar ein signifikanter Unterschied zwischen den an Silber koordinierten Chalkogenatomen (Ch2) und den nicht-koordinierten Chalkogenatomen (Ch1) hervor. Ein freies Elektronenpaar der Ch2-Atome ist direkt an der Bindung zum benachbarten Silberatom in Form einer Charge-Transfer-Bindung beteiligt (siehe Abbildungen 4.14 und 10.9). Dieser Unterschied geht auch aus den ELF-Darstellungen von Se_6 hervor ([126-128], vgl. Abbildung 10.10). In PdCl_2Se_6 kann man vergleichbare Bindungsverhältnisse feststellen. Allerdings soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass Interpretationen von Bindungsverhältnissen aufgrund von ELF-Daten nach Burdett et al. [129] mit Vorsicht betrachtet werden müssen.

Die nicht von Silber koordinierten Ch1-Positionen in AgICh_3 weisen bezüglich der Ladungsbilanz große Ähnlichkeit zu rhomboedrischem Se_6 [111] auf und unterscheiden sich von den koordinierten Ch2-Positionen (vgl. Tabelle 4.11).

Tabelle 4.11: Elektronen, die von den Chalkogen- bzw. Silberatomen in AgICh_3 (Ch = Se, Te) und Se_6 [111] in „empty-spheres“ oder Nachbaratome lokalisiert sind.

	AgISe_3	Se_6	AgITe_3
$q(\text{Ch1})$	1.21	1.18	1.17
$q(\text{Ch2})$	0.99		1.137
$q(\text{Ag})$	0.5		0.63

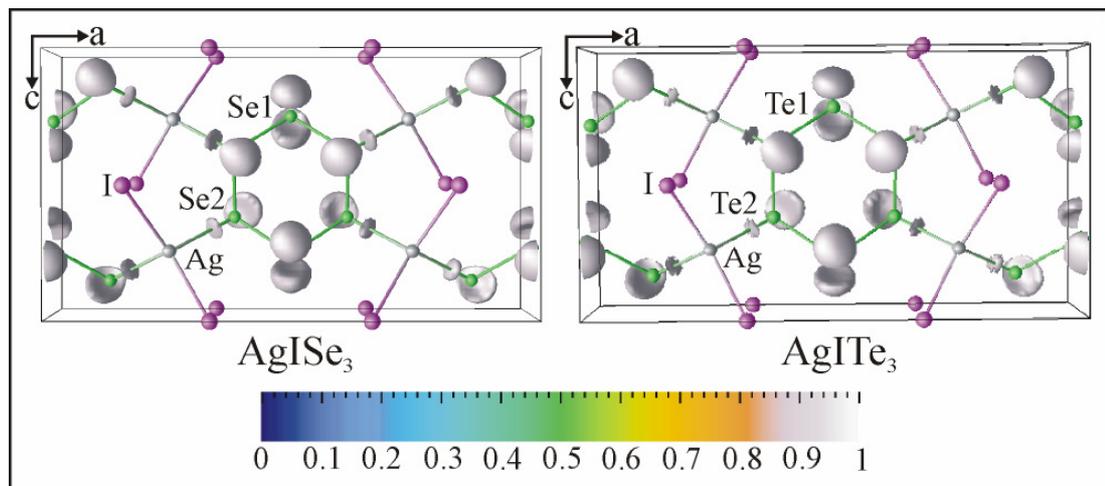


Abbildung 4.14: Projektionen der Kristallstrukturen zusammen mit den Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELF-Wert jeweils 0.9) für AgISe_3 (links) und AgITe_3 (rechts, Blick in [010]). Die Beteiligung des freien Elektronenpaares der Ch2-Atome an der Ag-Ch-Bindung wird durch die signifikante Reduktion seines Volumens im Vergleich zu dem nicht-interagierenden freien Elektronenpaar verdeutlicht.

Aris et. al. [130] vermuten, dass die einsamen Elektronenpaare des Se_6 -Ringes die leeren 5s und 5p Zustände der Ag^+ -Ionen besetzen und dass von den $4d^{10}$ Elektronen dieser Ionen teilweise nichtbindende σ^* -Orbitale der Se_6 -Ringe besetzt werden.

Eine Betrachtung der von den Ch_6 -Ringen dominierten COHP- gemeinsam mit den integrierten COHP-Werten (ICOHP) für die Ag-Ch2- und die Ch1-Ch2-Bindungen zeigt bindende elektronische Zustände unterhalb der Fermi-Energie (E_F). Diese bindenden Zustände wechseln unmittelbar oberhalb der Fermi-Energie zu antibindenden Zuständen. Bislang gibt es keine schlüssige Erklärung, warum die

Verminderung der Elektronendichte der Ch_6 -Ringe durch das Metallkation des Kompositmaterials (hier Ag^+), zu einer Stabilisierung dieser führt (alle Abbildungen der theoretischen Rechnungen sind im Anhang, in den Abbildungen 10.11 bis 10.27 aufgeführt).

4.2.8.2 Polyanionische und polykationische Ch_6 -Ringe

Theoretische Rechnungen zeigen, dass die Ch_6 -Ringe bei Zugabe von Elektronen instabil werden [131]. Dies steht im Einklang mit den ICOHP von AgICh_3 . Tatsächlich sind bisher keine anionischen Polychalkogenide mit isolierten Ch_6 -Ringen bekannt. Es existieren zwar Verbindungen, die formal $(\text{Ch}_6)^{n-}$ -Ionen enthalten [z. B. 132-135], diese Ionen sind aber ketten- oder schichtartig aufgebaut.

Im Gegensatz dazu existieren entsprechende polykationische Ch_6 -Ringe, wie z.B. Ch_6I_2^+ [136-138] bzw. $[\text{Se}_6\text{I}_{2/2}]_n^+$ [139,140] (Sessel-Konformation, verzerrter Würfel), Te_6^{2+} [141,142] (Boot-Konformation, auch heteroatomar mit S, Se), und Te_6^{4+} [143-145] (trigonal prismatische Koordination). Burns et al. [143] beschreiben, wie man von der Sessel-Konformation durch Wegnahme von jeweils 2 Elektronen über die Boot-Konformation zur trigonal prismatischen Koordination gelangt (Anmerkung: eine Übersicht, vor allem zum Thema Tellurpolykationen, ist bei Beck [146] zu finden).

Um also eine Stabilisierung des Ch_6 Ringes zu erreichen, gibt es offenbar zwei Möglichkeiten:

1. Der Ch_6 -Ring ist (partiell) positiv geladen und seine Ladung ist über den Ring delokalisiert. Dies ist der Fall für alle hier aufgeführten Kompositmaterialien und die oben beschriebenen Verbindungen.
2. Der Ch_6 -Ring ist ungeladen und wird nur durch van der Waals Kräfte anderer Ringe stabilisiert. Dies ist der Fall für die Elementmodifikationen S_6 [109] und Se_6 [110,111]. Eine Elementmodifikation Te_6 existiert möglicherweise deshalb nicht, weil sie durch schwache van der Waals Kräfte nicht stabilisiert werden kann.

4.2.9 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

4.2.9.1 Schwingungsabzählung

Die Verbindungen AgICh_3 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) kristallisieren isotyp zu CuBrSe_3 [100] in der Raumgruppe $Pmna$ (D_{2h}^7 , $Z=4$) mit $N = 20$ Atomen in der primitiven Elementarzelle.

Die Atome besetzen die Lagen $8i$ (Ch_2), $4h$ (Ch_1), $4g$ (Ag) und $4e$ (I).

Die Durchführung der Faktorgruppenanalyse nach der tabellarischen Methode von Rousseau [147] ergibt 51 optische Moden, von denen 21 IR-aktiv sein sollten und 30 Raman-aktiv:

$$\begin{array}{r}
 \Gamma_{\text{Tot.}} : 7 A_g \oplus 6 A_u \oplus 8 B_{1g} \oplus 9 B_{1u} \oplus 7 B_{2g} \oplus 8 B_{2u} \oplus 8 B_{3g} \oplus 7 B_{3u} \quad n_{\text{dim.}} = 60 \\
 - \Gamma_{\text{Tra.}} : \qquad \qquad \qquad 1 B_{1u} \qquad \qquad \oplus 1 B_{2u} \qquad \qquad \oplus 1 B_{3u} \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} : 7 A_g \oplus 6 A_u \oplus 8 B_{1g} \oplus 8 B_{1u} \oplus 7 B_{2g} \oplus 7 B_{2u} \oplus 8 B_{3g} \oplus 6 B_{3u} \quad n_{\text{dim.}} = 57
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe D_{2h} ergibt sich, dass die ungeraden Rassen B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} IR-aktiv und die geraden Rassen A_g , B_{1g} , B_{2g} , und B_{3g} Raman-aktiv sind. Die ungerade Rasse A_u ist inaktiv.

4.2.9.2 FT-Raman-Spektren

Um eine Zuordnung der beobachteten Ramanbanden zu treffen, wurden die bei RT aufgenommenen FT-Raman-Spektren von AgISe_3 und AgITe_3 untereinander und mit denen von CuBrSe_3 und CuISe_3 [148] verglichen.

Es können jeweils zwei starke Banden in den Ramanspektren der Verbindungen CuBrSe_3 (272 und 247 cm^{-1} , [148]), CuISe_3 (264 und 243 cm^{-1} [148]), AgISe_3 (264 und 241 cm^{-1}) und AgITe_3 (180 und 170 cm^{-1}) beobachtet werden (siehe Abbildung 4.15).

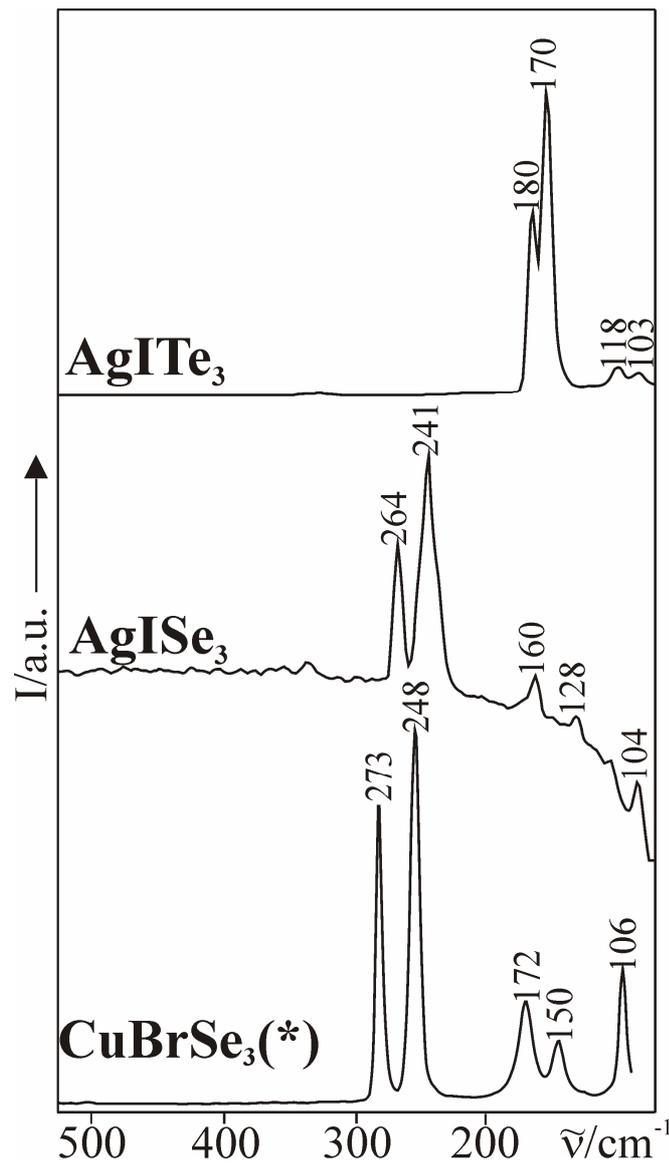


Abbildung 4.15: RT-FT-Raman Spektren von AgISe_3 und AgITe_3 im Vergleich mit CuBrSe_3 ((*)) entnommen aus [86]).

Die höherfrequenten Ramanbanden bei 264 (CuISe_3) und 272 cm^{-1} (CuBrSe_3) werden von Sarfati et al. [148] $\nu(\text{Cu-Se})$ -Streckschwingungen zugeordnet. Sie erklären ihre Zuordnung damit, dass die Wellenzahl dieser Bande höher liegt, als in jedem Selenallotrop und auch höher als in flüssigem Selen. Unter der Annahme der Autoren [148], dass die Kraftkonstanten einer Cu-S- und einer Cu-Se-Bindung nahezu identisch sind, erhält man einen Skalierungsfaktor von 0,77 (ergibt sich aus den inversen Quadratwurzeln der reduzierten Massen) für die Schwingungsfrequenzen $\nu_{\text{Cu-Se}}/\nu_{\text{Cu-S}}$ [148]. Da $\nu(\text{Cu-S})$ -Streckschwingungen bei 342 cm^{-1} [149] beobachtet werden, sollten $\nu(\text{Cu-Se})$ -Streckschwingungen ungefähr bei

272 cm^{-1} liegen. Die niederfrequenten Banden bei 243 cm^{-1} (CuISe_3) und 247 cm^{-1} (CuBrSe_3) werden in diesem Artikel $\nu(\text{Se-Se})$ -Streckschwingungen der Se_6 -Ringe zugeordnet. Diese Bande könnte für AgISe_3 aber auch ähnlich wie bei Ag_2Se (siehe Anhang, Abbildung 10.28) einer $\nu(\text{Ag-Se})$ -Streckschwingung zugeordnet werden. Für Ag_2Se wird die intensivitätsstärkste Bande bei 236 cm^{-1} beobachtet.

Da die beiden Verbindungen AgISe_3 und CuBrSe_3 jedoch das gleiche Bandendublett aufweisen (vgl. Abbildung 4.15), scheint die Zuordnung von Sarfati et al. [148] falsch zu sein. Es handelt sich möglicherweise bei beiden Banden um $\nu(\text{Se-Se})$ -Streckschwingungen der Se_6 -Ringe. Entsprechendes gilt für AgITe_3 .

Bestätigt wird diese Annahme durch weitere Analogien zu $(\text{NPr}_4)_2\text{Se}_{11}$ [108] und einigen Diseleniden [150,151], deren Bandenlagen in Tabelle 4.12 mit AgICh_3 sowie Selen- und Tellurmodifikationen verglichen werden.

Tabelle 4.12: Vergleich der $\nu(\text{Ch-Ch})$ -Streckschwingungen ($/\text{cm}^{-1}$) einiger Elementmodifikationen und Verbindungen mit AgICh_3 .

Elemente / Verbindungen	Bande 1	Bande 2	Bande 3	Bande 4	Bande 5
trigonales Se (Raman) [152]				237	233
α -Se (Raman) [152]			254	249	239
AgISe₃ (Raman) [d. Arbeit]			264	241	
PdCl_2Se_6 (Raman) [102]		275	256	237	
$(\text{NPr}_4)_2\text{Se}_{11}$ (FIR) [108]	309	270	262	238	
MnSe_2 (Raman) [151]			267	233	
RuSe_2 (Raman) [150]				233	
OsSe_2 (Raman) [150]				230	220
trigonales Te (Raman) [153]					140
Te_8 in Zeolith A (Raman) [154]			182		
„ Te₆ “ in Mordenit (Raman) [155]			185	172	
AgITe₃ (Raman) [d. Arbeit]			180	170	
OsTe_2 (Raman) [151]				175	
RuTe_2 (Raman) [151]			179		159

Um die Zuordnung der $\nu(\text{Te-Te})$ - (180 und 170 cm^{-1}) und der $\nu(\text{Se-Se})$ -Streckschwingungen (264 und 241 cm^{-1}) zu überprüfen, wurden die entsprechenden Wellenzahlen gemeinsam mit den Werten für $\nu(\text{S-S})$ -Streckschwingungen in zyklischem S_6 (471 und 448 cm^{-1}) [156] gegen die inverse Quadratwurzel der Atommassen aufgetragen. Eine vergleichbare Auftragung ist für Ch_8 -Ringe in [154] zu finden.

Beide Streckschwingungsmoden zeigen hierbei lineare Abhängigkeiten der Wellenzahl von der inversen Quadratwurzel der Atommassen mit einem R^2 -Wert von jeweils $0,9997$ (siehe Abbildung 4.16). Dies ist ein möglicher Hinweis auf die Richtigkeit der Zuordnung der $\nu(\text{Ch-Ch})$ -Streckschwingungen zu den Ch_6 -Ringen in AgICh_3 .

$\nu(\text{Te-Te})$ -Streckschwingungen für Te_6 -Ringe wurden außerdem bereits in Mordenit-Einkristallen (zeolithartiges Alumosilikat) und für Ditelluride bei ähnlichen Wellenzahlen beobachtet [151,155]. Vergleichbare Bandenlagen wie in AgITe_3 konnten weder in den FIR- oder den Ramanspektren von Ag_2Te noch für AgGaTe_2 [157] im Bereich von 160 - 185 cm^{-1} beobachtet werden. Der endgültige Beweis für die Richtigkeit der Zuordnung der Bandenlagen für AgICh_3 kann aber nur durch polarisierte Ramanmessungen an Einkristallen durchgeführt werden und soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

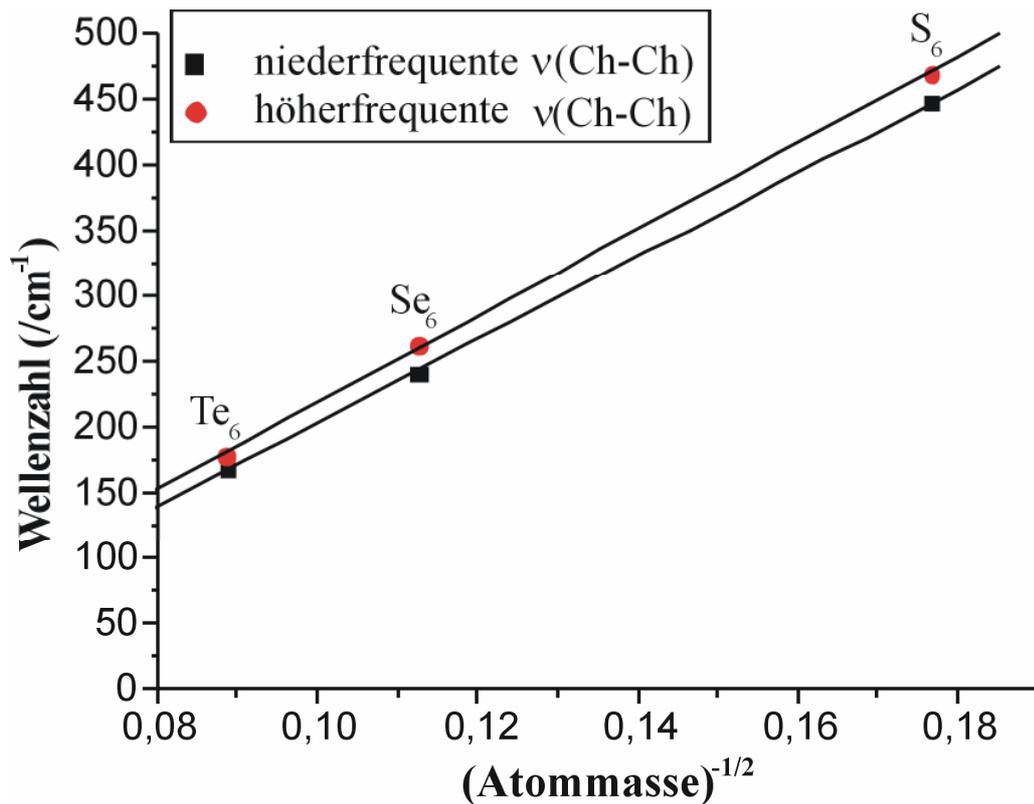


Abbildung 4.16: Abhängigkeit der Wellenzahlen der beiden Ch-Ch-Streckschwingungen (rote Kreise und schwarze Quadrate) in den Spektren von S_6 , Se_6 in AgISe_3 und Te_6 in AgITe_3 von der inversen Quadratwurzel der Atommassen.

Die ausschließlich im AgISe_3 -Spektrum auftretende Bande bei 160 cm^{-1} kann in Analogie zu CuISe_3 [148] einer Deformationsschwingung des Se_6 -Ringes zugeordnet werden. Die schwächeren Banden im niederfrequenten Spektralbereich kleiner 150 cm^{-1} können Deformations- oder Twistingschwingungen der Ch_6 -Ringe, aber auch $\nu(\text{Ag-I})$ -Streckschwingungen, die nach Beck et al. und Bowmaker [158,159] bei 211 und $124\text{-}112 \text{ cm}^{-1}$ liegen, zugeordnet werden.

Eine detaillierte Bandenzuordnung mit einem Vergleich zu den Verbindungen Se_6 [160], CuISe_3 und CuBrSe_3 [148] ist im Anhang, in Tabelle 10.5 aufgeführt.

4.2.9.3 FIR-Absorptionsspektren

Die FIR-Absorptionsspektren der isotypen Verbindungen AgICh_3 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) zeigen untereinander charakteristische Ähnlichkeiten. Sie sollen außerdem mit dem FIR-Spektrum von Se_6 und dem Raman-Spektrum von Te_8 verglichen werden. Auf einen Vergleich mit den Verbindungen CuBrSe_3 und CuISe_3 [148] wurde verzichtet, da in diesen hauptsächlich Cu-Br- und Cu-I-Streckschwingungen beobachtet werden. Die schwachen Absorptionsbanden bei 438 cm^{-1} (AgISe_3 und AgITe_3) und 390 cm^{-1} (AgISe_3) bzw. 380 cm^{-1} (AgITe_3) können aufgrund ihrer Lageübereinstimmung in beiden Spektren Kombinationsschwingungen oder Obertönen von Ag-I-Schwingungen zugeordnet werden. Die schwachen Banden bei 224 (AgISe_3) und 230 cm^{-1} (AgITe_3) korrelieren recht gut mit der von Beck et. al [158] zugeordneten $\nu(\text{Ag-I})$ -Streckschwingung. Die Schwingungsbanden bei 170 und 138 cm^{-1} , die nur im IR-Spektrum von AgISe_3 auftreten, resultieren wahrscheinlich aus Deformationen des Se_6 -Ringes. Die Bande bei 116 cm^{-1} (AgITe_3) ist im Spektrum von AgISe_3 in ein Bandendublett (113 und 119 cm^{-1}) aufgespaltet und kann $\nu(\text{Ag-I})$ -Streckschwingungen zugeordnet werden.

Das Spektrum von AgITe_3 weist zwei Banden bei 101 und 94 cm^{-1} auf, die bei der isotypen Verbindung nicht vorhanden sind. Sie könnten auf Deformationsschwingungen/Twistingmoden des Te_6 -Ringes oder auf $\nu(\text{Ag-Te})$ -Streckschwingungen zurückzuführen sein. Der Absorptionsbereich kleiner 90 cm^{-1} lässt sich nur schwer zuordnen, da er von Gitterschwingungen überlagert ist. Eine Übereinstimmung der Bandenlagen beider isotypen Verbindungen in diesem Bereich deutet auf $\delta(\text{AgI}_2)$ -Deformationsschwingungen hin. Es sei außerdem darauf hingewiesen, dass die beiden Deformationsschwingungen des Te_8 -Ringes (Ramanmessung) [154] bei 45 und 62 cm^{-1} eine auffallende Ähnlichkeit zu den in AgITe_3 beobachteten Absorptionsbanden zeigen.

Tatsächlich sollten die Normalmoden der Chalkogenringe deutlich schwächer im IR-Spektrum zu sehen sein, als Moden, die Ag und I zugeordnet werden können. Letztere können ein sehr viel größeres Übergangsdipolmoment erzeugen. Die $\nu(\text{Se-Se})$ -Streckschwingung in Se_6 [160] bzw. eine dem Ramanspektrum von AgITe_3 auch nur annähernd ähnliche Te-Te-Streckschwingung wird in beiden IR-Spektren nicht

beobachtet. Ähnliches wurde schon für die Verbindungen CuBrSe_3 und CuISe_3 beschrieben [86,148].

Eine detaillierte Zuordnung der einzelnen Schwingungsfrequenzen und ein Vergleich mit den Spektren von Se_6 (IR) [160] und Te_8 (Raman) [154] ist im Anhang, Tabelle 10.6 zu finden. Die TT-FIR-Absorptionsspektren (bei 100 K) von AgISe_3 und AgITe_3 sind in Abbildung 4.17 dargestellt.

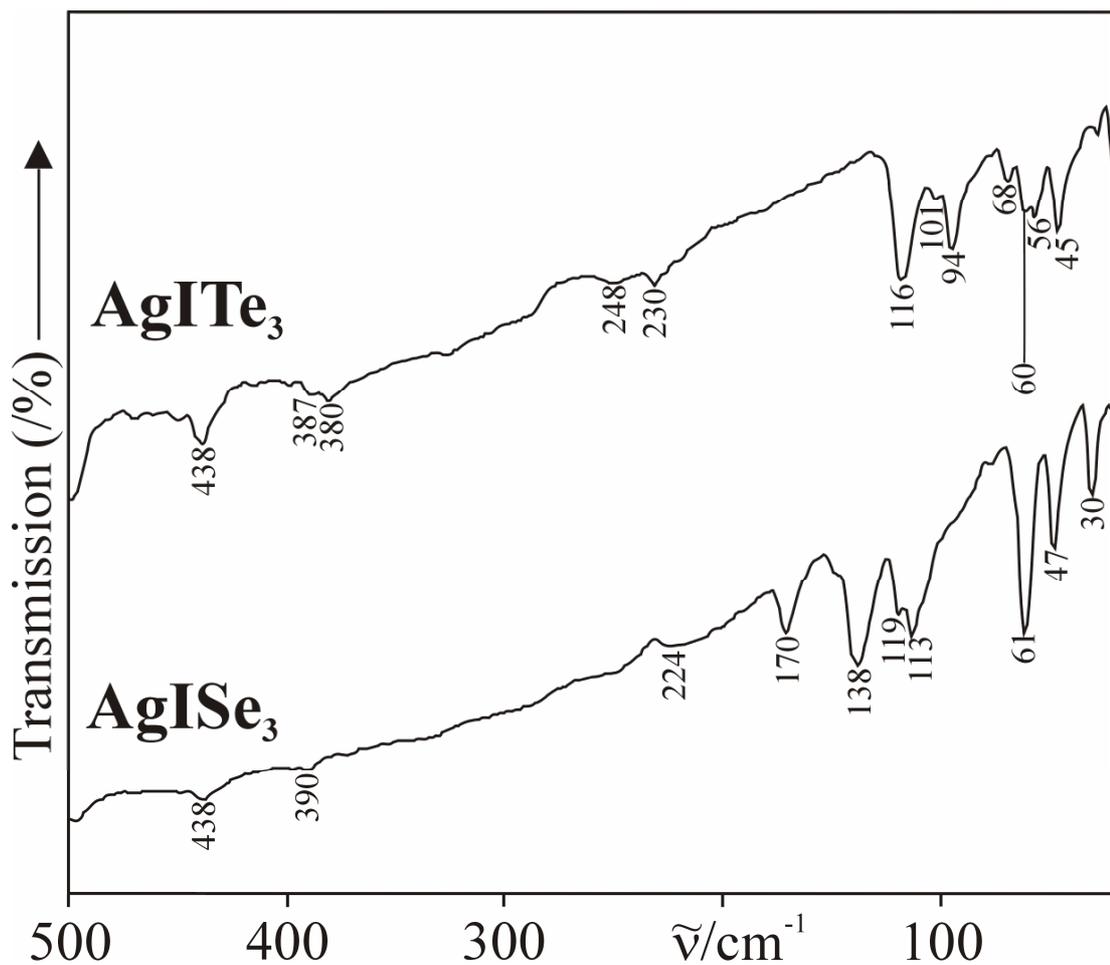


Abbildung 4.17: TT-FIR-Absorptionsspektren (100 K) von AgISe_3 und AgITe_3 .

4.3 Mischkristallreihe $\text{AgISe}_{3x}\text{Te}_{3-3x}$

4.3.1 Einleitung

Mischkristalle der isotypen Verbindungen AgISe_3 und AgITe_3 wurden synthetisiert, um die Ausordnung von Selen und Tellur auf die Ch-Positionen zu untersuchen. Außerdem sollten Ramanspektren einen weiteren Aufschluss über Ch-Ch- bzw. Ag-Ch-Schwingungen geben.

4.3.2 Darstellung

Die Verbindungen wurden, wie in 4.2.2 beschrieben, synthetisiert. Statt der reinen Elemente Se und Te wurden Mischungen derselben eingesetzt (Se:Te = 2:1, 1:1, 1:2). Aus allen Ansätzen konnten kristalline Proben mit dunkelroten bis schwarz-grauen Kristallen erhalten werden. Allerdings wurden keine homogenen Produkte erhalten, sondern Mischungen mit wechselnder Zusammensetzung zwischen Selen und Tellur.

4.3.3 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Aus einem Ansatz mit einem Selen/Tellur Verhältnis von 2:1 wurden zwei Kristalle der Zusammensetzung $\text{AgISe}_{2,68}\text{Te}_{0,32}$ und $\text{AgISe}_{1,54}\text{Te}_{1,46}$ nach mikroskopischen Voruntersuchungen ausgewählt und mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt. Sie wurden nachfolgend mittels ϕ -Scans (jeweils 116 Bilder, ϕ -Inkrement: 1.3°) mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis jeweils $2\Theta = 60.9^\circ$ auf einem STOE-IPDS vermessen. Beide Kristalle waren entsprechend zu AgISe_3 stark verzwilligt. Es wurden jeweils nur die Intensitäten der stärksten Domäne zur Strukturverfeinerung verwendet, überlagernde Reflexe wurden nicht berücksichtigt. Trotz Durchführung einer numerischen Absorptionskorrektur resultierten schlechte Gütefaktoren.

Für die Verfeinerungen der Mischkristalle wurde das Strukturmodell von AgITe_3 als Startmodell verwendet. Selen und Tellur besetzen beide Ch-Positionen statistisch, ohne Bevorzugung der Ch1- oder Ch2-Position. Die Mess- und Verfeinerungsparameter von $\text{AgISe}_{2,68}\text{Te}_{0,32}$ und $\text{AgISe}_{1,54}\text{Te}_{1,46}$ sind im Anhang, in Tabelle 10.7

aufgeführt. Die Lage- und äquivalent-isotropen sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 10.9, 10.12 sowie 10.10, 10.13 zu finden und die relevanten intra- und intermolekularen Abstände und Winkel in den Tabellen 10.8 und 10.11.

Die Gitterkonstanten der Mischkristalle der reinen Verbindungen AgISe_3 und AgITe_3 zeigen ein Vegardsches Verhalten, was die statistische Verteilung von Selen und Tellur auf beide Chalkogenpositionen bestätigt (siehe Anhang Abbildungen 10.29-10.32).

4.3.4 Ramanspektroskopische Untersuchungen

Aus einem der Ansätze ($\text{Se:Te} = 1:1$) konnten lichtmikroskopisch zwei Proben abgetrennt werden, die nach pulverdiffraktometrischen Voruntersuchungen die Zusammensetzungen AgISe_2Te und AgISeTe_2 aufwiesen. Von beiden Proben wurden Raman-Spektren angefertigt und nachfolgend mit denen der reinen Verbindungen und untereinander verglichen (vgl. Abbildung 4.18).

Während die reinen Verbindungen AgISe_3 und AgITe_3 zwei starke Banden aufweisen, die $\nu(\text{Ch-Ch})$ -Streckschwingungen zugeordnet wurden (vgl. Kapitel 4.2.9.2), sind in den Spektren von AgISe_2Te und AgISeTe_2 4 starke Banden zu beobachten. Zwei der vier Banden beider Mischkristalle stimmen sehr gut mit den $\nu(\text{Se-Se})$ - bzw. $\nu(\text{Te-Te})$ -Streckschwingungen der reinen Verbindungen überein. Die anderen beiden Banden sind sowohl in AgISe_2Te , als auch in AgISeTe_2 zu finden und können somit den $\nu(\text{Se-Te})$ -Streckschwingungen der gemischten $(\text{Se, Te})_6$ -Ringe zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.18 und Tabelle 4.13).

Die Raman-Spektren geben somit einen Hinweis darauf, dass die selenreiche Verbindung AgISe_2Te praktisch keine (bzw. nur sehr wenige) direkten Te-Te-Nachbarn im gemischten Chalkogensechtring aufweist. Gleiches gilt umgekehrt auch für die tellurreiche Verbindung AgISeTe_2 .

Eine detaillierte Zuordnung aller Banden der beiden Mischkristalle im Vergleich zu den reinen Verbindungen AgISe_3 und AgITe_3 ist im Anhang, Tabelle 10.14 zu finden.

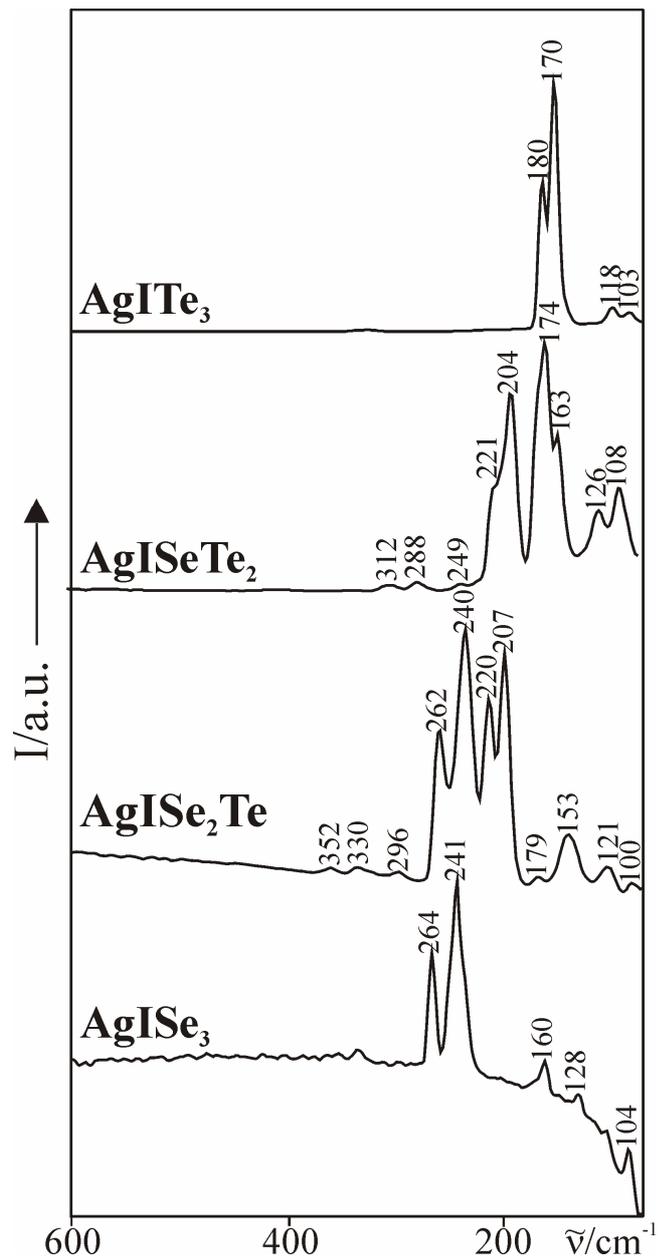


Abbildung 4.18: FT-Raman-Spektren der Mischkristalle AgISe_2Te und AgISeTe_2 im Vergleich zu Spektren der reinen Verbindungen AgISe_3 und AgITe_3 bei RT.

Tabelle 4.13: Vergleich der stärksten Raman-Banden (cm^{-1}) in AgISe_2Te , AgISeTe_2 , AgISe_3 und AgITe_3 .

Verbindung	$\nu(\text{Se-Se})$	$\nu(\text{Se-Se})$	$\nu(\text{Se-Te})$	$\nu(\text{Se-Te})$	$\nu(\text{Te-Te})$	$\nu(\text{Te-Te})$
AgISe_3	264	241	-	-	-	-
AgISe_2Te	262	240	220	207		
AgISeTe_2			221	204	174	163
AgITe_3					180	170

4.4 Kupfer(I)-Silber(I)-ditellurbromid und -iodid

4.4.1 Einleitung

In der Reihe der Verbindungen des Typs 3 (siehe Kapitel 4.1) waren bislang nur die Kupferchalkogenhalogenide CuXSe_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [85,100] bekannt. Mit den Verbindungen AgICh_3 konnten erstmals Silberverbindungen dieses Typs erhalten werden.

Der Versuch die Verbindungen CuXTe_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) unter den selben Präparationsbedingungen wie AgITe_3 darzustellen scheiterte bislang, da hierbei hauptsächlich Verbindungen des in Kapitel 4.1 beschriebenen **Typs 2** (CuXTe_2) entstehen. Durch weitere Untersuchungen sollte geklärt werden, ob durch die Verwendung von äquimolaren Kupfer- und Silbermischungen eher der Typ 2 oder der Typ 3 bevorzugt würde. Das Resultat war eine Mischkristallbildung von Kupfer(I)-Silber(I)-ditellurhalogeniden des Typs 2 mit offenbar maximalem Silbergehalt. Mit den Verbindungen $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$ und $\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$ konnten also zwei weitere Vertreter des Typs 2 erhalten und charakterisiert werden.

4.4.2 Darstellung

Beide Verbindungen lassen sich durch Hydrothermalsynthese in Quarzampullen darstellen. Kupfer, Silber und Tellur werden stöchiometrisch im Verhältnis 1:1:6 (Tellurüberschuss, Gesamtmasse: 1g) eingewogen und mit 1 ml der entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäure versetzt (HBr: 42%, HI: 57%). Die Umsetzung erfolgte bei 493 K in einem Autoklaven. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Tage bei dieser Temperatur gehalten und mit einer Rate von 2K/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Als Produkte erhält man meist inhomogene, stark verwachsene Reguli. Sie enthalten die Zielerbindungen nur in geringer Ausbeute. Aus diesem Grunde konnten die meisten Charakterisierungsmethoden nicht angewendet werden. Die Verbindungen kristallisieren meist in Form von schwarzen Plättchen ($\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$) oder

Nadeln ($\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$). Die Verbindungen sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil.

4.4.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie

4.4.3.1 $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$

$\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$ kristallisiert in Form von schwarzen, metallisch glänzenden sphenoidischen Plättchen. Die wenigen aus der Synthese erhaltenen Kristalle sind meist von guter Qualität. Das angefertigte EDX-Spektrum belegt das Vorhandensein der Elemente Cu, Ag, Te und Br.

Die lichtmikroskopische Aufnahme und das EDX-Spektrum eines Kristalls sind in Abbildung 4.19 dargestellt.

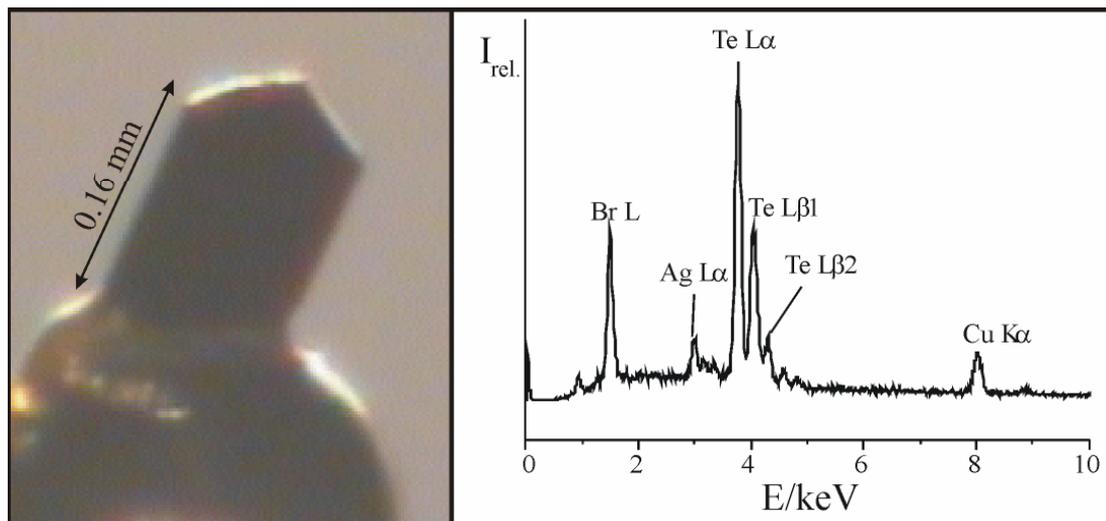


Abbildung 4.19: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Kristalls der Verbindung $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$ auf einer Glaskapillare (links, Länge ca. 0.16 mm) und das entsprechende EDX-Spektrum (rechts).

4.4.3.2 $\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$

Reaktionsgemische zur Darstellung dieser Verbindung enthielten nadelförmige schwarze metallisch glänzende Kristalle mit Kantenlängen bis zu 1 mm, bei denen es

sich meist um Einkristalle hoher Qualität handelte. Die EDX-Elementanalyse zeigt die Präsenz der Elemente Cu, Ag, Te und I (Abbildung 4.20).

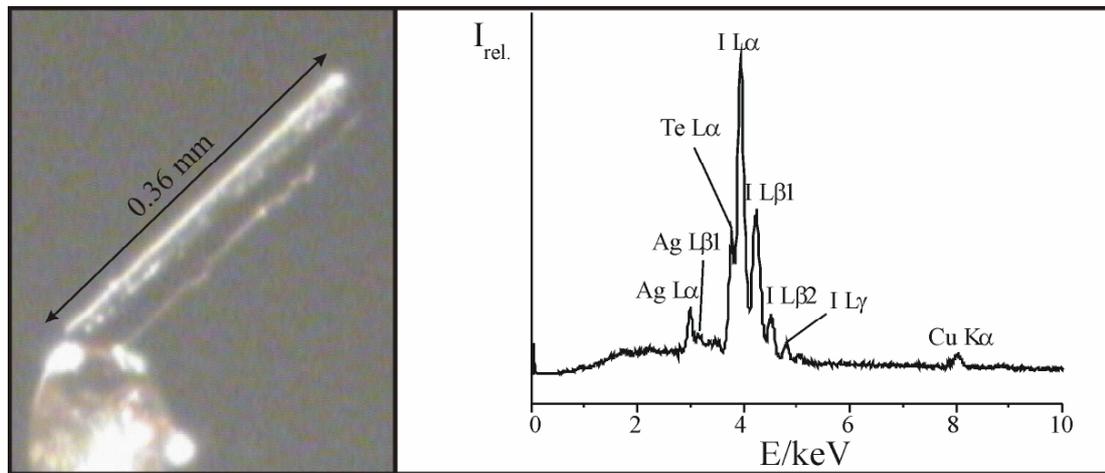


Abbildung 4.20: Lichtmikroskopische Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) eines Kristalls der Verbindung $Cu_{0.83}Ag_{0.17}Te_2I$.

4.4.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Kristalle der isotypen Verbindungen $Cu_{0.69}Ag_{0.31}Te_2Br$ und $Cu_{0.83}Ag_{0.17}Te_2I$ wurden unter einem Lichtmikroskop selektiert, auf einer Glaskapillare mit Apiezon befestigt, und mittels ϕ -Scans auf einem STOE-IPDS (ϕ -Inkrement: 1.7° ($Cu_{0.69}Ag_{0.31}Te_2Br$) und 1.2° ($Cu_{0.83}Ag_{0.17}Te_2I$)) bis jeweils $2\Theta = 60.9^\circ$ ($Cu_{0.69}Ag_{0.31}Te_2Br$) bzw. 60.7° ($Cu_{0.83}Ag_{0.17}Te_2I$) vermessen.

Während $Cu_{0.83}Ag_{0.17}Te_2I$ einkristallin vorlag, war der Kristall der Verbindung $Cu_{0.69}Ag_{0.31}Te_2Br$ nicht-meroedrisch verzwilligt. Überlappende Reflexe wurden nicht berücksichtigt. Die Intensitäten wurden für beide Datensätze numerisch, anhand einer optimierten Flächenbeschreibung, für Absorptionseffekte korrigiert. Die vorläufige Flächenanpassung wurde hierfür mit Hilfe einer CCD-Kamera angefertigt [39] und die Flächenoptimierung dieser Daten erfolgte anschließend mit dem Programm X-Shape [40].

Zonale und serielle Auslöschungen der Form $h0l$ mit $h + l \neq 2n$ ($n \perp b$) und $0k0$ mit $k \neq 2n$ ($2_1 \parallel b$) deuten in Zusammenhang mit der monoklinen Metrik auf die Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.14) hin. Einige isotype Verbindungen $CuXTe_2$ ($X = Cl, Br, I$) und $CuClSe_2$ [93,95,96] wurden jedoch in der Standardaufstellung dieser

Raumgruppe ($P2_1/c$) beschrieben. Diese Aufstellung ist ungünstig, da der monokline Winkel β deutlich größer als 90° ist (siehe Tabelle 4.14 und Abbildung 4.21).

Tabelle 4.14: Gitterparameter der Verbindungen $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$ und $\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$ in den Raumgruppen $P2_1/n$ bzw. $P2_1/c$.

Verbindung	Gitterkonstanten ($P2_1/n$)		Gitterkonstanten ($P2_1/c$)		V (/10 ⁶ pm ³)
	(/pm)	(/°)	(/pm)	(/°)	
$\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$	a = 849.5 b = 494.4 c = 1161.8	$\beta = 104.39$	a = 849.5 b = 494.4 c = 1600.6	$\beta = 135.33$	472.6
$\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$	a = 875.4 b = 490.8 c = 1218.6	$\beta = 104.39$	a = 875.4 b = 490.8 c = 1667.7	$\beta = 134.94$	507.2

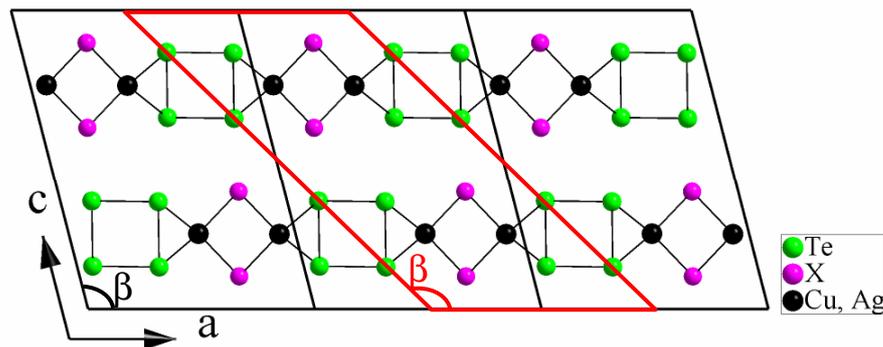


Abbildung 4.21: Kristallstruktur von $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$ und $\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2$ (schwarze Zelle in $P2_1/n$ mit kleinem β , rote Zelle in $P2_1/c$ mit größerem β).

Das aus der Anwendung direkter Methoden resultierende Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fouriersynthesen und dem Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Die Kupfer- und Silberatome wurden gemeinsam auf der gleichen Lage verfeinert. Die Gitter-, Mess- und Verfeinerungsparameter beider Verbindungen sind im Anhang, in den Tabellen 10.15 und 10.16 zusammengefasst. Die Tabellen 4.15 und 4.16 geben einige ausgewählte Abstände und Winkel wieder. Die Lage-, isotropen- und anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, in den Tabellen 10.17-10.20 aufgeführt.

Tabelle 4.15: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel ($^{\circ}$) von $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$. Die rot gekennzeichneten Abstände sind die der reinen Verbindung CuBrTe_2 [96] und dienen als Vergleichswerte.

[(Cu/Ag)Te₂Br_{2/2}]- Tetraeder			
Cu/Ag-Te1	265.5(1) [257.4(3)]	Br ¹ -Cu/Ag-Br ²	106.07(3)
Cu/Ag-Te2	264.2(1) [257.3(5)]	Br ¹ -Cu/Ag-Te2	113.12(3)
Cu/Ag-Br ¹	251.1(2) [243.9(4)]	Br ² -Cu/Ag-Te2	107.30(2)
Cu/Ag-Br ²	253.4(1) [246.4(6)]	Br ¹ -Cu/Ag-Te1	106.75(2)
		Br ² -Cu/Ag-Te1	111.76(3)
		Te2-Cu/Ag-Te1	111.77(2)
Te_∞ - Ketten			
Te1-Te2 ¹	275.0(1) [273.4(4)]	Te2 ¹ -Te1-Te2 ²	100.30(1)
Te)-Te2 ²	277.7(1) [278.5(2)]	Te1 ¹ -Te2-Te1 ²	102.70(1)

Tabelle 4.16.: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und –winkel ($^{\circ}$) von $\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$. Die rot gekennzeichneten Abstände sind die der reinen Verbindung CuITe_2 [96] und dienen als Vergleichswerte.

[(Cu/Ag)Te₂I_{2/2}] – Tetraeder			
Cu/Ag-Te1	263.8(1) [258.9(2)]	I ¹ -Cu/Ag-I ²	103.96(1)
Cu/Ag-Te2	262.2(1) [258.0(4)]	I ¹ -Cu/Ag-Te2	112.25(1)
Cu/Ag-I ¹	264.4(1) [261.6(2)]	I ² -Cu/Ag-Te2	110.30(1)
Cu/Ag-I ²	267.9(1) [264.3(4)]	I ¹ -Cu/Ag-Te1	108.20(1)
		I ² -Cu/Ag-Te1	110.28(1)
		Te2-Cu/Ag-Te1	111.58(1)
Te_∞ - Ketten			
Te1-Te2 ¹	276.3(1) [274.9(2)]	Te2 ¹ -Te1-Te2 ²	100.54(1)
Te1-Te2 ²	278.7(2) [278.7(2)]	Te1 ¹ -Te2-Te1 ²	101.88(1)

4.4.5 Kristallstruktur

$\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$ und $\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$ kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ isotyp zu CuBrTe_2 [96]. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage $4e$. Auffälligstes Strukturmerkmal sind die pseudo-vierzähligen helikalen Te_∞ -Schrauben entlang der kristallographischen b -Achse. In diesen Schrauben wechseln sich jeweils die beiden kristallographisch unabhängigen Te1 - und Te2 -Atome mit alternierenden Bindungslängen ab (275.0(1) und 277.7(1) pm ($\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$) bzw. 276.3(1) und 278.7(1) pm ($\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$), Abbildung 4.22 **b**). Jeweils zwei Te_∞ -Schrauben sind über Cu/Ag-X-Cu/Ag -Stränge ($X = \text{Br}, \text{I}$) in (001) miteinander verknüpft (siehe Abbildung 4.23 **a**). Die Cu/Ag-X - ($X = \text{Br}, \text{I}$) und die Cu/Ag-Te -Abstände sind nur Durchschnittswerte (siehe Tabellen 4.15 und 4.16).

Die Kupfer- und Silberatome zentrieren Tetraeder bestehend aus zwei Halogen- und zwei Telluratomen ($[(\text{Cu/Ag})\text{Te}_2\text{X}_{2/2}]$, Abbildung 4.22 **a**). Zwischen zwei Te_∞ -Schrauben befinden sich diese $[(\text{Cu/Ag})\text{Te}_2\text{X}_{2/2}]$ -Tetraeder, die entlang $[010]$ über gemeinsame Ecken verknüpft sind (Abbildung 4.23 **b**).

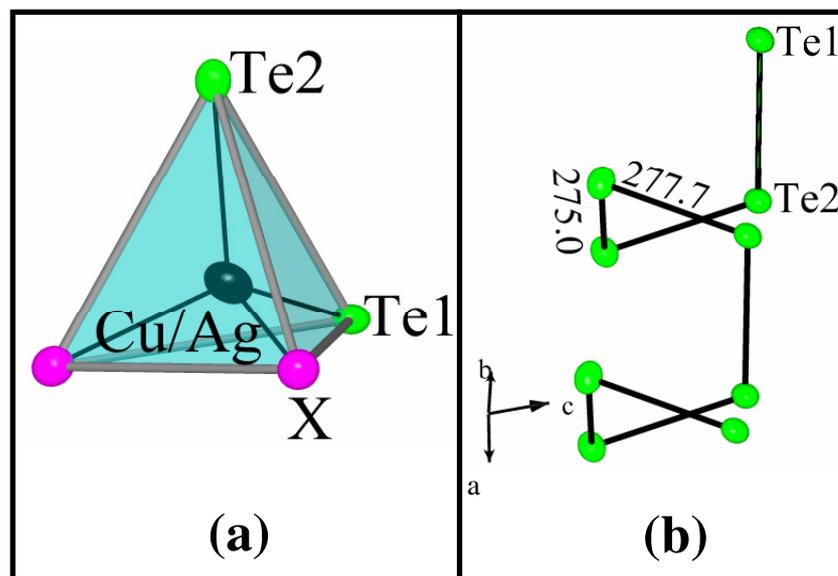


Abbildung 4.22: Koordinationspolyeder und „molekulare“ Baueinheiten in $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$ und $\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$. Cu/Ag -Tetraeder **(a)** und pseudo-vierzählige Te_∞ -Schraube mit den Te-Te -Abständen aus $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$ **(b)** (Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, Abstände in pm).

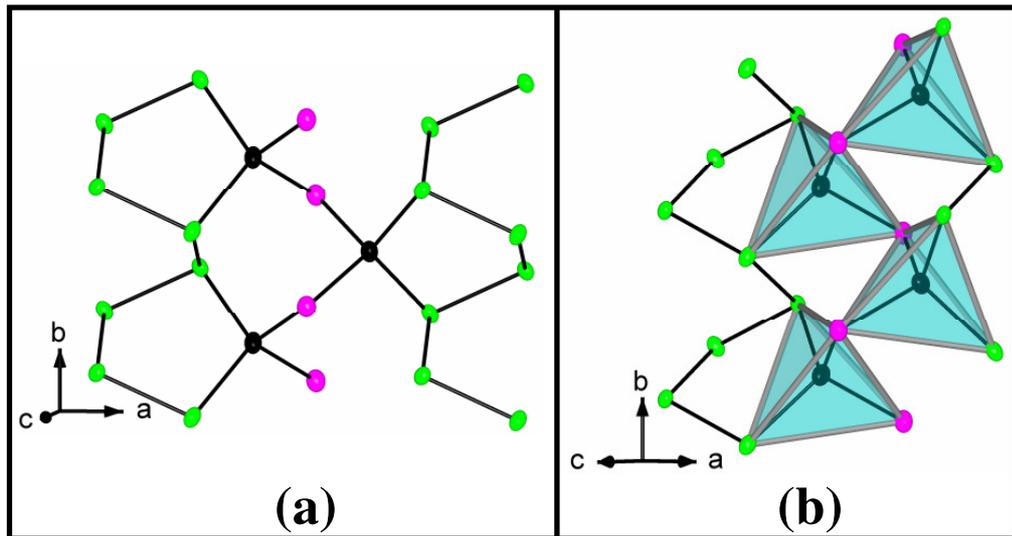


Abbildung 4.23: Über Cu-X-Cu verknüpfte Te_∞-Schrauben in (001) (a) und eckenverknüpfter [(Cu/Ag)Te₂X_{2/2}]_∞-Tetraederstrang entlang [010] zwischen zwei Te_∞-Schrauben (b).

Die Te_∞-Schrauben bilden gemeinsam mit den verknüpfenden Cu-X-Cu-Einheiten Schichten parallel zu (110), die nur durch van der Waals Kräfte zusammengehalten werden (Abbildung 4.24). Die kürzesten Abstände zwischen diesen Schichten werden durch Te-X-Abstände bestimmt ($d(\text{Te-Br}) = 339.7(14)$ pm und $d(\text{Te-I}) = 352.1(14)$ pm).

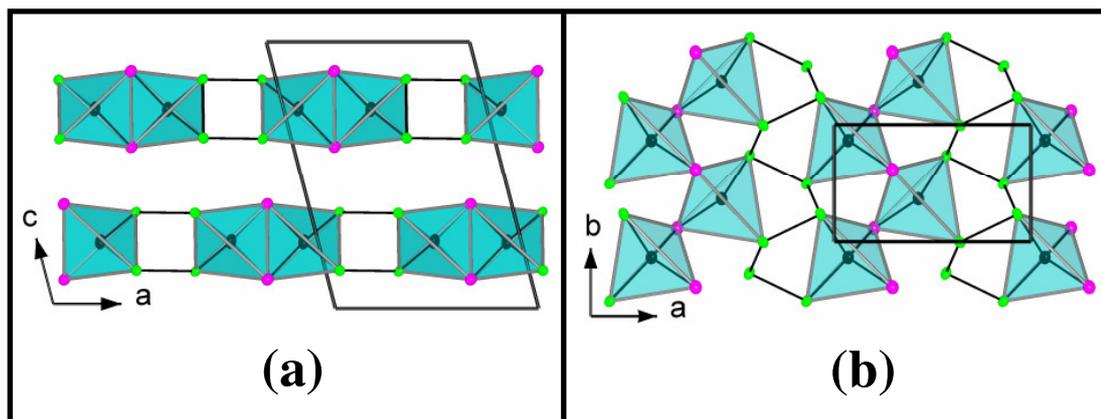


Abbildung 4.24: Schichten aus über Cu-X-Cu-verbrückten Te_∞-Schrauben mit Blick in [0-10] (a) und Projektion einer Schicht parallel zu (001) (b).

Ein Vergleich der Gitterkonstanten sowohl zwischen CuBrTe_2 und CuITe_2 [96], als auch zwischen $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$ und $\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$ zeigt, dass eine Aufweitung in der Schicht nur entlang [100] und zwischen den Schichten in [001] erfolgt, nicht aber entlang der b-Achse. Dieses Phänomen lässt sich damit klären, dass die Bindungslängen der Te_∞ -Schrauben in dieser Richtung fixiert sind und damit ein relativ starres Gerüst in der Struktur vorhanden ist. Ähnliche Arbeiten zu den Mischkristallen der Kupfer(I)-chalkogenhalogenide sind bereits an anderer Stelle zu finden [161].

5 Halogenochalkogenate(IV)

5.1 Einleitung

Neben der Präparation von argyroditanalogen bzw. silberionenleitenden Spezies (vgl. Kapitel 3 und 4) wurde die „Hydrothermalsynthese mit konzentrierten Mineralsäuren“ auch auf Reaktionen mit Elementen der ternären Systeme Cs-Se-Br und Cu-Te-I angewendet. Bei der Untersuchung des ternären Systems Cu-Te-I gelang die Synthese der Verbindung $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

5.2 Kupfer – hexadecaiodotellurat(IV)

5.2.1 Einleitung

Bei der systematischen Untersuchung des ternären Systems Cu-Te-I mit dem Ziel neue, formal neutrale Chalkogenverbindungen in einer CuI-Matrix darzustellen, konnte die Verbindung $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ erhalten werden, die wie die Verbindungen AgICh_3 (Ch = Se, Te) formal eine Kompositverbindung darstellt. Tellur hat in dieser Verbindung die Oxidationszahl +4 und ist trigonal pyramidal von Iod umgeben, so dass diskrete $[\text{TeI}_3]^+$ -Einheiten vorliegen. Außerdem befinden sich $[\text{CuI}_4]$ -Tetraeder und flächenverknüpfte $[\text{TeI}_{6/2}]$ -Oktaederstränge in der Struktur, so dass $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ als $[\text{CuI}_4][\text{TeI}_3]_3[\text{Te}_{0.75}\text{I}_{6/2}]$ geschrieben werden kann.

Eine Übersicht der bereits bekannten Verbindungen mit $[\text{TeI}_3]^+$ -Einheiten sowie der Tellur(IV)-halogenide, die zum Teil vergleichbare Strukturbausteine enthalten, ist in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die bisher einzigen Kupfer-Tellur-Iodide CuI_2 [91,92] und CuTe_2 [96] sind bereits in Tabelle 4.1 enthalten. In diesen Verbindungen werden allerdings keine Te-I-Wechselwirkungen beobachtet.

Tabelle 5.1: In der Literatur beschriebene Verbindungen mit $[\text{TeI}_3]^+$ -Einheiten und Tellur(IV)-halogenide.

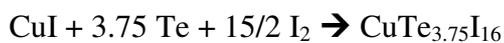
Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten (/pm) (/ $^\circ$)		V (/ 10^6 pm^3)	Z	Lit.
TeCl_4	mon., <i>C2/c</i>	a = 1707.6 b = 1040.4 c = 1525.2	$\beta = 116.8$	2418.2	16	[162]
TeBr_4	mon., <i>C2/c</i> oder <i>Cc</i>	a = 1775(3) b = 1089(2) c = 1588(2)	$\beta = 116.8$	3069.6		[163]
$\alpha\text{-TeI}_4$	trig., <i>P-3m1</i>	a = 422.8(2) c = 668.4(6)		103.5	1	[164]
$\beta\text{-TeI}_4$	orth., <i>Pn2₁m</i>	a = 688.8(2) b = 1453.9(3) c = 1675.3(4)		1677.7	8	[164]
$\gamma\text{-TeI}_4$	mon., <i>P2₁/c</i>	a = 1119.9(4) b = 1359.9(4) c = 2215.8(6)	$\beta = 98.1(0)$	3340.9	16	[164]
$\delta\text{-TeI}_4$	orth., <i>Pnma</i>	a = 1363.5(5) b = 1679.8(5) c = 1462.4(5)		3349.5	16	[165]
$\epsilon\text{-TeI}_4$	tetr., <i>I4₁/amd</i>	a = 1687.5(6) c = 1182.9(5)		3368.5	16	[164]
TeI_3AsF_6	mon., <i>P2₁/c</i>	a = 824.3(2) b = 1075.5(2) c = 1266.0(2)	$\beta = 100.9(0)$	1102.1	4	[166]
TeI_3SbF_6	mon., <i>P2₁/c</i>	a = 846.3(1) b = 1067.6(2) c = 1312.1(4)	$\beta = 100.1(0)$	1167.3	4	[167]
TeI_3AlI_4	mon., <i>Pc</i>	a = 731.9(1) b = 730.8(1) c = 1565.5(3)	$\beta = 102.0(0)$	819.0	2	[168]
TeI_3GaI_4	mon., <i>Pc</i>	a = 721.1(11) b = 723.4(11) c = 1566.9(20)	$\beta = 102.5$	798.0	2	[169]
TeI_3InI_4	orth., <i>Pna2₁</i>	a = 1475.2(2) b = 719.2(1) c = 2939.1(5)		3118.1	8	[169]

5.2.2 Darstellung

Festkörperreaktion

$\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ kann als Hauptprodukt durch stöchiometrische Umsetzung von Cu, Te und I_2 bzw. CuI, Te und I_2 in evakuierten Quarzglasampullen erhalten werden.

Das Reaktionsgemisch wird für eine Woche bei einer Temperatur von 573 K gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ ist zumeist in einem glänzenden schwarz-grauen Regulus mit Iod verwachsen.



Um überschüssiges Iod zu entfernen kann das Rohprodukt nicht mit einer Natriumthiosulfatlösung gewaschen werden, da $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ mit dieser Lösung reagiert. Zum Waschen eignet sich eine gesättigte KI-Lösung. Beim Waschvorgang zerfällt der Regulus langsam und es bleiben metallisch graue Kristallnadeln zurück.

Hydrothermalsynthese

$\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ lässt sich alternativ durch Hydrothermalsynthese erhalten. Eine nahezu quantitative Ausbeute erhält man, wenn man CuI (0.04 g) und TeCl_4 (0.21 g, Gesamtmasse 0.25 g) im stöchiometrischen Verhältnis 1:3.75 mit konzentrierter Iodwasserstoffsäure (57%; 0,5 ml) umsetzt.

Das Reaktionsgemisch wird in einen Autoklaven bei einer Temperatur von 473 K für 5 Tage belassen und anschließend mit einer Rate von 2 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt.



Das Produkt wird mit Wasser und Aceton gewaschen und über P_4O_{10} im Exsikkator getrocknet.

5.2.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie

$\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ kristallisiert in Form von schwarz-grauen, hexagonal prismatischen Kristallen und Kristallnadeln (siehe Abbildung 5.2), die einen metallischen Glanz aufweisen. Die Kristalle lassen sich kurzzeitig an Luft lagern, zeigen jedoch Zersetzungsmerkmale, d. h. das Ausgasen von I_2 .

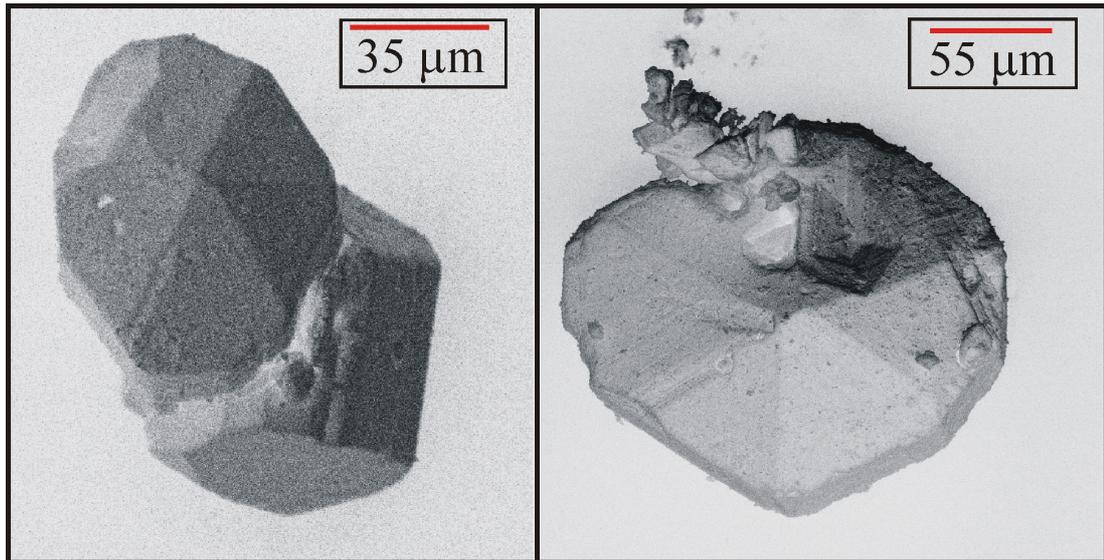


Abbildung 5.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen hexagonal prismatischer Kristalle der Verbindung $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

EDX-Analysen belegen qualitativ den Kupfer-, Tellur- und Iod-Gehalt der Verbindung (siehe Abbildung 5.3). Genaue quantitative Messungen konnten allerdings nur an frischen Kristallbruchstücken erfolgen, da die Verbindung sich unter vermindertem Druck, also z.B. im Rasterelektronenmikroskop, merklich zersetzt und dabei Iod verliert (siehe Tabelle 5.2).

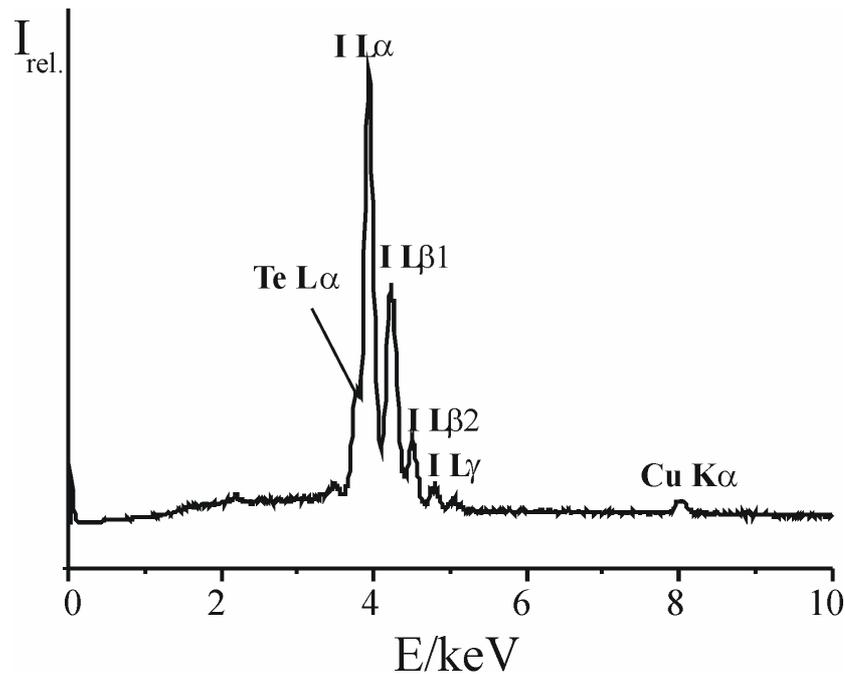
Abbildung 5.3: EDX-Spektrum der Verbindung $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Elementanalysen. Drei frisch gebrochene Kristalle der Verbindung $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ wurden sofort und nach einem Tag unter Hochvakuum-Bedingungen (im REM) analysiert (Tabellenwert entspricht dem Mittelwert mehrerer Analysen, Angaben in Atom %).

Element	Frisches Bruchstück	Nach einem Tag im REM	$\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ erwartet
Cu	5.94	8.79	4.82
Te	16.98	25.81	18.07
I	77.08	65.40	77.11

5.2.4 Thermisches Verhalten unter vermindertem Druck

Um die Ergebnisse der EDX-Elementanalyse zu bestätigen, wurde das thermische Verhalten von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ in zwei Experimenten unter vermindertem Druck untersucht.

- 1.) Frisch gemörsertes $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ (0.5 g) wurde in eine Quarzglasampulle überführt, evakuiert und für einen Tag einem Temperaturgradienten ausgesetzt (373 K \rightarrow RT). Als Zersetzungsprodukte konnten CuI , TeI_4 und I_2 nachgewiesen werden.

2.) Der Versuch wurde aufgrund einer besseren Übereinstimmung mit den Bedingungen im Elektronenmikroskop bei RT mit geändertem Versuchsaufbau (RT \rightarrow -196 °C, siehe Abbildung 5.4) wiederholt. Hierbei resultierte ebenfalls I₂ als Zersetzungsprodukt.

Aus beiden Experimenten ergeben sich zwei mögliche Zersetzungsreaktionen (nicht nachgewiesene Produkte rot markiert):

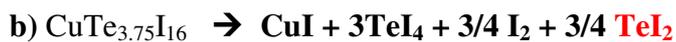
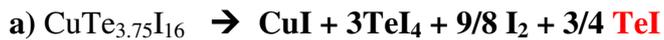


Abbildung 5.4: Sublimation der Zersetzungsprodukte von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ bei RT. Im linken Kolben wird $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ vorgelegt; der Kolben im Dewar-Gefäß wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

5.2.5 Differenzthermoanalyse

Um das thermische Verhalten von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ genauer zu untersuchen, wurde eine Differenzthermoanalyse durchgeführt. Frisch gemörstertes $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ wurde mit einer Aufheizrate von 5 K/min von Raumtemperatur auf 673 K erhitzt und wieder abgekühlt. Die Probe zeigt in diesem Temperaturbereich sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen einen thermischen Effekt (T_{onset} : 547 bzw. 527 K, siehe Abbildung 5.5). Nach dem DTA-Experiment wurde die nun grau metallische Probe

pulverröntgenographisch charakterisiert. Als Produkt konnte erneut nur $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ identifiziert werden. Dieses Resultat kann, auf den ersten Blick, als kongruentes Schmelzen der Verbindung interpretiert werden. Der thermische Effekt könnte aber auch auf einer reversible Phasenumwandlung oder einer Zersetzung mit anschließender Rückreaktion beruhen. Zur weiteren Klärung des thermischen Verhaltens wurde $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ in einer evakuierten Quarzglasampulle auf 673 K erhitzt und anschließend in Wasser abgeschreckt. In der so behandelten Probe konnte hauptsächlich CuI und TeI_4 neben wenig $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ pulverröntgenographisch nachgewiesen werden. Die Verbindung schmilzt also inkongruent, bildet sich aber bei langsamem Abkühlen wieder neu.

Der endotherme Effekt bei 527 K liegt im Bereich des Schmelzpunktes von TeI_4 , welches bei dieser Temperatur möglicherweise bereits als Zersetzungsprodukt in der Probe vorliegt.

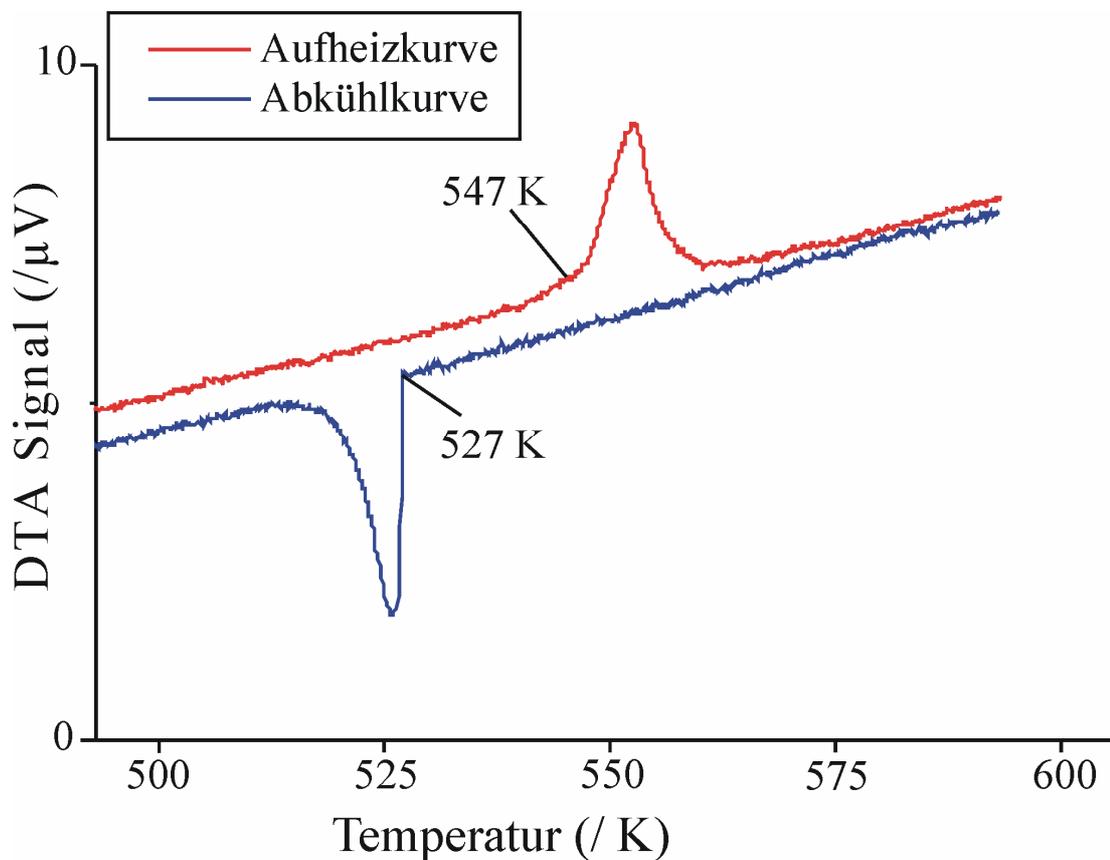


Abbildung 5.5: Ausschnitt aus den DTA-Kurven der Verbindung $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

5.2.6 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Bestimmung der Kristallmetrik und zur Phasenanalyse wurde ein Pulverdiffraktogramm angefertigt und mit Pseudo-Voigt-Funktionen angepasst. Die Reflexlagen wurden mit dem Werner-Algorithmus [28] indiziert.

Eine Verfeinerung erfolgte entsprechend den Daten aus der Röntgeneinkristallmessung mit hexagonaler Metrik. Das Ergebnis nach dem letzten Verfeinerungszyklus ist in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Das Diffraktogramm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit einem auf der Basis von EK-Daten berechneten (siehe Abbildung 5.6).

Auffällig ist die Ähnlichkeit der Diffraktogramme von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ und $\delta\text{-TeI}_4$ (ohne Abbildung) [165] (stärkster Reflex $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$: 401 bei $2\Theta = 27.605^\circ$; $\delta\text{-TeI}_4$: 242 bei $2\Theta = 27.751^\circ$).

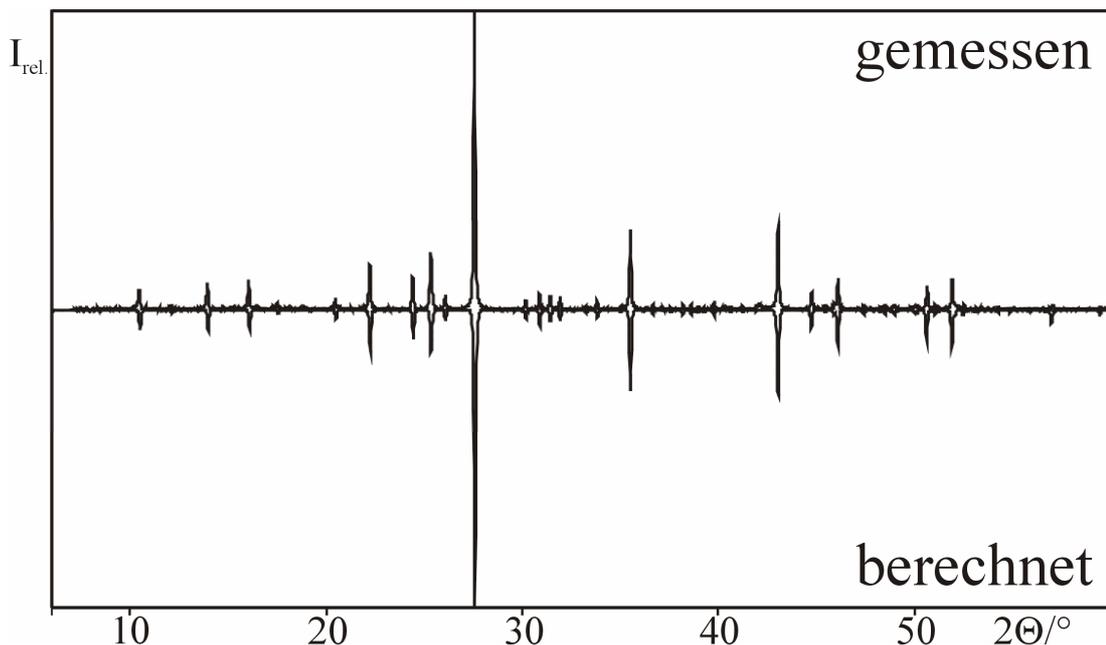


Abbildung 5.6: Gemessenes und auf Basis von Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm für $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ im Vergleich.

Tabelle 5.3: Resultate der Gitterkonstantenverfeinerung auf Basis von Pulverdaten für $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

a/pm	b/pm	c/pm	KS BT	Zellvol. /10⁶pm³
1676.9(2)	1676.9(2)	700.5(1)	hex. P	1706.0(4)
gem. Reflexe	einfach ind.	FOM	$\overline{\Delta(2\theta)}/^\circ$	
38	37	79.2	0.005	

5.2.7 Röntgeneinkristallstrukturanalyse bei RT

Ein Kristall der Verbindung $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ wurde nach lichtmikroskopischen Voruntersuchungen ausgewählt und mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt. Nachfolgend wurden die Reflexintensitäten auf einem STOE-IPDS mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung bis $2\Theta = 60.9^\circ$ vermessen (ϕ -Inkrement: 1.2°).

Anhand von Bildern des Kristalls wurde mit einer CCD-Kamera eine Flächenbeschreibung (10 Flächen) erstellt und diese über symmetriäquivalente Reflexe optimiert (X-Shape, [40]). Auf Basis der so optimierten Flächenbeschreibung wurde die Absorptionskorrektur durchgeführt.

Zonale Auslöschungen der Form hhl mit $l \neq 2n$ deuten auf eine Gleitspiegelebene $c_\perp[210]$ hin und die serielle Auslöschung 00l mit $l \neq 2n$ auf eine Schraubenachse $6_3\parallel c$. Als mögliche Raumgruppen ergeben sich somit $P6_3mc$, $P-62c$ (jeweils azentrisch) oder $P6_3/mmc$ (zentrosymmetrisch).

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte unter Annahme einer hexagonalen Metrik. Die Reflexstatistik erlaubte keine eindeutige Entscheidung über das Vorliegen einer zentrosymmetrischen oder nicht-zentrosymmetrischen Struktur. Die Strukturverfeinerung erfolgte wegen der deutlich besseren Gütefaktoren in der Raumgruppe $P6_3mc$. Das auf Basis direkter Methoden resultierende Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter konvergierte das Strukturmodell mit guten Gütefaktoren (siehe Tabelle 5.4). Die relevanten intra- und intermolekularen Abstände und Winkel sind in Tabelle 5.5 aufgeführt.

Tabelle 5.4: Mess- und Verfeinerungsparameter für CuTe_{3.75}I₁₆.

Name	Kupfer – hexadecaiodotellurat(IV)
Summenformel	CuTe _{3.75} I ₁₆
Molmasse /g·mol ⁻¹	2572.44
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
φ-Inkrement /°	1.0
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	hexagonal, <i>P6₃mc</i> , <i>hP42</i>
Gitterkonstanten /pm	a = 1679.49(9), c = 699.92(4)
Zellvolumen /10 ⁶ pm ³	1709.8(2)
Z, röntgen. Dichte /Mg·m ⁻³	2, 4.997
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	18.214
F(000)	2144
Kristallgröße /mm ³	0.24 × 0.09 × 0.06
Messbereich (Θ) /°	3.23 – 30.39
Messbereich (h, k, l)	-23 ≤ h ≤ 23, -19 ≤ k ≤ 23, -9 ≤ l ≤ 9
Reflexe gemessen / unique / signifikant	14823 / 1868 / 1481
R _{int.} , R _σ	0.0727, 0.0407
Vollständigkeit bis Θ = 30.39°	99.6%
T _{Min.} , T _{Max.}	0.1450, 0.4442
Verfeinerungsmethode	least-squares (volle Matrix) gegen F ²
Daten / Restraints / Parameter	1868 / 1 / 45
S(F ²)	0.968
Absorptionskorrektur	numerisch, durch äquivalente Reflexe
R, wR2 [I>2σ(I)]	0.0363, 0.0806
R, wR2 (gemessen)	0.0488, 0.0846
Extinktionskoeffizient	0.0030(2)
Δρ _{min.} , Δρ _{max.} /10 ⁻⁶ e·pm ⁻³	-3.4(3), 2.7(3)

Tabelle 5.5: Ausgesuchte Bindungslängen (/pm) und –winkel (/°) für CuTe_{3.75}I₁₆.

CuI₄ – Tetraeder			
Cu1-I1 ¹ (2x)	261.7(1)	I1 ¹ -Cu1-I1 ²	112.08(2)
Cu1-I1 ²	261.9(1)	I1 ¹ -Cu1-I1 ³	112.04(2)
Cu1-I2	264.9(3)	I1 ¹ -Cu1-I2	106.75(2)
TeI_{6/2} – Oktaeder			
Te2-I3 ¹ (3x)	297.1(3)	I3 ¹ -Cu2-I3 ²	90.12(2)
Te2-I3 ² (3x)	301.6(3)	I3 ¹ -Cu2-I3 ³	178.82(1)
		I3 ³ -Cu2-I3 ⁴	90.71(2)
		I3 ³ -Cu2-I3 ⁵	88.44(2)
TeI₃- Anion (trigonal pyramidal)			
Te1-I4	274.9(1)	I4-Te1-I5	95.71(3)
Te1-I5 (2x)	276.1(1)	I5 ¹ -Te1-I5 ²	97.28(3)

Symmetrieeoperatoren:

- (1) -y, -1+x-y, z; (2) 1-x+y, -x, z; (3) x-y, x, 0.5+z; (4) -x, -y, 0.5+z;
(5) y, -x+y, 0.5+z; (6) -x+y, -x, z; (7) -y, x-y, z; (8) -x, -y, -0.5+z; (9) -y, -x, z.

5.2.8 Kristallstruktur

Die Strukturbestimmung der Titelverbindung war deutlich komplizierter als oben beschrieben. Einerseits sind Te (OZ: 52) und Iod (OZ: 53) röntgenographisch nicht unterscheidbar und andererseits war die angenommene Summenformel $\text{Cu}_2\text{Te}_3\text{I}_{16}$ bezüglich der Zuordnung formaler Ladungen schwierig zu interpretieren. Für die Lage $2a$ war bei diesem Strukturmodell eine Besetzung durch Cu angenommen worden, die allerdings zu einer deutlichen Überbesetzung dieser Lage führte (vgl. Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$) von $\text{Cu}_2\text{Te}_3\text{I}_{16}$.

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)	sof
Cu1	$2b$	$1/3$	$-1/3$	$-0.0330(4)$	$414(7)$	1
Cu2	$2a$	0	0	$0.0140(7)$	$673(14)$	1.16
I1	$6c$	$0.41952(3)$	$-0.16097(5)$	$-0.1407(2)$	$307(2)$	1
I2	$2b$	$1/3$	$-1/3$	$0.3456(2)$	$280(3)$	1
I3	$6c$	$0.16698(5)$	$0.08349(3)$	$0.7580(2)$	$379(2)$	1
I4	$6c$	$0.16526(3)$	$-0.16526(3)$	$0.8467(2)$	$486(3)$	1
I5	$12d$	$0.32756(5)$	$-0.08088(5)$	$0.3702(2)$	$510(2)$	1
Te	$6c$	$0.23719(2)$	$-0.23719(2)$	$0.5921(2)$	$280(2)$	1

Die Kristallstruktur von „ $\text{Cu}_2\text{Te}_3\text{I}_{16}$ “ ist aus folgenden Baueinheiten aufgebaut: $[\text{Cu}(1)\text{I}_4]$ -Tetraeder, trigonal pyramidale $[\text{Te}(1)\text{I}_3]$ -Einheiten und flächenverknüpfte $[\text{Cu}(2)\text{I}_{6/2}]$ Oktaederkette (siehe Abbildung 5.7). Um zu gewährleisten, dass „ $\text{Cu}_2\text{Te}_3\text{I}_{16}$ “ elektroneutral ist, wurden folgende Modelle diskutiert:

- 1.) $\text{Cu}_2\text{Te}_3\text{I}_{16} \triangleq [\text{CuI}_4]^{2-} 3[\text{TeI}_3]^+ [\text{CuI}_{6/2}]^-$
- 2.) $[\text{CuI}_4]^{3-} 3[\text{TeI}_3]^+ [\text{CuI}_{6/2}]^0$
- 3.) $[\text{CuI}_4]^{3-} 3[\text{TeI}_3]^+ [\text{CuI}_{6/2}]_x^{2-} [\text{TeI}_{6/2}]_{1-x}^+$

Bei dem ersten Modell wird unterstellt, dass Kupfer in der Verbindung zweifach positiv geladen ist. Da aber nur sehr wenige Cu^{2+} -Verbindungen in Iodumgebung

bekannt sind (CuI_2 existiert z. B. nicht), war diese Annahme äußerst unwahrscheinlich.

Da einerseits tetraedrisch koordiniertes Kupfer(I) bereits aus zahlreichen Iodocupraten(I) [170-174] bekannt ist und andererseits $[\text{TeI}_3]^+$ -Baugruppen ebenfalls typische Baueinheiten in einigen Verbindungen (z. B. AlTeI_7 [168], vgl. Tabelle 5.1) sind, wurde im Rahmen des zweiten Modells das ungewöhnliche oktaedrisch koordinierte Cu(III) angenommen. Obgleich dieses Modell sehr unwahrscheinlich erscheint (Verbindungen mit diesem Ion (d^8) sind eher selten) war dennoch eine Überprüfung dieses Modells mit Hilfe von Mößbauerspektroskopie und/oder magnetischen Messungen geplant.

Im Rahmen des dritten Modells wird eine Mischbesetzung der Oktaederkette durch Kupfer und Tellur unterstellt. Es basierte vor allem auf der Tatsache, dass bei einer Verfeinerung der $2a$ -Lage unter Annahme von Kupfer eine Überbesetzung resultierte. Die Gruppenverfeinerung Cu/Te auf dieser Lage führte jedoch nicht zu einer elektroneutralen Summenformel.

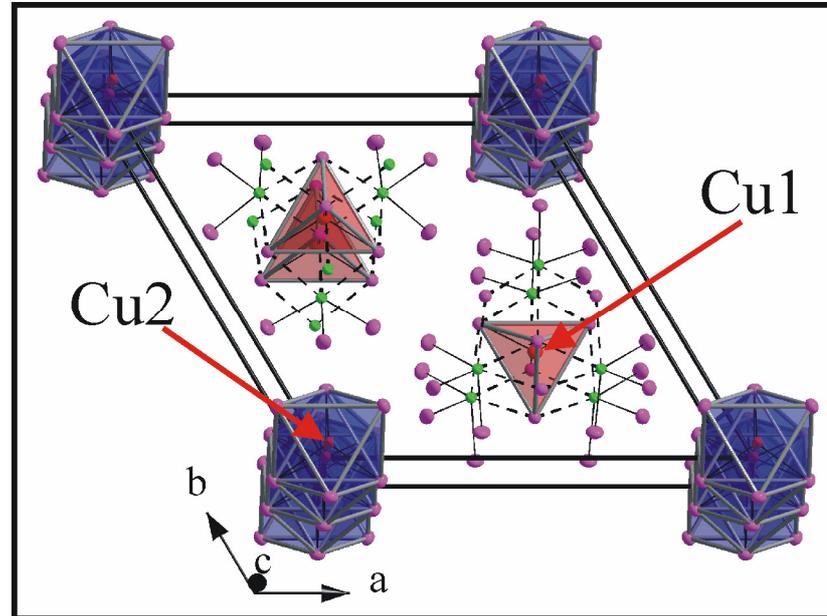


Abbildung 5.7: Denkbare Kristallstruktur von „ $\text{Cu}_2\text{Te}_3\text{I}_{16}$ “ mit Blick in [001].

Alle drei diskutierten Modelle sind eher unwahrscheinlich bzw. **die resultierende Zusammensetzung weicht deutlich von der durch die analytische Raster-elektronenmikroskopie ermittelten Zusammensetzung ab**. Die Lösung des

Strukturproblems sollte jedoch in Zusammenhang mit der kupferzentrierten Oktaederkette stehen, da die anderen beiden Strukturelemente nicht ungewöhnlich sind. Die Cu₂-Lage zeigt neben der schon mehrfach erwähnten Überbesetzung stark anisotrope, zigarrenförmige Schwingungsellipsoide.

Diese beiden Faktoren führten zu der Vermutung, dass statt eines Kupferatoms tatsächlich ein schwereres Telluratom auf der Cu₂-Lage lokalisiert sein könnte (siehe Abbildung 5.8). Tatsächlich konnte Tellur (Te₂) mit einem Besetzungsfaktor von ca. $\frac{3}{4}$ auf dieser Lage verfeinert werden. Mit dieser Besetzung ergab sich mit der Summenformel $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ zum einen eine elektroneutrale Verbindung, und zum anderen eine gute Übereinstimmung mit den EDX-elementanalytischen Ergebnissen (vgl. Kapitel 5.2.3). Das anisotrope Schwingungsverhalten bleibt allerdings auch für die Te₂-Lage bestehen.

Die Lageparameter für $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ und die äquivalent isotropen sowie die anisotropen Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 5.7 und 5.8 zu finden.

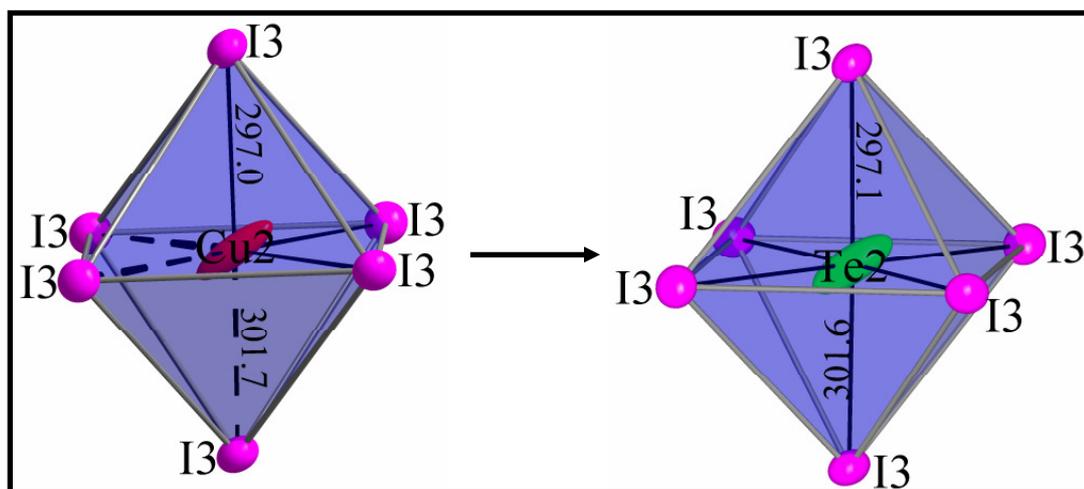


Abbildung 5.8: Verfeinerung von Te₂ auf der Cu₂-Lage führt von der schwer interpretierbaren Summenformel $\text{Cu}_2\text{Te}_3\text{I}_{16}$ zu der elektroneutralen $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ (die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome, Abstände in pm).

Tabelle 5.7: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq}/pm^2) von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)	sof
Cu	2b	2/3	1/3	0.0328(4)	405(7)	1
Te1	6c	0.76281(2)	0.23719(2)	0.4080(2)	274(2)	1
Te2	2a	0	0	-0.0133(7)	896(14)	0.75
I1	6c	0.58049(3)	0.16099(5)	0.1406(1)	304(2)	1
I2	2b	2/3	1/3	0.6544(2)	277(3)	1
I3	6c	0.83303(5)	0.91652(3)	0.2421(2)	375(2)	1
I4	6c	0.83477(3)	0.16523(3)	0.1533(2)	484(3)	1
I5	12d	0.67241(5)	0.08078(5)	0.6296(1)	505(2)	1

Tabelle 5.8: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu	414(9)	414(9)	388(16)	207(5)	0	0
Te1	232(2)	232(2)	361(4)	118(3)	-2.7(16)	3(2)
Te2	324(7)	324(7)	204(4)	162(3)	0	0
I1	287(3)	275(4)	347(4)	137(2)	-18(2)	-36(3)
I2	286(4)	286(4)	258(6)	143(2)	0	0
I3	271(4)	387(4)	428(5)	136(2)	18(3)	9(2)
I4	398(4)	398(4)	687(7)	222(4)	102(2)	-102(2)
I5	469(4)	363(4)	626(5)	164(3)	44(3)	198(3)

Eine detaillierte Strukturbeschreibung soll im Folgenden anhand der Strukturdaten von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ erfolgen.

$\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ kristallisiert hexagonal ($hP84$, $Z = 4$) in der Raumgruppe $P6_3mc$ in einem neuen Strukturtyp. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein kristallographisch unabhängiges Kupferatom, 5 Iodatome und zwei Telluratome.

Kupfer zentriert Tetraeder mit Cu-I-Abständen im Bereich von 261 bis 265 pm. Tellur ist einerseits in Form eines trigonal pyramidalen Triodotellur(IV)-Kations in

der asymmetrischen Einheit vorhanden und zeigt Te-I-Abstände zwischen 274.8(1) und 276.1(1) pm mit Bindungswinkeln von $95.73 \leq \angle(\text{I-Te-I})/^\circ \leq 97.23$ (Te(1)). Andererseits weist Tellur eine oktaedrische Koordination mit Te-I-Abständen von $297.1(3) \leq d(\text{Te-I})/\text{pm} \leq 301.6(3)$ (Te2) auf. Die Bindungslängendifferenzen von $\Delta d \approx 25$ pm zwischen Te1 und Te2 können auf die stark anisotrope Auslenkung (PDF) der Te(2)-Position zurückgeführt werden. Die $[\text{TeI}_3]^+$ -Ionen (Te1) können in zweiter Koordinationssphäre zu einem TeI_6 -Oktaeder ($325.5(1) \leq d(\text{Te-I})/\text{pm} \leq 328.5(1)$) erweitert werden (siehe Abbildung 5.9).

Die Iodatome bilden eine verzerrt hexagonal dichteste Packung mit I-I-Abständen im Bereich von 373.3(1) bis 475.8(2) pm. In dieser dichtesten Packung sind 3/16 der Oktaederlücken durch Te1, 3/64 durch Te2 (ergibt sich aus $1/16 \times$ Besetzungsfaktor (3/4)) und 1/32 der Tetraederlücken durch Kupfer besetzt.

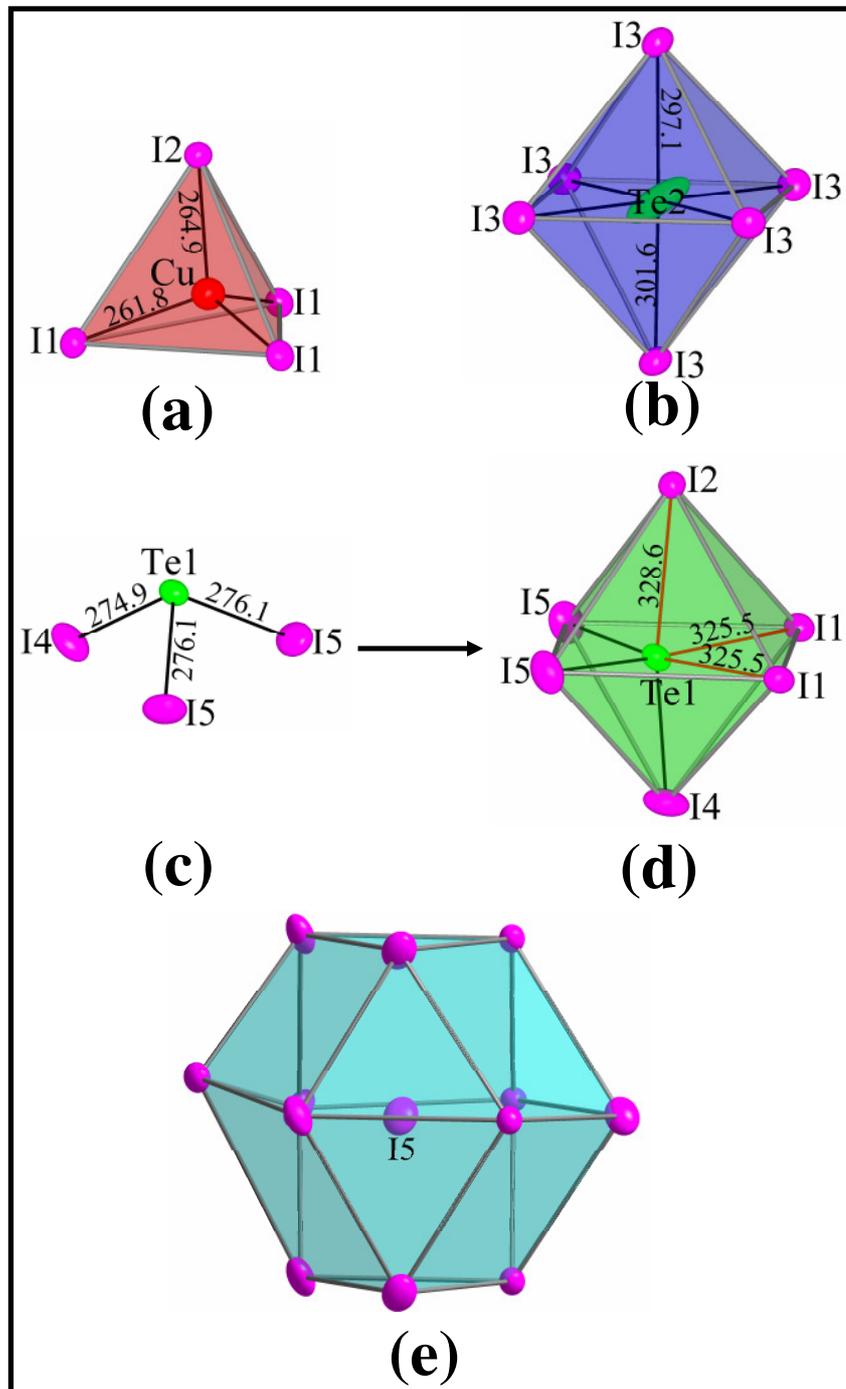


Abbildung 5.9: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten der Verbindung $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$. CuI_4 -Tetraeder (a), $\text{Te}(2)\text{I}_6$ -Oktaeder (b), trigonal pyramidale $[\text{Te}(1)\text{I}_3]^+$ -Einheit (c) bzw. verzerrtes $\text{Te}(1)\text{I}_6$ Oktaeder (d) und I_{13} -Antikuboktaeder um I5 (e) (Alle Baugruppen a-d sind maßstabsgetreu, die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome, Abstände in pm).

Drei TeI_6 -Oktaeder sind jeweils über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Eine ähnliche Baugruppe ist aus den Strukturen einiger Heteropolysäuren [175] bekannt. Unter Einbeziehung *eines weiteren Iodatoms*, das sich in Richtung der kristallographischen c-Achse anschließt, wird ein *Tetraeder* gebildet, das durch Cu zentriert ist. Das Tetraeder ist mit allen drei Oktaedern über gemeinsame Kanten verknüpft. Es bildet sich eine heterocubanartige Struktur, wie sie ähnlich bei $\epsilon\text{-TeI}_4$ [164] zu finden ist (siehe Abbildung 5.10). Auch hier sind drei TeI_6 -Oktaeder jeweils über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft, *drei weitere Iodatome* zentrieren aber im Unterschied zur $[\text{CuTe}_3\text{I}_{13}]$ -Baueinheit ein viertes Te-Atom, welches dann eine *oktaedrische Koordination* aufweist. Das vierte Oktaeder ist mit den drei anderen ebenfalls über gemeinsame Kanten verknüpft.

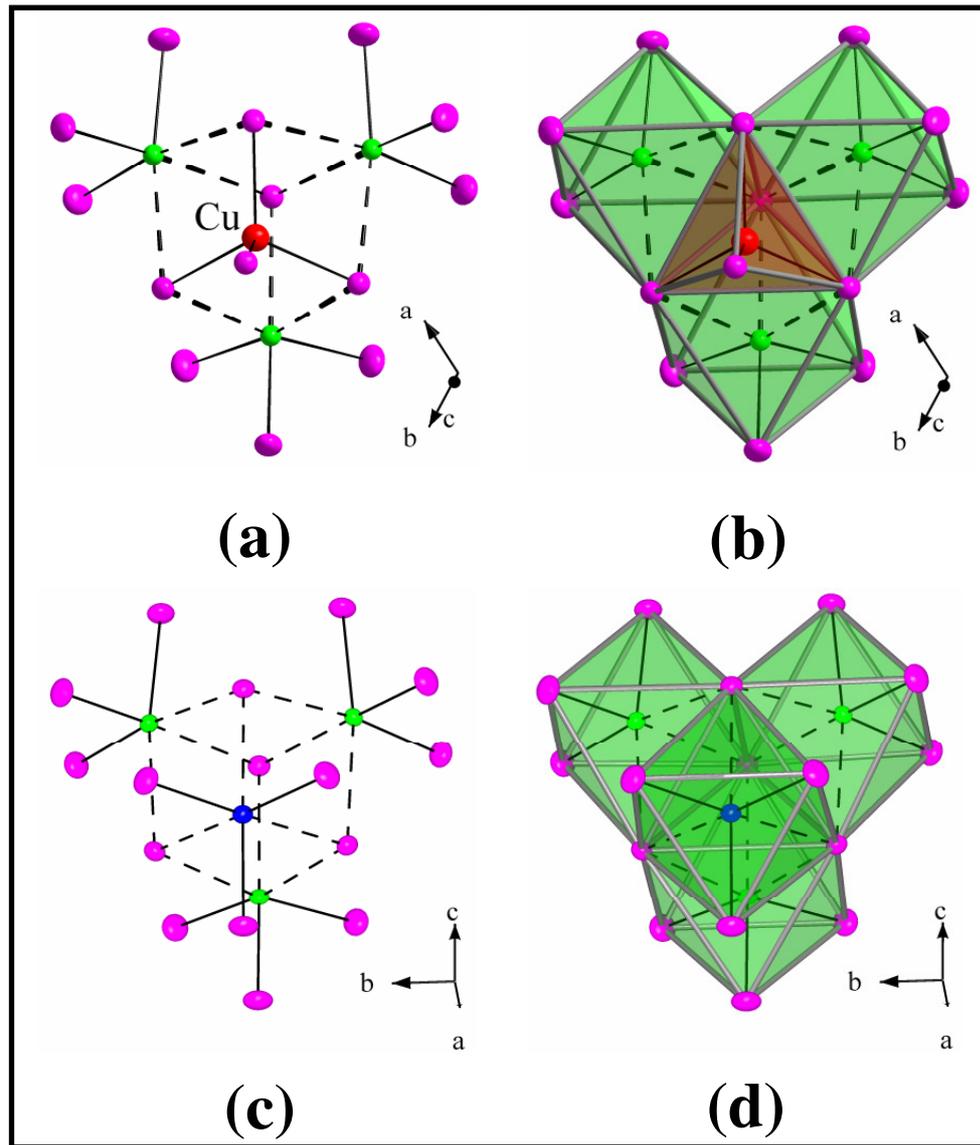


Abbildung 5.10: Teilstrukturen aus $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$. Heterocubanartige Struktur einer $[\text{CuTe}_3\text{I}_{13}]$ -Baueinheit mit und ohne Polyeder (a und b) und Vergleich mit $\epsilon\text{-Te}_4$ [164] (c und d). Das blaue Atom in (c) und (d) ist ein weiteres Te-Atom oberhalb der drei kantenverknüpften TeI_6 -Oktaeder, das im Gegensatz zum Cu-Atom in $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ oktaedrisch koordiniert ist (Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\hat{=} 50\%$).

Die drei Oktaeder der $[\text{CuTe}_3\text{I}_{13}]$ -Baueinheit besitzen ein gemeinsames Iodatome (I2), welches die Spitze eines CuI_4 -Tetraeders bildet, dessen Basisfläche der benachbarten Oktaedergruppe angehört. Dadurch wird eine $^1_\infty[\text{CuTe}_3\text{I}_{13}]$ -Kette längs $[001]$ gebildet (siehe Abbildung 5.11 c).

Als zweites wichtiges Bauelement befinden sich entlang der c -Achse flächenverknüpfte $\text{TeI}_{6/2}$ -Oktaederketten (Te2), wobei Te2 nur zu $\frac{3}{4}$ besetzt ist. Zwei Oktaeder sind jeweils alternierend um ca. 36° gegeneinander verkippt. Ein vergleichbares Strukturelement findet man im ZrI_3 -Strukturtyp [176] (siehe Abbildung 5.11 a und b). Insgesamt lässt sich $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ also als $[\text{CuI}_4] [\text{TeI}_3]_3 [\text{Te}_{0.75}\text{I}_{6/2}]$ beschreiben.

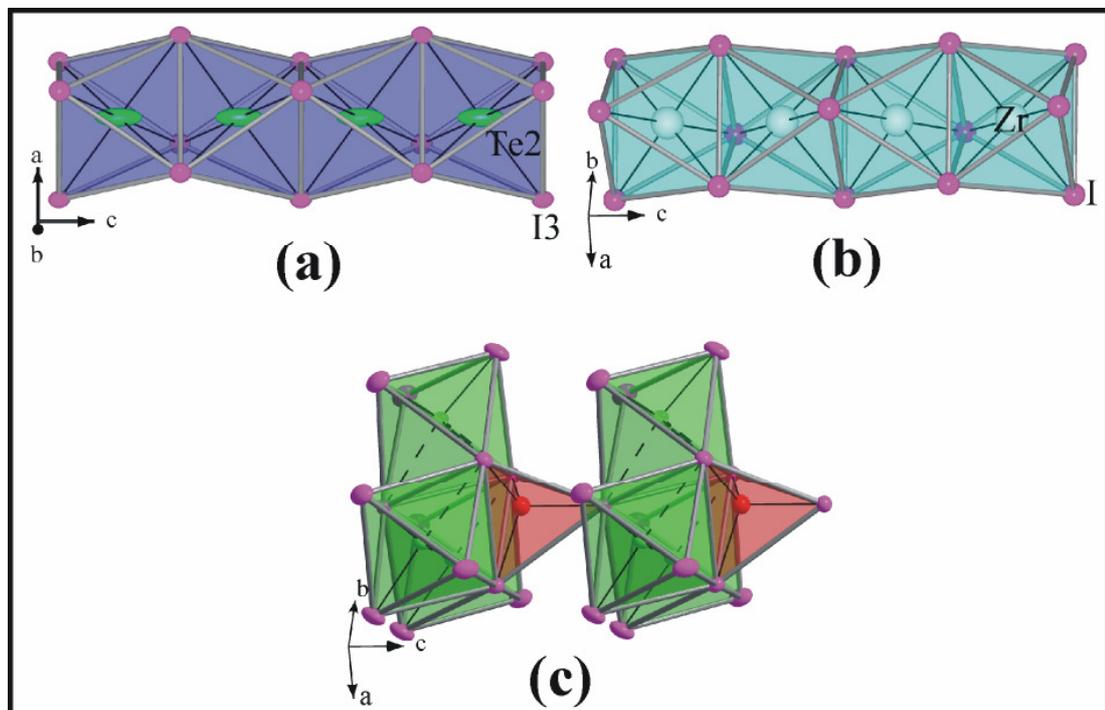


Abbildung 5.11: Teilstrukturen aus $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ und ZrI_3 in Polyederdarstellung. Flächenverknüpfte $^1_\infty[\text{TeI}_{6/2}]$ -Kette entlang $[001]$ (a) im Vergleich zu einer ähnlichen Oktaederkette in der ZrI_3 -Struktur [176] (b), $^1_\infty[\text{CuTe}_3\text{I}_{13}]$ -Kette in $[001]$ (c).

Eine Projektion der Kristallstruktur von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ entlang c zeigt, dass die beiden Bauelemente ($^1_\infty[\text{TeI}_{6/2}]$ -Kette und $^1_\infty[\text{CuTe}_3\text{I}_{13}]$ -Kette) nur über van der Waals Kräfte wechselwirken (siehe Abbildung 5.12).

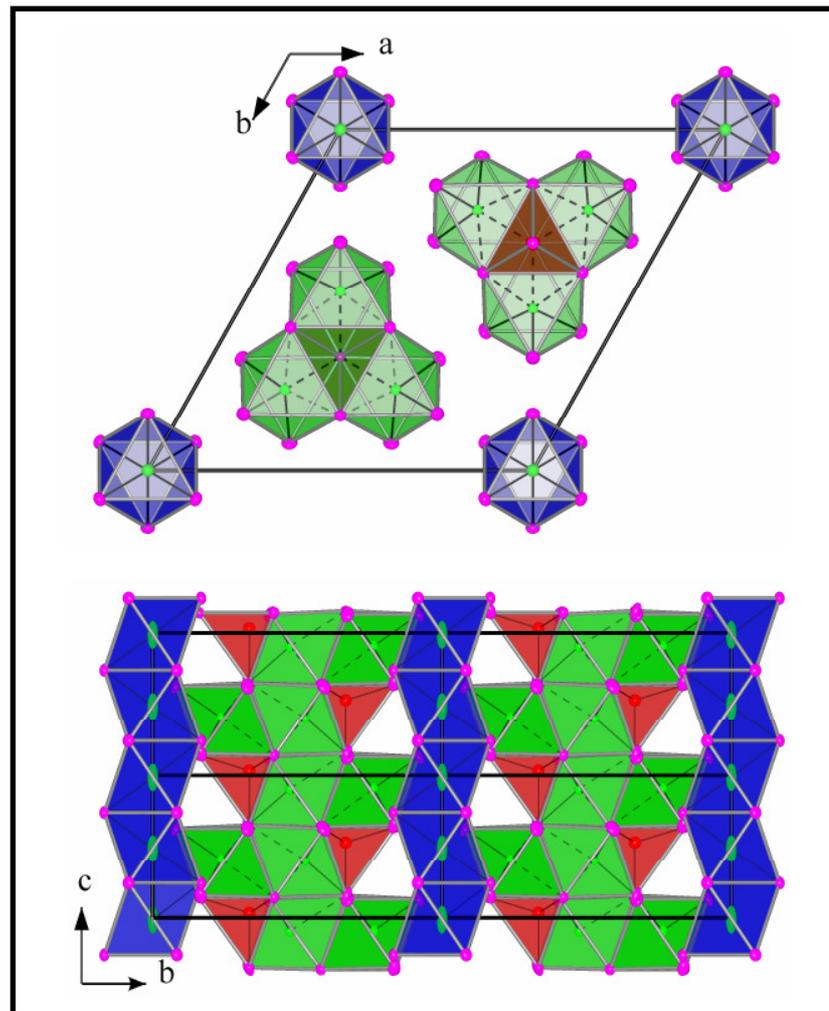


Abbildung 5.12: Kristallstruktur von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ mit Blick in $[001]$ (oben) und in $[-100]$ (unten).

5.2.9 Röntgeneinkristallstrukturanalyse bei TT

Um das Verhalten von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ bei tiefen Temperaturen zu untersuchen sowie näheren Aufschluss über das anisotrope Schwingungsverhalten von Te_2 zu erfahren, wurden Tieftemperatur-EK-Messungen bei 123 K, 173 K, 198 K, 223 K und 248 K durchgeführt. Die Verbindung zeigt in diesem Temperaturintervall keine Phasenumwandlung. Die Auftragung der äquivalent-isotropen Auslenkungsparameter der kristallographisch unabhängigen Atome gegen die Temperatur weist fast ausnahmslos auf ein isotropes Schwingungsverhalten hin. Die extrapolierten Auslenkungsparameter nähern sich mit Ausnahme derjenigen von Te_2 für 0 K dem Wert 0. Te_2 weicht deutlich vom harmonischen Verhalten ab (vgl. Anhang, Abbildungen 10.33-10.40).

Die Gitterkonstanten sowie das Zellvolumen zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Anhang, Abbildungen 10.41-10.43).

5.2.10 Splitverfeinerung

Aufgrund der starken Anisotropie der PDF von Te₂, die sich auch bei tiefen Temperaturen nicht ändert, wurde eine Verfeinerung mit Splitpositionen durchgeführt. Die Fourierkarte zeigt eine schlauchförmige Elektronendichte und bestätigt damit die Anisotropie.

Bei der Verfeinerung ohne Einführung einer Splitposition erkennt man in der Differenzfourierkarte relativ starke Elektronendichtemaxima neben der verfeinerten Position. Dies könnte auf eine Lagefehlordnung [76] von Te₂ hindeuten. Durch Einführung der Splitpositionen Te_{2a} und Te_{2b} verbessert sich diese Situation deutlich (siehe Abbildung 5.13) und mit ihr auch die Gütefaktoren und Restdichten (siehe Tabelle 5.9). Die Lage- und isotropen sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, in den Tabellen 10.21 und 10.22 zu finden.

Tabelle 5.9: Gütefaktoren und Restelextronendichten von CuTe_{3.75}I₁₆ vor und nach der Splitverfeinerung.

	vor Splitverfeinerung	nach Splitverfeinerung
R, wR2 (gemessen)	0.0488, 0.0846	0.0458, 0.0705
$\Delta\rho_{\min.}, \Delta\rho_{\max.} / 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	-3.4(3), 2.7(3)	-1.5(3), 1.8(3)

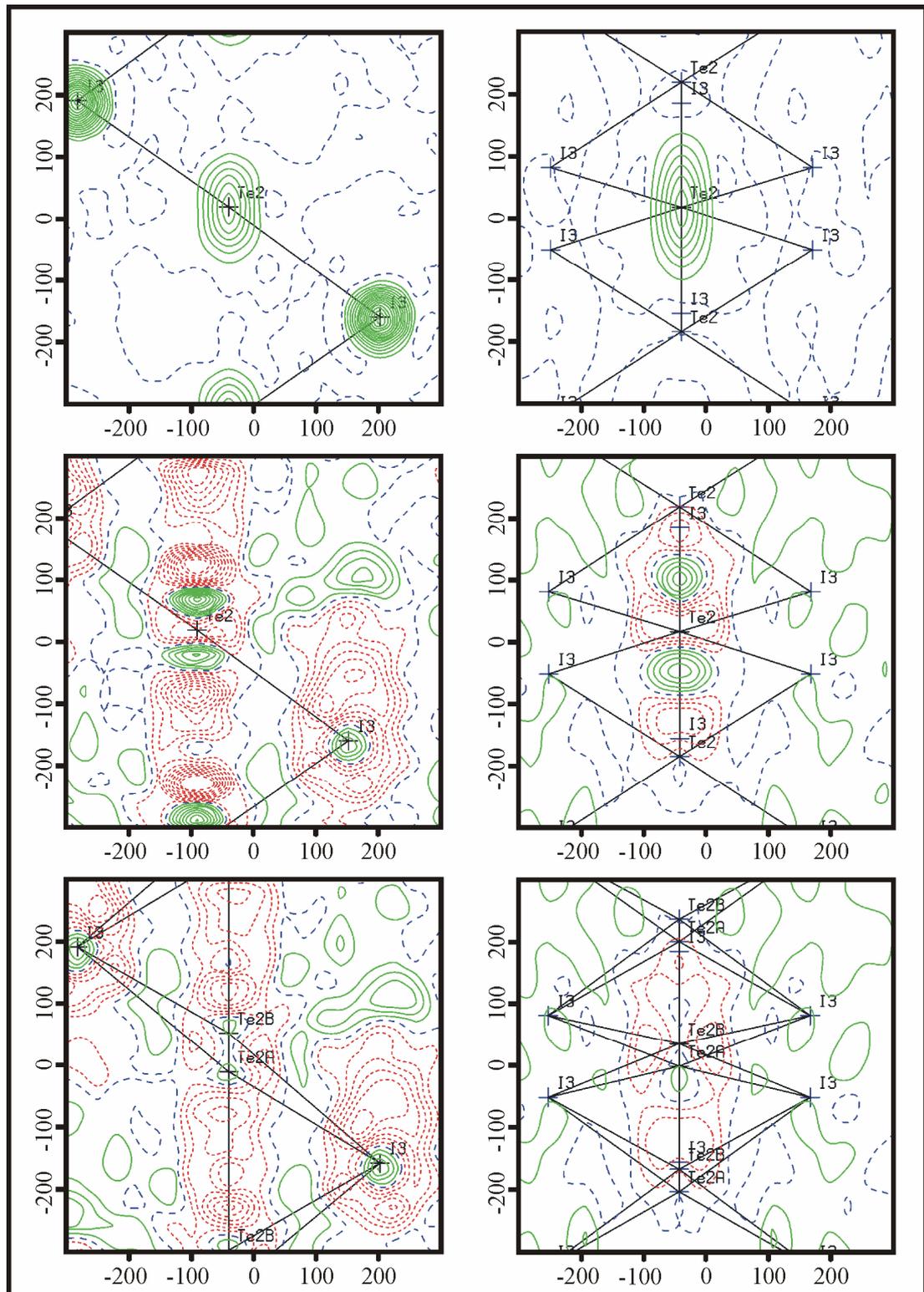


Abbildung 5.13: Fourier- (**oben**, Konturlinien 10^{-5} e/pm^3), bzw. Differenz-
 fourierkarten ohne Splitverfeinerung (**Mitte**, Konturlinien $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$) und mit
 Splitverfeinerung (**unten**, Konturlinien $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$) um Te(2) entlang [001]
 (**links**) und [100] (**rechts**); Intervall jeweils $-300 \leq \text{e/pm}^3 \leq 300$.

Die strukturelle Analyse der durch die Splitverfeinerung resultierenden Positionen Te2a und Te2b zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Te(1)-Position. Es ergeben sich erneut diskrete $[\text{TeI}_3]^+$ -Gruppen mit Abständen von $280.8 \leq d(\text{Te-I})/\text{pm} \leq 283.8(2)$ (Te1): 275-276 pm), die in zweiter Koordinationssphäre zu einer quasioctaedrischen 3+3 Umgebung mit Abständen von $316.7(1) \leq d(\text{Te-I})/\text{pm} \leq 321.2(1)$ (Te1): 326-329 pm) ergänzt werden. Auch die Bindungswinkel $\angle(\text{I-Te-I})$ von $95.68(5)^\circ$ (Te2a) bzw. 97.29° (Te2b) sind nahezu identisch mit den Winkeln der kristallographisch unabhängigen $[\text{Te(1)I}_3]^+$ -Baueinheit (vgl Kapitel 5.2.8 und Abbildung 5.14).

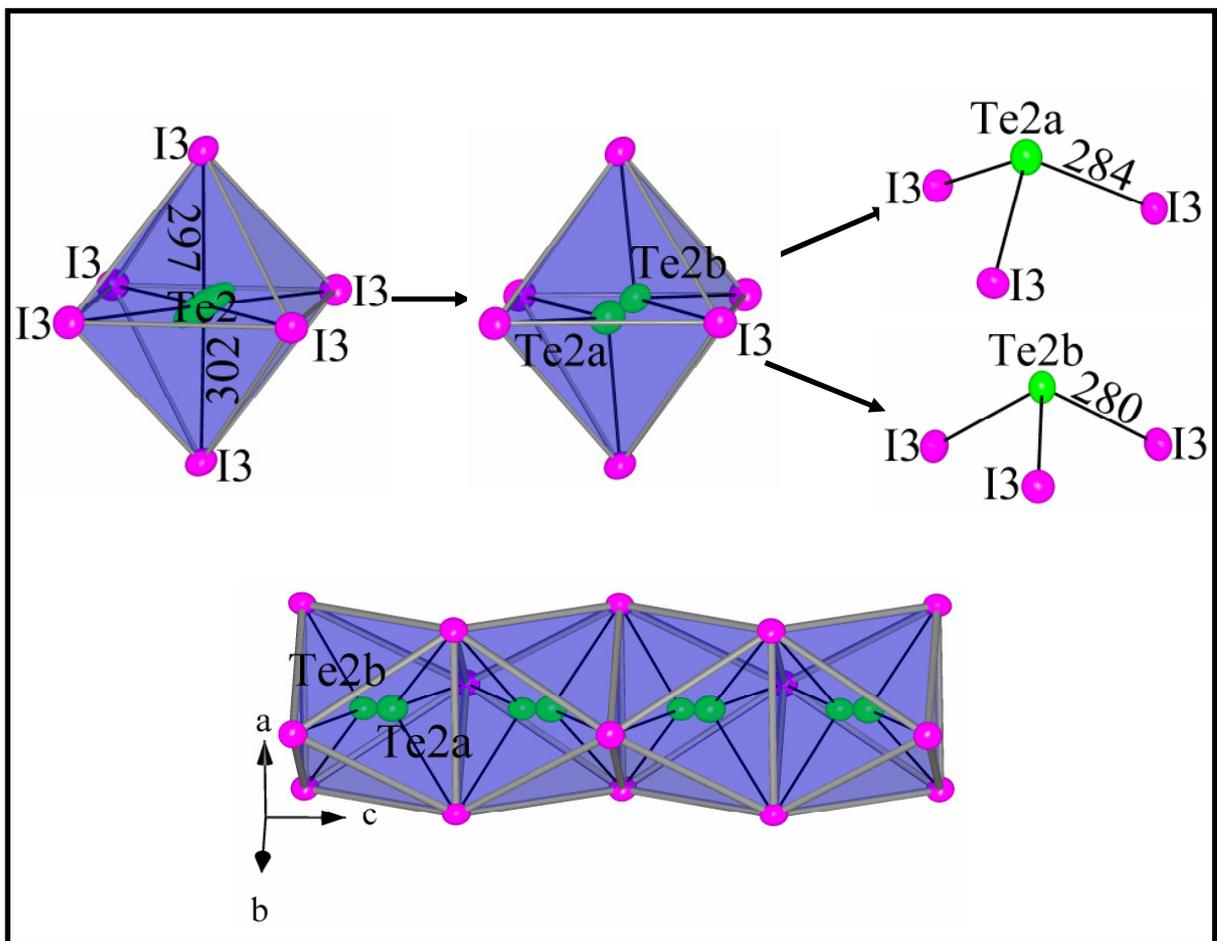


Abbildung 5.14: Oktaedrische Umgebung von Te2 vor und nach Einführung der Splitposition (oben, maßstabsgetreu), Oktaederkette mit Splitposition (unten, Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\hat{=} 50\%$, alle Abstände in pm).

5.2.10.1 Diskussion

Der Besetzungsfaktor von $\frac{3}{4}$ für Te2 (Te2a + Te2b) bedeutet, dass im Schnitt jedes vierte Oktaeder nicht von Te besetzt ist. Dies führt dazu, dass nicht alle Iodatome der Oktaederkette über kurze Abstände an Tellur (bis 284 pm) gebunden sein können. Möglicherweise ist dies ein Grund für die thermische Instabilität der Verbindung (Ausgasen von I₂). Ein mögliches Modell für die Besetzung von Te2 in dieser Kette ist in Abbildung 5.15 dargestellt.

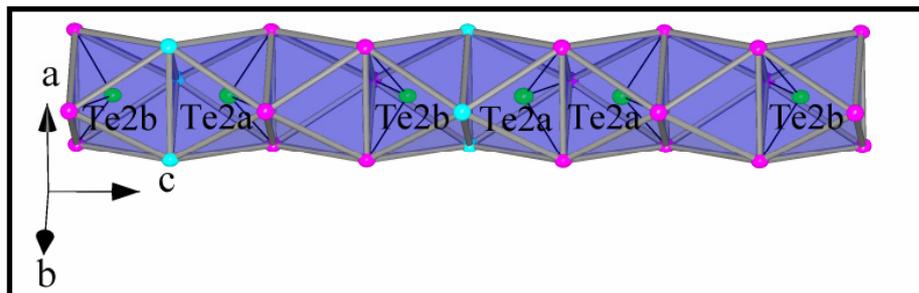


Abbildung 5.15: Mögliches Besetzungsmodell für Te2a und Te2b in der Oktaederkette von CuTe_{3.75}I₁₆. Die violetten Iodatome weisen normale Abstände zu Tellur auf (bis 284 pm). Die kürzesten Te-I Abstände der zyanfarbenen Iodatome liegen bei ca. 322 pm (Aufenthatswahrscheinlichkeit $\hat{=} 50\%$).

Im Rahmen der Kristallstrukturbestimmung wurde auch die Möglichkeit einer Verzwilligung oder Überstruktur in Betracht gezogen.

Mit dem Programm Space [177] wurden dazu, auf Basis von IPDS-Daten mit besonders langer Belichtungszeit, Präzessionsaufnahmen simuliert (Messung bis $\phi = 200^\circ$ mit einem ϕ -Inkrement von 0.2° , siehe Abbildung 5.16). Die reziproken Ebenen $h k x$, $h x l$ und $x k l$ ($x = 1, 2, 3$) zeigen allerdings keinen Hinweis auf Überstrukturreflexe oder Verzwilligung. Deshalb erscheint die Beschreibung der Lagefehlordnung der Te2-Position sinnvoll.

Ob das vorgestellte Strukturmodell tatsächlich der Realität entspricht, kann mit den angewendeten Methoden letztlich nicht zweifelsfrei geklärt werden.

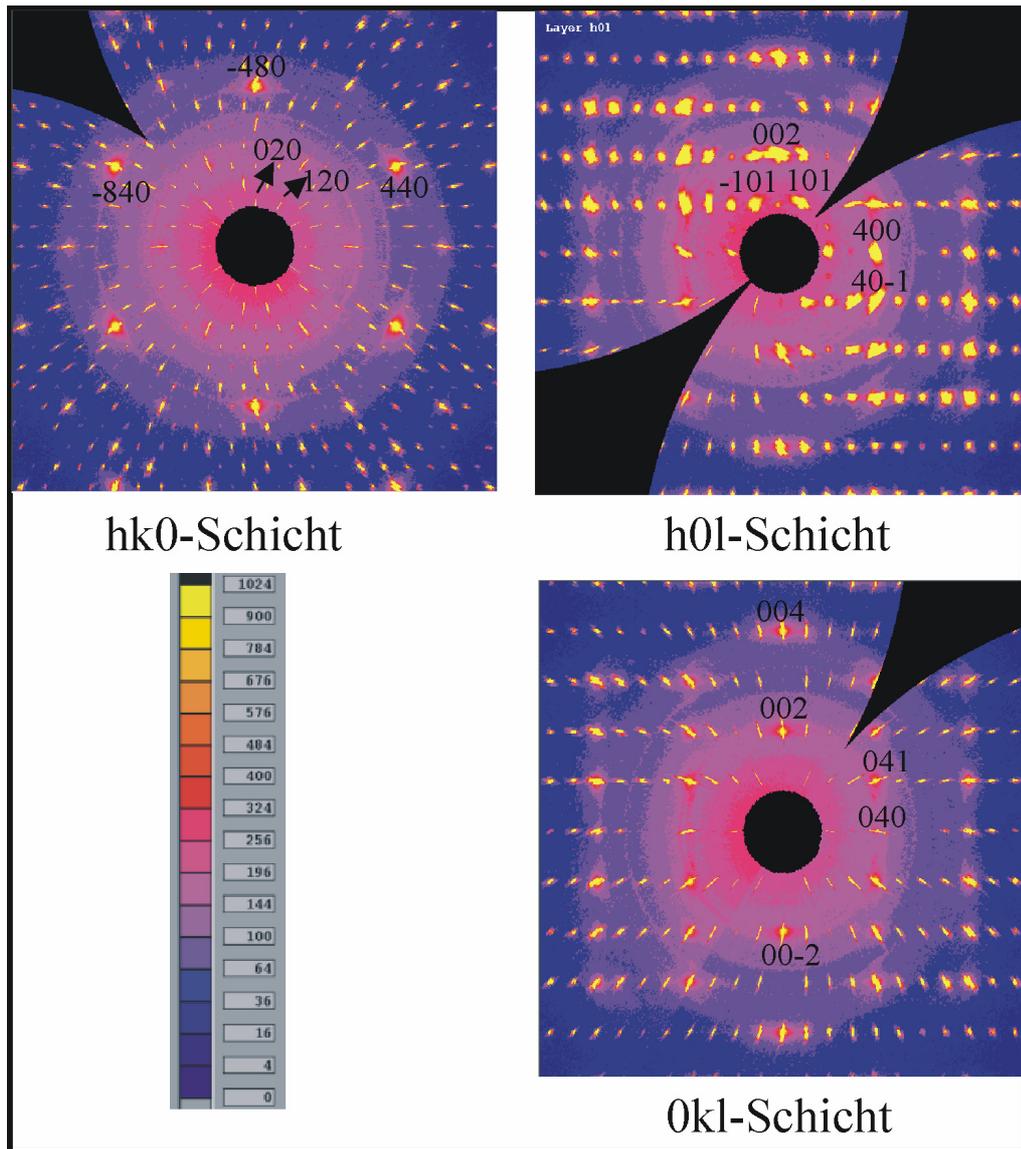


Abbildung 5.16: Simulierte Präzessionschichten $hk0$, $h0l$ und $0kl$ für $\text{CuTe}_{3.75} \text{I}_{16}$. Es konnten keine Überstrukturreflexe beobachtet werden.

5.2.11 Schwingungsspektroskopie

5.2.11.1 Schwingungsabzählung

$\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3mc$ (C_{6v}^4 , $Z = 2$) mit $N = 42$ Atomen in der primitiven Elementarzelle. Die Atome besetzen die folgenden Wyckoff-Lagen: Te1, I1, I3, I4: $6c$; I5: $12d$; Cu, I2: $2b$; Te2: $2a$.

Die Faktorgruppenanalyse nach der tabellarischen Methode von Rousseau [147] ergibt:

$$\begin{array}{rcl}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 28 A_1 \oplus 7 A_2 \oplus 14 B_1 \oplus 7 B_2 \oplus 21 E_2 \oplus 21 E_1 \quad n_{\text{dim.}} = 140 \\
 - \Gamma_{\text{Tra.}} & : & A_1 \oplus E_1 \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 27 A_g \oplus 7 A_2 \oplus 14 B_1 \oplus 7 B_2 \oplus 21 E_2 \oplus 20 E_1 \quad n_{\text{dim.}} = 137
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe C_{6v} ist zu entnehmen, dass die Rassen A_1 und E_1 IR- und Raman-aktiv sind, nur E_2 ist ausschließlich Raman-aktiv. A_2 , B_1 , und B_2 sind inaktiv.

5.2.11.2 FT-Raman Spektren

Das Tieftemperaturspektrum von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ zeigt 4 Banden. Die mittelschwachen Banden bei 95 und 127 cm^{-1} können in Übereinstimmung mit der Literatur [178-181] $\nu(\text{Cu-I})$ -Streckschwingungen zugeordnet werden. Die starken Banden bei 113 bzw. 165 cm^{-1} lassen sich in Übereinstimmung mit $\delta\text{-TeI}_4$ (Nomenklatur nach Kniep et al., [164], zur Vereinfachung im weiteren Text als TeI_4 beschrieben, siehe Abbildung 5.17) $\nu(\text{Te-I})$ -Streckschwingungen zuordnen. Die Bande bei 165 cm^{-1} weist außerdem eine Schulter im Bereich von 180 cm^{-1} auf, die in Analogie zu TeI_4 ebenfalls einer $\nu(\text{Te-I})$ -Streckschwingung zugeordnet werden könnte. Eine detaillierte Bandenzuordnung ist im Anhang, in Tabelle 10.23 zu finden. Zum Vergleich wurden die entsprechenden Ramanspektren von TeI_4 aufgezeichnet und den Spektren von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ gegenübergestellt.

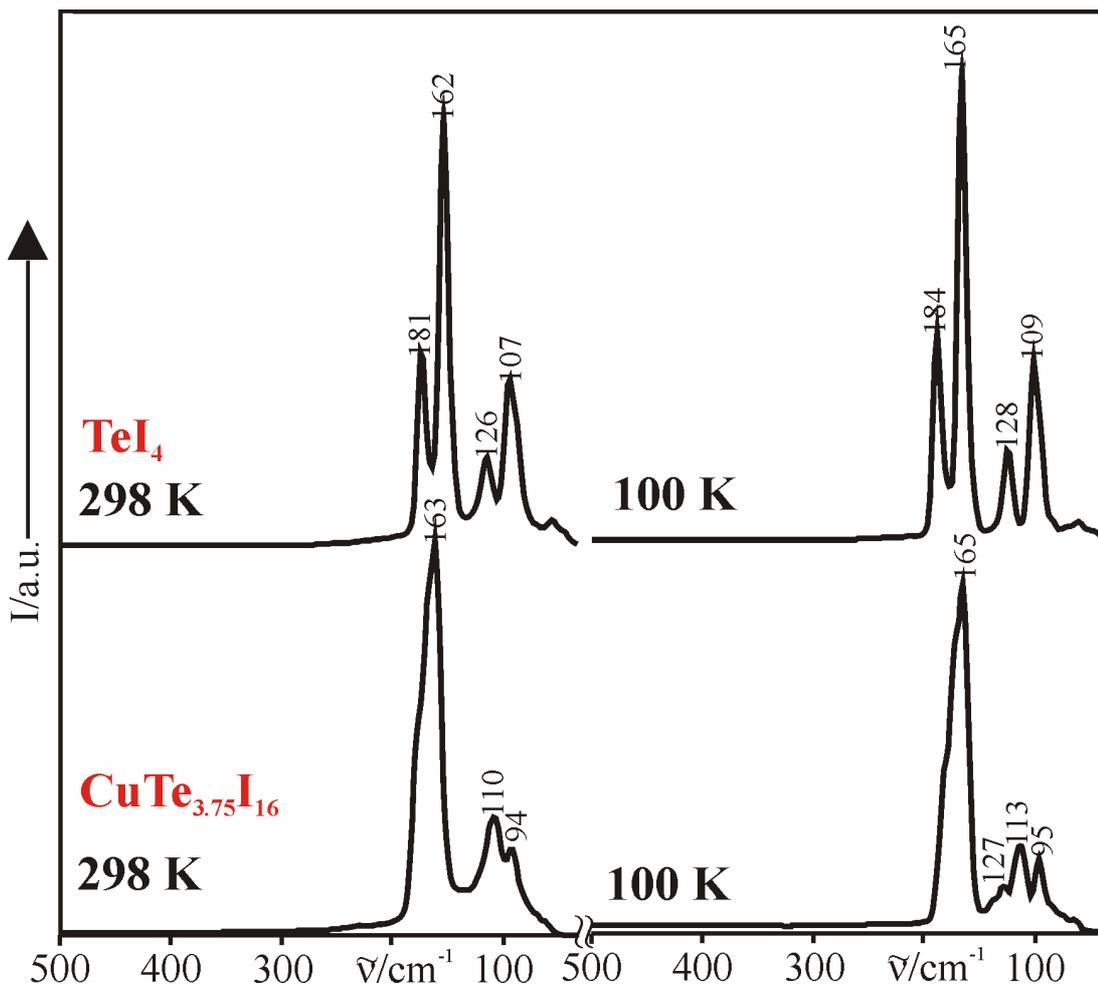


Abbildung 5.17: RT-/TT-FT-Raman-Spektren von TeI_4 (oben) und $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ (unten).

Die intensivstärksten (165 cm^{-1} , TT-Spektren) sowie mehrere Banden liegen also für beide Verbindungen in vergleichbaren Frequenzbereichen.

Da $\delta\text{-TeI}_4$ strukturell ebenfalls verzerrt oktaedrische TeI_6 -Baugruppen aufweist, die z. T. aus trigonal pyramidalen $[\text{TeI}_3]^+$ -Kationen aufgebaut sind, können die Ramanspektren somit als Bestätigung für diese strukturellen Analogien angesehen werden.

5.2.11.3 FIR-Absorptionsspektren

Die FIR-Absorptionsspektren von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ weisen ähnliche Bandenlagen wie die FT-Ramanspektren auf (siehe Abbildung 5.18). Der Vergleich mit FIR-Spektren von TeI_4 , einigen Iodocupraten(I) [182-184] und den Ramanspektren von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ (vgl. Abbildung 5.15) zeigt, dass sich die Banden bei 183 (Schulter) und 168 cm^{-1} im TT-FIR-Spektrum $\nu(\text{Te-I})$ -Streckschwingungen zuordnen lassen. Die Bande bei 136 cm^{-1} kann entweder einer weiteren $\nu(\text{Te-I})$ - oder einer $\nu(\text{Cu-I})$ -Streckschwingung zugeordnet werden. Bei den niederfrequenten Banden (93 und 53 cm^{-1}) handelt es sich um $\nu(\text{Cu-I})$ -Streck- und $\delta(\text{CuI}_2)$ -Deformationsschwingungen [183,184]. Eine detaillierte Bandenzuordnung ist im Anhang, in Tabelle 10. 23 zu finden.

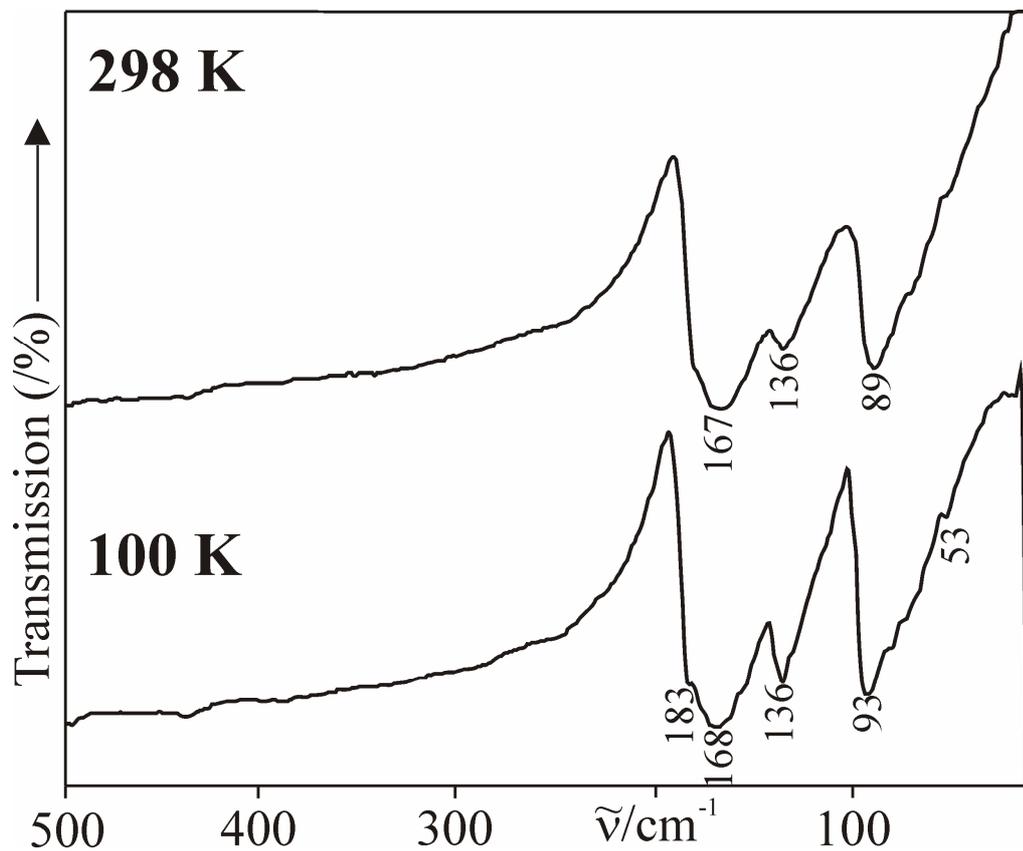


Abbildung 5.18: RT-/TT-FIR-Absorptionsspektren von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

5.3 Dicäsium-hexabromoselenat(IV)

5.3.1 Einleitung

Es existieren zahlreiche Verbindungen, die im K_2PtCl_6 -Strukturtyp kristallisieren und neben Chalkogen auch Halogen enthalten. Mit Ausnahme von K_2SeBr_6 [185] und Rb_2SeBr_6 [186] sind bislang jedoch keine isotypen Alkalimetallhexabromoselenate(IV) strukturell aufgeklärt worden. Die entsprechenden Verbindungen der leichteren Alkalimetalle Li und Na sollten nach der Literatur [187] nicht existieren, was durch eigene Untersuchungen bestätigt wurde. Der Versuch Cs_2SeBr_6 über die „Hydrothermalsynthese mit konzentrierten Mineralsäuren“ darzustellen, führte zu qualitativ hochwertigen Kristallen für Röntgeneinkristallmessungen.

Verbindungen mit Hexahalogenochalkogenat(IV)-Ionen sind aufgrund ihrer regelmäßigen oktaedrischen Gestalt interessant, da sie als Ausnahmen des VSEPR-Modells diskutiert werden müssen (AB_6E -Typ) [vgl. 188].

5.3.2 Darstellung

Cs_2SeBr_6 wird durch stöchiometrische Umsetzung (2:1) aus CsBr (0.4 g) und SeO_2 (0.1 g, Gesamtmasse 0.5 g) mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure (0.5 ml, Überschuss) in evakuierten Quarzglasampullen erhalten.



Die evakuierte Ampulle wird in einen Autoklaven überführt und bei einer Temperatur von 473 K für einen Tag ausgelagert und anschließend innerhalb von 5 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wird mit Wasser und Aceton gewaschen und getrocknet.

5.3.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie

Cs_2SeBr_6 kristallisiert in Form von rot transparenten, meist plättchenförmigen Kristallen (siehe Abbildung 5.19). Die Kristalle zeigen ähnlich zu anderen Bromoselenaten(IV) [187] nach einiger Zeit Zersetzungserscheinungen. Sie können jedoch für kurze Zeit an Luft gelagert werden.

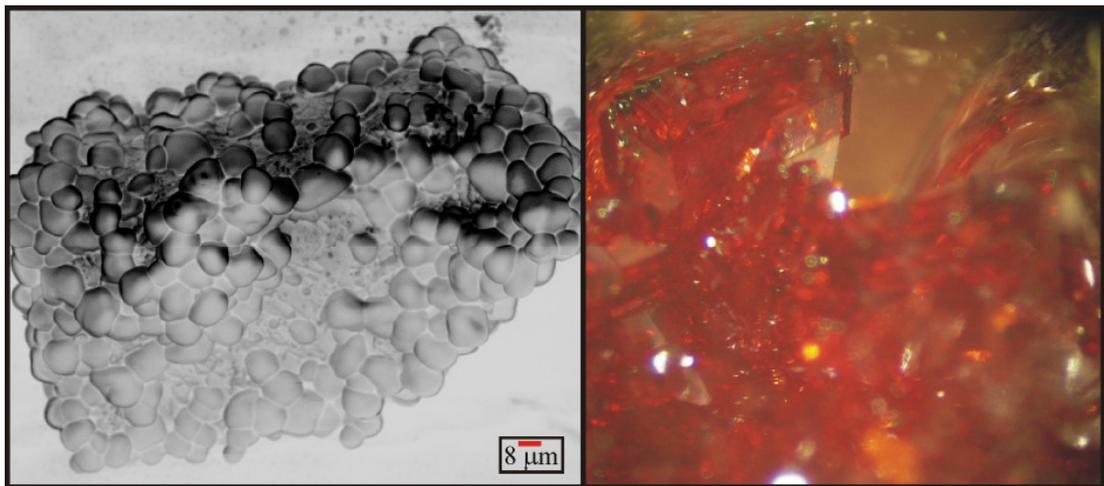


Abbildung 5.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls der Verbindung Cs_2SeBr_6 mit kugelförmigen Aufwachsungen (CsBr , links), die auf eine beginnende Zersetzung hinweisen, und lichtmikroskopische Aufnahme von plättchenförmigen Kristallen in der Reaktionsampulle (70-fache Vergrößerung).

Die EDX-Elementanalyse bestätigt das Vorliegen der Elemente Cs, Se und Br (siehe Abbildung 5.20).

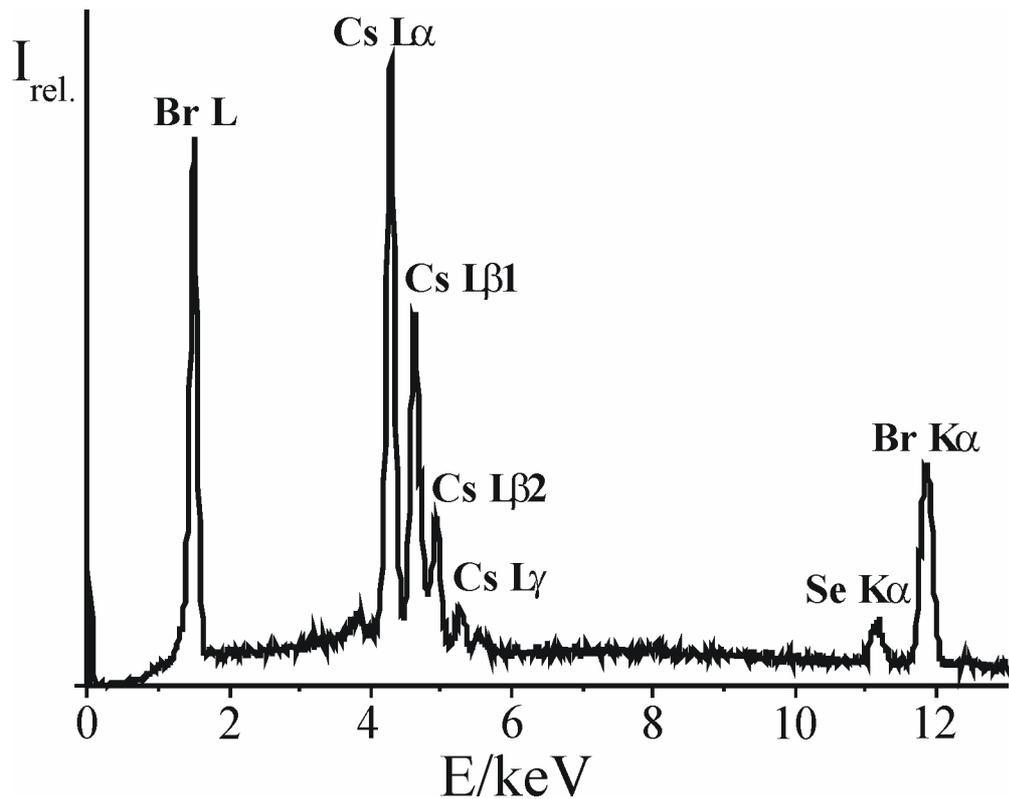


Abbildung 5.20: EDX-Spektrum von Cs_2SeBr_6 . Die Se-L α -Linie überlappt mit der Br-L α -Linie, da beide Elemente im Periodensystem benachbart sind.

5.3.4 Schwingungsspektroskopie

5.3.4.1 Schwingungsabzählung

Cs_2SeBr_6 kristallisiert im K_2PtCl_6 -Strukturtyp (Raumgruppe: $Fm-3m$, O_h^5). In der Elementarzelle befinden sich 36 Atome ($Z = 4$). Das Br-Atom besetzt die Wyckoff Lage $24e$, Rb die Lage $8c$ und Se die Lage $4a$. Die Durchführung der Faktorgruppenanalyse nach der tabellarischen Methode von Rousseau [147] ergibt:

$$\begin{array}{rcl}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 1 A_{1g} \oplus 1 E_g \oplus 1 T_{2u} \oplus 2 T_{2g} \oplus 4 T_{1u} \oplus 1 T_{1g} \quad n_{\text{dim}} = 10 \\
 - \Gamma_{\text{Trans.}} & : & \phantom{1 A_{1g} \oplus 1 E_g \oplus 1 T_{2u} \oplus 2 T_{2g} \oplus} 1 T_{1u} \quad n_{\text{dim}} = 1 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 1 A_{1g} \oplus 1 E_g \oplus 1 T_{2u} \oplus 2 T_{2g} \oplus 3 T_{1u} \oplus 1 T_{1g} \quad n_{\text{dim}} = 9
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe O_h entnimmt man, dass die ungerade Rasse T_{1u} IR-aktiv ist und die geraden Rassen A_{1g} , E_g und T_{2g} Raman-aktiv sind. Die

Rassen T_{2u} und T_{1g} sind inaktiv. Demnach sollten theoretisch 3 IR- und 4 Raman-Banden auftreten.

5.3.4.2 FT-Raman-Spektren

Die RT-/TT-Raman-Spektren von Cs_2SeBr_6 zeigen große Ähnlichkeit mit dem RT-Spektrum von Rb_2SeBr_6 [186] (vgl. Tabelle 5.10). Nach der Schwingungsabzählung sollten für regulär oktaedrische Baugruppen wie $SeBr_6$ vier Ramanbanden zu beobachten sein. Das TT-Ramanspektrum für Cs_2SeBr_6 zeigt 3 Banden. Die Banden bei 172 und 153 cm^{-1} sind $\nu(Se-Br)$ -Streckschwingungen zuzuordnen und die Bande bei 105 cm^{-1} einer $\delta(Se-Br_2)$ -Deformationsschwingung (vgl. Abbildung 5.21).

Tabelle 5.10: Bandenzuordnung der Ramanspektren von Cs_2SeBr_6 und Vergleich mit Rb_2SeBr_6 [186].

Cs_2SeBr_6			Rb_2SeBr_6	
RT ν/cm^{-1}	TT ν/cm^{-1}	Zuordnung	RT ν/cm^{-1}	Zuordnung
169	172	$\nu(Se-Br)$	175	$\nu(Se-Br)$
150	153		154	
105	105	$\delta(Se-Br_2)$	103	$\delta(Se-Br_2)$
			84	Gitterschwingung

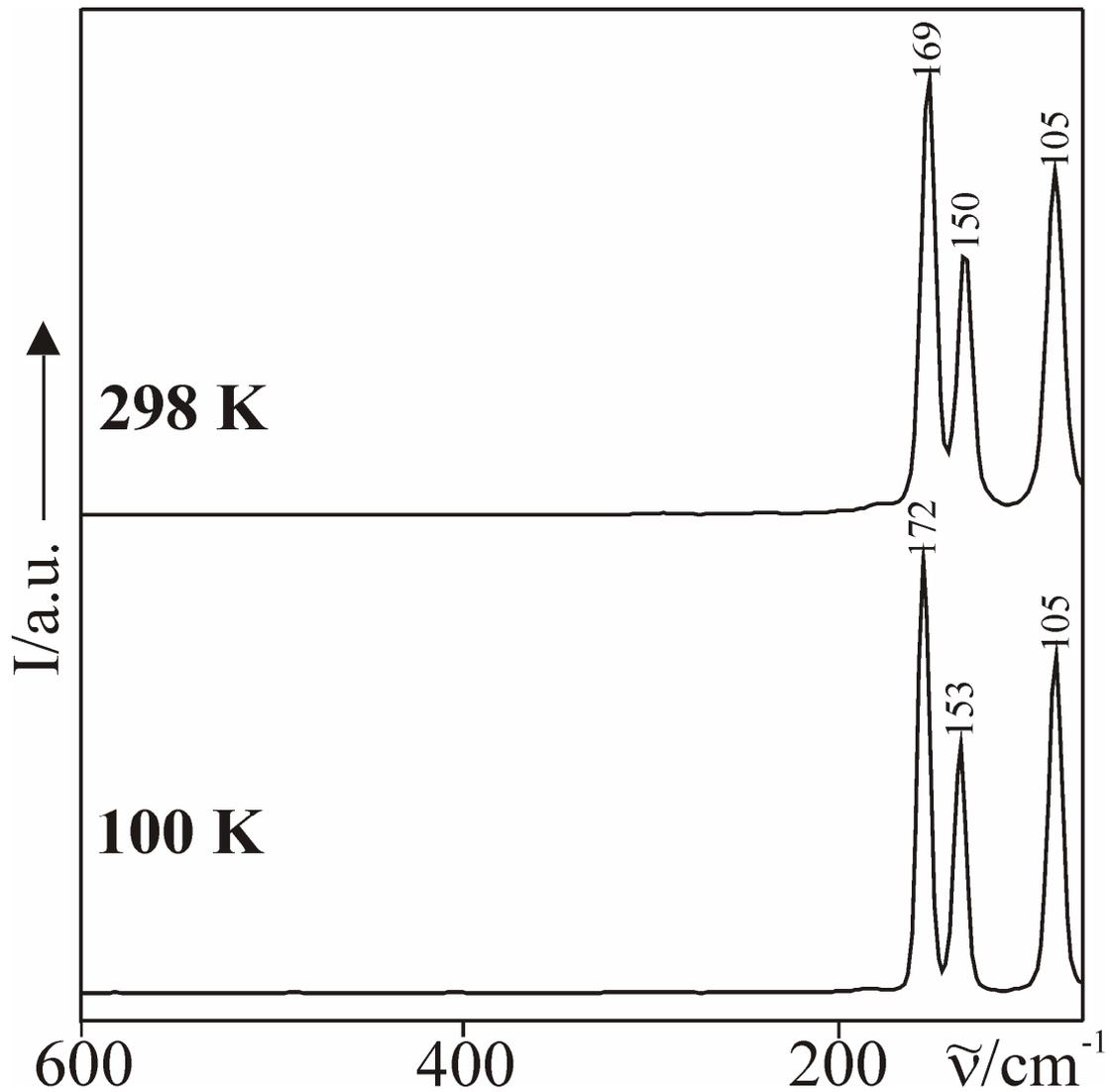


Abbildung 5.21: RT/TT-FT-Ramanspektren von Cs₂SeBr₆.

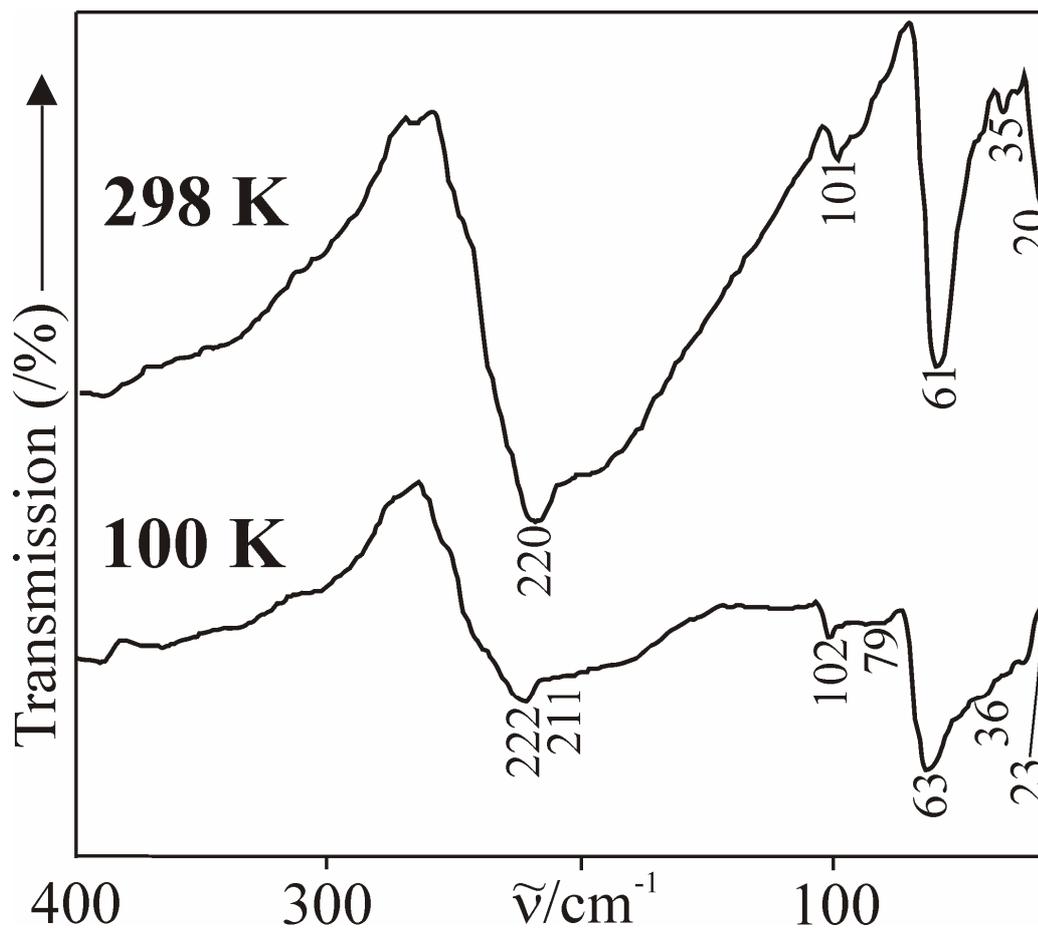
5.3.4.3 FIR-Absorptionsspektren

Das TT-Infrarotspektrum zeigt 7 Banden. Die beiden Banden bei 222 und 211 cm⁻¹ resultieren aus $\nu(\text{Se-Br})$ -Streckschwingungen. Die breite Absorptionsbande bei 102 cm⁻¹ ist einer $\delta(\text{Se-Br}_2)$ -Deformationsschwingung zuzuordnen. Bei den Schwingungen unterhalb von 80 cm⁻¹ handelt es sich um Gitterschwingen.

Ein Vergleich mit Rb₂SeBr₆ [186] sowie die detaillierte Zuordnung aller Banden ist in Tabelle 5.11 zu finden, die FIR-Absorptionsspektren in Abbildung 5.22.

Tabelle 5.11: Bandenzuordnung der IR-Spektren von Cs_2SeBr_6 und Vergleich mit Rb_2SeBr_6 [186].

Cs_2SeBr_6			Rb_2SeBr_6	
RT v/cm^{-1}	TT v/cm^{-1}	Zuordnung	RT v/cm^{-1}	Zuordnung
220	222	v(Se-Br)	226	v(Se-Br)
	211			
101	102	$\delta(\text{Se-Br}_2)$	99	$\delta(\text{Se-Br}_2)$
	79	Gitterschwingung		Gitterschwingung
61	63		62	
35	36			
20	23			

Abbildung 5.22: RT-/TT-FIR-Spektren von Cs_2SeBr_6 .

5.3.5 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Das zur Bestimmung der Zellmetrik angefertigte Pulverdiffraktogramm konnte nach Profilanpassung mittels Pseudo-Voigt-Funktionen mit dem Werner-Algorithmus [28] kubisch F-zentriert indiziert werden. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten von Cs_2SeBr_6 erfolgte in Anlehnung an die isotypen Verbindungen K_2SeBr_6 [185] und Rb_2SeBr_6 [186] in der Raumgruppe $Fm-3m$. Das gemessene Diffraktogramm wurde einem auf der Basis von Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm gegenübergestellt. Die Reflexlagen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 5.23). Das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus ist in Tabelle 5.12 zusammengefasst.

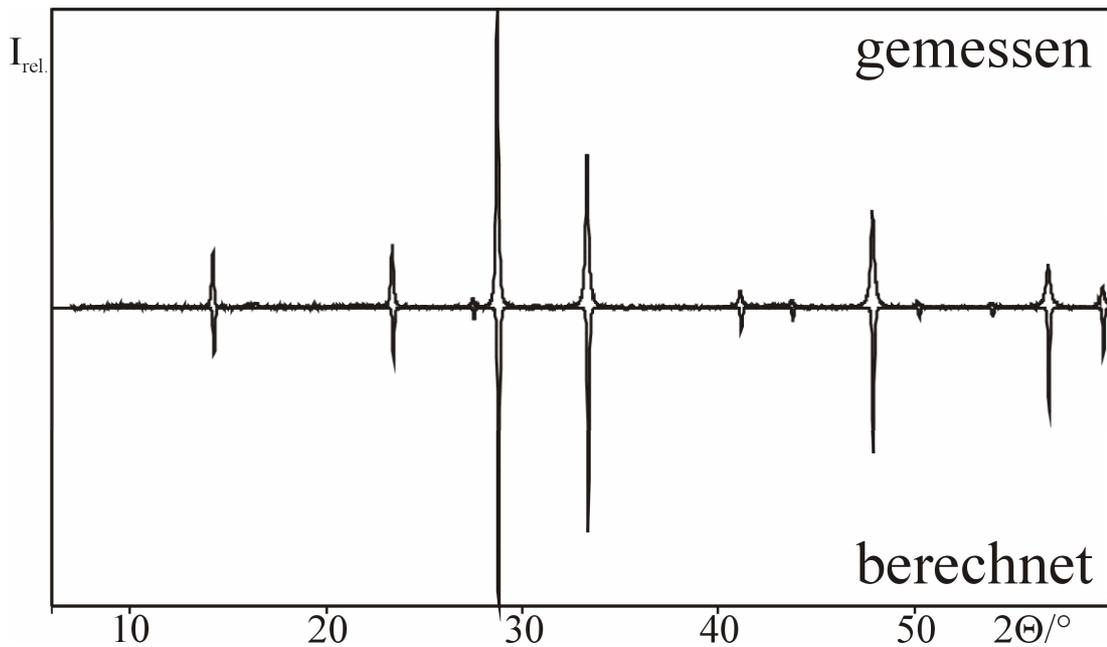


Abbildung 5.23: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) und auf der Basis von EK-Daten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von Cs_2SeBr_6 .

Tabelle 5.12: Resultat einer Gitterkonstantenverfeinerung für Cs₂SeBr₆.

a/pm	b/pm	c/pm	KS / BT
1073.2(3)	1073.2(3)	1073.2(3)	kubisch F
Zellvolumen /10⁶pm³	gem. Reflexe, FOM	$\overline{\Delta(2\theta)}$/°	
1236.2(6)	16, 32.4	0.015	

5.3.6 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Nach licht- und polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen wurde ein geeigneter Einkristall ausgewählt, mit Apiezon auf einem Glasfaden befestigt und dann mit Hilfe des Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer STOE-IPDS mittels ϕ -Scans mit monochromatisierter MoK α -Strahlung bis $2\Theta = 60.74^\circ$ (53 Bilder, $\Delta\phi = 1.9^\circ$) vermessen. Mit einer CCD-Kamera wurde eine Flächenbeschreibung angefertigt und diese über symmetrieäquivalente Reflexe mit Hilfe des Programms X-Shape [40] optimiert. Mit dieser Beschreibung wurde eine numerische Absorptionskorrektur (11 Flächen) durchgeführt.

Systematische Auslöschungen hkl mit $h + k \neq 2n$, $k + l \neq 2n$ und $h + l \neq 2n$ (integral, A-, B-, und C-Zentrierung), hhl mit $h + l \neq 2n$ (zonal, $d \perp [110]$) und 0kl mit $k \neq 2n$ bzw. $l \neq 2n$ (zonal, Gleitspiegelebenen $b \perp a$ bzw. $c \perp a$) und h00 mit $h \neq 2n$ (seriell, Schraubenachse 4_1 oder $4_3||a$) deuten auf die Raumgruppen $Fm-3m$, $F23$, $F432$, $F-43m$ oder $Fm-3$. Cs₂SeBr₆ wurde in Anlehnung an die isotypen Verbindungen und die Reflexstatistik in der Raumgruppe $Fm-3m$ verfeinert. Als Startmodell zur Strukturverfeinerung diente die Struktur von Rb₂SeBr₆ [186].

Eine Zusammenstellung der Mess- und Verfeinerungsparameter ist in Tabelle 5.13 zu finden. Einen Überblick über die wichtigsten Bindungslängen zeigt Tabelle 5.14. Die Lage- sowie äquivalent isotropen und die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, in den Tabellen 10.24 und 10.25 zusammengefasst.

Tabelle 5.13: Mess- und Verfeinerungsparameter für Cs₂SeBr₆.

Name	Dicäsium - hexabromoselenat(IV)
Summenformel	Cs ₂ SeBr ₆
Molmasse /g·mol ⁻¹	824.24
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
φ-Inkrement /°	1.9
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	kubisch, <i>Fm-3m</i> , <i>cF36</i>
Gitterkonstanten /pm	a = 1070.4(2)
Zellvolumen /10 ⁶ pm ³	1226.4(4)
Z, röntgen. Dichte /Mg·m ⁻³	4, 4.464
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	28.398
F(000)	1416
Kristallgrösse /mm ³	0.25 × 0.14 × 0.08
Messbereich (Θ) /°	3.30 – 30.37
Messbereich (h, k, l)	-15 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 15, -14 ≤ l ≤ 15
Reflexe gemessen / unique / signifikant	1815 / 128 / 95
R _{int.} , R _σ	0.0876, 0.0398
Vollständigkeit bis Θ = 30.37°	100%
T _{Min.} , T _{Max.}	0.0366, 0.1468
Verfeinerungsmethode	least-squares (volle Matrix) gegen F ²
Daten / Restraints / Parameter	128 / 0 / 7
S(F ²)	1.047
Absorptionskorrektur	numerisch, durch äquivalente Reflexe
R, wR2 [I>2σ(I)]	0.0213, 0.0309
R, wR2 (gemessen)	0.0325, 0.0322
Extinktionskoeffizient	0.00055(3)
Δρ _{min.} , Δρ _{max.} /10 ⁻⁶ e·pm ⁻³	-0.9(3), 0.7(3)

Tabelle 5.14: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) von Cs₂SeBr₆.

SeBr ₆ – Oktaeder		CsBr ₁₂ - Kuboktaeder		Br(Cs, Br) ₁₂ - Kuboktaeder	
Se-Br (6×)	257.3(1)	Cs-Br	378.6(1)	Br ¹ -Br ¹	363.9(1)
				Br ¹ -Br ²	392.9(1)

Symmetrieeoperatoren:

(1) x, y, z; (2)-y, x, z; (3)-x, -y, z; (4)y, -x, z; (5)x, -z, y; (6)x, -y, -z; (7)x, z, -y; (8)z, y, -x; (9)-x, y, -z; (10)-z, y, x; (11)z, x, y; (12)y, z, x; (13)-y, -z, x; (14)z, -x, -y; (15)-y, z, -x; (16)-z, -x, y; (17)-z, x, -y; (18)y, -z, -x; (19)y, x, -z; (20)-y, -x, -z; (21)-x, z, y; (22)-x, -z, -y; (23)z, -y, x; (24)-z, -y, -x; (25)-x, -y, -z; (26)y, -x, -z; (27)x, y, -z; (28)-y, x, -z; (29)-x, z, -y; (30)-x, y, z; (31)-x, -z, y; (32)-z, -y, x; (33)x, -y, z; (34)z, -y, -x; (35)-z, -x, -y; (36)-y, -z, -x; (37)y, z, -x; (38)-z, x, y; (39)y, -z, x; (40)z,

$x, -y; (41)z, -x, y; (42)-y, z, x; (43)-y, -x, z; (44) y, x, z; (45)x, -z, -y; (46)x, z, y;$
 $(47)-z, y, -x; (48)z, y, x.$

5.3.7 Kristallstruktur

Cs_2SeBr_6 kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Fm-3m$ im K_2PtCl_6 -Strukturtyp, wobei alle Atome spezielle Lagen besetzen (Cs: $8c$, Se: $4a$, und Br: $24e$). Die Selenatome sind regulär oktaedrisch von 6 Bromatomen mit einem Se-Br-Abstand von 257.3(1) pm umgeben (K_2SeBr_6 : (255.5(1) pm, [185], Rb_2SeBr_6 : 257.3(1) pm, [186]). Cäsium ist regulär kuboktaedrisch von 12 Bromatomen koordiniert mit einem Cs-Br-Abstand von 378.6(1) pm (siehe Abbildung 5.24).

Die Kristallstruktur lässt sich auf zwei Arten auf Basis einer kubisch dichtesten Packung erklären: Zum Einen bilden die SeBr_6^{2-} -Ionen eine kubisch flächenzentrierte Anordnung, in der die Cäsiumatome alle Tetraederlücken ausfüllen (vgl. Abbildung 5.25), zum Anderen bilden die Cäsiumatome gemeinsam mit den Bromatomen eine kubisch dichteste Packung, in der Selen 1/8 aller Oktaederlücken füllt. Letztere Darstellung führt zu zwei unterschiedlichen Kuboktaedern, einerseits CsBr_{12} (regulär, siehe oben), und andererseits $\text{Br}(\text{Cs}_4\text{Br}_8)$ (nicht regulär) mit Br-Br-Abständen von $363.9(1) \leq d(\text{Br-Br})/\text{pm} \leq 392.9(1)$ (siehe Abbildung 5.24).

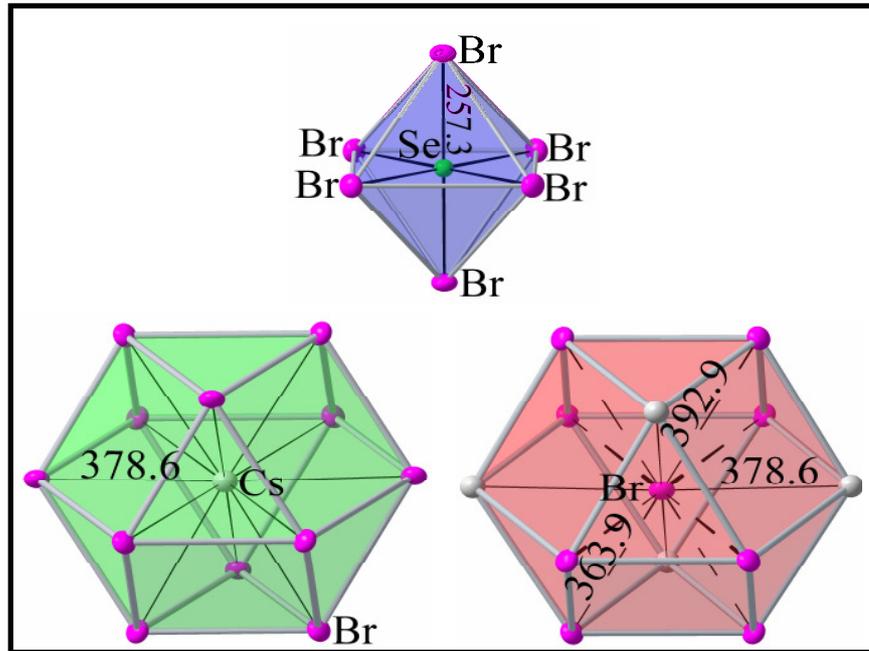


Abbildung 5.24: Koordinationspolyeder der Kationen in Cs_2SeBr_6 . SeBr_6 -Oktaeder (oben) und Kuboktaeder um Cs (links unten) und Br (rechts unten, maßstabsgetreu, Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\hat{=} 50\%$)

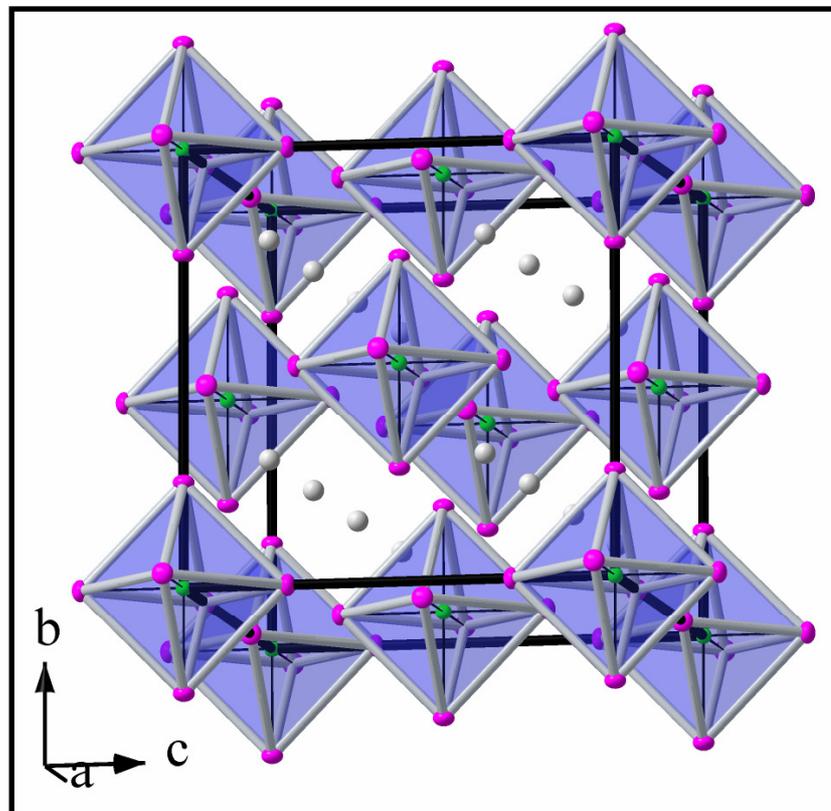


Abbildung 5.25: Kristallstruktur von Cs_2SeBr_6 mit Blick in $[-100]$.

6 Neutrale und saure Cobalt- und Nickeloxoselenate(IV)

6.1 Einleitung

Die systematische Untersuchung des Systems $\text{MeCl} - \text{Me}_2\text{SeO}_3 - \text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K}$) führte bereits in der Vergangenheit zu zahlreichen, neuen *quasi*-binären sowie -ternären und -quaternären Oxoselenat(IV)-Verbindungen [vgl. 15,18].

Ziel weiterer Bemühungen sollte es einerseits sein, bisher nur unzureichend charakterisierte Verbindungen wie $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ einkristallin darzustellen und umfassend zu charakterisieren. Andererseits sollte versucht werden, schwere Alkalimetalle, also Rubidium und Cäsium, für die Darstellung weiterer, neuer Oxoselenate(IV) zu verwenden und deren strukturdeterminierende Eigenschaften zu untersuchen.

6.2 Tetracobaltoxoselenat(IV)-trihydrat

6.2.1 Einleitung

In der Reihe der Verbindungen $4\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ waren bislang zwei isotype Verbindungen mit $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mn, Cd}$ [15, 18, 189, 190] bekannt. Mit $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [18] konnte ein weiterer Vertreter dieser Reihe erhalten werden, welcher bislang jedoch nur mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie charakterisiert werden konnte [18]. Weitere Untersuchungen, wie Pulverdiffraktometrie und insbesondere Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen, konnten nicht durchgeführt werden, da sich der Zugang zu geeigneten Einkristallen durch Cokristallisation mit den höheren Hydraten $\text{CoSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$) sowie starker Verwachsung bzw. Mehrlingsbildung als schwierig gestaltete. Erst durch Wechsel des Kristallisationsverfahrens (siehe Kapitel 6.2.2) gelang der Zugang zu geeigneten Einkristallen.

6.2.2 Darstellung

Um geeignete Einkristalle von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten, wurde alternativ die Hydrothermalsynthese angewendet, da bei 373 K das Temperaturlimit des Gradientenverfahrens erreicht ist:

Hierzu wurden 0.2 g CoO und 0.4 g SeO_2 zusammen mit 4 ml Wasser in eine Teflondose gegeben und verschlossen. Die Dose wurde in einen Autoklaven bei 423 K ausgelagert, die Temperatur für 12 Stunden gehalten, und schließlich mit einer Rate von 25 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsprodukt wurde gründlich mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet.

Problematisch ist auch bei diesem Verfahren die Löslichkeit bzw. thermodynamische Stabilität des kokristallisierenden Cobaltoxoselenat(IV)-mono bzw. -dihydrats.

Bereits kleine Änderungen der Reaktionstemperatur und -zeit führen zu Verunreinigungen bzw. Bildung anderer Cobaltoxoselenat(IV)-Hydrate ($\text{CoSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 1, 2$ und $3\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, [191-193]).

6.2.3 Kristallbeschreibung und Rasterelektronenmikroskopie

$4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in Form von schichtartigen, teilweise zu Kristallbüscheln verwachsenen, dunkelvioletten, transparenten Kristallen (siehe Abb. 6.1). Die Verbindung ist gegen Luftfeuchtigkeit und Luftoxidation beständig. Mit Hilfe eines EDX-Spektrums konnten die Elemente Co und Se nachgewiesen werden (siehe Abbildung 6.2).

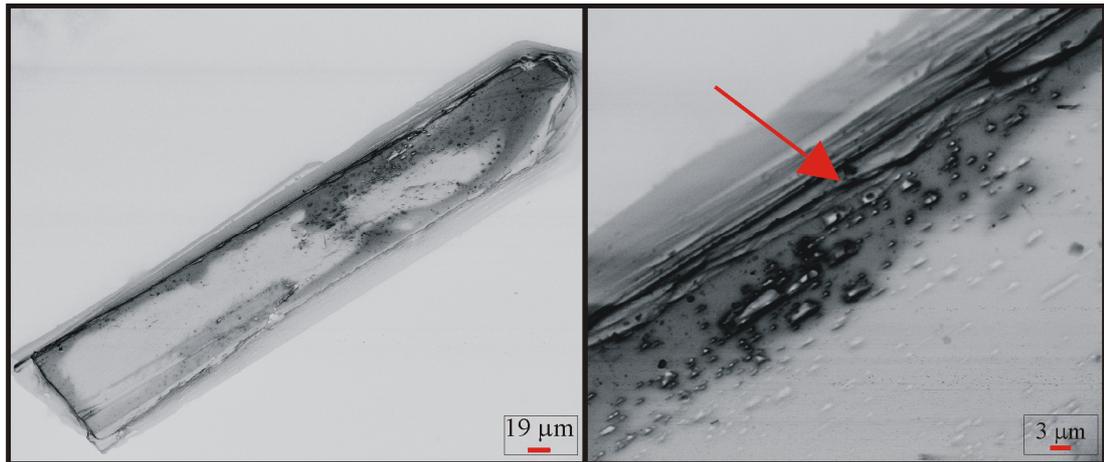


Abbildung 6.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines plättchenförmigen Kristalls von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (links) mit lamellen-artigem Aufbau (rechts, mit rotem Pfeil markiert).

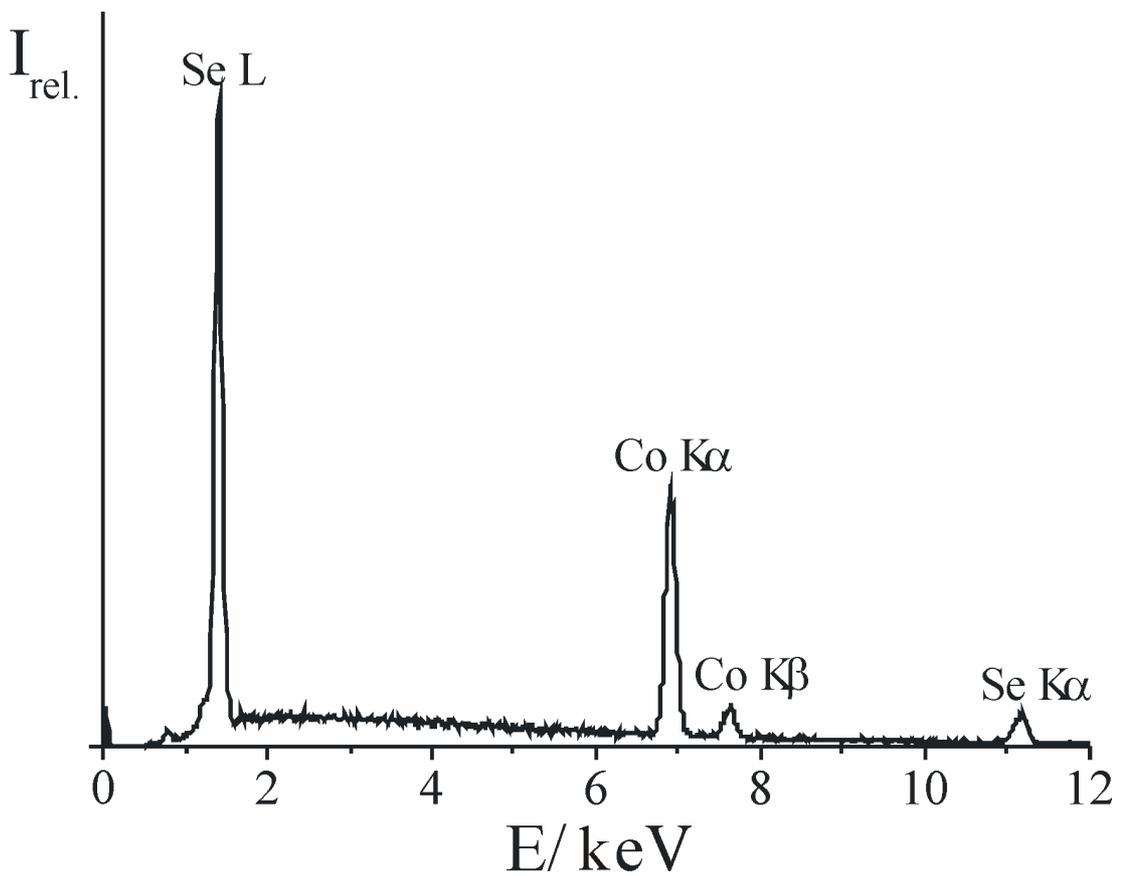


Abbildung 6.2: EDX-Spektrum von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

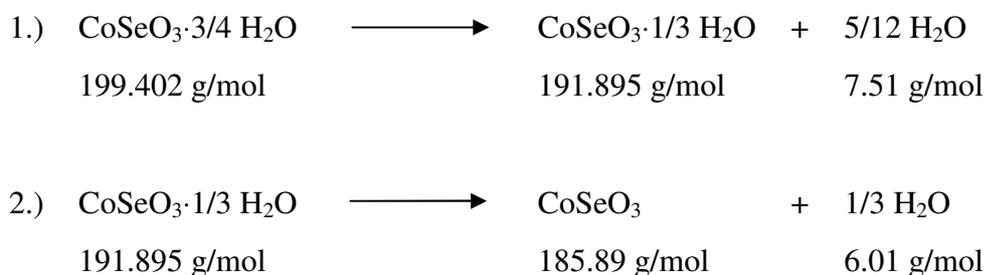
6.2.4 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse

Die Darstellung von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erwies sich als ziemlich diffizil, da eine nur um wenige Stunden längere Präparationszeit zu $3\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [193] führt.

Daher wurde eine frisch gemörserte Probe von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ thermogravimetrisch und differenzthermoanalytisch untersucht. Das Thermogramm zeigt kontinuierliche Massenverluste zwischen 350 und 450 K sowie bei 550 bis 615 und 615 bis 660 K (zweistufig, $\Delta m_{\text{exp.}} = 6.69 \%$). Der erste Massenverlust ist auf absorbiertes Wasser an der Probe zurückzuführen. Die letzteren deuten basierend auf der simultan durchgeführten DTA-Messung auf einen endothermen, zweistufigen Reaktionsverlauf hin, der im ersten Schritt bei 566 K einsetzt (vgl. Abbildung 6.3).

Der erste Massenverlust $\Delta m_{\text{exp.}} = -3.96 \%$ deutet innerhalb der Fehlergrenzen ($|1 - \Delta m_{\text{exp.}} / \Delta m_{\text{theo.}}| = 5.05 \%$) auf eine Zersetzung zum $3\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter Abgabe von Kristallwasser hin. Bei dem zweiten Reaktionsschritt ($T_{\text{onset}} = 615 \text{ K}$) findet eine anschließende Entwässerung ($1/3$ Kristallwassermoleküle pro Formelumsatz) zum wasserfreien CoSeO_3 [194] mit einem Massenverlust von $\Delta m_{\text{exp.}} = -2.73 \%$ ($|1 - \Delta m_{\text{exp.}} / \Delta m_{\text{theo.}}| = 12.78 \%$) hin. Dies wird durch das nach der Thermoanalyse angefertigte IR-Spektrum sowie das Pulverdiffraktogramm (siehe Anhang, Abbildungen 10.44 und 10.45) bestätigt. Ein reversibler Reaktionsverlauf ist nicht zu beobachten.

Die Entwässerung von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verläuft also gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen:



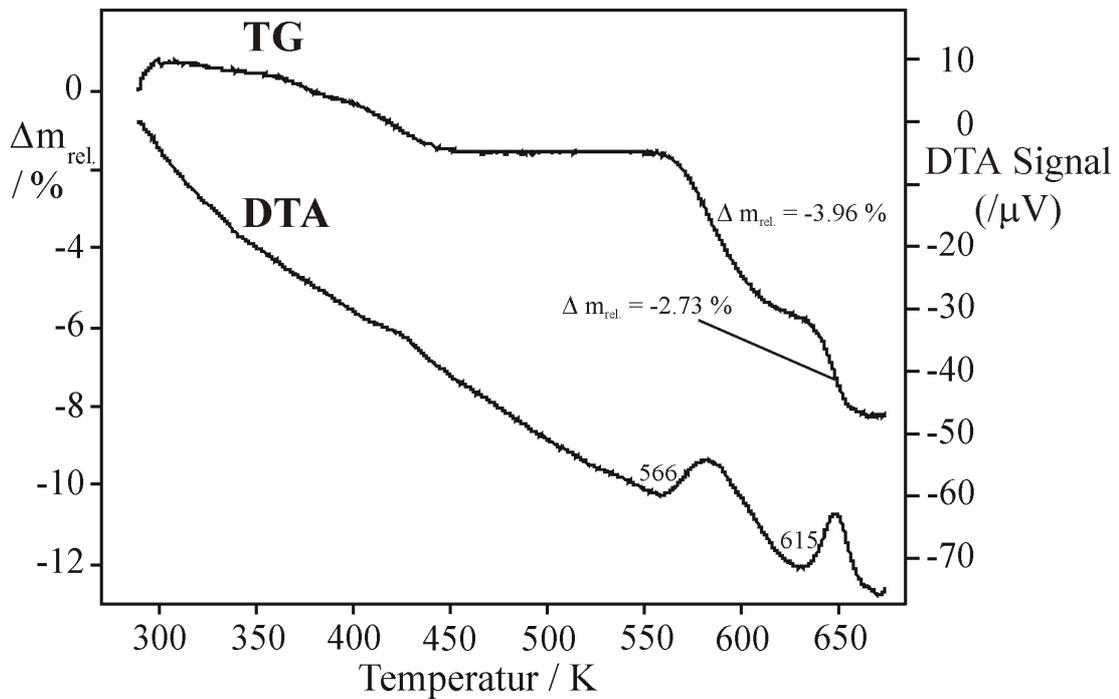


Abbildung 6.3: Entwässerung von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aufheizrate 5 K/min).

6.2.5 IR-Spektren teildeuterierter Proben (5 Vol. % D_2O) von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Da das RT-IR-Spektrum von nicht-deuterierten Proben von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bereits an anderer Stelle zu finden ist [18], wurden im Rahmen dieser Arbeit nur die RT- und TT-IR-Spektren teildeuterierter Proben von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ angefertigt (siehe Abbildung 6.4). Sie zeigen die typischen Absorptionsbereiche für Oxoselenat(IV)-hydrate: Die breiten Absorptionsbanden zwischen 3400 und 2800 cm^{-1} lassen sich den $\nu(\text{OH})$ -Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle zuordnen, während die scharfe Bande um 1580 cm^{-1} einer $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Deformationsschwingung zuzuordnen ist. Unterhalb von 1000 cm^{-1} befinden sich die Streck- ($650 \leq \nu(\text{SeO})/\text{cm}^{-1} \leq 1000$) und Deformationsschwingungen ($400 \leq \delta(\text{SeO}_2)/\text{cm}^{-1} \leq 600$) der Oxoselenat(IV)-anionen. Die im TT-Spektrum aufgesplante Bande bei ca. 985 cm^{-1} ist, wie bereits bei $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu beobachten war [15,189], ungewöhnlich hochfrequent für eine $\nu(\text{SeO})$ -Streckschwingung. Es könnte sich hierbei also um eine Kristallwasserlibration handeln.

Die Vielzahl der $\nu(\text{OH})$ - und $\nu(\text{SeO})$ -Streckschwingungen deutet auf mehrere kristallographisch unabhängige Kristallwassermoleküle respektive Oxoselenat(IV)-gruppen in der asymmetrischen Einheit hin.

Gegenüber den IR-Spektren nicht-deuterierter Proben treten in den RT- und TT-Spektren partiell deuterierter Proben (5 Vol. % D₂O) zusätzliche Banden zwischen 2650 und 2320 cm⁻¹ auf, die entkoppelten $\nu(\text{OD})$ -Streckschwingungen matrixisolierter HDO-Moleküle zuzuordnen sind. Die Banden bei 1455 (RT) bzw. 1461 und 1370 cm⁻¹ (TT) gehören zu den HDO-Deformationsschwingungen. Der H/D-Isotopenshift von 1.30 und 1.34 liegt sehr nahe dem empirisch ermittelten Wert von 1.37 und deutet auf mittelschwache bis schwache OH...O-Brücken hin. Eine Zuordnung der $\nu(\text{OD})$ -Streckschwingungen zu den röntgenographisch bestimmten O...O-Abständen gelang nicht, da der $\nu(\text{OD})$ - und der $\delta(\text{HDO})$ -Absorptionsbereich möglicherweise von Modulationen bzw. Kombinations- oder Obertönen überlagert ist.

Eine detaillierte Bandenzuordnung befindet sich im Anhang, Tabelle 10.26.

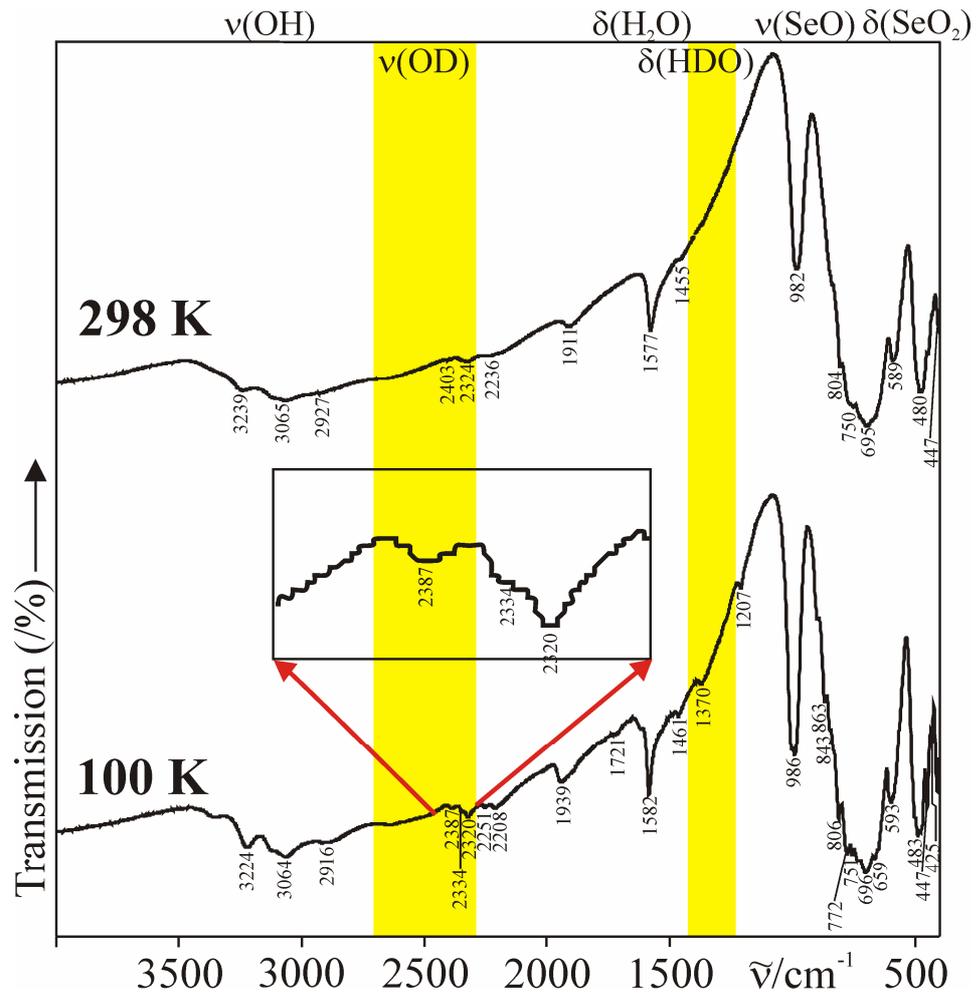


Abbildung 6.4: IR-Absorptionsspektren isotopenverdünnter Proben (5 Vol % D_2O) von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 100 K (TT) und 298 K (RT) und Ausschnittsvergrößerung des $\nu(\text{OD})$ -Bereichs des TT-Spektrums.

6.2.6 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Das erhaltene Pulverdiffraktogramm von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde mit Hilfe von Pseudo-Voigt-Funktionen angepasst und konnte monoklin indiziert werden. Die anschließende Verfeinerung der Reflexlagen erfolgte in Anlehnung an das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse in der Raumgruppe $P2_1$. Das Pulverdiffraktogramm stimmt gut mit dem auf Basis der EK-Daten berechneten Pulverdiffraktogramm überein. Intensitätsunterschiede lassen sich auf Textureffekte zurückführen. Die schwachen, in Abbildung 6.5 mit Stern markierten Fremdreﬂexe, lassen sich den höheren Hydraten $\text{CoSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$) zuordnen. Das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus ist in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1: Aus Pulverdaten erhaltene Gitterkonstanten von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

a/pm	b/pm	c/pm	Kristallsystem / BT
894.4(4)	842.6(3)	962.9(4)	monoklin P
	$\beta/^\circ$		Zellvolumen / 10^6pm^3
	116.83(3)		647.6(6)
gem. Reflexe	einfach indiziert	FOM	$\overline{\Delta(2\theta)}/^\circ$
47	33	25.5	0.018

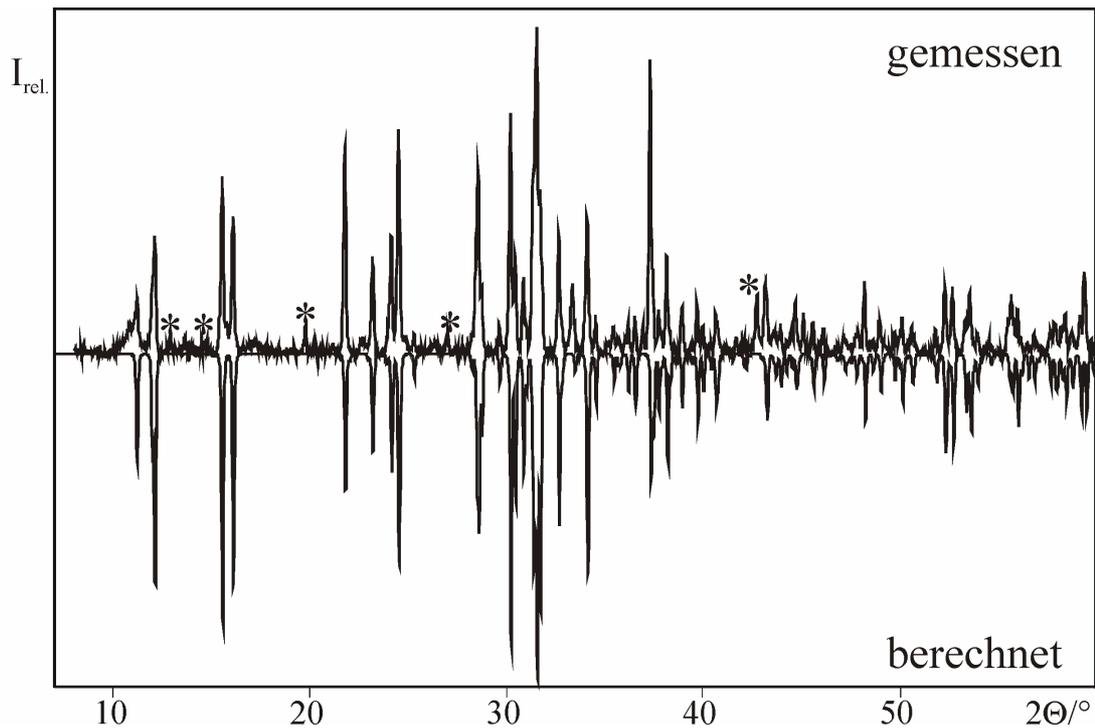


Abbildung 6.5: Pulverdiffraktogramme von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Gemessenes Difraktogramm (oben) und auf der Basis von EK-Daten berechnetes Difraktogramm (unten).

6.2.7 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Da die Kristalle systematisch schichtartig verwachsen waren, wurden zunächst mehrere Kristalle nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen ausgewählt, auf Glaskapillaren mit Apiezon befestigt, und dann mit graphitmono-chromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung Orientierungsaufnahmen auf einem IPDS angefertigt. Der beste Kristall wurde via ϕ -Scans (100 Bilder, $\Delta\phi = 2^\circ$) bis $2\Theta = 63.26^\circ$ vermessen. Er wies zwei, etwa gleich große Individuen auf (*Individuum 1*: 4028 Reflexe, mittlere Intensität: 4375.7, *Individuum 2*: 4036 Reflexe, mittlere Intensität: 942.7), die nicht-meroedrisch verzwilligt waren. Da die überlagernden Reflexe bei der Integration unberücksichtigt blieben (Modul TWIN, [74]), ergibt sich für den Datensatz bis $\theta = 31.63^\circ$ nur eine Vollständigkeit von 63.6%.

Eine erste Flächenbeschreibung des Kristalls wurde mit einer CCD-Kamera angefertigt und anschließend mit Hilfe von symmetrieäquivalenten Reflexen unter Verwendung des Programms X-Shape [40] optimiert (7 Flächen). Mit den so

erhaltenen Geometriedaten wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt.

Serielle Auslöschungen der Form $0k0$ mit $k \neq 2n$ deuten auf eine Schraubenachse 2_1 \parallel b hin. Bezogen auf diese Auslöschungen sind die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/m$ oder die azentrische Raumgruppe $P2_1$ möglich. Die Reflexstatistik weist wegen der Verzwillingung nicht eindeutig auf Zentrosymmetrie oder Azentrie hin. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte unter Festsetzung der primitiven monoklinen Metrik und die Strukturlösung in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$, da sie zu besseren Gütefaktoren führte.

Das gefundene Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und dem Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) verfeinert. In Anbetracht des signifikanten Absolutstrukturparameters von $x = 1.02(2)$ (falsche Absolutstruktur), wurde das Strukturmodell invertiert (MOVE-Befehl, [42]), was zu besseren Gütefaktoren führte (vorher: R1:0.0753, wR2: 0.1471, nachher: R1:0.0566, wR2: 0.0744). Die Lagen aller Wasserstoffatome konnten schließlich anhand von Differenzfourierkarten und in Analogie des Strukturmodells von $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gefunden werden. Sie wurden isotrop verfeinert, indem die isotropen Auslenkungsparameter an das 1.2-fache der äquivalent isotropen Auslenkungsparameter des bindenden Kristallwassersauerstoffs gekoppelt wurden. Der Bindungsabstand der O-H-Bindungen wurde auf den Wert 92 pm festgesetzt (DFIX-Restraint [42]). Das Strukturmodell wurde wegen hoher Standardabweichungen der isotropen Auslenkungsparameter der Schwerinsbesondere der Sauerstoffatome zunächst mit Hilfe des ISOR-restraints [42] verfeinert. Eine anisotrope Verfeinerung gelang dennoch fast vollständig (außer für Ow3).

Die Messergebnisse und die Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus (mit ISOR-Restraint) sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die wesentlichen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6.3 und die Lage- und äquivalent isotropen sowie die anisotropen Auslenkungsparameter (außer von Ow3) sind im Anhang, Tabellen 10.27 und 10.28 zu finden.

Tabelle 6.2: Mess- und Verfeinerungsparameter für $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Name	Tetracobaltoxoselenat(IV)-trihydrat
Summenformel	$4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	797.61
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
ϕ -Inkrement / $^\circ$	2.0
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $P2_1$, $mP58$
Gitterkonstanten /pm, / $^\circ$	$a = 893.8(2)$, $b = 842.5(2)$, $c = 962.4(2)$ $\beta = 116.82(3)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	646.8(3)
Z, röntgen. Dichte / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2, 4.096
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	16.381
F(000)	740
Kristallgrösse / mm^3	$0.01 \times 0.04 \times 0.55$
Messbereich (Θ) / $^\circ$	3.39 – 31.63
Messbereich (h, k, l)	$-13 \leq h \leq 13$, $-11 \leq k \leq 12$, $-14 \leq l \leq 14$
Reflexe gemessen / unique / signifikant	4028 / 2262 / 1754
R_{int} , R_σ	0.0388, 0.0632
Vollständigkeit bis $\Theta = 31.63^\circ$	63.6%
$T_{\text{Min.}}$, $T_{\text{Max.}}$	0.2688, 0.7295
Verfeinerungsmethode	least-squares (volle Matrix) gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	2262 / 7 / 152
$S(F^2)$	0.984
Absorptionskorrektur	numerisch, durch äquivalente Reflexe
R, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0315, 0.0634
R, wR2 (gemessen)	0.0566, 0.0744
Extinktionskoeffizient	0.0041(5)
$\Delta\rho_{\text{min.}}$, $\Delta\rho_{\text{max.}}$ / $10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$	-1.2(3), 1.2(3)

Tabelle 6.3: Wichtige Bindungslängen (/pm) und -winkel (/ $^\circ$) von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

CoO₆-Polyeder			
Co1-O31	203.4(9)	Co3-O32	202.5(8)
Co1-O12	204.3(8)	Co3-Ow1	206.2(7)
Co1-O43	209.8(8)	Co3-O11	207.9(8)
Co1-O13	213.9(7)	Co3-O21	210.2(10)
Co1-O22	219.0(9)	Co3-O41	220.9(8)
Co1-O42	227.0(8)	Co3-O33	221.9(7)
Co2-Ow2	203.8(9)	Co4-O31	203.2(9)
Co2-O42	207.0(9)	Co4-Ow3	203.4(8)
Co2-O11	207.3(8)	Co4-O13	209.8(7)
Co2-O33	209.2(7)	Co4-O12	215.0(7)
Co2-O32	214.4(7)	Co4-O22	215.4(8)
Co2-O21	214.6(9)	Co4-O41	218.6(7)
SeO₃²⁻-Anionen			
Se1-O11	169.9(6)	O11-Se1-O13	101.0(4)
Se1-O13	170.7(7)	O11-Se1-O12	101.4(4)

Fortsetzung Tabelle 6.3:

Se1-O12	171.3(7)	O13-Se1-O12	102.2(4)	
Se2-O23	169.5(8)	O23-Se2-O21	101.8(5)	
Se2-O21	170.4(6)	O23-Se2-O22	101.9(4)	
Se2-O22	170.9(6)	O21-Se2-O22	102.6(4)	
Se3-O31	169.7(6)	O31-Se3-O33	101.8(4)	
Se3-O33	170.1(7)	O31-Se3-O32	101.1(4)	
Se3-O32	172.1(7)	O33-Se3-O32	101.0(4)	
Se4-O42	170.1(9)	O42-Se4-O41	104.2(5)	
Se4-O41	170.1(8)	O42-Se4-O43	93.6(4)	
Se4-O43	173.7(7)	O41-Se4-O43	102.2(4)	
H-Brücken	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
Ow1-H11...O23	89(11)	187(12)	264.9(10)	145(13)
Ow1-H12...O43	88(11)	178(11)	253.4(10)	143(11)
Ow2-H21...O23	82(12)	184(12)	266.1(11)	175(15)
Ow2-H22...Ow1	81(11)	191(12)	269.7(12)	164(13)
Ow3-H31...O23	92(11)	176(12)	265.5(11)	166(12)
Ow3-H32...O43	85(11)	187(11)	271.4(11)	172(11)

Symmetrieoperatoren:

- 1) $x+1, y, z$ 2) $-x+1, y-1/2, -z$ 3) $-x+1, y-1/2, -z+1$
4) $x+1, y+1/2, -z+1$ 5) $x-1, y, z$ 6) $x+1, y-1, z$
7) $x, y-1, z$ 8) $-x+2, y-1/2, -z+1$ 9) $x+1, y+1/2, -z$
10) $x-1, y+1, z$ 11) $-x+2, y+1/2, -z+1$ 12) $x, y+1, z$

6.2.8 Kristallstruktur

$4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert isotyp zu $4\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Mn}$) in der polaren azentrischen Raumgruppe $P2_1$. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage $2a$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich 4 kristallographisch unabhängige Cobalt(II)-Kationen, vier Oxoselenat(IV)-Anionen und drei Kristallwassermoleküle (siehe Abbildung 6.6). Die SeO_3^{2-} -Anionen binden pro Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatom mit der Ausnahme von O23 und O43 jeweils zwei Cobalt(II)-Kationen. Das Sauerstoffatom O23 dient als Akzeptor für drei H-Brücken, während O43 Akzeptor für 2 H-Brücken ist und zugleich an ein Cobalt(II)-Kation gebunden ist. Die SeO_3^{2-} -Gruppen weisen Bindungslängen von $169.5(8) \leq d(\text{Se-O})/\text{pm} \leq 173.7(7)$ und O-Se-O-Bindungswinkel von $93.6(4)^\circ$ bis $104.2(5)^\circ$ auf.

Die 4 Cobalt(II)-Kationen sind teilweise stark verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei entweder $\text{CoO}_5(\text{H}_2\text{O})$ - (Co_2 , Co_3 , Co_4) oder CoO_6 -Polyeder gebildet werden. Jeweils zwei dieser CoO_6 -Oktaeder verknüpfen über Kanten (Co_2 mit Co_3 über O_{11} , O_{21} und O_{32} , O_{33} ; Co_1 mit Co_4 über O_{22} , O_{31} und O_{12} , O_{13}) zu senkrecht aufeinanderstehenden *quasi*-komplementären zick-zack-Ketten ${}^1_{\infty}[\text{Co}_2\text{O}_{4/2}\text{O}_{2/1}(\text{H}_2\text{O})_{2/1}]$ bzw. ${}^1_{\infty}[\text{Co}_2\text{O}_{4/2}\text{O}_{3/1}(\text{H}_2\text{O})_{1/1}]$. Die Kristallwassermoleküle ordnen sich in apikaler bzw. *trans*-ständiger Richtung parallel zu der kristallographischen b-Achse an (siehe Abbildung 6.6).

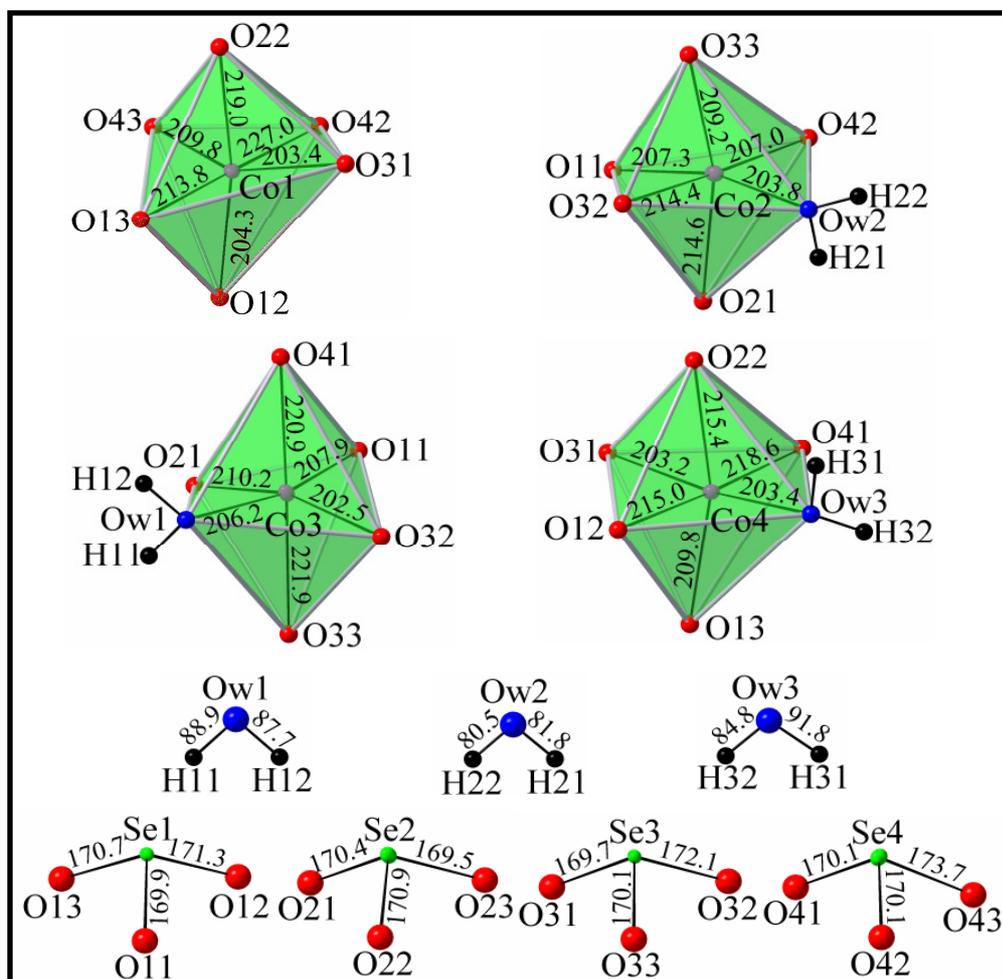


Abbildung 6.6: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten in $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Maßstab aller Abbildungen identisch, Abstände in pm).

Die Oktaederketten sind über nahezu lineare, interpolyhedrale H-Brücken miteinander ($\text{Ow2-H22}\cdots\text{Ow1}$, $\text{Ow3-H32}\cdots\text{O43}$) verknüpft. Jeweils zwei komplementäre *Zweier*-Ketten sind über Oxoselenat(IV)-Anionen und gemeinsame Sauerstoffatome, sowie über Ecken (O41 und O42) zu einer Schicht ${}^2_{\infty}[\text{Co}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ parallel zu (101) verbunden (vgl. Abbildungen 6.7 und 6.8).

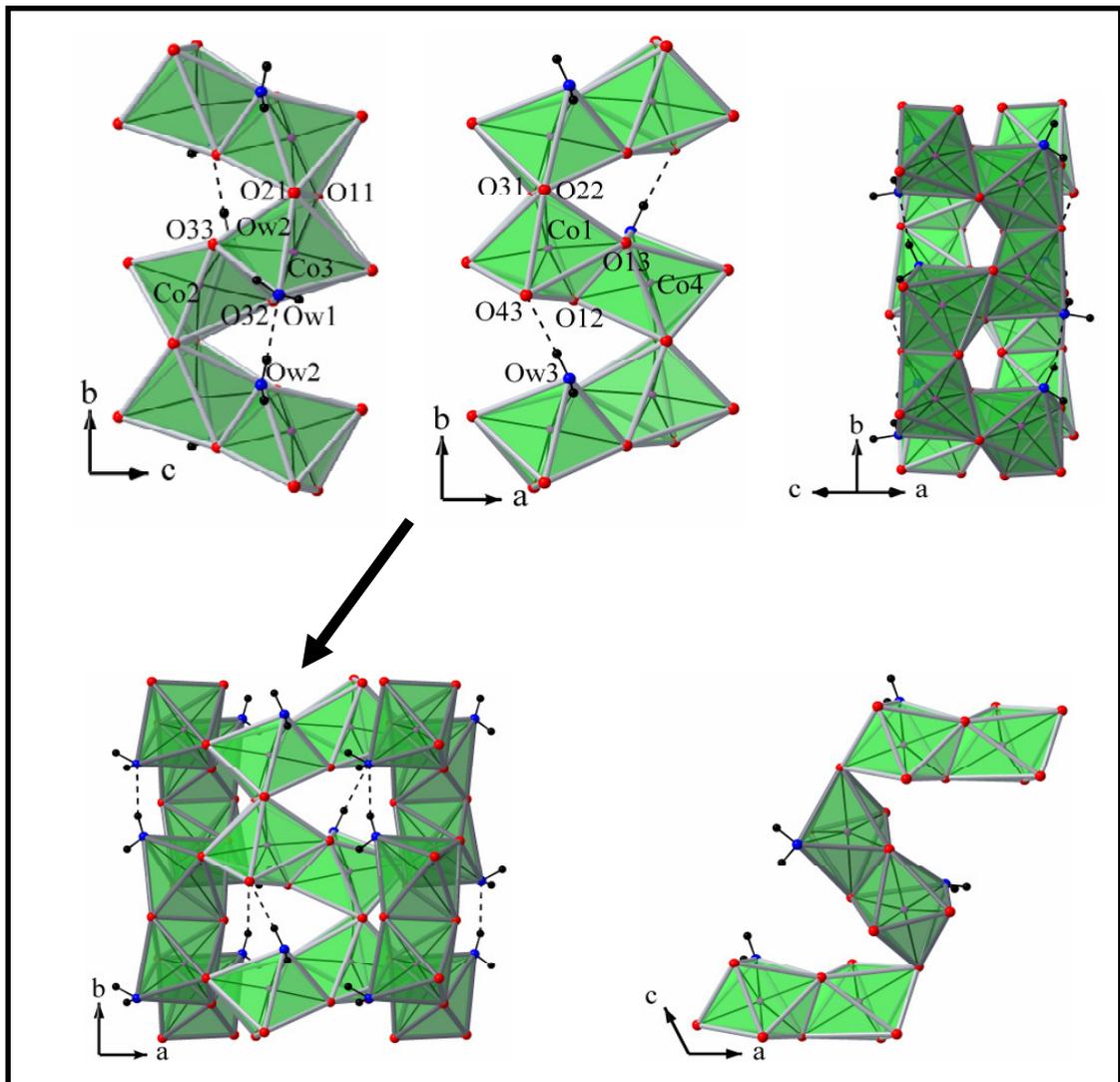


Abbildung 6.7: Verknüpfung der CoO_6 - und $\text{CoO}_5(\text{H}_2\text{O})$ -Polyeder in $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu zwei komplementären Ketten ${}^1_{\infty}[\text{Co}_2\text{O}_4/2\text{O}_2/1(\text{H}_2\text{O})_2/1]$ bzw. ${}^1_{\infty}[\text{Co}_2\text{O}_4/2\text{O}_3/1(\text{H}_2\text{O})_1/1]$ in [010]. Diese Ketten verknüpfen über gemeinsame Ecken zu einer ${}^2_{\infty}[\text{Co}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Schicht parallel (101).

Die ${}^2_{\infty}[\text{Co}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Schichten verknüpfen über Oxoselenat(IV)-Gruppen und Wasserstoffbrücken in $[-101]$ (siehe Abbildungen 6.7-6.9).

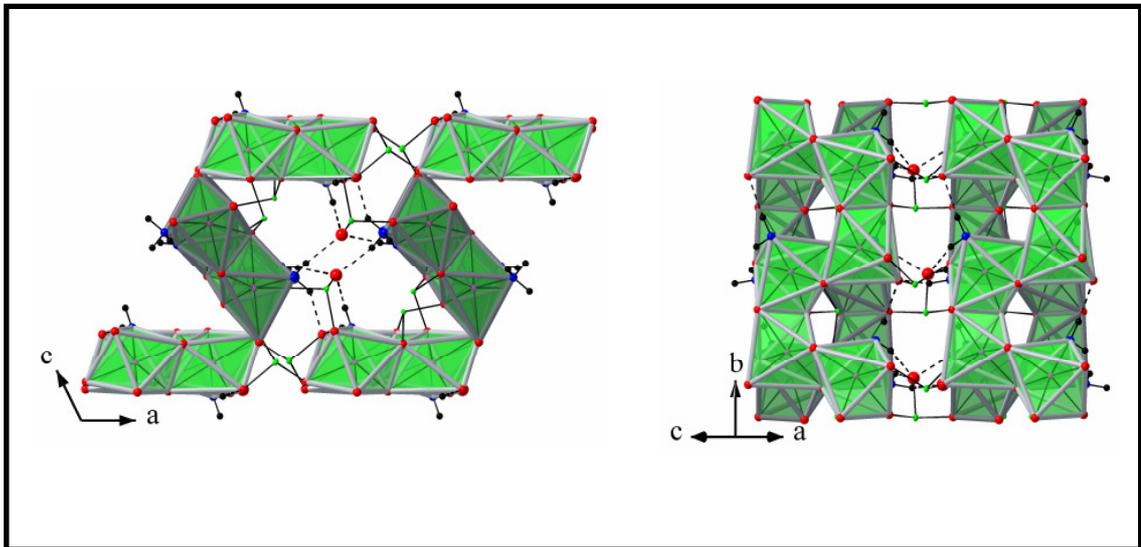


Abbildung 6.8: Über Oxoselenat(IV)-Anionen und H-Brücken verknüpfte ${}^2_{\infty}[\text{Co}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Schichten von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit Blick in $[0-10]$ und $[101]$.

6.2.8.1 Wasserstoffbrücken

Die drei kristallographisch unabhängigen Kristallwassermoleküle Ow1-Ow3 sind alle an Cobalt koordiniert. Sie bilden starke bis mittelschwache H-Brücken mit Donor-Akzeptor-Abständen von $253.4(10) \leq d(\text{O} \cdots \text{O})/\text{pm} \leq 271.4(11)$ aus. In erster Koordinationssphäre sind die Sauerstoffatome der Kristallwassermoleküle trigonalpyramidal (Ow2 und Ow3) bzw. verzerrt tetraedrisch (Ow1) koordiniert (vgl. Abbildung 6.9). Ow2 ist von Ow1, O23 und Co1 umgeben, Ow3 von O23, O43 und Co4, und Ow1 von Ow2, O23, O43 und Co3.

Die Wasserstoffbrücken bilden sich sowohl in den ${}^2_{\infty}[\text{Co}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Schichten (intrastratial, Ow2-H22 \cdots Ow1 und Ow3-H32 \cdots O43), als auch zwischen den Schichten (exostratial, Ow1-H11 \cdots O23, Ow1-H12 \cdots O43, Ow2-H21 \cdots O23, Ow3-H31 \cdots O23). Durch diese Anordnung bildet sich ein zehngliedriges, sternförmiges Wasserstoffbrückensystem, welches jeweils über eine intrastratiale SeO_3^{2-} -Gruppe (Se2, via O23) zu einer ${}^1_{\infty}[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Kette in b-Richtung verknüpft wird. In den

Zwischenräumen zweier solcher isolierter Ketten befinden sich die restlichen Oxoselenat(IV)-Anionen (siehe Abbildung 6.9 und 6.10).

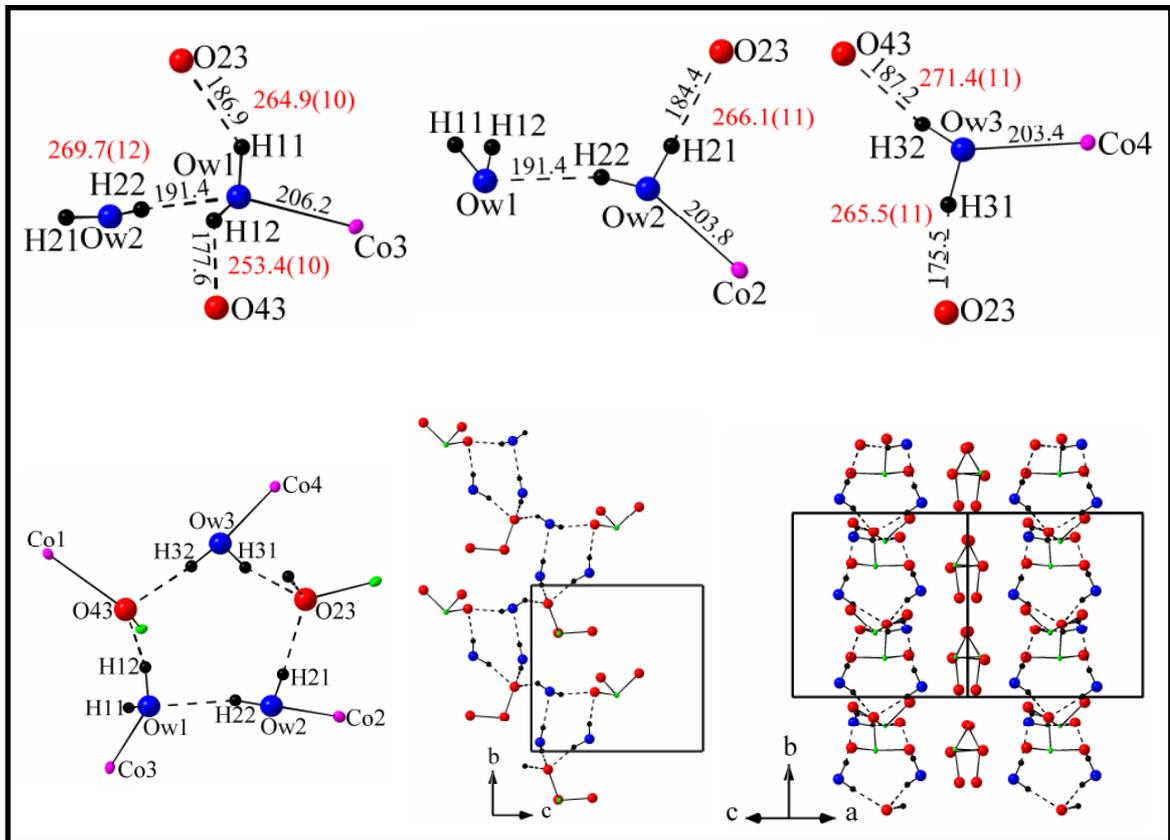


Abbildung 6.9: Koordinationssphäre der Kristallwassermoleküle (oben, identischer Maßstab), zehngliedriges H-Brückensystem (links unten) und Verknüpfung dieses Systems über Oxoselenat(IV)-Anionen zu einer $\frac{1}{\infty}[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Kette von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in $[010]$ (unten Mitte bzw. rechts) (O...O Abstände rot dargestellt, Abstände in pm).

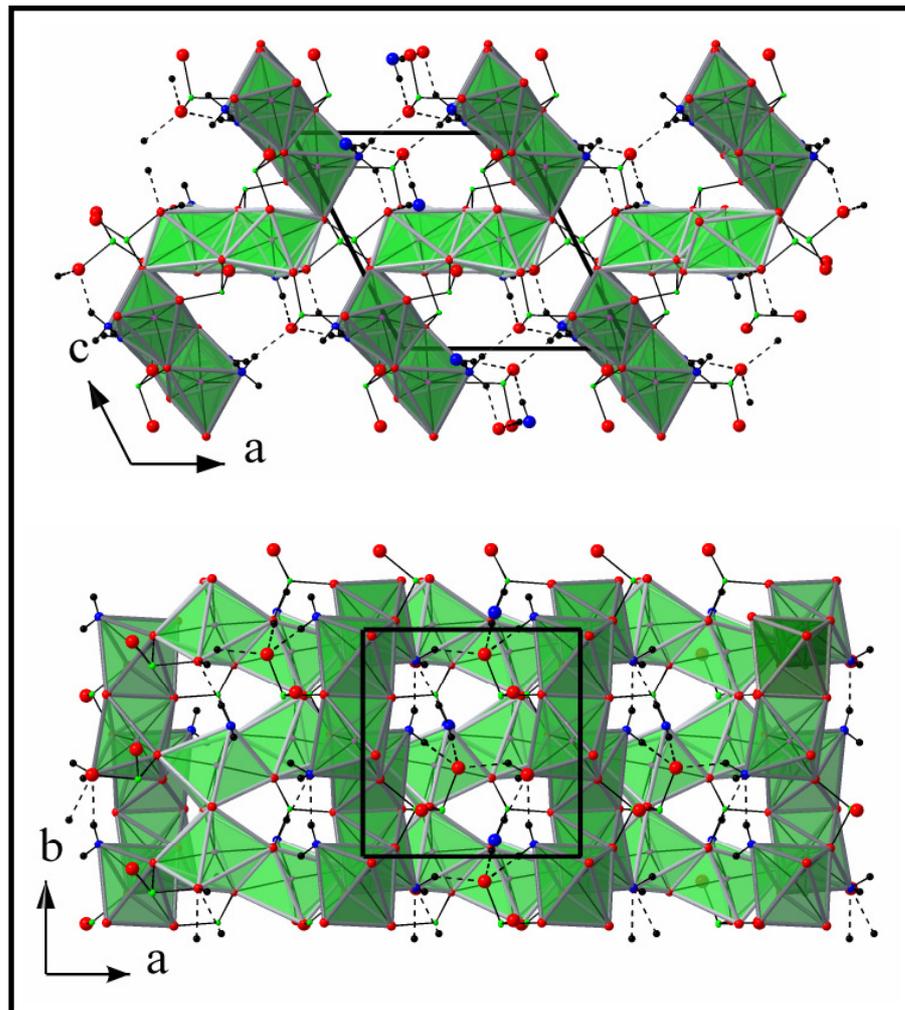


Abbildung 6.10: Kristallstruktur von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit Blick in $[0-10]$ (oben) und $[001]$ (unten).

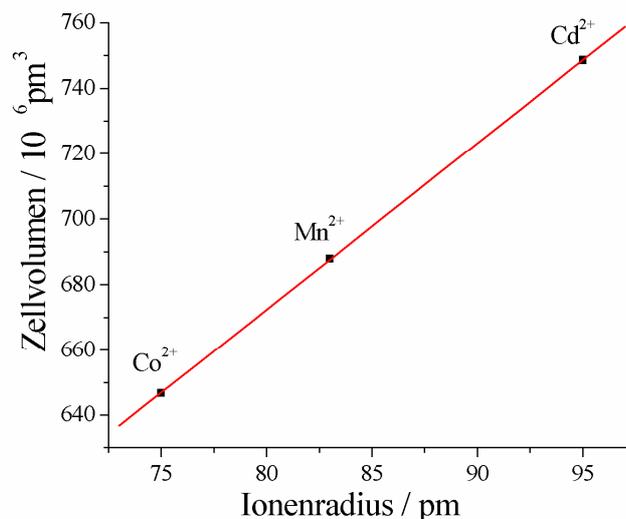
6.2.9 Strukturvergleich der Verbindungen des Typs $4\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}$)

In eigenen Vorarbeiten [18] wurden die isotypen Verbindungen des Typs $4\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}$) schwingungsspektroskopisch charakterisiert und verglichen. Strukturdaten und Untersuchungen zur Isotypie von $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Cd}$ sind bereits in [15,18,189] zu finden. Anhand der neuen und zusätzlichen Strukturdaten ist es nun möglich den Einfluss des Kations auf die H-Brücken und die anderen Strukturmerkmale zu untersuchen. Hierzu sollen zunächst die Gitterkonstanten (vgl. Tabelle 6.4) miteinander verglichen werden.

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten des $4\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Strukturtyps ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cd, Mn, Co}$).

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten (/pm) (°)		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
$4\text{CdSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	mon., $P2_1$	a = 947.5(1) b = 877.0(0) c = 1014.6(1)	$\beta = 117.4(0)$	748.6(2)	2	[190]
$4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	mon., $P2_1$	a = 902.8(2) b = 862.4(2) c = 988.0(2)	$\beta = 116.59(3)$	687.9(3)	2	[15,189]
$4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	mon., $P2_1$	a = 893.8(2) b = 842.5(2) c = 962.4(2)	$\beta = 116.82(3)$	646.8(3)	2	d. Arbeit

Die Untersuchung der Wasserstoffbrückensysteme zeigt für alle Vertreter dieses Strukturtyps nahezu identische O...O-Abstände ($259.9(8) \leq d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm} \leq 272.2(9)$ (Cd), $257.2(4) \leq d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm} \leq 272.8(3)$ (Mn) und $253.4(10) \leq d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm} \leq 271.4(11)$ (Co)). Die Unterschiede in den Zellvolumina sind daher wohl hauptsächlich durch die unterschiedlichen Kationenradien begründet. Die Auftragung der Ionenradien (Cd^{2+} (95 pm), Mn^{2+} (83 pm) und Co^{2+} (75 pm), [195]) gegen die Zellvolumina verifiziert diese Annahme und zeigt eine lineare Abhängigkeit (vgl. Abbildung 6.11).

Abbildung 6.11: Auftragung der Zellvolumina von $4\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gegen den Ionenradius von Me^{2+} ($\text{Me}^{2+} = \text{Cd, Mn, Co}$, $R^2 = 0.99999$).

Die Zunahme der Zellvolumina von der Co- über die Mn- zur Cd-Verbindung um knapp 13.6 % hängt also im überwiegende Maße von der Ionengröße ab. Neben den Donor-Akzeptor-Abständen sind auch die Sauerstoff-Winkel innerhalb der Anionenteilstrukturen etwa nahezu konstant, obwohl man für die H-verbrückte Anionenteilstruktur eine höhere geometrische Flexibilität erwarten könnte. Um dies beispielhaft zu zeigen, wurden zwei Winkel (α : $\angle(\text{Ow1 O23 Ow3})$, β : $\angle(\text{Ow1 O23 Ow3})$) innerhalb der ${}^1_{\infty}[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Kette untersucht (siehe Abbildung 6.12 und Tabelle 6.5).

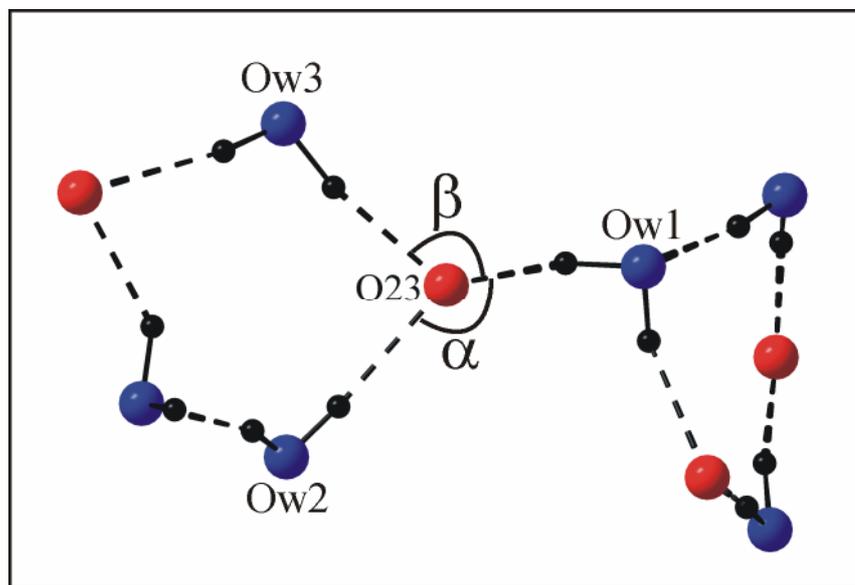


Abbildung 6.12: Ausschnitt aus der ${}^1_{\infty}[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Kette mit den Winkeln $\alpha = \angle(\text{Ow1 O23 Ow3})$, $\beta = \angle(\text{Ow1 O23 Ow3})$.

Tabelle 6.5: Vergleich der Winkel α und β in $4\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Winkel / Me^{II}	Co	Mn	Cd
α	113.16(1)	113.85(1)	112.31(24)
β	124.83(1)	122.18(1)	120.48(29)

Es zeigt sich, dass α nahezu konstant ist, während β mit zunehmendem Kationenradius nur geringfügig (um ca. 3%) abnimmt. Diese geometrische Starrheit der H-verbrückten Anionenteilstruktur in den Verbindungen des Typs $4\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ könnte darauf hindeuten, dass die wasserstoffverbrückte ATS

schon initial, möglicherweise bereits in der Lösung, vorliegt. Die Kationen würden dann quasi, nach Aggregation der anionischen Strukturelemente, in geometrische Kavitäten auch im Sinne des Elektroneutralitätsprinzips eingelagert. Ähnliche Überlegungen zu Bildungsprinzipien von Oxoverbindungen der Chalkogenate(IV) und Phosphonate(III) wurden bereits in der eigenen Arbeitsgruppe beschrieben [15,16].

6.3 Dicäsium-cobalt-bis(hydrogenoxoselenat(IV))-dichlorid

6.3.1 Einleitung

Der Versuch, saure *quasi*-ternäre Oxoselenate(IV) unter Einbeziehung des schwereren Alkalimetallkations Cs^+ darzustellen, führte zu der Verbindung $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$.

Die Titelverbindung gehört erneut zu den wenigen Vertretern der Hydrogenoxoselenate(IV)-Halogenide, die bei hohen Halogenidionenkonzentrationen entstehen.

Wie später gezeigt wird (vgl. Kapitel 6.3.5) weist diese Verbindung große strukturelle Ähnlichkeiten zum bereits bekannten $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15] auf. Deshalb sollte außerdem der Frage nachgegangen werden, ob vielleicht auch andere halogenidhaltige Hydrogenoxoselenate(IV) ähnliche Strukturmerkmale aufweisen.

Die kristallographischen Daten der bisher bekannten halogenhaltigen Hydrogenoxoselenate(IV) sind in Tabelle 6.6 aufgeführt, wobei eine signifikante Häufung orthorhombischer Strukturtypen der Raumgruppe *Pnma* auffällt und ein höherer Hydratisierungsgrad Strukturtypen in niedrigerer Symmetrie hervorbringt.

Tabelle 6.6: Kristallographische Daten der bisher beschriebenen sauren, halogenhaltigen Oxoselenate(IV).

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten (/pm) (°)		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
$(\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2)$ $((\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2)$	orth., <i>Pnma</i>	a = 912.5(2) b = 1817.9(3) c = 718.8(2)		1192.4	4	[196]
$\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2$ $\cdot \text{NH}_4\text{Cl}$	orth., <i>Pnma</i>	a = 897.5(2) b = 1211.8(2) c = 726.5(1)		790.1	4	[197]
$\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2$ $\cdot \text{CsCl}$	orth., <i>Pnma</i>	a = 908.4(3) b = 1263.3(5) c = 716.2(3)		821.9(7)		[186]
$\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2$ $\cdot \text{CsBr}$	orth., <i>Pnma</i>	a = 919.7(2) b = 1276.2(3) c = 717.0(1)		841.6(3)	4	[186]

Fortsetzung Tabelle 6.6:

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
		(/pm)	(°)			
Co(HSeO ₃)Cl·2H ₂ O	orth., <i>Pnma</i>	a = 933.84(4) b = 1734.47(7) c = 731.98(3)		1185.60(9)	8	[198]
Co(HSeO ₃)Cl·3H ₂ O	trik., <i>P-1</i>	a = 716.57(5) b = 737.14(5) c = 770.64(5)	α = 64.934(1) β = 68.894(1) γ = 71.794(1)	337.78(7)	2	[199]
Cu(HSeO ₃)Cl·2H ₂ O	orth., <i>Pnma</i>	a = 914.88(3) b = 1783.51(7) c = 722.93(3)		1179.6	8	[199]
K ₂ Co(HSeO ₃) ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O	mon., <i>P2₁/c</i>	a = 868.7(2) b = 900.3(2) c = 769.8(2)	β = 100.75(3)	591.5(2)	4	[15]
LiCo(II)Co(III) (HSeO ₃) ₄ Cl ₃ ·10H ₂ O	trik., <i>P-1</i>	a = 738.60(1) b = 938.3(2) c = 972.8(2)	α = 77.69(3) β = 68.69(3) γ = 89.42(3)	612.0(2)	1	[15]

6.3.2 Darstellung

Die Darstellung sowie die schwingungsspektroskopische, pulverröntgenographische, und thermoanalytische Charakterisierung von Cs₂Co(HSeO₃)₂Cl₂ wurden an anderer Stelle ausführlich erläutert [200]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Röntgeneinkristallstrukturanalyse von Cs₂Co(HSeO₃)₂Cl₂ und der strukturelle Vergleich mit anderen sauren, halogenhaltigen Oxoselenaten(IV) erörtert werden.

6.3.3 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Kristalle von Cs₂Co(HSeO₃)₂Cl₂ weisen alle starke cobaltrosenartige Verwachsungen auf. Für Einkristalluntersuchungen geeignete Einkristalle wurden daher aus Bruchstücken derselben nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen erhalten. Ein „Einkristall“ wurde auf einer Glaskapillare mit Apiezon befestigt und mit monochromatisierter MoKα Röntgenstrahlung bis 2θ = 60.8° auf einem STOE-IPDS vermessen. Der Kristall war mit einer sehr schwachen zweiten Domäne verzwillingt. Überlagernde Reflexe wurden nicht berücksichtigt. Die Intensitätsdaten wurden anhand einer optimierten Flächenbeschreibung (9 Flächen) numerisch für Absorptionseffekte korrigiert. Die Reflexstatistik deutet auf

das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Systematische Auslöschungen der Form $h0l$ mit $l \neq 2n$ und $0k0$ mit $k \neq 2n$ deuten auf eine Gleitspiegelebene $c \perp b$ und eine zweizählige Schraubenachse $2_1 \parallel b$ hin. Dies ist konform mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das mit direkten Methoden gefundene Strukturmodell wurde mit Hilfe sukzessiver Fouriersynthesen und dem Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Schließlich wurden für die Schweratome anisotrope Auslenkungsparameter in die Verfeinerung eingeführt. Die Wasserstofflage wurde aus der Differenzfourierkarte ermittelt. Der Auslenkungsparameter wurde an das 1.2-fache des äquivalent isotropen Auslenkungsparameters des bindenden Sauerstoffatoms der Oxoselenat(IV)-Gruppe gekoppelt. Mit Hilfe des DFIX-Restraints [42] wurde der O-H-Abstand auf einen Wert von 92 pm festgesetzt. Eine Auflistung der Mess- und Verfeinerungsparameter befindet sich in Tabelle 6.7. Die relevanten intra- und intermolekularen Abstände und Winkel sind in Tabelle 6.8 und die Lage- und äquivalent isotropen sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, in den Tabellen 10.29 und 10.30 aufgeführt.

Tabelle 6.7: Mess- und Verfeinerungsparameter von $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$.

Name	Dicäsium-cobalt-bis(hydrogenoxoselenat(IV))-dichlorid
Summenformel	$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	651.59
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
ϕ -Inkrement /°	2.2
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $P2_1/c$, mP30
Gitterkonstanten /pm, /°	$a = 811.3(2)$, $b = 902.8(2)$, $c = 787.7(2)$ $\beta = 112.89(3)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	531.5(2)
Z, röntgen. Dichte / $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2, 4.071
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	15.707
F(000)	578
Kristallgrösse / mm^3	$0.02 \times 0.1 \times 0.12$
Messbereich (Θ) /°	3.54 – 30.40
Messbereich (h, k, l)	$-11 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $-11 \leq l \leq 11$
Reflexe gemessen / unique / signifikant	5463 / 1560 / 1222
$R_{\text{int.}}$, R_{σ}	0.0475, 0.0419
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.40^\circ$	97.3 %
$T_{\text{Min.}}$, $T_{\text{Max.}}$	0.0709, 0.7635

Fortsetzung Tabelle 6.7:

Verfeinerungsmethode	least-squares (volle Matrix) gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	1560 / 1 / 65
$S(F^2)$	0.972
Absorptionskorrektur	numerisch, durch äquivalente Reflexe
R, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0248, 0.0474
R, wR2 (gemessen)	0.0426, 0.0515
Extinktionskoeffizient	0.0048(4)
$\Delta\rho_{\min.}, \Delta\rho_{\max.} / 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	-1.3(3), 1.1(3)

Tabelle 6.8: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel ($^\circ$) von $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$.

CsO₄Cl₄-Polyeder				
Cs-O11	312.2(3)	Cs-Cl	335.5(2)	
Cs-O11 ²	326.1(3)	Cs-Cl ²	341.2(2)	
Cs-O12	329.6(3)	Cs-Cl ³	348.5(2)	
Cs-O13	341.5(3)	Cs-Cl ⁴	348.8(3)	
CoO₄Cl₂-Oktaeder				
Co-O11 (2x)	209.7(3)	Co-Cl (2x)	249.3(2)	
Co-O13 (2x)	211.3(2)			
HSeO₃²⁻-Anion				
Se-O11	166.7(3)	O11-Se-O13	101.1(2)	
Se-O13	168.6(3)	O11-Se-O12	103.3(2)	
Se-O12	175.4(3)	O13-Se-O12	100.0(2)	
H-Brücke				
	d(O-H)	d(H...O)	d(O...O)	$\angle(\text{OHO})$
O12-H...O13	75(5)	199(5)	269.5(4)	157(6)

Symmetrieoperatoren:

- | | | | |
|----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| (1) 1-x, 2-y, -z | (2) 1-x, -0.5+y, 0.5-z | (3) -x, 1-y, -z | (4) -x, 0.5+y, 0.5-z |
| (5) x, 1.5-y, -0.5+z | (6) -x, 2-y, -z | (7) 1-x, 0.5+y, 0.5-z | (8) x, -1+y, z |
| (9) 1+x, y, z | (10) 1-x, 1-y, -z | (11) -1+x, y, z | (12) -x, -0.5+y, 0.5-z |
| (13) x, 1.5-y, 0.5+z | (14) x, 1+y, z | | |

6.3.4 Kristallstruktur

$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$ kristallisiert in einem neuen Schichtstrukturtyp in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($mP30$). Bis auf Co ($2d$) besetzen alle Atome die allgemeine Lage $4e$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein kristallographisch unabhängiges Cäsiumkation, ein Cobalt(II)-Kation, ein Chloridanion, und ein Hydrogenoxoselenat(IV)-Anion. Cäsium ist verzerrt zweifach überkappt, trigonal antiprismatisch koordiniert. Seine Koordinationssphäre besteht aus vier Sauerstoffatomen der

Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen und vier Chloridionen mit Abständen $312.3(3) \leq d(\text{Cs-O})/\text{pm} \leq 341.5(3)$ und $335.5(2) \leq d(\text{Cs-Cl})/\text{pm} \leq 348.8(3)$. Cobalt ist oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen und von zwei Chloridionen umgeben mit Abständen $209.7(3) \leq d(\text{Co-O})/\text{pm} \leq 211.3(2)$ und $249.3(2) \text{ pm } (d(\text{Co-Cl}))$. Das trigonal pyramidale Hydrogenoxoselenat(IV)-Anion weist Abstände von $166.7(3) \leq d(\text{Se-O})/\text{pm} \leq 175.4(3)$ auf (vgl. Abbildung 6.13).

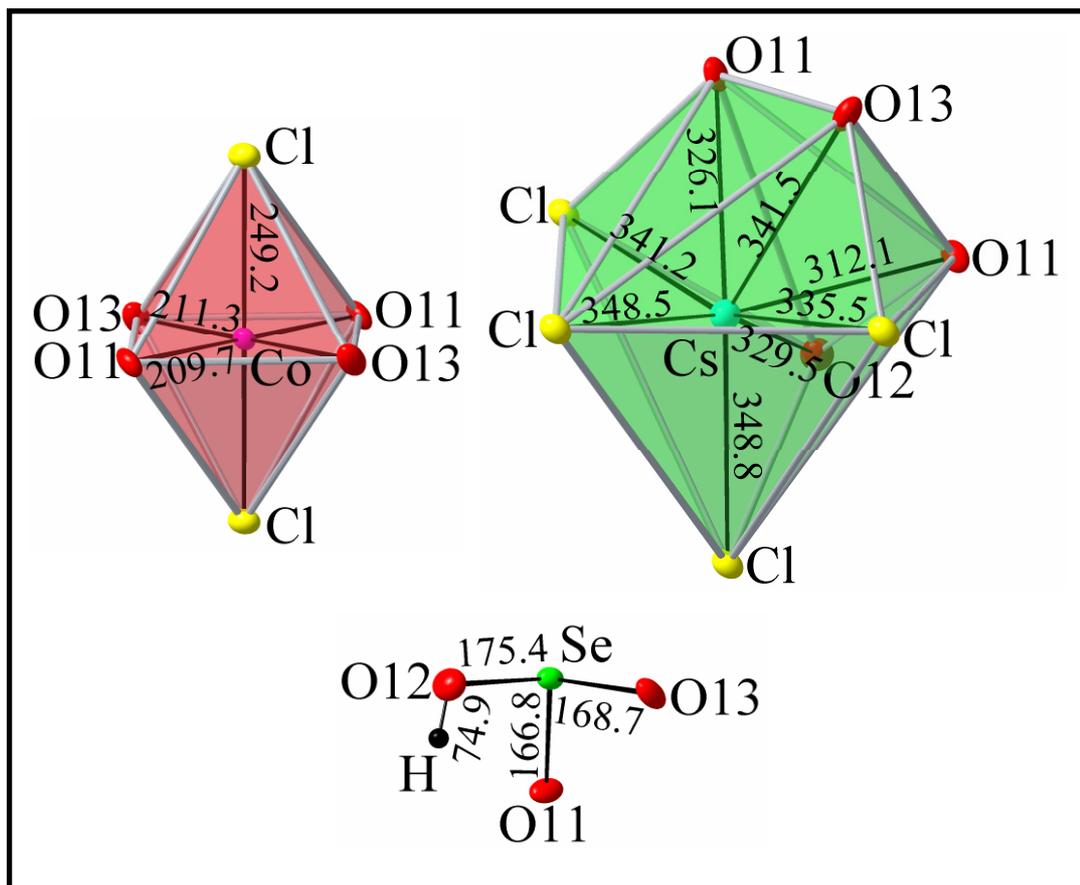


Abbildung 6.13: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten von $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$ (alle Abbildungen sind maßstabsgetreu, Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%).

Die CsO_4Cl_4 -Polyeder sind in $[011]$ über gemeinsame Ecken, in $[010]$ über gemeinsame Kanten (2 Cl-Atome) und in $[001]$ über gemeinsame Flächen (2Cl, O11) zu gewellten Schichten ${}^2[\text{CsO}_3\text{Cl}]$ parallel (100) verbunden, während die CoO_4Cl_2 -Oktaeder über cyclooktananaloge $[\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_6]^{2-}$ -Dimere zu ${}^2[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$

Cl₂]-Schichten parallel (100) verknüpfen. Die CoO₄Cl₂-Oktaeder und die CsO₄Cl₄-Polyeder beider Strukturelemente verknüpfen über Flächen in [100] (Cl, O11, O13) gemeinsam mit [H₂Se₂O₆]²⁻-Baugruppen zu einer 3D-Raumnetzstruktur ∞^3 [Cs₂Co(HSeO₃)₂Cl₂] (siehe Abbildung 6.14).

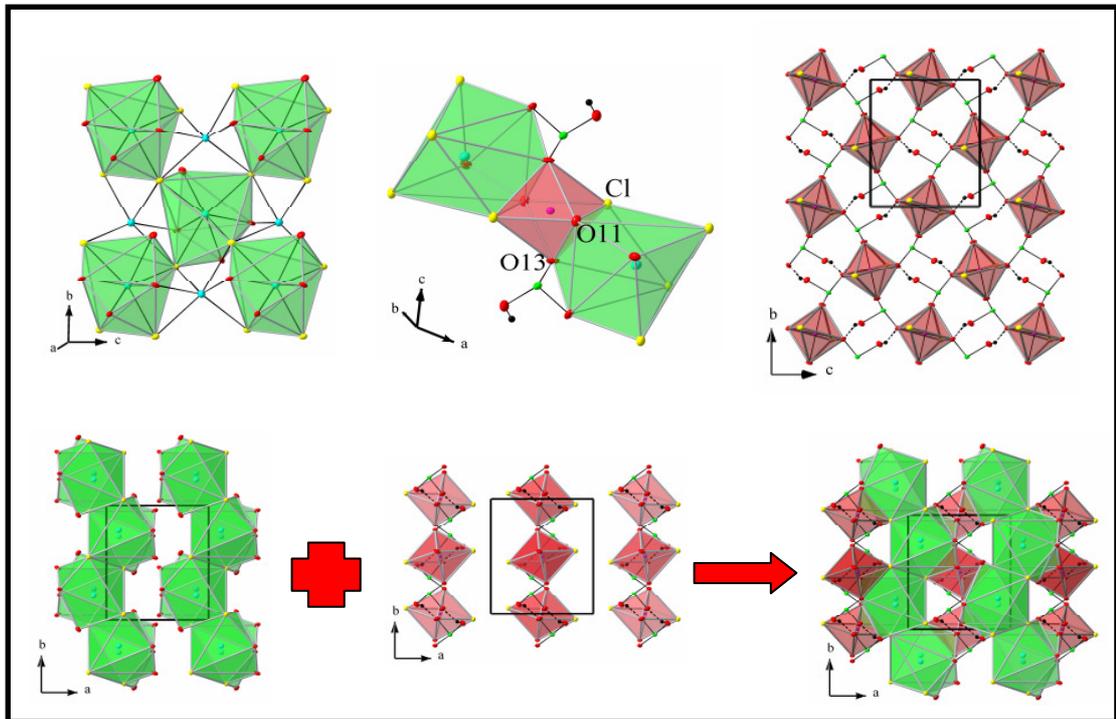


Abbildung 6.14: Verknüpfung der CsO₄Cl₄-Polyeder (oben links), sowie deren Verknüpfung mit den CoO₄Cl₂-Oktaedern (oben Mitte), CoO₄Cl₂-Teilstruktur (oben rechts und unten Mitte), CsO₄Cl₄-Teilstruktur (unten links) und Gesamtstruktur von Cs₂Co(HSeO₃)₂Cl₂ (unten rechts).

6.3.4.1 Wasserstoffbrücken

Zwei trigonal pyramidale Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen verknüpfen zu den für diese Verbindungsklasse typischen, wasserstoffverbrückten, cyclooktananaloge [H₂Se₂O₆]²⁻-Dimeren, wobei mittelschwache Wasserstoffbrücken mit Abständen d(O...O) = 269.5(4) pm gebildet werden. Die Dimeren sind jeweils um Inversionszentren $2b$ ($\frac{1}{2}$, 1, 0) gruppiert. Sie sind einfach *quasi*-hexagonal gepackt mit ∞^2 [(HSeO₃)₂]-Schichten parallel (100) (siehe Abbildung 6.15).

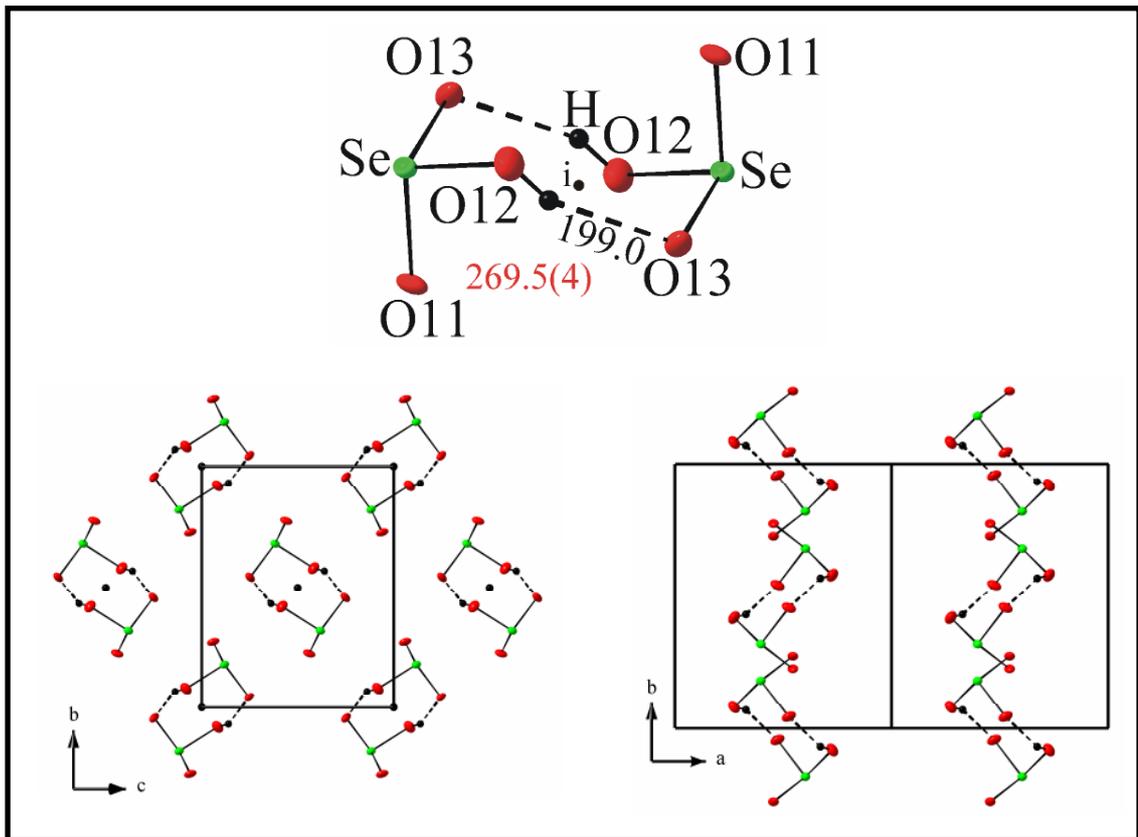


Abbildung 6.15: $[H_2Se_2O_6]^{2-}$ -Dimere in $Cs_2Co(HSeO_3)_2Cl_2$ mit Inversionszentrum *i* (oben) und einfache *quasi*-hexagonale Packung der Dimeren mit Blick in $[-100]$ und $[001]$ (unten).

6.3.5 Strukturvergleich der Hydrogenoxoselenat(IV)-Halogenide

Ein Strukturvergleich von $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$ mit der Verbindung $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erfolgt zunächst aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung [15].

Beide Verbindungen beinhalten als wichtiges Strukturmerkmal $\infty^2[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ -Schichten (vgl. Abbildung 6.14 und 6.15), wobei die Chloridionen und Sauerstoffatome der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen (O13) der Kaliumverbindung zusätzlich durch schwache Wasserstoffbrücken mit dem Kristallwasser verbunden sind. Die Kalium- bzw. Cäsiumpolyeder-Teilstrukturen sind allerdings unterschiedlich. Während bei $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ketten $\infty^1[\text{KO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ in [001] zu finden sind, verknüpfen die CsO_4Cl_4 -Polyeder in $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$ zu Schichten $\infty^2[\text{CsO}_3\text{Cl}]$ parallel (100) (vgl. Abbildung 6.16). Die unterschiedliche Ausordnung ist einerseits bei der Kaliumverbindung das Resultat einer Separierung der Ketten durch die H-Brücken des Kristallwassers. Andererseits besitzt das Cs-Kation eine größere Koordinationssphäre (ca. 350 pm im Vergleich zu ca. 320 pm bei K^+).

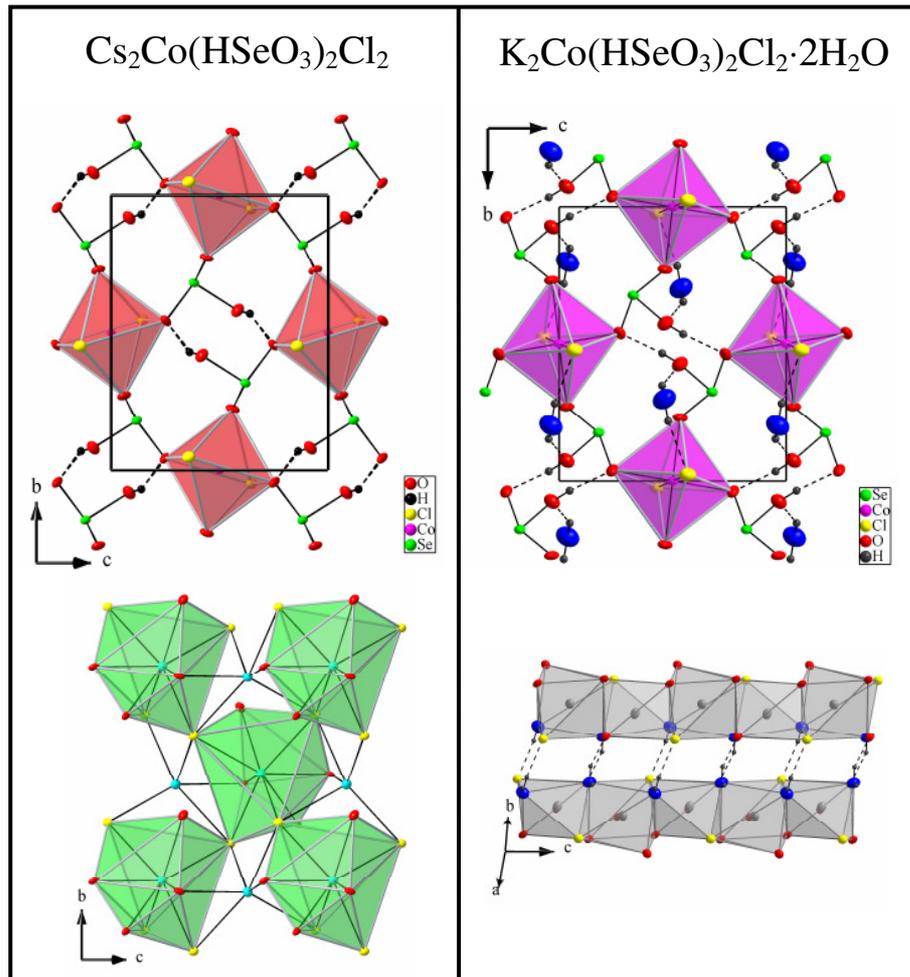


Abbildung 6.16: ${}^2_{\infty}[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ - und ${}^2_{\infty}[\text{CsO}_3\text{Cl}]$ -Teilstrukturen in $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$ (links) bzw. ${}^2_{\infty}[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ - und ${}^1_{\infty}[\text{KO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ -Teilstrukturen $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (rechts).

Der Vergleich der Gitterkonstanten beider Verbindungen zeigt eine gute Übereinstimmung der kristallographischen b - und c -Achsen, nicht jedoch der a -Achsen (länger bei der K-Verbindung, da in dieser Richtung eine Verknüpfung durch H-Brücken erfolgt) und des monoklinen Winkels β (vgl. Tabelle 6.9). Die Zunahme des Zellvolumens im Fall der K-Verbindung kann gut anhand der Volumeninkremente von H_2O Molekülen ($V_F(\text{H}_2\text{O}) = 24.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ pro H_2O Molekül [201]) und der Unterschiede der Ionenradien von Kalium und Cäsium (K: 146 pm bei 7-facher-, Cs: 174 pm bei 8-facher Koordination, [195]) abgeschätzt werden:

1.) Volumeninkremente von $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$V_F(\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2) = V(\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2)/Z = 265.75 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$V_F(\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 295.75 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

2.) Bei Annahme von kugelsymmetrischen Cs- und K-Kationen gilt für die Abnahme des Volumens der beiden K-Kationen in einer Formeleinheit:

$$V(\text{Cs-K}) = 2 \cdot \pi (r(\text{Cs}^+)^3 - r(\text{K}^+)^3) \approx 13.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Daraus ergibt sich als Zusammenhang zwischen den Zellvolumina der Cs- und der K-Verbindung:

$$V_F(\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \approx V_F(\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2) + 2 V_F(\text{H}_2\text{O}) - V(\text{Cs-K}) = 301.25 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Da die schichtförmigen $\infty[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ -Teilstrukturen beider Verbindungen gleich sind, liegt die Vermutung nahe, dass diese Teilstrukturen primär gebildet werden. Eine Einlagerung des Alkalimetallions in die Struktur würde erst im zweiten Schritt erfolgen. Ähnliche Schlüsse wurden bereits für die Verbindungen $4\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Kapitel 6.2.9 gezogen.

Tabelle 6.9: Kristallographische Daten von $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$ im Vergleich mit $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten (/pm) (°)		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$	mon., $P2_1/c$	a = 811.3(2) b = 902.8(2) c = 787.7(2)	$\beta = 112.89(3)$	531.5(2)	2	diese Arbeit
$\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	mon., $P2_1/c$	a = 868.7(2) b = 900.3(2) c = 769.8(2)	$\beta = 100.75(3)$	591.5(2)	2	[15]

Die Ausweitung des Strukturvergleichs auf die weiteren in der Tabelle 6.6 benannten, sauren, halogenhaltigen Oxoselenate(IV) führt zu dem Resultat, dass alle Verbindungen, außer den höheren Hydraten, die oben beschriebene, analoge $\infty[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ -Schichtstruktur als Strukturmotiv aufweisen (vgl. Tabelle 6.10). Der Vergleich der Gitterkonstanten dieser Verbindungen zeigt, dass jeweils die

beiden Gitterkonstanten, die in der Ebene der $\infty^2[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ -Schicht liegen, ähnlich zueinander sind. Dieses Ergebnis spricht für die oben angesprochene Vermutung.

Aus den Tabellen 6.6 und 6.10 geht außerdem hervor, dass bisher nur Verbindungen mit Cu^{2+} - sowie Co^{2+} -Ionen eine $\infty^2[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ analoge Schichtstruktur besitzen. Die Kationen dieser Verbindungen weisen elongierte Koordinationspolyeder mit längeren Abständen zu den apikalen Halogenidionen auf. Diese Tatsache ist leicht zu verstehen, da Cu^{2+} (d^9) und Co^{2+} (d^7) zu den Ionen gehören, die durch eine tetragonale Verzerrung ihrer oktaedrischen Koordination (gestrecktes Oktaeder, Jahn-Teller-Effekt) einen Energiegewinn im Ligandenfeld erfahren.

Die Tatsache, dass bisher nur diese Vertreter gefunden wurden, könnte also auf Jahn-Teller-Verzerrung zurückzuführen sein.

Tabelle 6.10: Strukturvergleich der halogenhaltigen Oxoselenate(IV). Die analog zu $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$ vorhandenen $\infty^2[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ -Schichten sind rot markiert.

Verbindung	Baueinheiten	$[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ - analoge Teilstruktur	Lit.
$(\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2)$ $((\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2)$	$[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_{2/2}]$ $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_{2/2}]$	parallel (010)	[196]
$\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_{2/2}]$	parallel (010)	[197]
$\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot \text{CsBr}$	$\text{Cs}[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_{2/2}]$	parallel (010)	[186]
$\text{Co}(\text{HSeO}_3)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_{2/2}]$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_{2/2}]$	parallel (010)	[198]
$\text{Cu}(\text{HSeO}_3)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_{2/2}]$ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_{2/2}]$	parallel (010)	[199]
$\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	parallel (100)	[15]
$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$	parallel (100)	d. A.
$\text{Co}(\text{HSeO}_3)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		nicht vorhanden	[199]
LiCo(II)Co(III) $(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		nicht vorhanden	[15]

Ein ähnlicher Strukturvergleich für saure, halogenhaltige Oxoselenate(IV) ist bei Lafront et al. [196,202] zu finden, wobei hier die Halogenidionen unberücksichtigt bleiben und nur die $\infty^2[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -analogen Schichtstrukturen betrachtet werden. Dieses Strukturelement ist in $\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2$ [203] zu finden und wird neben vielen sauren, halogenhaltigen Oxoselenaten(IV) (s. o.) auch bei Hydrogenoxoselenaten(IV) ohne Halogen realisiert [202].

6.4 Cobalt-bis(hydrogenoxoselenat(IV))

6.4.1 Einleitung

Wasserfreie, saure, *quasi*-binäre Oxoselenate(IV) der Typen $M^I\text{HSeO}_3$ und $M^I\text{HSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ mit einwertigen Metallen [15, 204-209] weisen neben dem großen Dipolmoment der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen meist auch starke Wasserstoffbrücken auf. Die dadurch bedingten ferroischen Eigenschaften dieser Verbindungen macht sie auch technisch interessant und nutzbar (z. B. Frequenzverdoppler in der Lasertechnik, Piezoelektrika) [15,19,206]. Von den wasserfreien, sauren *quasi*-binären Oxoselenaten(IV) mit zwei- und dreiwertigen Metall-Kationen sind dagegen bis heute nur wenige bekannt (siehe Tabelle 6.11). Bei Versuchen zur Darstellung eines lithiumhaltigen, sauren Oxoselenates(IV) konnte erstmals die Verbindung $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$ dargestellt werden. Von Cobalt wurde nur das Selenigsäureaddukt $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ [210] erhalten.

Tabelle 6.11: Kristallographische Daten der bisher beschriebenen sauren, wasserfreien *quasi*-binären Me^{II} - und Me^{III} -Oxoselenate(IV).

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten (/pm) (°)		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
$\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$	mon., <i>Cc</i>	a = 1113.0(2) b = 950.6(4) c = 759.8(2)	$\beta = 97.59(2)$	796.8	4	[211]
$\text{Fe}(\text{HSeO}_3)_3$	mon., <i>P2₁/c</i>	a = 746.0(1) b = 1159.7(3) c = 1136.0(8)	$\beta = 124.48(4)$	810.1	4	[212]
$\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2$	mon., <i>P2₁/n</i>	a = 576.62(4) b = 735.21(6) c = 644.74(5)	$\beta = 93.28$	272.9	2	[203]
$\text{Pb}(\text{HSeO}_3)_2$	orth., <i>Pbcn</i>	a = 1638.1(5) b = 611.1(1) c = 589.6(1)		590.2	4	[213]
$\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$	mon., <i>P2₁/n</i>	a = 909.1(1) b = 523.1(1) c = 557.0(1)	$\beta = 90.94(1)$	264.8	2	[214]

Fortsetzung Tabelle 6.11:

Verbindung	KS, RG	Gitterkonstanten		V (/10 ⁶ pm ³)	Z	Lit.
		(/pm)	(/°)			
Sr(HSeO ₃) ₂	trik., <i>P-1</i>	a = 586.78(5) b = 727.74(6) c = 779.05(8)	α = 97.23(1) β = 104.06(1) γ = 106.20(1)	303.1(1)	2	[201, 210]

6.4.2 Darstellung

Die Verbindung wurde analog zur Präparation von LiCo(II)Co(III)(HSeO₃)₄Cl₃ · 10H₂O [15] erhalten mit dem Unterschied, dass das Filtrat nach dem Abtrennen dieser Substanz erneut für ca. 2 Monate eingengt wurde. Dabei wurde schließlich eine geringe Menge eines mikrokristallinen, plättchenförmigen Kristallpulvers erhalten, von dem zur Charakterisierung ein Pulverdiffraktogramm angefertigt wurde. Eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse konnte mangels Qualität und Quantität der Kristalle nicht durchgeführt werden.

6.4.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Bestimmung der Kristallmetrik sowie zur Phasenanalyse wurde ein Pulverdiffraktogramm angefertigt (siehe Abbildung 6.17). Eine Profilanpassung erfolgte mittels Pseudo-Voigt-Funktionen. Die Indizierung ergab eine monokline Metrik. Die Analyse auf systematische Auslöschungsbedingungen deutet auf die zonalen bzw. seriellen Auslöschungen der Form $h0l$ mit $h+l \neq 2n$ ($n \perp b$) und $0k0$ mit $k \neq 2n$ ($2_1 \parallel b$) hin. Damit ergibt sich die Raumgruppe $P2_1/n$. Die Gitterkonstanten wurden mit dem Least-squares-Verfahren verfeinert. Das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus ist in Tabelle 6.12 wiedergegeben.

Das in Abbildung 6.16 dargestellte, gemessene Pulverdiffraktogramm ist einem auf der Basis von EK-Daten von Mg(HSeO₃)₂ berechnetem Diffraktogramm gegenübergestellt. Reflexlagen und -intensitäten zeigen, dass Co(HSeO₃)₂ im Mg(HSeO₃)₂-Strukturtyp kristallisiert.

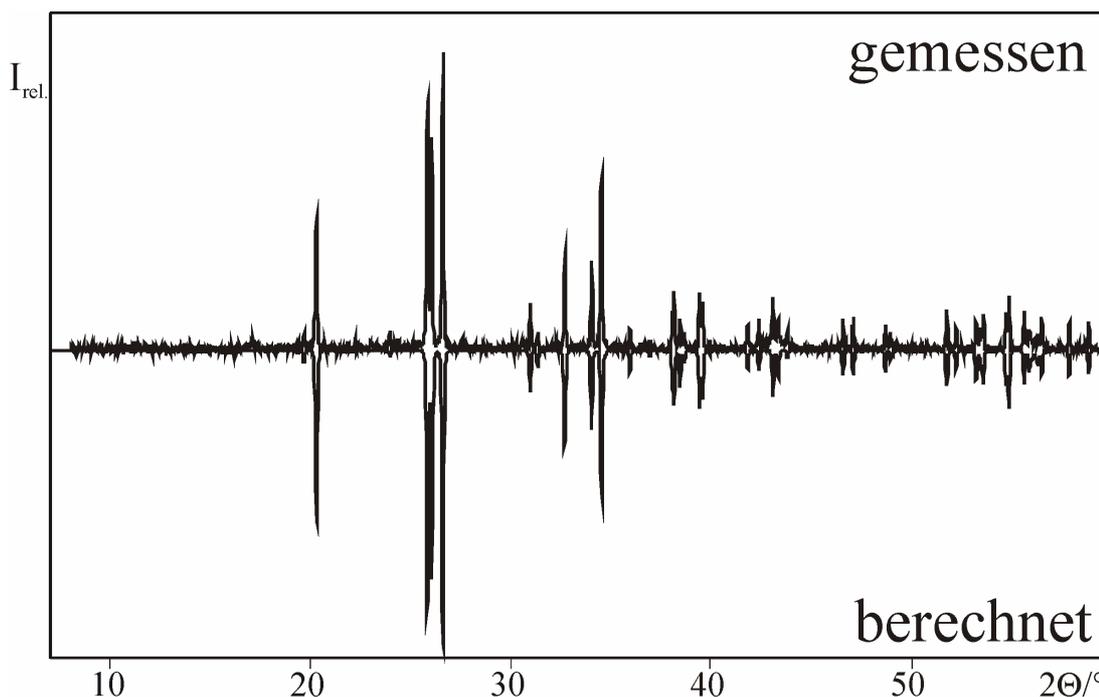


Abbildung 6.17: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$ (oben) und auf der Basis von $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$ -EK-Daten berechnetes Pulverdiffraktogramm.

Tabelle 6.12: Aus Pulverdaten ermittelte Gitterkonstanten von $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$.

a/pm	b/pm	c/pm	Kristallsystem / BT
903.07(7)	525.47(5)	555.22(4)	monoklin P
	$\beta/^\circ$		Zellvolumen / 10^6pm^3
	91.004(4)		263.43(5)
gem. Reflexe	einfach indiziert	FOM	$\overline{\Delta(2\theta)}/^\circ$
46	36	111.8	0.004

Die Gitterkonstanten von $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$ weisen ähnliche Werte auf, was mit der vergleichbaren Größe der Ionenradien von Co^{2+} (75 pm) und Mg^{2+} (72 pm) [195] korreliert.

6.4.4 Rietveldverfeinerung

Da mit $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$ [214] ein schlüssiges Strukturmodell für $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$ gefunden werden konnte (vgl. 6.4.3), wurde versucht, den Pulverdatensatz anhand einer Rietveldverfeinerung mit dem Programm FULLPROF [34] auszuwerten. Neben den kristallographischen Daten wie Zellparameter, Lageparameter und isotrope

Temperaturparameter, wurden mehrere Profildaten wie Gestaltparameter, Asymmetrieparameter etc. verfeinert. Die Wasserstofflage und der 2Θ -Bereich von $15.3 - 16.8^\circ$ wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Der ausgeschlossene Bereich enthielt einen Reflex des verwendeten Lithylen-Fetts, jedoch keine Reflexe von $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$.

Das Strukturmodell konvergierte bei verhältnismäßig guten Residualwerten (vgl. Tabelle 6.14). Die wichtigsten Daten der Rietveldverfeinerung sind in Tabelle 6.13 dargestellt.

Tabelle 6.13: Mess- und Verfeinerungsparameter von $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$.

Parameter	$\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$
Allgemeine Daten	
Diffraktometer	Siemens D5000
Messbereich, Schrittweite /°	7.0-89.9937, 0.0154
Anzahl der Messpunkte	5390
Stützpunkte für den Untergrund	73
Skalierungsfaktor	$0.76744 \cdot 10^{-3}$
Nullpunktkorrektur /°	-0.01589
Anzahl der verfeinerten Parameter	31
Kristallographische Daten	
Raumgruppe, Z	$P2_1/n, 2$
Zellparameter /pm /°	$a = 902.26(9), b = 524.92(5), c = 554.59(5), \beta = 90.998(2)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	262.62(4)
Temperaturfaktoren	isotrop verfeinert, außer H
Profildaten	
Peakfunktion	pseudo-Voigt
U, V, W	0.065622, -0.041802, 0.013514
Peakasymmetrie Asy1, Asy2, Asy3, Asy4	0.62379, -0.16034, -1.16461, 0.40694
Gestaltparameter	0.65455

Tabelle 6.14: Residualwerte für die Rietveldverfeinerung von $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$.

R-Wert	
R_{wp}	3.08
R_p	2.45
χ^2	1.68
DW-Statistik	1.2004
R_{Bragg}	15.91

Die bei der Verfeinerung erhaltenen Atomlagen und isotropen Temperaturparameter sind in Tabelle 6.15 aufgeführt. Abbildung 6.18 zeigt den letzten Differenzplot der Verfeinerung, der nur geringe Unterschiede zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm aufweist.

Tabelle 6.15: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq}/pm^2) von $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$.

Atom	Wyk.	x	y	z	$U(eq)$
Co	$2a$	0	0	0	210(20)
Se	$4e$	0.1650(4)	0.1856(6)	0.4906(6)	176(15)
O1	$4e$	0.269(2)	0.425(3)	0.444(3)	390(60)
O2	$4e$	0.021(2)	0.249(3)	0.282(2)	190(50)
O3	$4e$	0.071(2)	0.293(3)	0.760(3)	390(50)
H1	$4e$	0.038	0.425	0.725	

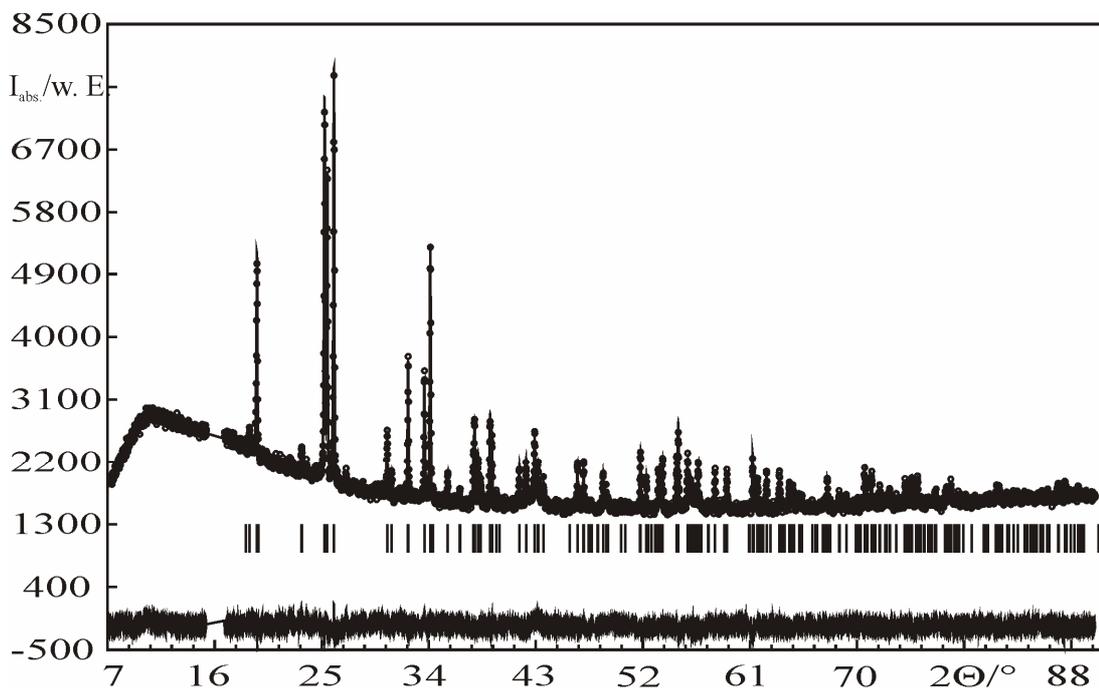


Abbildung 6.18: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$ ($^{\circ}$: gemessen, —: berechnet, |: berechnete Reflexlagen) mit Differenzdiffraktogramm (verwendetes Strukturmodell: $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$, [214]).

6.4.5 Kristallstruktur

$\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$ kristallisiert isotyp zu $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$ in der Raumgruppe $P2_1/n$. Alle Atome außer Co ($2a$) besetzen die allgemeine Lage $4e$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Cobalt(II)-Kation und ein Hydrogenoxoselenat(IV)-Anion.

Cobalt ist oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen mit Abständen von $204.5(13) \leq d(\text{Co}-\text{O})/\text{pm} \leq 214.1(14)$ umgeben, von denen zwei zu OH-Gruppen gehören, die in transständiger Position angeordnet sind. Das trigonal pyramidale Hydrogenoxoselenat(IV)-Anion weist Abstände von $159.1(16) \leq d(\text{Se}-\text{O})/\text{pm} \leq 181.9(17)$ auf (im Vergleich zu $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$: $164.9(2) \leq d(\text{Se}-\text{O})/\text{pm} \leq 178.8(2)$, vgl. Abbildung 6.19).

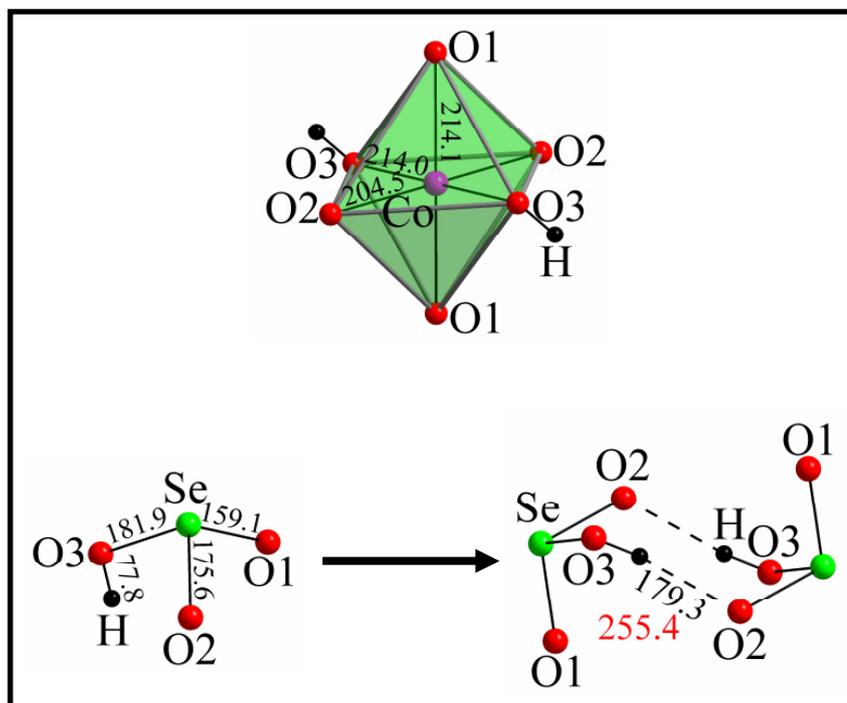


Abbildung 6.19: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten in $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$ (Maßstab aller Abbildungen identisch, alle Atome isotrop verfeinert, Abstände in pm).

Die CoO_6 -Oktaeder sind über die Se-Atome der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen zu einer 3D-Netzwerkstruktur verknüpft (siehe Abbildung 6.20). Die HSeO_3^- -Gruppen dimerisieren wie bereits in anderen sauren Oxoselenaten(IV) über zwei Wasserstoffbrücken zu cyclooktanartigen Baueinheiten $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_6^{2-}$ (vgl. Abbildung

6.19). Eine ausführliche Strukturbeschreibung der Verbindung $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$ ist bei Boldt et al. [214] zu finden.

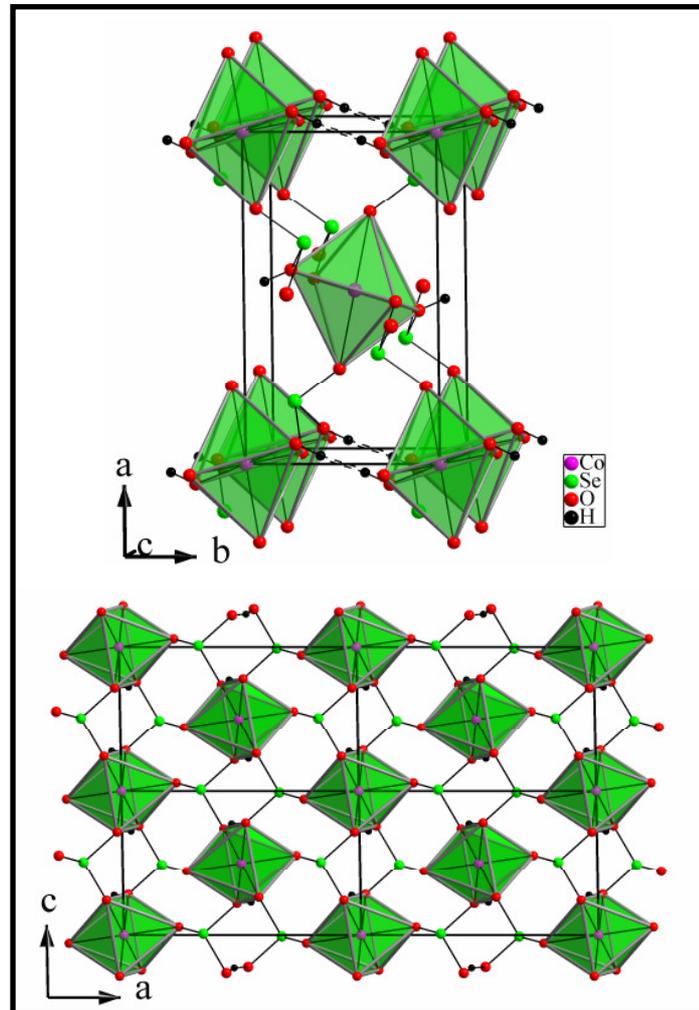


Abbildung 6.20: Kristallstruktur von $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$ mit Blick in $[001]$ (oben) und $[0-10]$ (unten, alle Atome isotrop verfeinert).

Diskussion

Da die H-Lage nicht verfeinert wurde, soll keine Diskussion über die Geometrie der H-Brücke erfolgen. Der kurze $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand von 255.4(22) pm lässt vermuten, dass die Wasserstoffbrückenbindung ähnlich stark wie bei $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$ ([214], 261.6(2) pm) ist. Des weiteren konnten zwar sinnvolle Co-O-Abstände erhalten werden (s. o.), die Se-O-Bindungen weisen aber eine Bindungslängendifferenz von 22.8 pm zwischen längstem und kürzestem Abstand auf. Sie sind also offensichtlich aufgrund

mangelnder Güte der Messung fehlerbehaftet. Ähnliches gilt für die vergleichsweise hohen Standardabweichungen der Abstände und Winkel (vgl. Tabelle 6.16).

Tabelle 6.16: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und –winkel ($^{\circ}$) von $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$.

CoO₆-Oktaeder					
Co-O2 (2x)	204.5(13)				
Co-O3 (2x)	214.0(16)				
Co-O1 (2x)	214.1(14)				
HSeO₃²⁻-Anion					
Se-O1	159.1(16)	O1-Se-O2		99.99(71)	
Se-O2	175.6(12)	O1-Se-O3		99.89(79)	
Se-O3	181.9(17)	O2-Se-O12		97.67(66)	
H-Brücke		d(O-H)	d(H...O)	d(O...O)	$\angle(\text{OHO})$
O3-H...O2	78(2)	179(2)	255(3)		166(2)

6.5 Dicäsium-tri(cobalt, nickel)-tetrakis(oxoselenat(IV))-decaoctahydrat

6.5.1 Einleitung

Verbindungen mit freien, nicht an das Metallkation koordinierte Oxoselenat(IV)-Anionen sind bislang nur für die beiden *quasi*-binären, isotypen Oxoselenat(IV)-hydrate $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SeO}_3$ [215] und $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SeO}_3$ [191] bekannt. Das Metallkation wird bei diesen Verbindungen ausschließlich von Sauerstoffatomen des Kristallwassers koordiniert.

Unserer Arbeitsgruppe gelang es erstmals auch zwei isotype *quasi*-ternäre Cäsiumcobalt- ($\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) und Cäsiumnickeloxoselenate(IV) ($\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) durch Reagenzglasdiffusion [14-18] darzustellen, die diese strukturelle Besonderheit aufweisen. Die Röntgenstrukturanalyse sowie die Diskussion der Kristallstruktur erfolgen im Rahmen dieser Arbeit; die Darstellung und Charakterisierung beider Verbindungen sind an anderer Stelle [200] beschrieben.

6.5.2 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Kristalle beider Titelverbindungen waren polysynthetisch verzwilligt. Einzelne Kristalldomänen mussten daher mit einem Skalpell unter dem Lichtmikroskop abgetrennt und polarisationsmikroskopisch untersucht werden.

Diese Kristalle wurden nachfolgend auf einer Glaskapillare mit Apiezon befestigt und mit dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer STOE-IPDS mittels ϕ -Scans (167 Bilder, $\Delta\phi = 1.2^\circ$ für beide Verbindungen) bei Verwendung von monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis $2\Theta = 60.76^\circ$ ($\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) bzw. $2\Theta = 60.62^\circ$ ($\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) vermessen.

Die Reflexintensitäten wurden numerisch anhand einer optimierten Flächenbeschreibung (7 Flächen ($\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), 6 Flächen ($\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)) für Absorptionseffekte korrigiert.

Die beobachtete integrale Auslöschung hkl mit $h + k \neq 2n$ (C-Zentrierung) gemeinsam mit der monoklinen Metrik deutet auf die Raumgruppen $C2$, Cm (beide azentrisch), und $C2/m$ (zentrosymmetrisch) hin. Die Reflexstatistik weist für beide

Verbindungen deutlich auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe hin. Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe $C2/m$ mit direkten Methoden. Das gefundene Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fouriersynthesen und dem Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Nach Einführung von anisotropen Auslenkungsparametern konvergiert das Strukturmodell bei guten Residualwerten. Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden nachfolgend aus Differenz-Fourierkarten bestimmt und an das 1.2-fache der äquivalent isotropen Auslenkungsparameter des bindenden Kristallwasser-Sauerstoffatoms gekoppelt. Der Zielwert für die O-H-Bindungsabstände wurde mit dem DFIX-restraint [42] auf einen Zielwert von 92 pm fixiert. Dennoch sind die O-H-Abstände und -Winkel fehlerbehaftet. Um eine Analyse möglicher Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen durchzuführen, wurden sowohl die Umgebungen, als auch die Geometrien der betreffenden Kristallwassermoleküle bis zu einem $d(O\cdots O)$ -Abstand von 320 pm untersucht. Die Ergebnisse der letzten Verfeinerungszyklen für $Cs_2Co_3(SeO_3)_4 \cdot 18H_2O$ und $Cs_2Ni_3(SeO_3)_4 \cdot 18H_2O$ sind in Tabelle 6.17 zusammengefasst und die wesentlichen intra- und intermolekularen Abstände in Tabelle 6.18 und 6.19. Die Lage- und äquivalent isotropen Auslenkungsparameter, sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, in den Tabellen 10.31-10.34 aufgeführt.

Tabelle 6.17: Mess- und Verfeinerungsparameter für $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Name	Dicäsium-tricobalt-tetrakis (oxoselenat(IV))- octadecahydrat	Dicäsium-trinickel-tetrakis (oxoselenat(IV))- octadecahydrat
Summenformel	$\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Molmasse /g·mol ⁻¹	1274.74	1274.08
Temperatur /K		293(2)
Wellenlänge /pm		71.069
φ-Inkrement /°		1.2
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, <i>C2/m</i> , <i>mC300</i>	
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 1263.1(2), b = 732.7(1), c = 1685.0(2), β = 93.11(1)	a = 1251.8(3), b = 731.1(1), c = 1673.6(3), β = 92.95(2)
Zellvolumen /10 ⁶ pm ³	1557.1(4)	1529.6(5)
Z, röntgen. Dichte /Mg·m ⁻³	4, 5.438	4, 5.532
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	17.321	18.072
F(000)	2412	2424
Kristallgrösse /mm ³	0.1 × 0.1 × 0.02	0.13 × 0.08 × 0.015
Messbereich (Θ) /°	3.22 – 30.31	3.23 – 30.38
Messbereich (h, k, l)	-17 ≤ h ≤ 17, -10 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflexe gemessen / unique / signifikant	9243 / 2492 / 1766	9121 / 2279 / 1486
R _{int.} , R _σ	0.0677, 0.0578	0.1331, 0.0967
Vollständigkeit bis Θ = 30.31°	99.2%	92%
T _{Min.} , T _{Max.}	0.3302, 0.7503	0.0516, 0.1534
Verfeinerungsmethode	least-squares (volle Matrix)	
Daten / Restraints / Parameter	2492 / 10 / 133	2279 / 10 / 133
S(F ²)	0.929	0.911
Absorptionskorrektur		numerisch
R, wR2 [I > 2σ(I)]	0.0370, 0.0778	0.0506, 0.1077
R, wR2 (gemessen)	0.0616, 0.0846	0.0811, 0.1179
Extinktionskoeffizient	-	-
Δρ _{min.} , Δρ _{max.} /10 ⁻⁶ e·pm ⁻³	-1.2(2), 1.0(2)	-1.7(3), 1.4(3)

Tabelle 6.18: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und –winkel (/°) von $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Cs(H₂O)₁₂-Kuboktaeder		Co(1)(H₂O)₆-Oktaeder	
Cs-Ow5	342.2(3)	Co-Ow3 (2x)	207.0(2)
Cs-Ow1	343.1(3)	Co-Ow1	209.2(3)
Cs-Ow6 (2x)	345.8(2)	Co-Ow4	209.6(3)
Cs-Ow3 (2x)	354.8(3)	Co-Ow2 (2x)	210.4(2)
Cs-Ow2 (2x)	357.0(2)	Co(2)(H₂O)₆-Oktaeder	
Cs-Ow4 (2x)	367.8(1)	Co-Ow(5) (2x)	207.9(3)
Cs-Ow3 (2x)	381.6(2)	Co-Ow(6) (4x)	208.1(2)
SeO₃²⁻-Anionen			
Se1-O11 (2x)	169.6(3)	O11 ¹ -Se1-O11 ²	102.84(7)
Se1-O12	169.8(2)	O11-Se1-O12	102.00(6)

Fortsetzung Tabelle 6.18:

Se2-O21 (2x)	169.8(2)	O21 ¹ -Se2-O21 ²	102.07(7)	
Se2-O22	169.2(2)	O21-Se2-O22	101.81(5)	
H-Brücken	d(O-H)	d(H...O)	d(O...O)	∠(OHO)
Ow1-H11...O11	76(3)	195(3)	269.0(2)	164(3)
Ow2-H21...O11	82(3)	190(3)	270.5(2)	170(3)
Ow2-H22...O11	78(4)	198(3)	275.7(2)	170(3)
Ow3-H31...O12 (2x)	79(4)	194(4)	269.4(3)	159(4)
Ow3-H32...O21	87(4)	178(4)	263.4(3)	164(3)
Ow4-H41...O12	74(5)	196(5)	270.7(4)	179(6)
Ow4-H42...O22	112(5)	155(5)	266.9(4)	178(5)
Ow5-H51...O21	85(3)	184(3)	266.7(2)	164(3)
Ow6-H61...O21	86(3)	183(3)	267.3(2)	166(3)
Ow6-H62...O22 (2x)	74(3)	194(3)	267.9(2)	174(3)

Tabelle 6.19.: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und –winkel (°) von Cs₂Ni₃(SeO₃)₄·18H₂O.

Cs(H₂O)₁₂-Kuboktaeder		Ni(1)(H₂O)₆-Oktaeder		
Cs-Ow5	340.4(8)	Ni-Ow3 (2x)	204.4(5)	
Cs-Ow1	341.1(8)	Ni-Ow1	204.8(8)	
Cs-Ow6 (2x)	342.1(6)	Ni-Ow4	205.3(9)	
Cs-Ow3 (2x)	354.0(8)	Ni-Ow2 (2x)	207.5(5)	
Cs-Ow2 (2x)	354.6(5)	Ni(2)(H₂O)₆-Oktaeder		
Cs-Ow4 (2x)	367.1(1)	Ni-Ow5 (2x)	204.7(7)	
Cs-Ow3 (2x)	377.7(8)	Ni-Ow6 (4x)	206.2(4)	
SeO₃²⁻-Anionen				
Se1-O11 (2x)	168.2(5)	O11 ¹ -Se1-O11 ²	102.62(0)	
Se1-O12	171.3(6)	O11-Se1-O12	102.26(1)	
Se2-O21 (2x)	170.0(4)	O21 ¹ -Se2-O21 ²	101.4(0)	
Se2-O22	169.3(6)	O21-Se2-O22	101.92(1)	
H-Brücken	d(O-H)	d(H...O)	d(O...O)	∠(OHO)
Ow1-H11...O11	79(7)	192(7)	270.0(6)	168(9)
Ow2-H21...O11	83(8)	189(8)	270.9(7)	167(9)
Ow2-H22...O11	84(8)	196(8)	274.9(7)	156(9)
Ow3-H31...O12 (2x)	85(9)	193(10)	267.4(6)	145(11)
Ow3-H32...O21	93(9)	171(10)	263.5(6)	173(11)
Ow4-H41...O12	102(13)	175(14)	268.2(11)	150(13)
Ow4-H42...O22	99(12)	173(13)	271.4(10)	175(15)
Ow5-H51...O21	93(7)	181(7)	266.4(5)	150(7)
Ow6-H61...O21	95(9)	173(9)	264.6(6)	162(8)
Ow6-H62...O22 (2x)	85(8)	189(8)	266.1(6)	150(9)

Symmetriepoperatoren:

- (1) -0.5+x, 0.5+y, z (2) x, -y, z (3) -0.5+x, -0.5+y, z (4) -0.5+x, 0.5-y, z
 (5) 0.5+x, 0.5+y, z (6) 0.5+x, -0.5+y, z (7) -x, -y, -z (8) -x, y, -z

6.5.3 Kristallstruktur

Die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (*mC300*, $Z = 4$) kristallisieren isotyp in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ in einem neuen Strukturtyp. Alle Atome, außer Co2 mit der speziellen Lage $2a$, besetzen die allgemeinen Lagen $8j$ (O11, O21, H11, Ow2, H21, H22, Ow3, H31, H32, H51, Ow6, H61 und H62) und $4i$ (Cs, Co1, Se1, Se2, O12, O22, Ow1, Ow4, H41, H42 und Ow5). Die asymmetrische Einheit enthält ein kristallographisch unabhängiges Cäsiumkation, zwei Cobalt- bzw. Nickelkationen, zwei Oxoselenat(IV)-Anionen sowie sechs metallgebundene Kristallwassermoleküle.

Die Cäsiumkationen sind ausschließlich von Sauerstoffatomen der Kristallwassermoleküle in Form eines $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ -Kuboktaeders mit Abständen von $342.2(3) \leq d(\text{Cs-O})/\text{pm} \leq 381.6(2)$ ($\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) bzw. $340.4(8) \leq d(\text{Cs-O})/\text{pm} \leq 377.7(8)$ ($\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) umgeben. Die Cobalt- bzw. Nickelkationen bilden ebenfalls nur mit den Sauerstoffatomen der Kristallwassermoleküle $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ - bzw. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder mit Abständen von $207.0(2) \leq d(\text{Co-O})/\text{pm} \leq 210.4(2)$ und $204.4(5) \leq d(\text{Ni-O})/\text{pm} \leq 207.5(5)$. Die beiden kristallographisch unterschiedlichen, trigonal-pyramidalen Oxoselenat(IV)-Anionen, deren Sauerstoffatome nicht an die Metallkationen koordiniert sind, zeigen nur geringe Unterschiede in ihren Se-O-Bindungslängen mit $169.2(2) \leq d(\text{Se-O})/\text{pm} \leq 169.8(2)$ ($\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) bzw. $168.2(5) \leq d(\text{Se-O})/\text{pm} \leq 171.3(6)$ ($\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Gleiches gilt für die O-Se-O-Winkel mit $101.81(5) \leq \angle \text{O-Se-O} /^\circ \leq 102.84(7)$ ($\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) und $101.4(0) \leq \angle \text{O-Se-O} /^\circ \leq 102.62(0)$ ($\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Die Oxoselenat(IV)-Anionen weisen eine nahezu perfekte dreizählige Symmetrie auf (vgl. Abbildung 6.21).

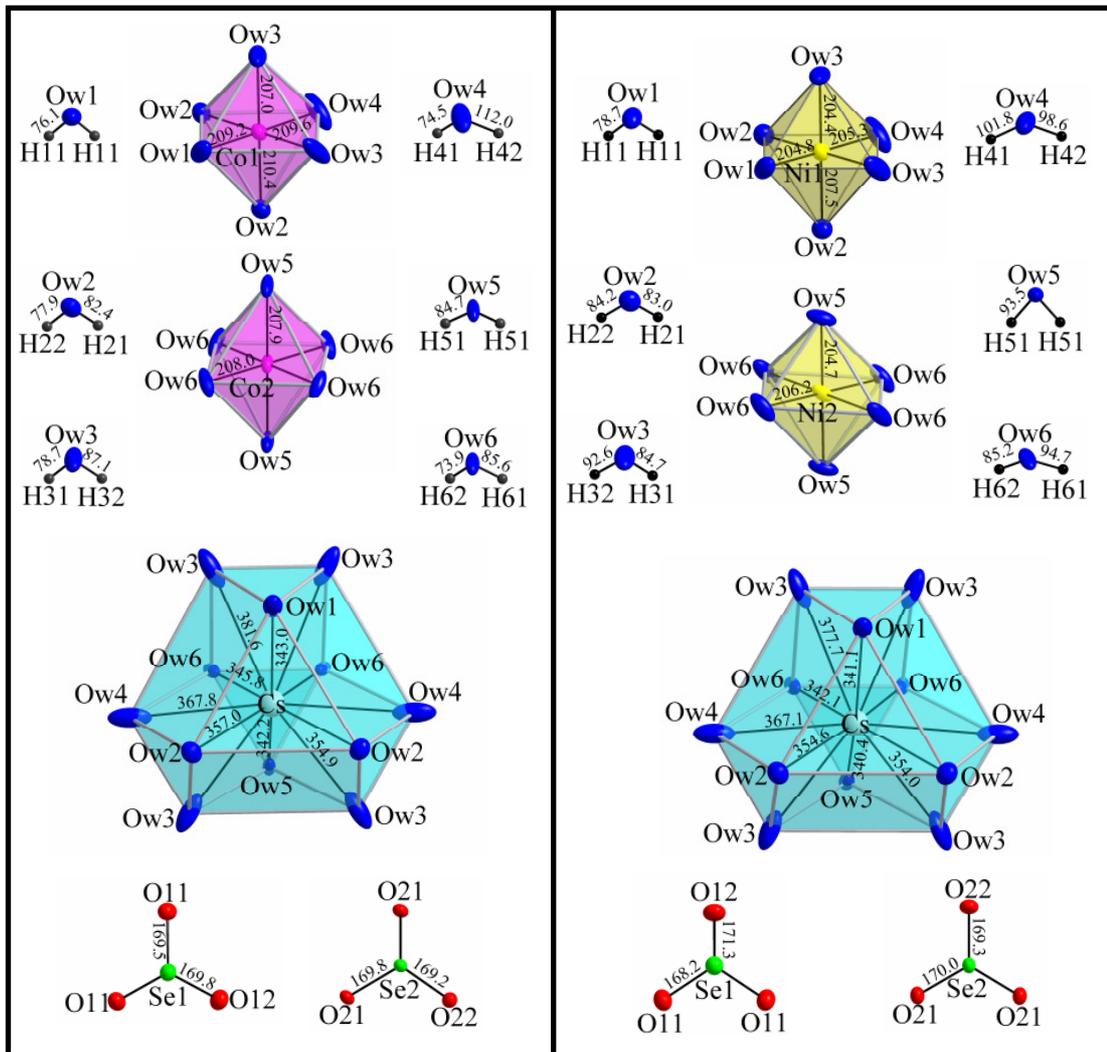


Abbildung 6.21: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten in $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (links) und $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (rechts, Maßstab aller Abbildungen identisch, Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, Abstände in pm).

Zur Vereinfachung der Strukturbeschreibung wird diese im Folgenden nur für die Cobaltverbindung erfolgen.

Die Cäsiumoxopolyeder sind über Ecken (Ow3 und Ow4) zu einer *quasi*-hexagonalen Schicht ${}^2_{\infty}[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]$ in [001] miteinander verknüpft (siehe Abbildung 6.22 b). Die Cobaltoktaeder sind nicht miteinander verbunden. Die Co1-Oktaeder bilden über Oxoselenat(IV)-Anionen (Se1) und Cs-Atome wasserstoffverbrückte, *quasi*-hexagonale ${}^2_{\infty}[\text{CsCo}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SeO}_3)]^+$ -Schichten in [001] (**Schicht A**, vgl. Abbildung 6.22 c). Innerhalb dieser Schichten verknüpfen die Cs-Kuboktaeder über gemeinsame Flächen mit drei Co1-Oktaedern (siehe Abbildung 6.22 a).

Die Co₂-Oktaeder verknüpfen ihrerseits mit Oxoselenat(IV)-Anionen (Se₂) und Wasserstoffbrücken zu *quasi*-hexagonalen $\overset{2}{\infty}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SeO}_3)_2]^{2-}$ -Schichten parallel (001) (**Schicht B**, siehe Abbildung 6.22 **d**). Beide Schichten bilden zusammen in [001] eine Stapelfolge **ABA/ABA** (vgl. Abbildung 6.22 **e**). Drei Schichten **ABA** formen zusammen wieder Schichten $\overset{2}{\infty}[\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_{18}(\text{SeO}_3)_4]$ parallel (001), die sich ihrerseits in [001] derart wiederholen, dass nach *c*/2 jeweils zwei „A-Schichten“ aufeinandertreffen. Während aufeinanderfolgende „A- und B-Schichten“ jeweils über starke Coulombkräfte und Cs-O-Bindungen zusammengehalten werden, sind zwei aufeinanderfolgende „A-Schichten“ nur über relativ schwache Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Dies erklärt sowohl die geringe Bruchstabilität beider Verbindungen, als auch die polysynthetische Verzwillingung entlang [001].

Die Titelverbindungen besitzen eine pseudo-hexagonale Symmetrie, wie schon der Blick in die „A- und B-Schichten“ zeigt. Der Zusammenhang zwischen der tatsächlichen monoklinen, C-zentrierten Zelle und der hexagonalen Pseudozelle kann durch folgenden Zusammenhang wiedergegeben werden:

$(a \ b \ c) (\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = [(2 \ -1 \ 0), (0 \ 1 \ 0), (0 \ 0 \ 1)] (a \ b \ c)_{\text{pseudo}}$ (vgl. Abbildung 6.22 **f**).

Daraus ergeben sich die pseudo-hexagonalen Gitterkonstanten:

Verb./GK	a /pm	b /pm	c /pm	$\alpha /^\circ$	$\beta /^\circ$	$\gamma /^\circ$
$\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	730.1(1)	732.7(1)	1685.0(2)	90	87.31(0)	120.12(0)
$\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	724.8(1)	731.1(1)	1673.1	90	87.45(0)	120.29(0)

Eine Verfeinerung beider Titelverbindungen in der hexagonalen Metrik blieb jedoch erfolglos.

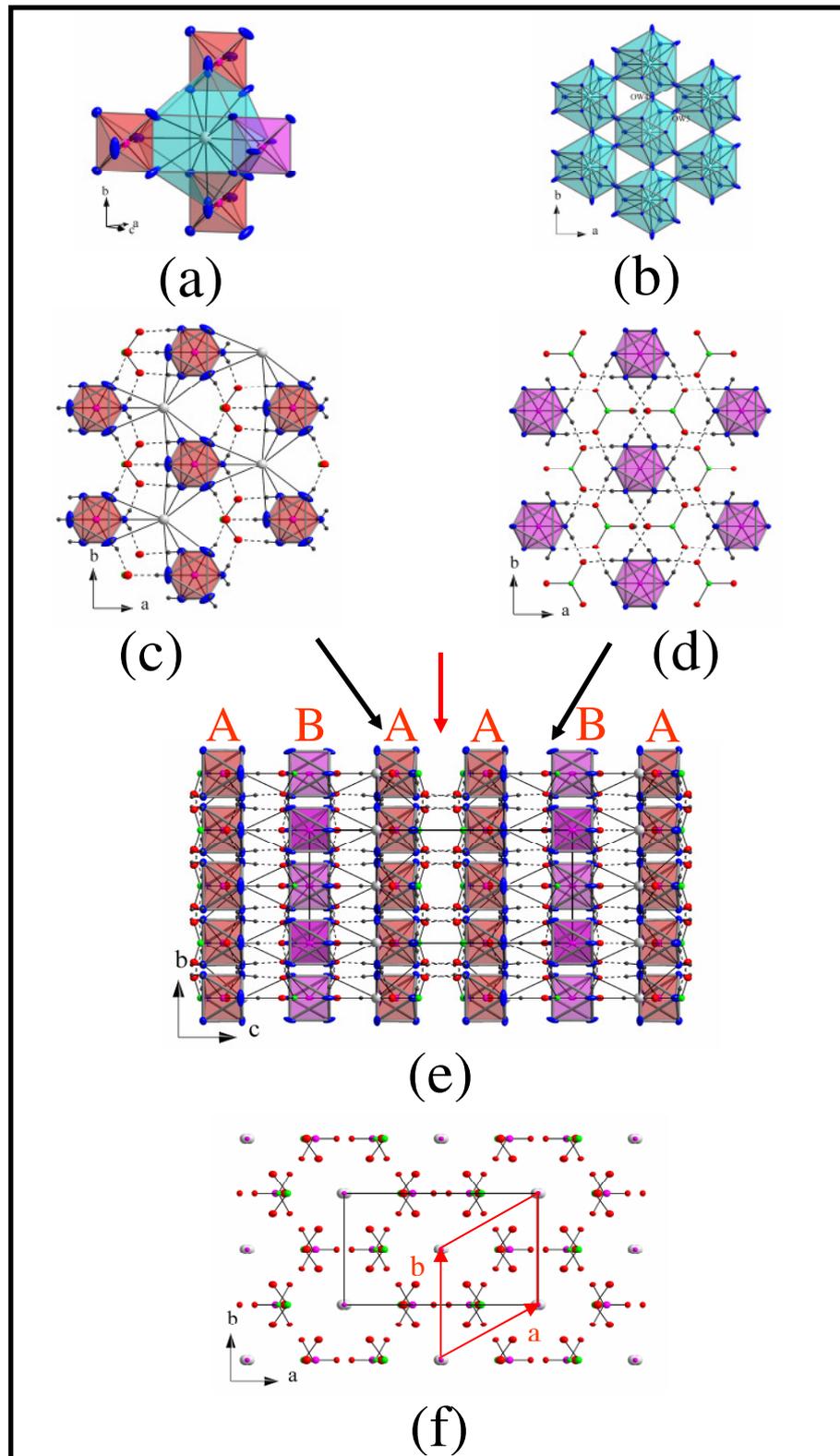


Abbildung 6.22: Verknüpfung der Kationenpolyeder in $[001]$ (a und b), Anordnung der *quasi*-hexagonalen Schichten $2_{\infty}[\text{CsCo}(1)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SeO}_3)]$ („A-Schicht“) und $2_{\infty}[\text{Co}(2)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SeO}_3)_2]$ („B-Schicht“) parallel (001) sowie Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ mit Blick in $[-100]$ (c, d und e) und pseudo-hexagonale Zelle in $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ mit Blick in $[001]$ (f, rot markiert).

6.5.3.1 Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur

Die sechs kristallographisch unabhängigen, metallkoordinierten Kristallwassermoleküle in $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}$ bilden mittelschwache bis schwache, ausschließlich an die Sauerstoffatome der Oxoselenat(IV)-Anionen koordinierte Wasserstoffbrücken mit Donor-Akzeptor-Abständen von $263.4(3) \leq d(\text{O} \cdots \text{O})/\text{pm} \leq 275.7(2)$ ($\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) und $263.5(6) \leq d(\text{O} \cdots \text{O})/\text{pm} \leq 274.9(7)$ ($\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Vier der sechs Kristallwassermoleküle (Ow1, Ow2, Ow5, Ow6) sind tetraedrisch von jeweils zwei Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatomen, einem Cäsiumkation und einem Cobaltkation koordiniert (Ow1: O11 (2x), Cs, Co1; Ow2: O11 (2x), Cs, Co1; Ow5: O21 (2x), Cs, Co2; Ow6: O21, O22, Cs, Co2). Die anderen beiden Kristallwassermoleküle, Ow3 und Ow4, besitzen eine seltene (3+2)-Umgebung, bei der die trigonal planare Umgebung durch zwei schwache Cs-O-Kontakte zu einer trigonal-bipyramidalen Umgebung, bestehend aus jeweils zwei Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatomen, zwei Cäsiumkationen und einem Cobaltkation, aufgeweitet wird (Ow3: O12, O21, Cs (2x), Co1; Ow4: O12, O22, Cs (2x), Co1, vgl. Abbildung 6.23).

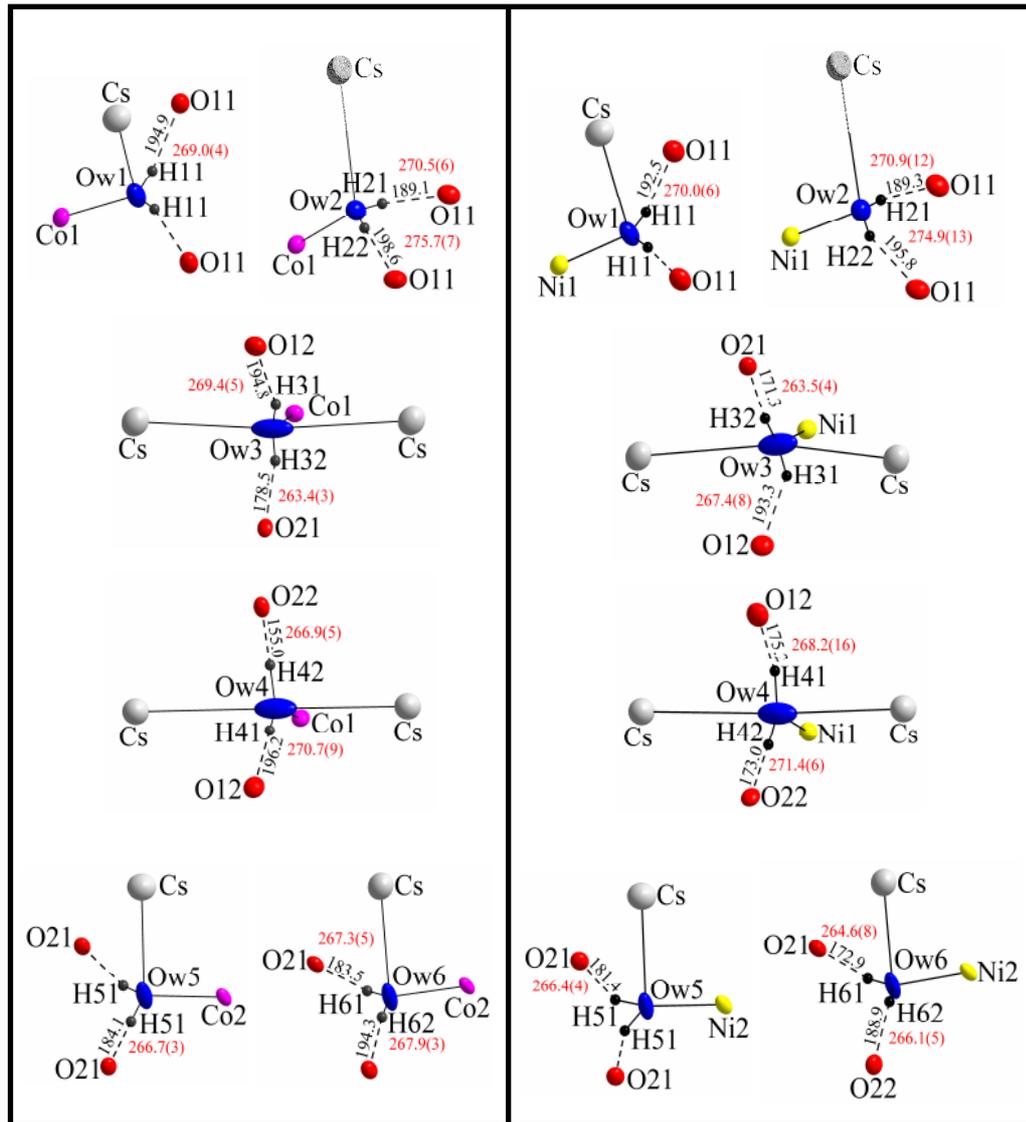


Abbildung 6.23: Umgebung und Wasserstoffbrücken der Kristallwassermoleküle Ow1-Ow6 in $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (links) und $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (rechts, Maßstab aller Abbildungen identisch, Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, O...O-Abstände rot, Abstände in pm).

Die Kristallwassermoleküle bilden, über ein gemeinsames Oxoselenat(IV)-Anion verknüpft, zwei unterschiedliche Cluster: Einen 18-gliedrigen heterocuban-analogen $[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SeO}_3)_2]$ -Käfig und einen 22-gliedrigen heteroadamantan-analogen $[(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SeO}_3)_4]$ -Käfig (siehe Abbildungen 6.24 a und b). Einzelne „Cubankäfige“ verknüpfen jeweils über zwei Kristallwassermoleküle (Ow1 (2x)) zu Ketten $^1[(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SeO}_3)_2]$ in [010] (siehe Abbildung 6.24 c). Die „Adamantankäfige“ sind untereinander über Oxoselenat(IV)-Anionen (Se2) zu *quasi*-hexagonalen

Schichten $\infty[(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SeO}_3)_{3/3}(\text{SeO}_3)]$ parallel (001) verbunden (siehe Abbildung 6.24 e). Zwei dieser Schichten verknüpfen jeweils über Oxoselenat(IV)-Anionen (Se1, via O12) mit den Ketten $\infty[(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SeO}_3)_2]$ in [001] zu einer 3D-Raumnetzstruktur (siehe Abbildungen 6.24 d und f).

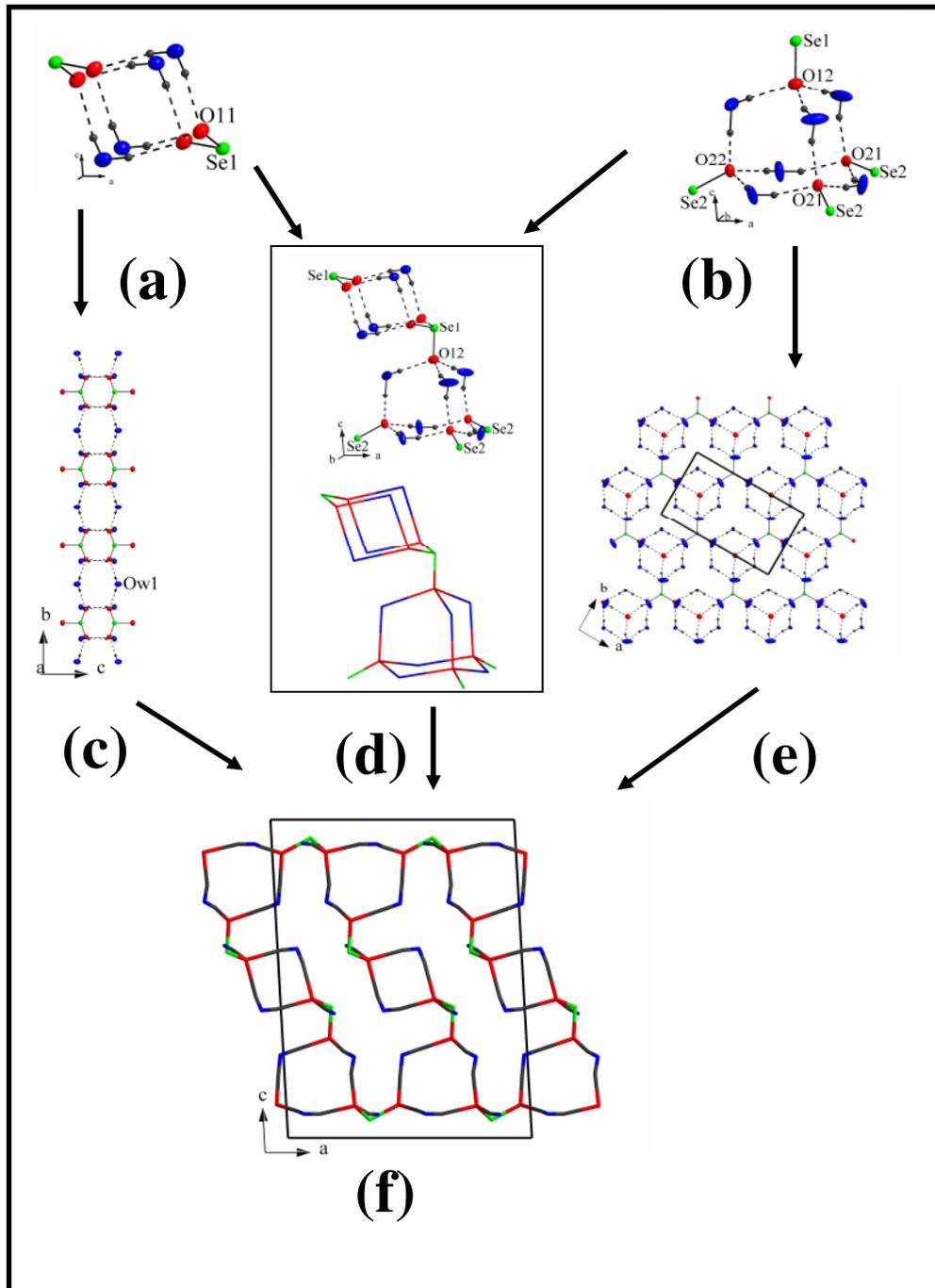


Abbildung 6.24: Anionenteilstruktur von $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ mit heterocuban- (a, c) und heteroadamantan-analogen (b, e) Teilstrukturen sowie deren Verknüpfung (d, f) (d und f: Verwendung des Stabmodells).

6.5.3.2 Kationenteilstruktur

In der Dissertation von D. Schmitz [15] wurde erstmals eine systematische Untersuchung von Alkalimetallkationentopologien in Oxochalkogenaten(IV) aufgeführt. Die Kationentopolgie des Kaliums in *quasi*-ternären Oxoselenaten(IV) (Formeltyp $K_2M^{II}_y(SeO_3)_{y+1}$) weist diesen Untersuchungen zufolge planare oder gewellte hexagonale Kaliumoxopolyedernetze [15] auf.

Ähnliche Kationentopologien sind auch für die kristallographisch unabhängigen, oxoverbrückten Cäsium- und Cobalt- respektive Nickelkationen in der Struktur der Verbindungen $Cs_2M^{II}_3(SeO_3)_4 \cdot 18H_2O$ ($M^{II} = Co, Ni$) zu finden. Dabei wurden Cs-Cs-Abstände bis 860 pm berücksichtigt und Me^{II} - Me^{II} -Abstände bis 750 pm.

Cäsium bildet desweiteren gemeinsam mit Cobalt (Co1) bzw. Nickel (Ni1) gewellte, sphalerit-analoge Oxoschichten, die durch planare, hexagonale Cobalt- bzw. Nickeloxoschichten (Co2, Ni2) separiert werden (vgl. Abbildung 6.25). Es wurden nur Abstände Cs- Me^{II} bis 450 pm berücksichtigt.

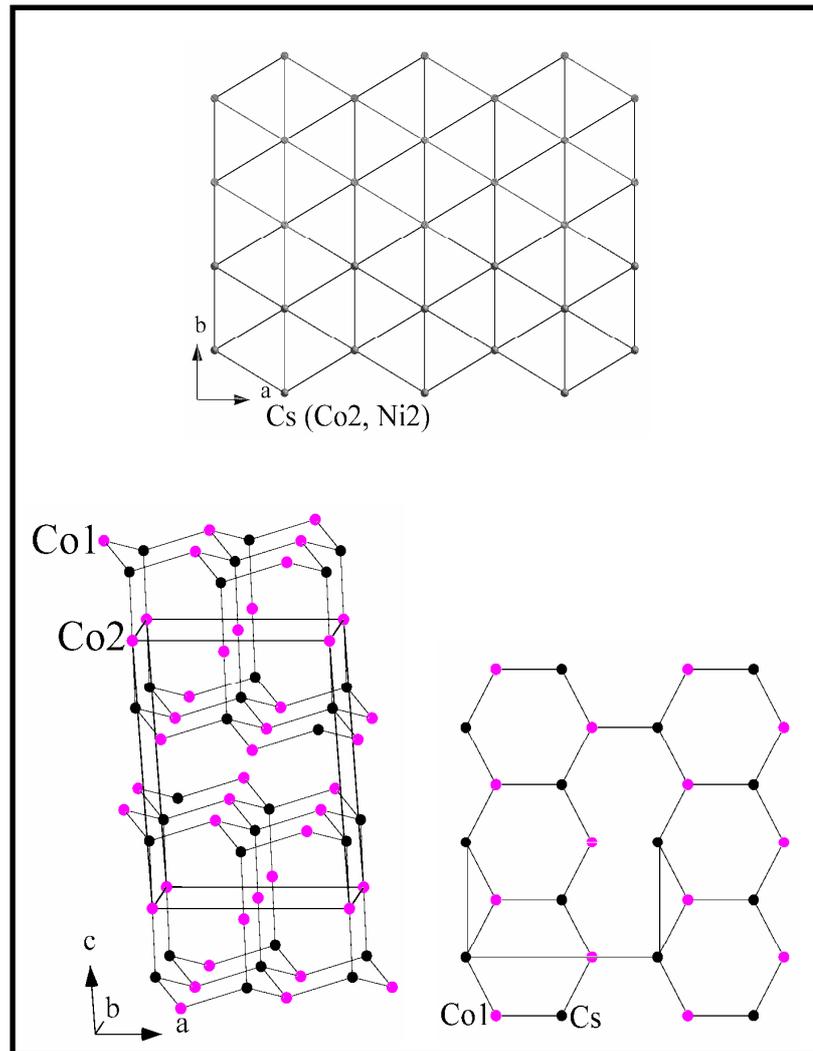


Abbildung 6.25: Hexagonal-planare Struktur der Cäsium- bzw. Cobalt- und Nickeloxoschichten (Co2, Ni2) parallel (001) (oben) und sphalerit-analoge Cs/Co1-Oxoschichten separiert von reinen Co2-Schichten in $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (unten).

7 Kristallstrukturanalyse des Carbopyronins ATTO 610 (JA266)

7.1 Einleitung

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Drexhage (Physikalische Chemie) sollte die Kristallstruktur eines Carbopyronins (ATTO 610) aufgeklärt werden (siehe Abbildung 7.1 b).

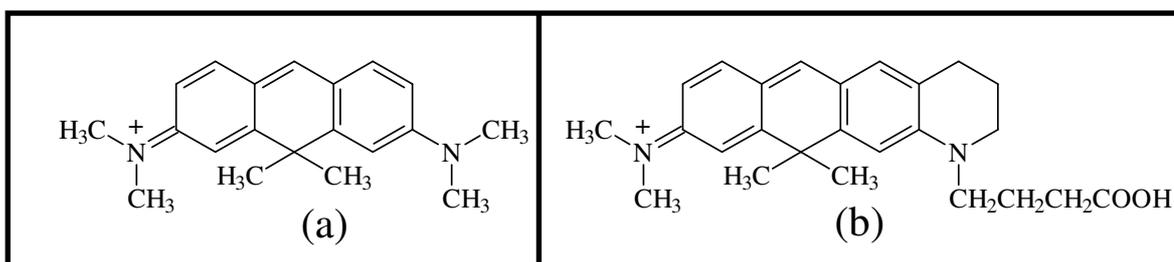


Abbildung 7.1: Eine mesomere Grenzform der Farbstoffkationen von Cp 149 (a) und ATTO 610 (b).

Die Carbopyronine gehören zu den Vertretern einer erstmalig von Barker et. al [216] beschriebenen Farbstoffklasse (Cp 149, Abb. 7.1 a). Die Farbstoffe weisen eine langwellige Absorption und intensive Fluoreszenz im roten Spektralbereich oberhalb von 600 nm auf und besitzen zugleich eine relativ kompakte Molekülstruktur. Daher sind sie besonders gut für die Verwendung als Fluoreszenzsonden geeignet.

Einige dieser Carbopyronine werden bereits kommerziell über die 1999 im Umfeld der Universität Siegen gegründete Firma ATTO-TEC GmbH (Siegen) vertrieben. Der hier untersuchte Farbstoff ist in Form verschiedener Derivate, z. B. als NHS-Ester und Maleimid unter dem Namen ATTO 610 erhältlich.

Hauptmotivation der Röntgeneinkristallstrukturanalyse war die Aufklärung des räumlichen Aufbaus des Carbopyroningerüsts, der bisher noch nicht untersucht wurde. Die Carbopyronine weisen im Vergleich zu Rhodaminen nur eine reduzierte Fluoreszenzquantenausbeute auf. Eine mögliche Ursache könnte eine schmetterlingsartige Abknickung und damit nicht-planare Struktur des chromophoren π -Elektronensystems bereits im Grundzustand sein. Bei den

Carbopyronin wird die zentrale Brücke nämlich nicht wie bei den Pyroninen von einem sp^2 -Sauerstoff, sondern von einem sp^3 -Kohlenstoff gebildet.

7.2 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Ein geeigneter Einkristall des Farbstoffes ATTO 610 wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt und mit monochromatisierter $MoK\alpha$ -Strahlung bei 173 K bis $2\Theta = 60.84^\circ$ ($\Delta\phi = 1^\circ$, 200 Aufnahmen) auf einem STOE-IPDS vermessen. Auf eine Absorptionskorrektur wurde aufgrund des geringen Absorptionsfaktors von $\mu \cdot r < 0.05$ verzichtet. Die Reflexe konnten auf Basis einer primitiven monoklinen Zelle indiziert werden. Aus den beobachteten zonalen bzw. seriellen Auslöschungen der Form $h0l$ mit $l \neq 2n$ ($c \perp b$) und $0k0$ mit $k \neq 2n$ ($2_1 \parallel b$) kann die Raumgruppe $P2_1/c$ abgeleitet werden, was im Einklang mit der Reflexstatistik steht (zentrosymmetrisch). Ein erstes Strukturmodell konnte mit Hilfe der direkten Methoden bestimmt werden. Unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome wurde das Startmodell sukzessive mit dem Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) und Fouriersynthesen verfeinert. Nachdem alle Schweratome durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter verfeinert wurden, konnten die Positionen der Wasserstoffe mit wenigen Ausnahmen (an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffen und an der Carboxylgruppe) durch Differenzfourierkarten lokalisiert werden. Sie wurden mittels geometrischen Vorgaben (AFIX-Restraint [42]) in die Verfeinerung integriert. Für das aufgrund seiner Schwingungen (Rotation um die σ -Bindung) anisotrope, sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom C11 wurde zusätzlich eine Splitposition eingeführt.

Die Messparameter und die Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 7.3 und 7.4 wiedergegeben. Die Lage- sowie die äquivalent isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang, Tabellen 10.35 und 10.36.

Tabelle 7.2: Mess- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse des Carbopyroninderivates ATTO 610.

Name	Carbopyroninderivat, ATTO 610
Summenformel	$C_{25}H_{31}N_2O_2^+ \cdot ClO_4^- \cdot 2H_2O$
Molmasse /g·mol ⁻¹	527.014
Temperatur /K	173(2)
Wellenlänge /pm	71.069
φ-Inkrement /°	1.0
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $P2_1/c$, $mP284$
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 1256.1(3), b = 953.1(2), c = 2126.7(4) β = 95.71(3)
Zellvolumen /10 ⁶ pm ³	2533.4(9)
Z, röntgen. Dichte /Mg·m ⁻³	4, 1.507
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	0.215
F(000)	1200
Kristallgrösse /mm ³	0.3 × 0.06 × 0.02
Messbereich (Θ) /°	2.69 – 30.42
Messbereich (h, k, l)	-17 ≤ h ≤ 17, -9 ≤ k ≤ 13, -30 ≤ l ≤ 19
Reflexe gemessen / unique / signifikant	14002 / 6798 / 3533
R _{int.} , R _σ	0.0560, 0.0938
Vollständigkeit bis Θ = 30.42°	0.885
Verfeinerungsmethode	Least-Squares (volle Matrix) gegen F ²
Daten / Restraints / Parameter	6798 / 4 / 352
S(F ²)	0.885
Absorptionskorrektur	entfällt, da μ·r < 0.05
R, wR2 [I > 2σ(I)]	0.0570, 0.1433
R, wR2 (gemessen)	0.1157, 0.1644
Extinktionskoeffizient	0.0063(13)
Δρ _{min.} , Δρ _{max.} /10 ⁻⁶ e·pm ⁻³	-0.4(1), 0.5(1)

Tabelle 7.3: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) des Carbopyroninderivates ATTO 610.

Carbopyronin-Kation			
C1-C2	135.7(4)	C10-C11A	142.9(14)
C1-C17	142.6(3)	C10-C11B	149.8(4)
C2-C3	142.1(4)	C11A-C12	144.2(13)
C3-C4	143.1(3)	C11B-C12	150.3(4)
C3-N1	135.5(3)	C12-C13	151.0(4)
C4-C5	137.7(3)	C13-C14	136.8(3)
C5-C17	142.1(3)	C14-C15	141.9(3)
C5-C6	153.4(3)	C15-C16	139.9(3)
C6-C7	152.4(3)	C16-C17	139.6(3)
C6-C20	154.8(3)	C18-N1	145.5(3)
C6-C21	154.8(3)	C19-N1	144.5(4)
C7-C8	138.3(3)	C22-C23	152.8(3)
C7-C15	142.3(3)	C22-N2	146.8(3)

Fortsetzung Tabelle 7.3:

Carbopyronin-Kation				
C8-C9	142.5(3)		C23-C24	152.0(4)
C9-C13	143.5(3)		C24-C25	149.9(4)
C9-N2	135.7(3)		C25-O1	133.2(2)
C10-N2	147.2(3)		C25-O2	120.4(4)
ClO₄⁻-Anion				
Cl-O3	142.3(3)		O3-Cl-O4	111.46(1)
Cl-O4	141.5(3)		O3-Cl-O5	109.52(1)
Cl-O5	142.0(2)		O3-Cl-O6	107.75(2)
Cl-O6	144.0(2)		O4-Cl-O5	110.35(1)
			O4-Cl-O6	109.80(1)
			O5-Cl-O6	107.85(1)
H-Brücken				
	d(O-H)	d(H...A)	d(O...A)	∠(OHA) /°
Ow1-H11...O6	93.8(19)	206(2)	298.7(4)	169(4)
Ow1-H12...Ow2	92.9(18)	184(2)	273.5(3)	162(4)
Ow2-H21...O3	92.3(19)	191(2)	282.6(4)	172(5)
Ow2-H22...O6	95.6(19)	193(2)	285.9(3)	164(5)

Tabelle 7.4: Ausgewählte Bindungswinkel (/°) des Carbopyroninderivates ATTO 610.

Carbopyronin-Gerüst			
C1-C2-C3	120.33(1)	C8-C9-C13	118.86(2)
C2-C3-C4	118.46(1)	C9-C13-C14	118.46(1)
C3-C4-C5	121.25(2)	C13-C14-C15	122.79(2)
C4-C5-C17	119.51(1)	C12-C13-C9	121.09(1)
C5-C17-C1	118.96(1)	C13-C9-N2	120.15(1)
C17-C1-C2	121.48(2)	C9-N2-C10	121.20(1)
C16-C17-C5	120.64(1)	N2-C10-C11	117.15(1) (C11A) und 112.44(1) (C11B)
C17-C5-C6	120.92(1)	C10-C11-C12	120.89(1) (C11A) und 112.61(1) (C11B)
C5-C6-C7	113.62(1)	C11-C12-C13	112.44(1) (C11A) und 111.82(1) (C11B)
C6-C7-C15	121.30(1)	C5-C6-C20	108.15(1)
C7-C15-C16	120.35(1)	C5-C6-C21	108.57(1)
C15-C16-C17	123.09(2)	C7-C6-C20	108.37(1)
C14-C15-C7	119.18(1)	C7-C6-C21	108.71(1)
C15-C7-C8	118.52(1)	C20-C6-C21	109.38(1)
C7-C8-C9	122.15(2)		

7.3 Kristallstruktur

ATTO 610 (*mP*284, $Z = 4$) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Sämtliche Atome besetzen die allgemeine Lage $4e$. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Kristallwassermolekülen, einer nahezu perfekt tetraedrischen Perchloratgruppe und dem kationischen Carbopyroningerüst, das, wie erwartet, zwei Gruppen von C-C-Bindungslängen aufweist:

1.: $135.7(4) \leq d(\text{C-C})/\text{pm} \leq 142.6(3)$ (diese C-C-Abstände entsprechen wegen der Mesomerie ungefähr dem Mittelwert zwischen C-C-Einfach- und C=C-Doppelbindung)

2.: $149.9(4) \leq d(\text{C-C})/\text{pm} \leq 154.8(3)$ (C-C-Einfachbindungen)

Die Bindungswinkel des chromophoren Systems liegen mit $118.46(1) \leq \angle (\text{C-C-C})/^\circ \leq 123.09$ (ohne den Winkel C5-C6-C7) in der Nähe des Erwartungswertes von 120° für aromatische Verbindungen (vgl. Tabellen 7.3, 7.4 und Abbildung 7.3).

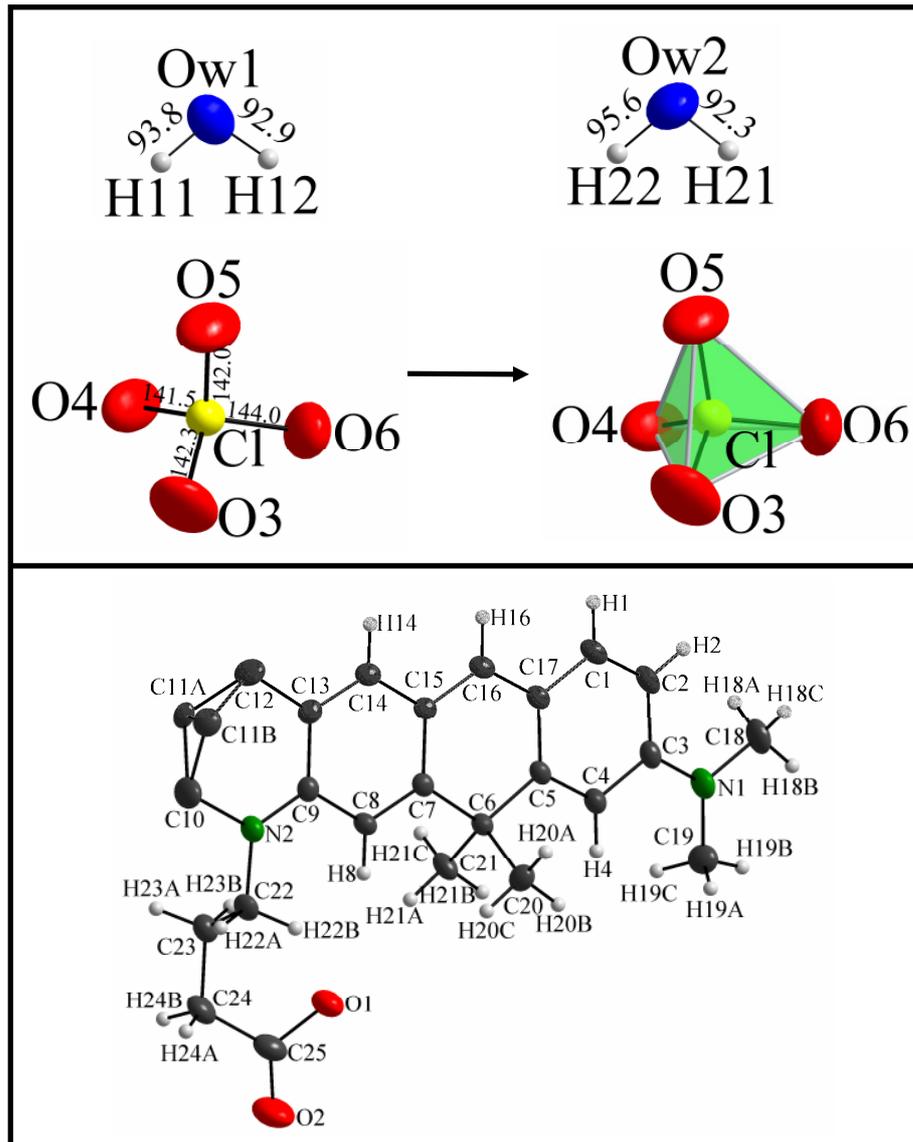


Abbildung 7.3: Molekulare Baueinheiten der Anionenteilstruktur (oben) und des Farbstoffkations (unten) von ATTO 610 (die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome).

Das Farbstoffkation liegt isoliert in der Kristallstruktur vor. Das chromophore System des Farbstoffkations ist nahezu vollkommen planar aufgebaut. Auch das zentrale, sp^3 -hybridisierte C6-Atom beeinflusst die Planarität nur marginal (Torsionswinkel: $\angle(C4-C5-C6-C7) = -177.09(1)^\circ$ und $\angle(C5-C6-C7-C8) = 177.15(1)^\circ$, siehe Abbildungen 7.3 und 7.4). Die Molekülebenen sind parallel zur ab-Ebene angeordnet (siehe Abbildung 7.5).

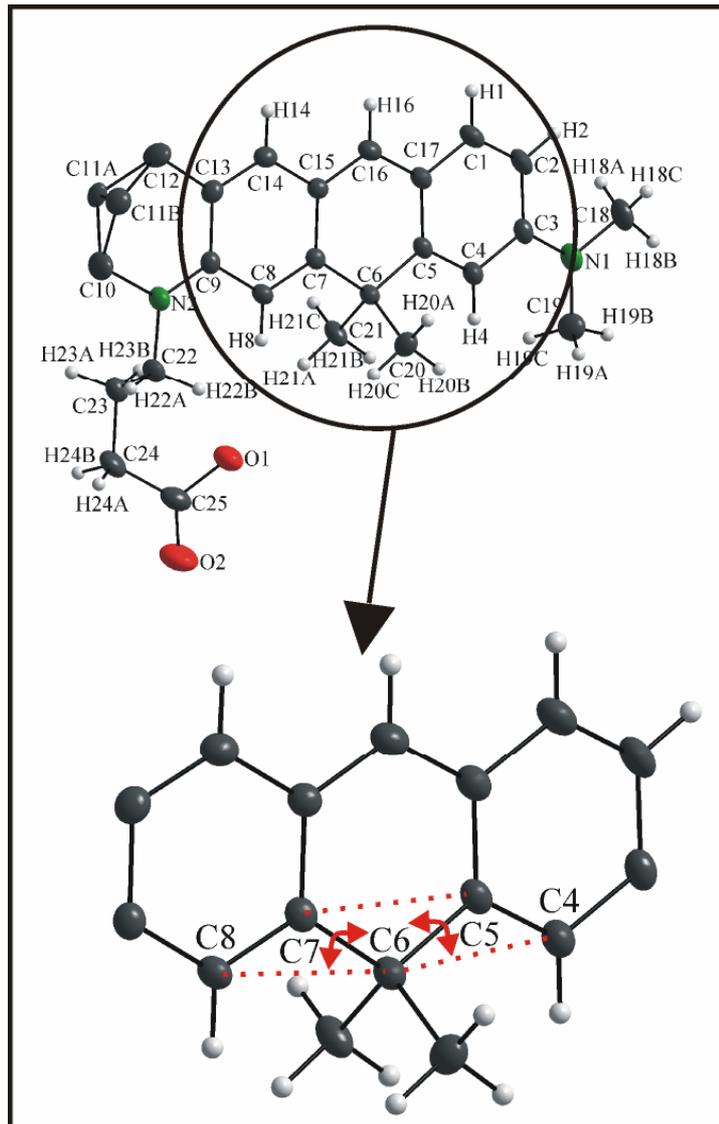


Abbildung 7.4: Vergrößerter Ausschnitt, der beide Torsionswinkel $\angle(C4-C5-C6-C7)$ und $\angle(C5-C6-C7-C8)$ zum Nachweis der Planarität zeigt.

In der Anionenteilstruktur verknüpften jeweils ein Perchloration und 2 Kristallwassermoleküle über Wasserstoffbrücken mit Donor- /Akzeptorabständen von $273.5(3) \leq d(O \cdots O)/\text{pm} \leq 298.7(4)$ zu 12-gliedrigen Ringen, die über gemeinsame Kanten zu Schichten $\overset{2}{\infty}[(ClO_4)(H_2O)_2]$ parallel (100) gestapelt sind.

Die Farbstoffkationen sind über schwache Wasserstoffbrücken mit $d(O \cdots H)/\text{pm} = 244.7(9)$ (Ow1 mit H16) mit der anionischen Teilstruktur verknüpft (siehe Abbildung 7.5).

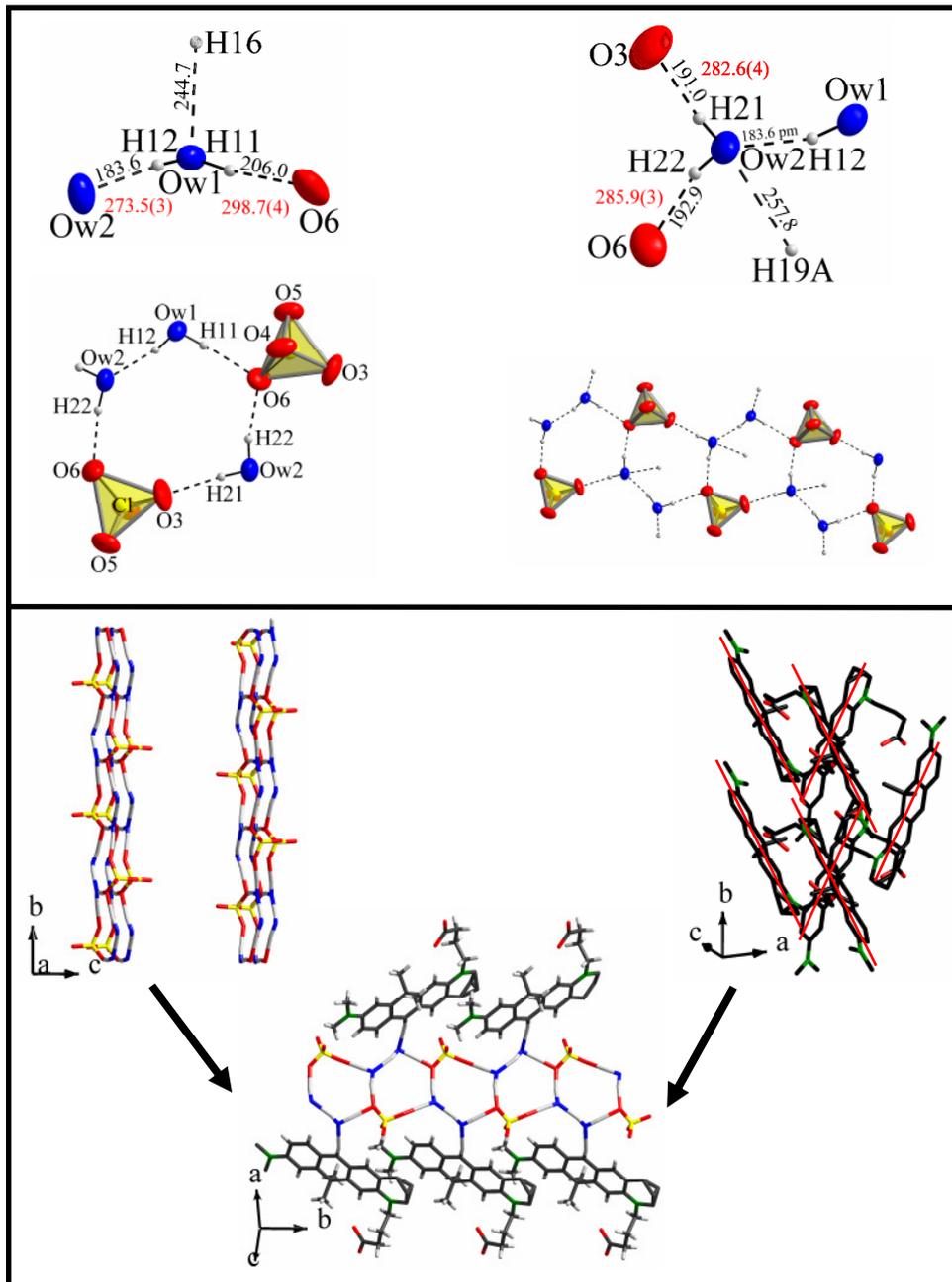


Abbildung 7.5: Umgebung der Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur von ATTO 610 (oben). In Schichten $\frac{2}{\infty}[(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ parallel (100) angeordnete Anionenteilstruktur (links unten) und in [001] um ca. 45° verdrehte antiparallel zueinander stehende Farbstoffkationen (rechts unten, mit roten Führungslinien), die über gemeinsame Wasserstoffbrücken zur Gesamtstruktur von ATTO 610 (unten Mitte) verknüpfen. (die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome, O...O-Abstände rot, Abbildungen unten als Stabmodell, Abstände in pm).

7.4 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Röntgeneinkristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass in der Kristallstruktur des Farbstoffes ATTO 610 neben dem Carbopyroninkation ein Perchloratanion und zwei kristallographisch unabhängige Kristallwassermoleküle enthalten sind. Das chromophore System ist im Grundzustand nahezu perfekt planar aufgebaut und liefert somit keine Erklärung für die, im Vergleich zu anderen Farbstoffen, geringeren Fluoreszenzquantenausbeuten. Die Anionen- und Kationenteilstrukturen sind durch schwache H-Brücken und elektrostatische Wechselwirkungen miteinander verknüpft.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese, Charakterisierung und den strukturellen Aspekten von Kupfer- und Silberchalkogenohalogeniden sowie von Oxo- und Halogenochalkogenaten(IV).

Neben der Präparation stand die röntgenographische (Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Röntgen-EK-Messung), schwingungsspektroskopische (IR, Raman) thermoanalytische (TG/DTA) und rasterelektronenmikroskopische (EDX, WDX, Kristallbilder) Charakterisierung der neuen Verbindungen im Vordergrund.

Mit Ausnahme der Oxoselenate(IV) wurden alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen mittels Hydrothermalsynthesen mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren dargestellt.

Zunächst resultierten aus dieser Methode die drei formelgleichen Verbindungen $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), die sich aufgrund ihrer Summenformeln scheinbar in die Reihe der Argyrodite einordnen lassen. Tatsächlich ist aber nur die Verbindung $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ ein Vertreter dieser Strukturfamilie. Die Strukturverfeinerung (Raumgruppe: $F-43m$, $Z = 4$, $a = 1081.3(1)$ pm) dieser Verbindung erfolgte mit der Rietveldmethode, wobei die Atomlagen von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ als Startmodell verwendet wurden. $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$ stellt erst den zweiten Vertreter eines Argyrodites dar, in welchem $1/3$ der Chalkogenatome durch Halogenatome substituiert werden konnten. Die Verbindungen $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ und $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ kristallisieren (jeweils verdrillt) in einem neuen Strukturtyp, der keine Verwandtschaft zu den Argyrodithphasen aufweist (beide Raumgruppe $Pnma$, $Z = 4$, $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$: $a = 643.0(1)$ pm, $b = 761.0(2)$ pm, $c = 2266.0(5)$ pm; $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$: $a = 654.0(1)$ pm, $b = 772.7(2)$ pm, $c = 2289.9(5)$ pm). Die Positionen der Anionen entsprechen topologisch den Positionen der Aluminium- und Boratome in AlB_2 . Allerdings erfolgt eine Ausordnung nicht derart, dass die Schwefelatome den Boratomen und die Chlor- bzw. Bromatome den Aluminiumatomen entsprechen, vielmehr besetzt die Hälfte der Schwefelatome die gesamte „Al-Schicht“ und die andere Hälfte, gemeinsam mit den Halogenatomen, die „Bor-Schicht“ (es gilt also: $(2[\text{Al}][\text{B}_2] = [\text{X}_2][\text{S}_2\text{X}_2])$).

Bezogen auf die Nichtmetallatome S_4X_2 sind 5/6 der Oktaederlücken durch Silber (Ag1, Ag3 und Ag4), sowie jeweils 1/12 der Tetraederlücken durch Silber (Ag2) bzw. Germanium besetzt.

Röntgenpulverdiffraktometrische Hochtemperatur-Untersuchungen zeigen, dass sich beide Verbindungen bei Temperaturerhöhung zu Argyroditen und binären Phasen zersetzen ($2Ag_6GeS_4Cl_2 \rightarrow Ag_8GeS_6$ u.a.; $Ag_6GeS_4Br_2 \rightarrow Ag_7GeS_5Br$ u.a.).

Eine weitere Verbindungsklasse die aus den Hydrothermalsynthesen resultierte, ist durch formal neutrale Chalkogenschrauben ($\overset{\infty}{1}[Ch]$, Ch = S, Se, Te) bzw. cyclohexan-analoge Chalkogenringe, eingebettet in Matrixmaterialien, charakterisiert. Neben den Mischkristallen $Cu_{0.69}Ag_{0.31}Te_2Br$ und $Cu_{0.83}Ag_{0.17}Te_2I$, die $\overset{\infty}{1}[Te]$ -Schrauben aufweisen und von denen bislang nur die reinen Kupferverbindungen bekannt waren, wurden vor allem die beiden neuen Verbindungen $AgICh_3$ (= $(AgI)_2Ch_6$, Ch = Se, Te) mit Ch_6 -Ringen umfassend untersucht (Raumgruppe *Pmna*, $Z = 4$, $a = 1493.5(3)$ pm, $b = 458.9(1)$ pm, $c = 825.4(2)$ pm ($(AgI)_2Se_6$); $a = 1623.0(3)$ pm, $b = 469.6(1)$ pm, $c = 880.5(2)$ pm ($(AgI)_2Te_6$)). Sie kristallisieren isotyp zu $CuBrSe_3$. Während $AgISe_3$ in guter Ausbeute (> 90%) in Form von rot-transparenten, polysynthetisch verzwilligten Kristallen erhalten werden konnte, war $AgITe_3$ unter den gewählten Bedingungen nur als Nebenprodukt in Form von grau-schwarzen, nadelförmigen Kristallen zu erhalten. $AgITe_3$ ist erst die zweite Verbindung, die Te_6 -Ringe aufweist.

In $AgICh_3$ sind 4 der 6 Ringatome an Silber koordiniert. Ähnlich wie in den bereits bekannten Verbindungen mit formal neutralen Ch_6 -Ringen weisen die Diederwinkel nur eine geringe Abweichung zu den Winkeln in S_6 - oder Se_6 -Ringen der entsprechenden Elementmodifikationen auf.

In Kooperation wurden für $AgICh_3$ Dichtefunktionalrechnungen mit dem Programm TB-LMTO-ASA durchgeführt. Die resultierenden ELF-Bilder, projiziert auf die Kristallstruktur von $AgICh_3$ deuten an, dass ein freies Elektronenpaar in Form einer Charge-Transfer-Bindung an Silber beteiligt sein könnte. Die Analyse der Kristall-orbital-Hamilton-Population (COHP) zeigt des weiteren bindende elektronischen Zustände unterhalb der Fermi-Energie (E_F), die unmittelbar oberhalb der Fermi-Energie zu antibindenden Zuständen wechseln. Ob eine Verminderung der

Elektronendichte innerhalb der Ringe zu einer Stabilisierung führt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Die Existenz ausschließlich polykationischer, isolierter Ch_6 -Ringe scheint diese Tendenz aber zu bestätigen.

Die Raman-Spektren beider Verbindung zeigen jeweils zwei starke Banden, die durch Vergleich untereinander und zu anderen Verbindungen $\nu(\text{Ch-Ch})$ -Streckschwingungen zugeordnet werden können. Eine Auftragung dieser Streckschwingungen gegen die inverse Quadratwurzel der Atommassen, zeigt eine nahezu lineare Abhängigkeit, und gibt deshalb einen Hinweis auf die Richtigkeit der Zuordnung.

Zusätzlich beobachtet man bei Mischkristallen der Zusammensetzungen AgISe_2Te und AgISeTe_2 jeweils 4 starke Banden, die $\nu(\text{Se-Se})$ - oder $\nu(\text{Te-Te})$ - und $\nu(\text{Se-Te})$ -Streckschwingungen zugeordnet werden können.

Von den beiden ebenfalls hydrothermal erhaltenen Halogenochalkogenaten(IV) Cs_2SeBr_6 (K_2PtCl_6 -Strukturtyp, Raumgruppe: $Fm-3m$, $Z = 4$, $a = 1070.4(2)$ pm) und $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ stellt letztere die strukturellchemisch deutlich interessantere Verbindung dar. $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ kristallisiert in Form von schwarz-grauen, hexagonal-prismatischen Kristallen in einem neuen Strukturtyp (Raumgruppe $P6_3mc$, $Z = 2$, $a = 1679.49(9)$ pm, $c = 699.92(4)$ pm). Die Verbindung ist metastabil und verliert bereits bei Raumtemperatur Iod. Ausführliche thermische Analysen bestätigen dieses Verhalten. Die Analyse der Struktur erwies sich als äußerst diffizil und führte erst nach einigen Irrungen und Wirrungen zu einem schlüssigen Strukturmodell. $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$ ($=[\text{Cu}_4][\text{TeI}_3]_3[\text{Te}_{0.75}\text{I}_{6/2}]$) lässt sich als verzerrt hexagonal dichteste Packung von Iod beschreiben, in der 15/64 der Oktaederlücken durch Te und 1/32 der Tetraederlücken durch Kupfer besetzt sind. Sie weist strukturelle Analogien zu $\epsilon\text{-TeI}_4$ und ZrI_3 auf. Der ungewöhnliche Besetzungsfaktor sowie das auffallend anisotrope Schwingungsverhalten von Te_2 wurde im Hinblick auf eine mögliche Ausordnung erfolglos untersucht.

Ein weiterer wichtiger Teil dieser Arbeit stellt die Synthese und Charakterisierung einiger saurer und neutraler Kobalt- bzw. Nickeloxoselenate(IV) und oxoselenat(IV)-hydrate dar.

Mit $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ konnte die dritte isotype Verbindung der Reihe $4\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Mn}$) hydrothermal dargestellt und umfassend charakterisiert werden. Thermoanalytische Untersuchungen belegen, dass sie sich in zwei Schritten über $3\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu CoSeO_3 zersetzt. Der strukturelle Vergleich zu den anderen beiden Vertretern legt die Vermutung nahe, dass die wasserstoffverbrückte Anionenteilstruktur initial, möglicherweise bereits in der Lösung vorliegt.

$\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$ kristallisiert isotyp zu $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$ (Raumgruppe: $P2_1/n$, $Z = 2$; $a = 902.26(9)$ pm, $b = 524.92(5)$ pm, $c = 554.59(5)$ pm, $\beta = 90.998(2)^\circ$) und konnte aufgrund der Röntgen-Pulverdaten anhand dieses Strukturmodells mit der Rietveldmethode verfeinert werden.

$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$ ist einer der wenigen Vertreter der Hydrogenoxoselenat(IV)-Halogenide und kristallisiert in einem neuen Schichtstrukturtyp (Raumgruppe: $P2_1/c$, $a = 811.3(2)$ pm, $b = 902.8(2)$ pm, $c = 787.7(2)$ pm, $\beta = 112.89(3)^\circ$). Eine Analyse aller bisher bekannten Hydrogenoxoselenat(IV)-Halogenide zeigt, dass es bislang nur Cu^{2+} und Co^{2+} -Verbindungen gibt, wobei diese Ionen immer oktaedrisch von vier Oxoselenat(IV)-Sauerstoff- und zwei Halogenidionen in trans-Stellung umgeben sind. Da diese Oktaeder stark verzerrt sind, könnte die Tatsache, dass bislang nur Cu^{2+} (d^9) und Co^{2+} (d^7) in diesen Verbindungen gefunden worden sind, über die Jahn-Teller-Verzerrung zu erklären sein.

Die beiden hoch-hydratisierten, isotypen *quasi*-ternären Verbindungen $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}$) kristallisieren in einer pseudohexagonalen Schichtstruktur (beide Raumgruppe: $C2/m$, $Z = 4$, $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: $a = 1263.1(2)$ pm, $b = 732.7(1)$ pm, $c = 1685.0(2)$ pm, $\beta = 93.11(1)^\circ$; $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: $a = 1251.8(3)$ pm, $b = 731.1(1)$ pm, $c = 1673.6(3)$ pm, $\beta = 92.95(2)^\circ$). Alle Metallkationen sind ausschließlich an Sauerstoffatome des Kristallwassers gebunden, während die Oxoselenat(IV)-Ionen über Wasserstoffbrücken mit dem Kristallwasser verbunden sind. Bei Oxoselenat(IV)-hydraten existiert ein ähnlich ungewöhnliches Strukturmuster nur für die *quasi*-binären Verbindungen $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SeO}_3$ und $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SeO}_3$.

Neben den rein anorganischen Stoffen wurde in Kooperation mit Prof. Drexhage (Universität Siegen) die Kristallstruktur des Carbopyronins ATTO 610, also einer

typisch organischen Verbindung aufgeklärt. Hauptmotivation war die Untersuchung der Geometrie des chromophoren Systems. Die Carbopyronine weisen im Vergleich zu Rhodaminen nur reduzierte Fluoreszenzquantenausbeuten auf. Ursache könnte ein nicht-planares chromophores System im Grundzustand sein. Tatsächlich konnte aber gezeigt werden, dass das chromophore System nahezu perfekt planar ist.

9 Literaturverzeichnis

[1] Rabenau, A.,

Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie,
Angewandte Chemie **97** (1985), 1017.

[2] Weisbach, A.,

Argyrodit, ein neues Silbererz,
Neues Jahrbuch für Mineralogie **2** (1886), 67.

[3] Gorochov, O., Flahaut, J.,

Ag_8MX_6 compounds, M is silicon, germanium, tin, and X is sulfur, selenium, tellurium
Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences **C264** (1967), 2153.

[4] Osipishin, I. S., Bursko, N. I., Gasii, B. I., Zhezhnich, I. D.,

Thermally stimulated conductivity and photoelectric properties of argyrodite and canfieldite,
Fizika I Tekhnika Poluprovodnikov **6** (1972), 1121.

[5] Kuhs, W. F., Nitsche, R., Scheunemann, K.,

The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures,
Materials Research Bulletin **14** (1979), 241.

[6] Nagel, A.,

Untersuchungen zu Struktur und Eigenschaften von Argyrodit, Ag_8GeS_6 , und verwandten Verbindungen in den Systemen $\text{Ag}_2\text{X} - \text{MX}_2 - \text{AgY}$ (M = Si, Ge, Sn; X = S, Se, Te; Y = Cl, Br, I),
Dissertation, Ludwig-Maximilians Universität München, 1979.

- [7] Ohba, T., Kitano, Y., Komura, Y.,
The charge-density study of the laves phases, $MgZn_2$ and $MgCu_2$,
Acta Crystallographica **C40** (1984), 1.
- [8] Zaiß, T.,
Beiträge zur Festkörperchemie von Silberargyroditen, Struktur-Eigenschafts-
beziehungen von Silberionenleitern,
Dissertation, Universität Siegen, 2005.
- [9] Jörgens, S.,
Untersuchungen von Chalcogenophosphaten und Chalcogenphosphathalogeniden,
Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2004.
- [10] Rau, H., Rabenau, A.,
Crystal syntheses and growth in strong acid solutions under hydrothermal conditions,
Solid State Communications **5** (1967), 331.
- [11] Rau, H., Rabenau, A.,
Hydrothermalsynthese von CuS und $CuSe$ in 48 %iger HBr ,
Materials Research Bulletin **2** (1967), 609.
- [12] Rabenau, A., Rau, H., Rosenstein, G.,
Über Chalkogenidhalogenide des Kupfers,
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **374** (1970), 43.
- [13] Rabenau, A., Rau, H., Kershaw, R., Wold, A.,
Chalcogenide halides of copper, gold, mercury, antimony, and bismuth,
Inorganic Syntheses **14** (1973), 160.

- [14] Schmitz, D.,
Synthese, Charakterisierung und Kristallstrukturen ternärer Alkalimetall-Zink-Selenite des Typs $M^I_x M^{II}_y (SeO_3)_z \cdot nH_2O$ mit $M^I = Li, Na$,
Diplomarbeit, Universität-GH Siegen, 1999.
- [15] Schmitz, D.,
Synthese, Charakterisierung und Bildungsprinzipien von sauren und neutralen Oxoselenaten(IV) und Oxoselenat(IV)-hydraten,
Dissertation, Universität Siegen, 2001.
- [16] Panthöfer, M.,
Strukturchemische Analogien und Bildungsprinzipien von Oxophosphaten(III), Oxoselenaten(IV) und Oxiodaten(V) sowie von Betainiumtrihalogenacetaten,
Dissertation, Universität Siegen, 2000.
- [17] Otto, M.,
Darstellung und Charakterisierung *quasi*-ternärer Oxochalkogenate(IV),
Staatsexamensarbeit, Universität Siegen, 2002.
- [18] Wagener, M.,
Darstellung und Charakterisierung *quasi*-ternärer Oxoselenate(IV),
Staatsexamensarbeit, Universität Siegen, 2001.
- [19] Verma, V. P.,
A review of synthetic, thermoanalytical, IR, Raman and X-Ray studies on metal selenites,
Thermochimica Acta, **327** (1999) 63.
- [20] Wildner, M.,
Zemannite-type Selenites: Crystal Structures of $K_2[Co_2(SeO_3)_3] \cdot 2H_2O$ and $K_2[Ni_2(SeO_3)_3] \cdot 2H_2O$,
Mineralogy and Petrology, **48** (1993) 215.

- [21] Miletich, R.,
The Synthetic Microporous Tellurites $\text{Na}_2[\text{Me}_2(\text{TeO}_3)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Me = Zn, Co):
Crystal Structure, De- and Rehydration, and Ion Exchange Properties,
Monatshefte für Chemie, **126** (1995), 417.
- [22] Matzat, E.,
Die Kristallstruktur eines unbekanntes zeolithartigen Telluritminerals $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}(\text{Zn,Fe})_2(\text{TeO}_3)_3\cdot y\text{H}_2\text{O}$,
Tschermaks Mineralogische und Petrologische Mitteilungen, **12** (1967), 108.
- [23] Amoros, P., Marcos, M. D., Roca, M., Beltran-Porter, A., Beltran-Porter, D.,
Synthetic pathways for new tubular transition metal hydroxo and fluoro-selenites:
crystal structures of $\text{M}_{12}(\text{X})_2(\text{SeO}_3)_8(\text{OH})_6$ (M = Co^{2+} , Ni^{2+} ; X = OH),
Journal of Solid State Chemistry **126** (1996), 169.
- [24] Litvin, B. N., Tules, D. A.,
Apparatus for hydrothermal synthesis and growth of single crystals,
Hydrothermal Synthesis of Crystals, Nauka, Moscow (1968), 193.
- [25] Sheldrick, W. S., Wachhold, M.,
Solvatothermale Synthese von Chalkogenidmetallaten,
Angewandte Chemie **109** (1997), 214.
- [26] Thermische Analyse, Version 2.18, Linseis GmbH, 1991.
- [27] OPUS 2.2, Bruker, Karlsruhe, 1997.
- [28] WinXPOW, Stoe Powder Diffraction Software, Version 1.04, Stoe GmbH,
Darmstadt (1999).
- [29] Visual XPOW, Stoe Powder Diffraction Software, Version 3.18, Stoe GmbH,
Darmstadt (1997).

- [30] Rietveld, H. M.,
Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement,
Acta Crystallographica **22** (1967), 151.
- [31] Rietveld, H. M.,
A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,
Journal of Applied Crystallography **2** (1969), 65.
- [32] Krischner, H., Koppelhuber-Bitschnau, B.,
Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode,
5., neubearbeitete Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig 1994.
- [33] Kerber, H.,
Beiträge zu Festkörperchemie von Trialkalimetallpniktiden und Clusterverbindungen
mit Indium,
Dissertation, Universität-GH Siegen, 1997.
- [34] Rodriguez-Carvajal, J.,
FullProf.2k, Version 3.00, Laboratoire Leon Brillouin, CEA/Saclay, France, 2004.
- [35] Recipe, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [36] Select, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [37] Cell, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [38] X-Red, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [39] FaceIt Video Version 1.35b p3i, Copyright © 2000 STOE + Cie GmbH.
- [40] X-Shape, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.

- [41] Sheldrick, G. M.,
“SHELXS-97, A Program for Crystal Structure Solution”,
Universität Göttingen, 1997.
- [42] Sheldrick, G. M.,
“SHELXL-97-2, A Program for the Refinement of Crystal Structures”,
Universität Göttingen, 1997.
- [43] Petricek, V., Dusek, M.,
“Jana 2000, Crystallographic Computer-System”,
Institute of Physics, Academy of Science of the Czech Republic,
Praha, 1999.
- [44] Diamond 2.1d, Crystal Impact, Bonn, 2000.
- [45] THALES, Zahner Messtechnik, Kronach.
- [46] Hagenmuller, P., van Gool, W.,
Solid Electrolytes General principles, characterization, materials, applications,
Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978.
- [47] Kudo, T., Fueki, K.,
Solid State Ionics,
Kodansha Ltd., Tokyo, Japan, 1990.
- [48] Takahashi, T.,
High conductivity solid ionic conductors – recent trends and applications,
World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1989.

- [49] Krebs, B., Mandt, J.,
Zur Kenntnis des Argyrodit-Strukturtyps: die Kristallstruktur von Ag_8SiS_6 ,
Zeitschrift für Naturforschung **B32** (1977), 373.
- [50] Boucher, F., Evain, M., Brec, R.,
Single-crystal structure determination of $\gamma\text{-Ag}_8\text{SiTe}_6$ and powder x-ray study of low
temperature α and β phases,
Journal of Solid State Chemistry **107** (1993), 332.
- [51] Eulenberger, G.,
Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag_8GeS_6 ,
Monatshefte für Chemie **108** (1977), 901.
- [52] Carre, D., Ollitrault-Fichet, R., Flahaut, J.,
Structure de la Ag_8GeSe_6 beta,
Acta Crystallographica **B36** (1980), 245.
- [53] Unterrichter, J. von, Range, K. J.,
 Ag_8GeTe_6 , ein Vertreter der Argyroditfamilie,
Zeitschrift für Naturforschung **B33** (1978), 866.
- [54] Boucher, F., Evain, M., Brec, R.,
Distribution and ionic diffusion path of silver in $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$: a temperature
dependent anharmonic single crystal structure study,
Journal of Solid State Chemistry **107** (1993), 332.
- [55] Wang, N.,
New data for Ag_8SnS_6 (canfieldite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite),
Neues Jahrbuch für Mineralogie (1978), 269.

- [56] Gaudin, E., Deiseroth, H.-J., Zaiß, T.,
The argyrodite γ - Ag_9AlSe_6 : A non-metallic-filled Laves phase,
Zeitschrift für Kristallographie **216** (2001), 39.
- [57] Brandt, G., Krämer, V.,
Phase investigations in the silver-gallium-sulphur system,
Materials Research Bulletin. **11** (1976), 1381.
- [58] Deloume, J. P., Faure, R.,
Un nouveau matériau, Ag_9GaSe_6 : Etude structurale de la phase alpha,
Journal of Solid State Chemistry **36** (1981), 112.
- [59] Deloume, J. P., Faure, R., Loiseleur, H., Roubin, M.,
Structure cristalline de la phase Ag_9GaSe_6 - β ,
Acta Crystallographica **B34** (1978), 3189.
- [60] Evain, M., Gaudin, E., Boucher, F., Petricek, V., Taulelle, F.,
Structure and phase transitions of the Ag_7PSe_6 (A= Ag, Cu) argyrodite-type ionic
conductors. I. Ag_7PSe_6 ,
Acta Crystallographica **B54** (1998), 376.
- [61] Pertlik, F.,
Hydrothermal synthesis and crystal structure determination of Heptasilver(I)-
disulfur-tetrathioarsenate(V), $\text{Ag}_7\text{S}_2(\text{AsS}_4)$, with a survey on thioarsenate anions,
Journal of Solid State Chemistry **112** (1994), 170.
- [62] Wada, H., Ishii, M., Onoda, M., Tansho, M., Sato, A.,
Preparation, crystal structure and silver ionic conductivity of the new compound
 Ag_8TiS_6 ,
Solid State Ionics **86** (1996), 159.

[63] Wada, H.,

Crystal structures and silver ionic conductivities of the new compounds Ag_7NbS_6 , Ag_7TaSe_6 and $\text{Ag}_{7-x}\text{TaSe}_{6-x}\text{I}_x$,

Journal of Alloys and Compounds **178** (1992), 315.

[64] Onoda, M., Wada, H., Tansho, M., Ishii, M.,

Rietveld analysis of a low-temperature phase (phase II) of Ag_7NbS_6 based on a commensurately modulated structure approach,

Ferroelectrics **203** (1997), 299.

[65] Wada, H., Onoda, M.,

Crystal structure and conductivity of a new compound, Ag_7TaS_6 ,

Journal of the less-common metals **175** (1991), 209.

[66] Onoda, M., Wada, H., Ishii, M.,

Crystal structure model of a low-temperature phase (phase II) of argyrodite-family Ag_7TaS_6 ,

Solid State Ionics **86** (1996), 217.

[67] Laqibi, M., Cros, B., Peytavin, S., Ribes, M.,

New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($X = \text{Si, Ge, Sn}$; $Y = \text{S, Se}$; $Z = \text{Cl, Br, I}$) – Synthesis and electrical studies,

Solid State Ionics **23** (1987), 21.

[68] Cros, B., Laqibi, M., Peytavin, S., Ribes, M.,

Nouveaux conducteurs superioniques a l'argent $\text{Ag}_7\text{XS}_5\text{Z}$ ($X = \text{Si, Ge, Sn}$, $Z = \text{Cl, Br, I}$). etude structurale,

Revue de Chimie Minerale **86** (1986), 796.

[69] Felten, A.,

The preparation of aluminium diboride, AlB_2 ,

Journal of the American Chemical Society **78** (1956), 5977.

- [70] Nielsen, J. W., Baenziger, N. C.,
The crystal structures of NaHg₂, NaHg and Na₃Hg₂,
Acta Crystallographica **7** (1954) 277.
- [71] Deiseroth, H.-J., Biehl, E., Rochnia, M.,
Sodium amalgams: phase diagram, structural chemistry and thermodynamic data, a
summary of recent developments,
Journal of Alloys and Compounds **246** (1997), 80.
- [72] Brown, A.,
MX₂ compounds of thorium and the polymorphism of thorium disilicide
Acta Crystallographica **14** (1961), 860.
- [73] Lachgar, A., Dudis, D. S., Corbett, J. D.,
Revision of the structure of zirconium triiodide. The presence of metal dimers,
Inorganic Chemistry **29** (1990), 2242.
- [74] Twin, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [75] Schlosser, M.,
Zur Mikro- und Nanostruktur der neuen ternären Chalkogenide RbIn₃S₅, CsIn₃S₅ und
K₂In₁₂Se₁₉ - Präparation, Röntgenstrukturanalyse und Elektronenmikroskopie,
Dissertation, Universität Siegen, 2005.
- [76] Massa, W.,
Kristallstrukturbestimmung, 2. überarb. Aufl.,
Stuttgart: Teubner, 1996.
- [77] Bilbao Crystallographic Server: www.cryst.ehu.es.

[78] Ivantchev, S., Kroumova, E., Madariaga, G., Perez-Mato, J. M., Aroyo, M. I.,
SUBGROUPGRAPH – a computer program for analysis of group-subgroup relations
between space groups,

Departamentos de Fisica de la Materia Condensada y Fisica Aplicada II, Universidad
del Pais Vasco, Bilbao, Spain.

[79] Fröhlich M., Werner M.,

daVinci V2.0 Online Documentation, Universität Bremen, 1996,

www.informatik.uni-bremen.de/~davinci.

[80] Nagel, A, Range, K. J.,

Die Kristallstruktur von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$,

Zeitschrift für Naturforschung **B34** (1979), 360.

[81] Nagel, A., Range, K.-J.,

Verbindungsbildung im System $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2\text{-AgI}$,

Zeitschrift für Naturforschung **B33** (1978), 1461.

[82] Belin, R., Aldon, L., Zerouale, A., Belin, C., Ribes, M.,

Crystal structure of the non-stoichiometric argyrodite compound $\text{Ag}_{7-x}\text{GeSe}_5\text{I}_{1-x}$ ($x =$
0.31). A highly disordered silver superionic conducting material,

Solid State Sciences **3** (2001), 251.

[83] Pfitzner, A.,

The use of copper(I) halides as a preparative tool,

European Journal of Chemistry **6** (2000), 1891.

[84] Pfitzner, A., Bräu, M. F., Zweck, J., Brunklaus, G., Eckert, H.,

Phosphorus nanorods – Two allotropic modifications of a long known element

Angewandte Chemie **116** (2004), 4324.

[85] Milius, W., Rabenau, A.,

The crystal structure of copper iodide triselenide CuISe_3 , a reactant in an n-CuInSe₂ based solar cell,

Materials Research Bulletin **22** (1987), 1493.

[86] Nilges, T.,

Präparative, strukturechemische und spektroskopische Untersuchungen an Verbindungen mit einer Kupfer(I)-halogenidmatrix,

Diplomarbeit, Universität Siegen, 1998.

[87] Schnieders, F., Böttcher, P.,

Darstellung und Kristallstruktur von AgTeI ,

Zeitschrift für Kristallographie **210** (1995), 323.

[88] Pfitzner, A., Zimmerer, S.,

Mixed chalcogen rings in copper(I) halides: Crystal structures of $\text{CuBrS}_{0.65}\text{Se}_{2.35}$, $\text{CuIS}_{0.4}\text{Se}_{2.6}$ and $\text{CuISe}_{1.93}\text{Te}_{1.07}$,

Zeitschrift für Kristallographie **212** (1997), 202.

[89] Milius, W.,

Strukturverfeinerung des Kupferionenleiters CuTeCl ,

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **586** (1990), 175.

[90] Carkner, P. M., Haendler, H. M.,

The crystal structure of copper bromide telluride,

Journal of Solid State Chemistry **18** (1976), 183.

[91] Fenner, J., Rabenau, A.,

Die Kristallstruktur von CuTeI ,

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **426** (1976), 7.

- [92] Fenner, J., Schulz, H.,
Die Überstruktur des Kupfertelluriodids CuTeI,
Acta Crystallographica **B35** (1979), 307.
- [93] Milius, W., Rabenau, A.,
The crystal structure of CuSe₂Cl,
Zeitschrift für Naturforschung **B43** (1988), 243.
- [94] Pfitzner, A., Nilges, T., Deiseroth, H.-J.,
CuBrSe₂: a metastable compound in the system CuBr – Se,
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **625** (1999), 201.
- [95] Fenner, J.,
The crystal structure of CuTe₂Cl,
Acta Crystallographica **B32**, 3084.
- [96] Milius, W.,
Refinement of the crystal structures of CuTe₂Br and CuTe₂I,
Zeitschrift für Naturforschung **B44** (1989), 990.
- [97] Nilges, T., Zimmerer, S., Kurowski, D., Pfitzner, A.,
CuClSe_{1.53}Te_{0.47} and CuClSe_{0.56}Te_{1.44}: Structural and vibrational spectroscopic
investigations on copper(I) chalcogen chlorides,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **628** (2002), 2809.
- [98] Pfitzner, A., Zimmerer, S.,
CuSeTeCl, CuSeTeBr, CuSeTeI: Verbindungen mit geordneten (Se, Te)-Schrauben,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **621** (1995), 969.

- [99] Pfitzner, A., Zimmerer, S.,
CuClS_{0.94}Te_{1.06} und CuBrS_{0.92}Te_{1.08}, zwei neue Kupfer(I)chalkogenhalogenide mit neutralen [STe]-Schrauben,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **622** (1996), 853.
- [100] Haendler, H. M., Carkner, P. M.,
The crystal structure of copper bromide triselenide, CuBrSe₃,
Journal of Solid State Chemistry **29** (1979), 35.
- [101] Sakuma, T., Kaneko, T., Kurita, T., Takahashi, H.,
Crystal structure of CuBrSe₃,
Journal of the Physical Society of Japan **60** (1991), 1608.
- [102] Neiningen, K., Rotter, H. W., Thiele, G.,
PdCl₂Se₆ und PdBrSe₆, neue chalkogenreiche Komplexe von Palladium(II)-Halogeniden mit Se₆-Gruppen als Liganden,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **622** (1996), 1814.
- [103] Wachhold, M., Sheldrick, W. S.,
Methanolothermale Synthese von Rb₃AsSe₄·2Se₆ und Cs₃AsSe₄·2Cs₂As₂Se₄·6Te₄Se₂,
zwei Selenidoarsenate mit sechsgliedrigen Chalkogenringen,
Zeitschrift für Naturforschung **B52** (1997), 169.
- [104] Mironov, Y. V., Pell, M. A., Ibers, J. A.,
Te₆, [Te₈Cl₁₈]²⁻ und [TeCl₃]⁻: Neue Tellur- und Chlorotellurato-Liganden in den Re₆-Clusterverbindungen Re₆Te₁₆Cl₁₈ und Re₆Te₁₆Cl₆,
Angewandte Chemie **108** (1996), 2999.

- [105] Dickerson, C. A., Fisher, M. J., Sykora, R. E., Albrecht-Schmitt, T. E., Cody, J. A.,
Solvothermal Synthesis and structure of a new selenium-rich selenophosphate
 $K_3PSe_4 \cdot 2Se_6$,
Inorganic Chemistry **41** (2002), 640.
- [106] Sheldrick, W. S., Braunbeck, H. G.,
Darstellung und Kristallstruktur von Cs_4Se_{16} ,
Zeitschrift für Naturforschung **B44** (1989), 1397.
- [107] Staffel, R., Müller, U., Ahle, A., Dehnicke, K.,
Die Kristallstruktur von $[Na(12\text{-Krone-}4)_2^+]_2Se_8^{2-} \cdot (Se_6, Se_7)$,
Zeitschrift für Naturforschung **B46** (1991), 1287.
- [108] Dietz, J., Müller, U., Müller, V., Dehnicke, K.,
Die Kristallstrukturen von $(NEt_4^+)_2[Se_5^{2-} \cdot 1/2 Se_6 \cdot Se_7]$ und von $(NPr_4)_2Se_{11}$,
Zeitschrift für Naturforschung **B46** (1989), 1293.
- [109] Donohue, J., Caron, A., Goldish, E.,
The crystal and molecular structure of S_6 (Sulfur-6),
Journal of the American Chemical Society **83** (1961), 3748.
- [110] Miyamoto, Y.,
New modification of selenium composed of Se_6 molecular,
Fukuoka Daigaku Rigaku Shuho **9** (1979), 1.
- [111] Miyamoto, Y.,
Structure and phase transformation of rhombohedral selenium composed of Se_6
molecules,
Journal of Applied Physics (Japan) **19** (1980), 1813.

- [112] Reuter, B., Hardel, K.,
Die Kristallstrukturen von Ag_3SBr , -beta und Ag_3SI -alpha,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **340** (1965), 168.
- [113] Pernthaler, E., Schulz, H., Beyeler, H. U.,
Structures and phase transition of beta- and gamma- Ag_3IS ,
Acta Crystallographica **B37** (1981), 1017.
- [114] Blachnik, R., Dreisbach, H. A.,
The phase diagrams of $\text{Ag}_2\text{X} - \text{AgY}$ ($\text{X} = \text{S, Se, Te}$; $\text{Y} = \text{Cl, Br, I}$): Mixtures and the
structure of $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$,
Journal of Solid State Chemistry **60** (1985), 115.
- [115] Mootz, D., Rabenau, A., Wunderlich, H., Rosenstein, G.,
The crystal structure of AuSeBr ,
Journal of Solid State Chemistry **6** (1973), 583.
- [116] Fenner, J., Mootz, D.,
The crystal structure of gold telluride iodide AuTeI ,
Journal of Solid State Chemistry **24** (1978), 367.
- [117] Haendler, H. M., Mootz, D., Rabenau, A., Rosenstein, G.,
The crystal structures of AuTe_2Cl and AuTe_2I ,
Journal of Solid State Chemistry **10** (1974), 175.
- [118] Hollemann, A. F., Wiberg, E.,
Lehrbuch der Anorganischen Chemie,
91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1985.
- [119] Atavin, E. G., Vilkov, L. V.,
Dihedral angles in cyclic molecules,
Journal of Structural Chemistry **44** (2003), 846.

- [120] Krier, G., Jepsen, O., Burkhardt, A., Andersen, O. K.,
TB-LMTO-ASA, version 47,
Max Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 1997.
- [121] von Barth, U., Hedin, L.,
A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. I,
Journal of Physics C: Solid State Physics **5** (1972), 1629.
- [122] Jepsen, O., Andersen, O. K.,
The electronic structure of h. c. p. ytterbium,
Solid State Communications **9** (1971), 1763.
- [123] Blöchl, P. E., Jepsen, O., Andersen, O. K.,
Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations,
Physical Review **B49** (1994), 16223.
- [124] Dronskowski, R., Blöchl, P. E.,
Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP). Energy-resolved visualization of
chemical bonding in solids based on density-functional calculations,
Journal of Physical Chemistry **97** (1993), 8617.
- [125] www.cohp.de
- [126] Becke, A. D., Edgecombe, K. E.,
A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems,
The Journal of Chemical Physics **92** (1990), 5397.
- [127] Kohout, M., Wagner, F. R., Grin, Y.,
Electron localization function for transition-metal compounds,
Theoretical Chemistry Accounts **108** (2002), 150.

[128] Wagner, F. R.,

ELF Homepage,

www.cpts.mpg.de/ELF/index.html,

Max – Planck – Institut für Chemische Physik fester Stoffe, 2002.

[129] Burdett, J. K., Mc Cormick, T. A.,

Electron localization in molecules and solids: the meaning of ELF,

Journal of Physical Chemistry **102** (1998), 6366.

[130] Aris, D., Beck, J., Decken, A., Dionne, I., Krossing, I., Passmore, J., Rivard, E., Steden, F., Wang, X.,

The metastable partially positively charged Se_6 molecule: Preparation, characterisation and X-ray crystal structure of $[\text{Ag}_2(\text{Se}_6)(\text{SO}_2)_2](\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6)_2$, $[\text{Ag}_2\text{Se}_6][\text{AsF}_6]_2$ and $[\text{AgSe}_6][\text{Ag}_2(\text{SbF}_6)_3]$,

Phosphorus, Sulfur and Silicon **179** (2004), 859.

[131] Neumann, E., private Mitteilung.

[132] Smith, D. M., Albrecht-Schmitt, T. E., Ibers, J. A.,

The $[\text{Ag}(\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)(\text{Se}_6)]^{3-}$, $[\text{Sb}(\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]^{3-}$, and $[\text{As}(\text{Se})_3(\text{CH}_2\text{CN})]^{2-}$ anions: Facile formation of the maleonitrile-diselenolate (mns) ligand, $[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]^{2-}$,

Angewandte Chemie International Edition **37** (1998), 1089.

[133] Kanatzidis, M. G.,

Von *cyclo*- Te_8 zu Te_x^{n-} -Schichten: Sind nichtklassische Polytelluride klassischer, als wir dachten?,

Angewandte Chemie **107** (1995), 2281.

[134] Sheldrick, W. S., Schaaf, B.,

RbTe_6 , ein Polytellurid mit Schichtstruktur $2(\text{Te}_6^-)$,

Zeitschrift für Naturforschung **B49** (1994), 993.

- [135] Sheldrick, W. S., Wachhold, M.,
Isolierte kronenförmige Te_8 -Ringe in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$,
Angewandte Chemie **107** (1995), 490.
- [136] Passmore, J., White, P. S., Wong, C.-M.,
The preparation and crystal structure of $\text{Se}_6\text{I}_2(\text{AsF}_6)_2 \cdot 2\text{SO}_2$ containing the 1,4-Diiodocyclohexaselenium dication,
Journal of the Chemical Society, Chemical Communications **1985** (1985), 1178.
- [137] Shanta Nandana, W. A., Passmore, J., White, P. S., Wong, C.-M.,
Preparation and X-ray crystal structure of 1,4-Diiodo-cyclo-hexaselenium Bis(hexafluoro-arsenate)-bis(sulfur dioxide), $\text{Se}_6\text{I}_2(\text{AsF}_6)_2 \cdot 2\text{SO}_2$, and $(\text{Se}_6\text{I})_n \cdot n\text{MF}_6$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) containing the *catena*-poly[cyclohexaselenium(1+)-4:1- μ -iodo] cation,
Inorganic Chemistry **28** (1989), 3320.
- [138] Beck, J.,
Tellurium polycations by oxidation of tellurium with tungsten halides – Syntheses and crystal structures of $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ and $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$,
Chemische Berichte **128** (1995), 23.
- [139] Shanta Nandana, W. A., Passmore, J., White, P. S.,
The preparation and X-ray crystal structure of $[\text{Se}_6\text{I}^+]_n \cdot n[\text{AsF}_6^-]$ containing the *catena*-poly[cyclohexaselenium(I)-4:1- μ -iodo] cation,
Journal of the Chemical Society, Chemical Communications **1983** (1983), 526.
- [140] Beck, J., Marschall, T.,
A polymeric (iodo)selenium cation in the structure of $(\text{Se}_6\text{I})\text{WCl}_6$,
Zeitschrift für Kristallographie **210** (1995), 265.
- [141] Beck, J., Bock, G.,
Das prismatische Te_6^{2+} -Ion in der Struktur von $\text{Te}_6(\text{NBOCl}_4)_2$,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **622** (1996), 823.

- [142] Burns, R. C., Collins, M. J., Eicher, S. M., Gillespie, R. J., Sawyer, J. F.,
Preparation and crystal structures of compounds containing the $\text{Te}_x\text{S}_{6-x}^{2+}$ and
 $\text{Te}_x\text{Se}_{6-x}^{2+}$ cations,
Inorganic Chemistry **27** (1988), 1807.
- [143] Burns, R. C., Gillespie, R. J., Luk, W.-C., Slim, D. R.,
Preparation, spectroscopic properties, and crystal structures of $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_4 \cdot 2\text{AsF}_3$ and
 $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_4 \cdot 2\text{SO}_2$: A new trigonal-prismatic cluster cation, Te_6^{4+} ,
Inorganic Chemistry **18** (1979), 3086.
- [144] Collins, M. J., Gillespie, R. J., Sawyer, J. F.,
Hexatellurium octaselenium hexakis(hexafluoroarsenate) sulfur dioxide,
Acta Crystallographica **C44** (1988), 405.
- [145] Beck, J., Steden, F.,
Redetermination of $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_4 \cdot 2\text{SO}_2$ at 125 K,
Acta Crystallographica **E59** (2003), i158.
- [146] Beck, J.,
Tellur in neuen Formen und Funktionen: von Polykationen zu
Metallhalogenidtelluriden,
Angewandte Chemie **106** (1994), 172.
- [147] Rousseau, D. L., Baumann, R. P., Porto, S. P. S.,
Normal Mode Determination in Crystals,
Journal of Raman Spectroscopy **10** (1981), 253.
- [148] Sarfati, J. D., Burns, G. R.,
The pressure, temperature and excitation frequency dependent Raman spectra; and
infrared spectra of CuBrSe_3 and CuISe_3 ,
Spectrochimica Acta **A50** (1994), 2125.

- [149] Garner, C. D., Nicholson, J. R., Clegg, W.,
Preparation, crystal structure, and spectroscopic characterization of $[\text{NEt}_4]_2$
 $[\text{Cu}(\text{SPh})_3]$
Inorganic Chemistry **23** (1984), 2148.
- [150] Müller, B., Lutz, H. D.,
Single crystal Raman studies of pyrite-type RuS_2 , RuSe_2 , OsS_2 , OsSe_2 , PtP_2 , and
 PtAs_2 ,
Physics and Chemistry of Minerals **17**(1991), 716.
- [151] Müller, B., Lutz, H. D.,
Raman spectra of MnSe_2 , MnTe_2 , RuTe_2 , and OsTe_2 ,
Solid State Communications **78** (1991), 469.
- [152] Lucovsky, G., Mooradian, A., Taylor, W., Wright, G. B., Keezer, R. C.,
Identification of the fundamental vibrational modes of trigonal, α -monoclinic and
amorphous selenium,
Solid State Communications **5** (1967), 113.
- [153] Torrie, B. H.,
Raman spectrum of tellurium,
Solid State Communications **8** (1970), 1899.
- [154] Poborchii, V. V.,
Raman spectra of sulfur, selenium or tellurium clusters confined of nano-cavities of
Zeolite A,
Solid State Communications **107**, 513.
- [155] Poborchii, V. V.,
Polarized Raman and optical absorption spectra of the mordenite single crystals
containing sulfur, selenium, or tellurium in the one-dimensional nanochannels,
Chemical Physics Letters **251** (1996), 230.

- [156] Nimon, L. A., Neff, V. D., Cantley, R. E., Buttlar, R. O.,
The infrared and Raman spectra of S₆,
Journal of Molecular Spectroscopy **22** (1967), 105.
- [157] Julien, C., Ivanov, I., Khelifa, A.,
Characterization of the ternary compounds AgGaTe₂ and AgGa₅Te₈,
Journal of Materials Science **31** (1996), 3315.
- [158] Beck, J., Keller, H. L., Rompel, M., Wimbert, L., Ewald, B.,
Über Münzmetall-Quecksilber-Chalkogenidhalogenide. V Solvothermalsynthese und
Kristallstruktur der Hochtemperatur-Modifikation von AgHgSI,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **630** (2004), 1031.
- [159] Bowmaker, G. A., Hart, R. D., Jones, B. E., Skelton, B. W., White, A. H.,
Structural and vibrational spectroscopic studies of complexes of trimethylphosphine
with copper(I) and silver(I) halides,
Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions **1** (1995), 3063.
- [160] Kohara, S., Goldbach, A., Koura, N., Saboungi, M.-L., Curtiss, L. A.,
Vibrational frequencies of small selenium molecules,
Chemical Physics Letters **287** (1998), 282.
- [161] Zimmerer, S.,
Zur Strukturchemie neuer Kupfer(I)-chalkogenhalogenide und binärer Kupfer-
telluride,
Dissertation, Universität Stuttgart, 1996.
- [162] Buss, B., Krebs, B.,
The crystal structure of tellurium tetrachloride,
Inorganic Chemistry **10** (1971), 2795.

- [163] Shoemaker, C. B.,
A note on the unit cells, space groups and structures of SeCl_4 , TeCl_4 and TeBr_4 ,
Acta Crystallographica **18** (1965), 296.
- [164] Kniep, R., Beister, H. J., Wald, D.,
Polymorphie von Tellur(IV)-iodid,
Zeitschrift für Naturforschung **43** (1988), 966.
- [165] Krebs, B., Paulat, V.,
Kristallstruktur des Tellurtetraiodids TeI_4 ,
Acta Crystallographica **B32** (1976), 1470.
- [166] Passmore, J., Sutherland, G., White, P. S.,
The synthesis and X-ray crystal structure of triiodotellurium(IV) hexafluoroarsenate(V), TeI_3AsF_6 ,
Canadian Journal of Chemistry **59** (1981), 2876.
- [167] Johnson, J. P., Murchie, M., Passmore, J., Tajik, M., White, P. S., Wong, C. M.,
The preparation of SeI_3SbF_6 and TeI_3SbF_6 . The X-ray crystal structures of SBr_3AsF_6 , SeI_3AsF_6 , SeI_3SbF_6 ; some considerations of the energetics of the formation of SBr_3AsF_6 and SeI_3AsF_6 ,
Canadian Journal of Chemistry **65** (1987), 2744.
- [168] Beck, J., Fischer, A.,
 $\text{SeBr}_3(\text{AlBr}_4)$ und $\text{TeI}_3(\text{AlI}_4)$ – zwei weitere Vertreter des $\text{SCl}_3(\text{AlCl}_4)$ -Strukturtyps,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **621** (1995), 1042.
- [169] Abram, U., Schulz Lang, E., Straehle, J., Vasquez Lopez, E.,
Synthesis and crystal structures of $(\text{TeI}_3)(\text{GaI}_4)$ and $(\text{TeI}_3)(\text{InI}_4)$,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **624** (1998), 999.

- [170] Hartl, H., Mahdjour-Hassan-Abadi, F.,
[Cu₅I₇]²⁻ - ein Isopolyanion mit cyclischer Flächenverknüpfung von CuI₄-Tetraedern,
Angewandte Chemie **96** (1984), 359.
- [171] Bigalke, K. P., Hans, A., Hartl, H.,
Synthese und Kristallstrukturen von Cs₃Cu₂I₅ und RbCu₂I₃,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **563** (1988), 96.
- [172] Hoyer, M., Hartl, H.,
Die Kristallstruktur von Tl₄Cu₂I₆,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **587** (1990), 23.
- [173] Hoyer, M., Hartl, H.,
Synthese und Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I). XV. Iodocuprate(I) mit
solvatisierten Kationen: [Li(CH₃CN)₄]¹_∞[Cu₂I₃] und [Mg{(CH₃)₂CO}₆][Cu₂I₄],
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **612** (1992), 45.
- [174] Rudolph, L.-N., Hartl, H.,
Synthese und Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I). XVII. Die
Kristallstrukturen polymerer Iodo-thiocyanato-metallate(I) mit hetero-cubanartigen
Baueinheiten: [(C₂H₅)₄N⁺]₂ ³_∞[Cu₄I₄(SCN)_{4/2}²⁻]·2(CH₃)₂CO und [(C₂H₅)₄N⁺]₂
²_∞[Ag₄I₄(SCN)_{4/2}²⁻]·(CH₃)₂CO,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **623** (1997), 687.
- [175] Wang, E., Zhang, L., Wang, Z., Huang, R., Zhang, S., Lin, Y.,
Synthesis and crystal structure of the two-electron reduced heteropoly blue of
molybdosilic acid, with alpha-Keggin structure,
Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao **8** (1992), 1017.
- [176] Dahl, L. F., Chiang, T., Seabaugh, P. W., Larsen, E. M.,
Structural studies of the zirconium trihalides and hafnium triiodide,
Inorganic Chemistry **3** (1964), 1236.

[177] Space, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.

[178] Potts, J. E., Hanson, R. C., Walker, C. T., Schwab, C.,
Raman scattering from CuBr and CuI,
Solid State Communications **13** (1973), 389.

[179] Burns, G., Dacol, F. H., Shafer, M. W.,
The Raman spectra of the superionic conductor CuI in its three phases,
Solid State Communications **24** (1977), 753.

[180] Bowmaker, G. A., Camus, A., Healy, P. C., Skelton, B. W.,
Structural, vibrational, and solid-state NMR studies of the halogenocuprate(I)
complexes $[(\text{PPh}_3)_2\text{CuI}_2]^-$ and $[(\text{PPh}_3)\text{CuI}_3(\text{PPh}_3)]^-$,
Inorganic Chemistry **28** (1989), 3883.

[181] Bowmaker, G. A., de Silva, E. N., Healy, P. C., Skelton, B. W., White, A. H.,
Structural, vibrational and solid state CP MAS ^{31}P NMR spectroscopic studies of
complexes of trimethylphosphine with copper(I) and silver(I) halides,
Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions (1999), 901.

[182] Greenwood, N. N., Straughan, B. P., Wilson, A. E.,
Far-infrared spectra and structure of solid tellurium(IV) chloride, bromide, iodide,
Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical (1966), 1479.

[183] Bowmaker, G. A., Healy, P. C.,
The characterization of tetrameric complexes of copper(I) halides with phosphine
and amine ligands by far infrared spectroscopy,
Spectrochimica Acta **A44** (1988), 115.

[184] Baker, L.-J., Bowmaker, G. A., Hart, R. D., Harvey, P. J., Healy, P. C., White, A. H.,

Structural, Far-IR, and solid state ^{31}P NMR studies of two-coordinate complexes of tris(2, 4, 6-trimethoxyphenyl)phosphine with copper(I) iodide,

Inorganic Chemistry **33** (1994), 3925.

[185] Hoard, J. L., Dickinson, B., N.,

The crystal structure of potassium bromoselenite,

Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie **84** (1933), 436.

[186] Sun, M.,

Preparation and characterization of *quasi*-quaternary oxo- and halogoselenites(IV),

Master's Thesis, Universität Siegen, 2004.

[187] Meyer, J., Wurm, V.,

Über die Zersetzung der Selenbromwasserstoffsäure und ihrer Salze,

Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **190** (1930), 90.

[188] Abriel, W.,

On the stereochemistry of the lone-pair electrons in AX_6E systems: dynamically distorted anions in $(\text{NH}_4)_2\text{SeBr}_6$, statically distorted anion in 1, 3-Propandiammonium-Hexabromoselenate(IV) $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{12})\text{SeBr}_6$,

Zeitschrift für Naturforschung **B42** (1987), 415.

[189] Larranaga, A., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Olazcuaga, R., Arriortua, M. I., Rojo, T.,

Hydrothermal synthesis, crystal structure, spectroscopic and magnetic properties of $\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SeO}_3)_4$ and $\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_3)_3$,

Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions (2002), 3447.

- [190] Valkonen, J.,
Cadmium selenite-water (4/3) and two polymorphic forms of cadmium selenite,
Acta Crystallographica **C50** (1994), 991.
- [191] Bäumer, U.,
Darstellung und Charakterisierung von Seleniten zweiwertiger Metalle,
Staatsexamensarbeit, Universität GH Siegen, 1987.
- [192] Engelen, B., Müller, H.,
New polymorphic and pseudosymmetrical cobalt selenite monohydrates,
CoSeO₃·H₂O II and CoSeO₃·H₂O III,
Zeitschrift für Kristallographie **213** (1998), 275.
- [193] Wildner, M.,
Crystal structures of 3CoSeO₃·H₂O and 3NiSeO₃·H₂O, two new isotypic compounds,
Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften **122** (1991),
585.
- [194] Wildner, M.,
Crystal structure of a new modification of CoSeO₃,
Journal of Solid State Chemistry **120** (1995), 182.
- [195] Shannon, R. D.,
Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in
halides and chalcogenides,
Acta Crystallographica **A32** (1976), 751.
- [196] Lafront, A. – M., Trombe, J. – C., Boinvoisin, J.,
Layered hydrogenselenites II. Synthesis, structure studies and magnetic properties of
a novel series of bimetallic hydrogenselenites: (Cu(HSeO₃)₂MCl₂(H₂O)₄), M(II) =
Mn, Co, Ni, Cu, Zn,
Inorganica Chimica Acta **238** (1995), 15.

- [197] Trombe, J. C., Lafront, A. M., Bonvoisin, J.,
Synthesis, structure and magnetic measurement of a new layered copper
hydrogenselenite: $(\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2) \cdot ((\text{NH}_4)\text{Cl})$.
Inorganica Chimica Acta **47** (1997) 262.
- [198] Johnston, M. G., Harrison, W. T. A.,
Cobalt hydrogen selenite chloride dihydrate, $\text{Co}(\text{HSeO}_3)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
Acta Crystallographica **E59** (2003), i62.
- [199] Johnston, M. G., Harrison, W. T. A.,
Syntheses and structures of two selenite chloride hydrates: $\text{Co}(\text{HSeO}_3)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and
 $\text{Cu}(\text{HSeO}_3)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **626** (2000) 2487.
- [200] Kang, Y.,
Preparation and characterization of *quasi*-ternary/quaternary alkali oxo- and
hydrogenoxoselenates(IV),
Master's Thesis in Vorbereitung, Universität Siegen, 2005.
- [201] Unterderweide, K.,
Starke Wasserstoffbrücken in neutralen und sauren Seleniten zweiwertiger Metalle,
Dissertation, Siegen, 1995.
- [202] Lafront, A. – M., Trombe, J. – C.,
Layered hydrogenselenite I. Synthesis, structure redetermination of
 $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and determination of $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2(\text{NO}_3)_2]^{2-} \cdot 2\text{NH}_4^+, \text{NH}_4\text{NO}_3$.
Structural relationships of these complexes with $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$,
Inorganica Chimica Acta **234** (1995), 19.
- [203] Effenberger, H.,
 $\text{Cu}(\text{SeO}_2\text{OH})_2$: Synthesis and crystal structure,
Zeitschrift für Kristallographie **173** (1985), 267.

- [204] Chomnilplan, S., Liminga, R.,
Lithium hydrogenselenite,
Acta Crystallographica **B35** (1979), 3011.
- [205] Lehmann, M. S., Larsen, F. K.,
The hydrogen bond system in potassium trihydrogen bis-selenite $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$, and in
potassium trideuterio bis-selenite $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$, as determined by neutron diffraction,
Acta Chemica Scandinavica **25** (1971), 3859.
- [206] Chomnilplan, S., Liminga, R., Tellgren, G.,
Absolute atomic arrangement of ferroelectric lithium trihydrogendiselenite,
Acta Crystallographica **B35** (1979), 2962.
- [207] Prelesnik, B., Herak, R.,
A neutron diffraction study of potassium trihydrogen selenite, $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$,
Acta Crystallographica **B28** (1972), 3104.
- [208] Gorbatiy, L.V., Ponomarev, V.I., Kheiker, D.M.,
Crystal structures of potassium trihydrogen selenite $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$, and sodium
trihydrogen selenite $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$,
Kristallografiya **16** (1971), 899.
- [209] Hansen, F., Gronbaek Hazell, R., Rasmussen, S. E.,
On the crystal structure of potassium trihydrogen selenite, $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$, and its
relation to the dielectric properties,
Acta Chemica Scandinavica **23** (1969), 2561.
- [210] Boldt, K.-U.,
Zur Strukturchemie neutraler und saurer Selenite zweiwertiger Metalle,
Dissertation, Universität-GH Siegen, 1994.

- [211] Valkonen, J., Leskelae, M.,
Scandium hydrogenselenite,
Acta Crystallographica **B34** (1978), 1323.
- [212] Muilu, H., Valkonen, J.,
Crystal structures, thermal behaviour and IR spectra of iron(III) diselenite
hydrogenselenite and iron(III) tris(hydrogenselenite),
Acta Chemica Scandinavica **A41** (1987), 183.
- [213] Koskenlinna, M., Valkonen, J.,
Lead(II) hydrogenselenite,
Acta Crystallographica **C51** (1995), 1737.
- [214] Boldt, K., Engelen, B., Unterderweide, K.,
A new acid selenite: $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$,
Acta Crystallographica **C53** (1997), 666.
- [215] Anderson, L., Lindquist, O., Moret, J.,
The structure of magnesium tellurate(IV) hexahydrate, $\text{MgTeO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$, and
magnesium selenate(IV) hexahydrate, $\text{MgSeO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$,
Acta Crystallographica **C40** (1984), 586.
- [216] Aaron, C., Barker, C. C.,
Steric effects in di- and tri-arylmethanes. Part VIII. Electronic absorption spectra of
planar derivatives of Michler's Hydrol Blue,
Journal of the Chemical Society (1963), 2655.

10 Anhang

10.1 Abkürzungen

Cp	<u>C</u> arbopyronin
FIR	<u>F</u> ar <u>i</u> nfrared
Ch	<u>C</u> halkogen (meist Se oder Te)
RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur (293 K)
TT	<u>T</u> ieftemperatur
EK	<u>E</u> in <u>k</u> ristall
ELF	<u>E</u> lektronen <u>l</u> okalisierungs <u>f</u> unktion
δ	in-plane-Deformationsschwingungen
γ	out-of-plane-Deformationsschwingungen
ν	Streckschwingung
ν_s, ν_{as}	symmetrische, <u>a</u> symmetrische Streckschwingungen
τ	Twistingmode
COHP	<u>C</u> ystal <u>o</u> rbital <u>H</u> amilton <u>p</u> opulations
DOS	<u>D</u> ensity <u>o</u> f <u>s</u> tates
KWM	<u>K</u> ristall <u>w</u> assermolekül
M^I, M^{II} bzw. Me^I, Me^{II}	ein- bzw. zweiwertiges Metallion
sof	<u>s</u> ite <u>o</u> ccupancy <u>f</u> actor (Besetzungsfaktor)
KS	<u>K</u> ristall <u>s</u> ystem
RG	<u>R</u> aum <u>g</u> ruppe
PS	<u>P</u> earson- <u>S</u> ymbol
Wyk.	<u>W</u> ykoff-Position
ATS	<u>A</u> nionenteil <u>s</u> truktur
PDF	<u>P</u> robability <u>d</u> ensity <u>f</u> unction (Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion)
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskop
EDX	<u>E</u> nergy <u>D</u> ispersive <u>X</u> -Ray Spectroscopy
WDX	<u>W</u> avelength <u>D</u> ispersive <u>X</u> -Ray Spectroscopy

10.2 Definitionen

allgemein

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})|}{\sum F_o^2} \quad R_{\sigma} = \frac{\sum |\sigma(F_o^2)|}{\sum |F_o^2|}$$

$$U_{ij}: \exp(-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12} + \dots))$$

U_{eq} : $\frac{1}{3}$ · Spur des diagonalisierten \underline{U} -Tensors

Shelx197

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)}}$$

$$w = \frac{1}{(\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} \quad P = \frac{1}{3} \cdot (2 \cdot F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0))$$

$$\text{Goof} = S = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

n = Zahl der Beobachtungen

p = Zahl der Parameter

Rietveldmethode

R weighted pattern

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum (w_i (y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}})^2)}{\sum (w_i (y_{i\text{obs}})^2)}}$$

R pattern

$$R_p = \frac{\sum |y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}}|}{\sum y_{i\text{obs}}}$$

R Bragg-Faktor

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum |I_{K\text{obs}} - I_{K\text{calc}}|}{\sum I_{K\text{obs}}}$$

Durbin-Watson-Statistik

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\Delta \left(\prod_{i=1}^N y_i \right)^2}$$

$$\Delta y_i = y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}}$$

I_K : Intensität, die dem K-ten Bragg-Reflex nach einem Verfeinerungszyklus zugeordnet wird,

obs: beobachtete Messgröße, calc: berechnete Größe,

w: Wichtungsfaktor, N: Anzahl aller Messpunkte,

y_i : gemessene oder berechnete Intensität am Punkt i

10.3 Abbildungen

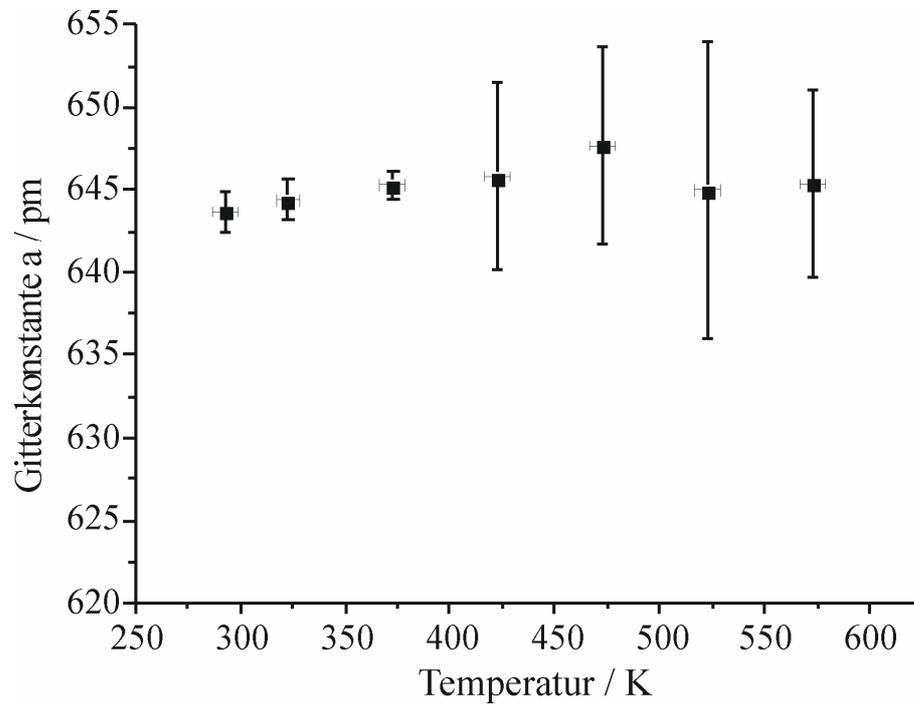


Abbildung 10.1: Temperaturabhängige Auftragung der Gitterkonstante a von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$.

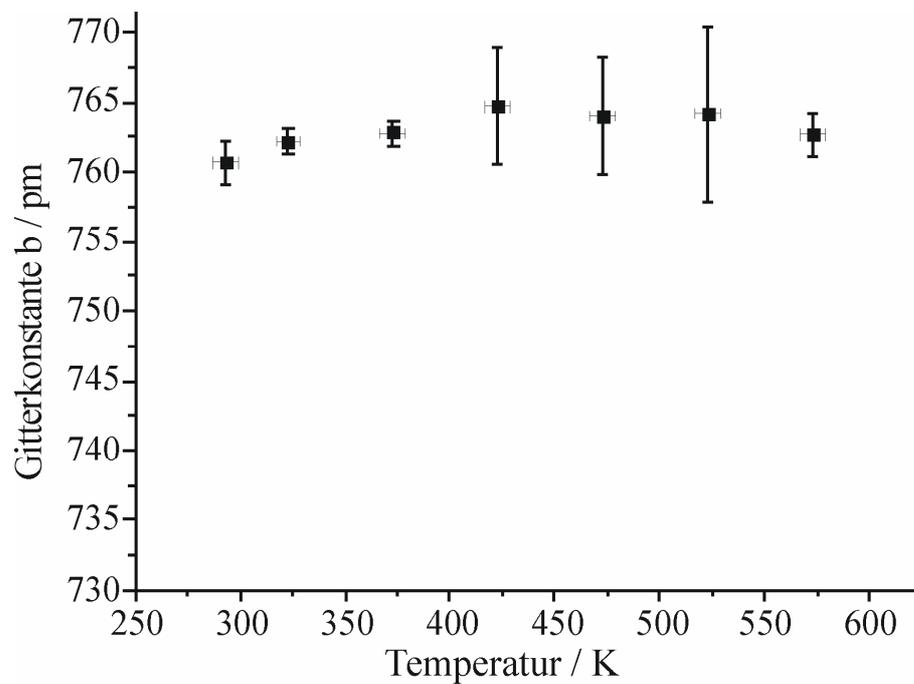


Abbildung 10.2: Temperaturabhängige Auftragung der Gitterkonstante b von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$.

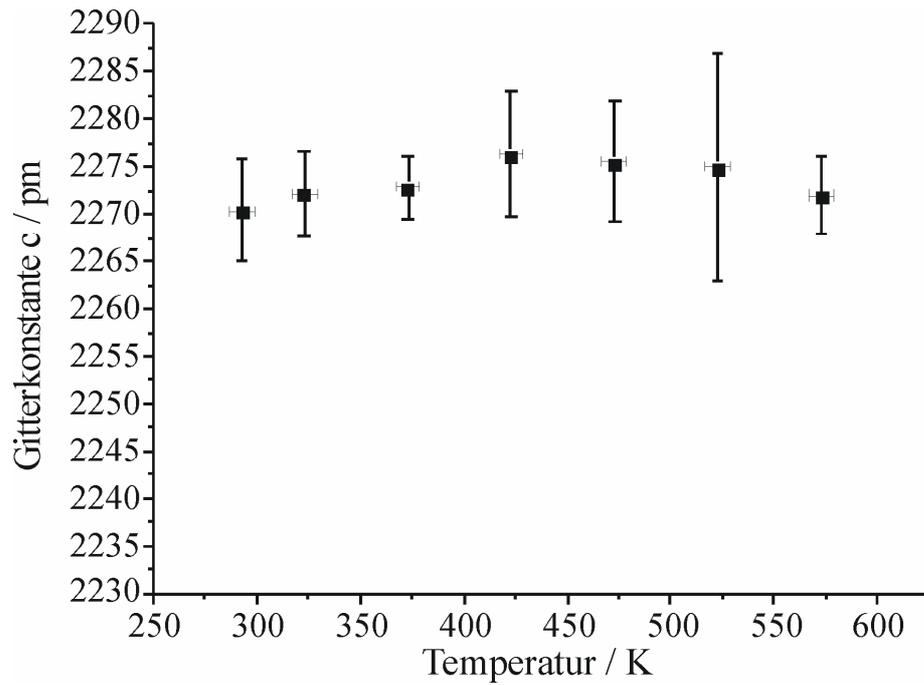


Abbildung 10.3: Temperaturabhängige Auftragung der Gitterkonstante c von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$.

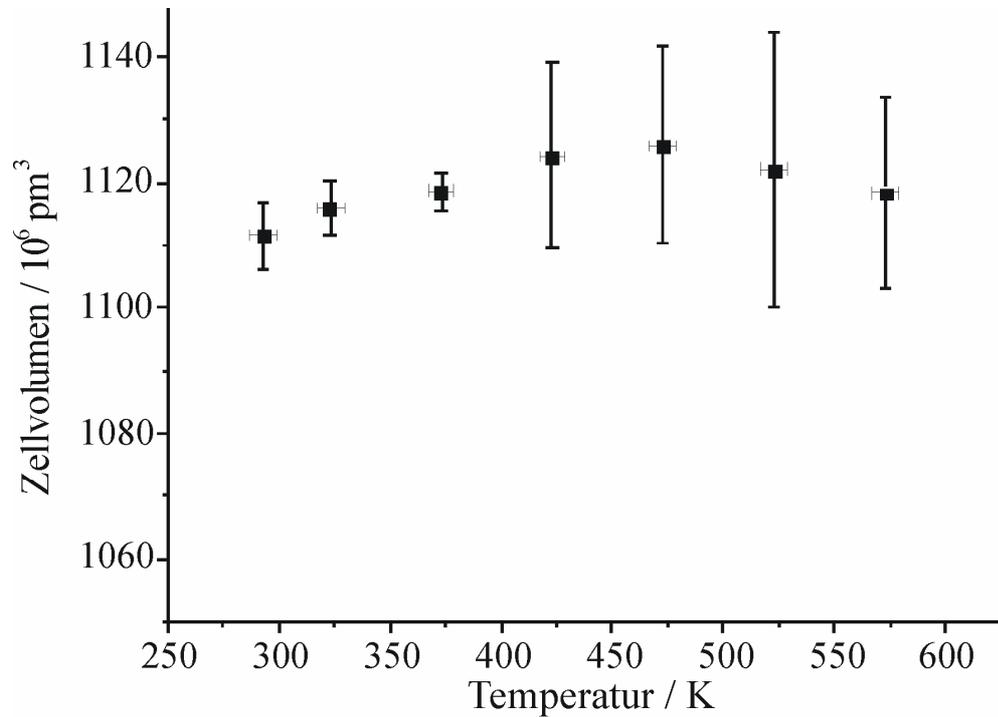


Abbildung 10.4: Temperaturabhängige Auftragung des Zellvolumens von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$.

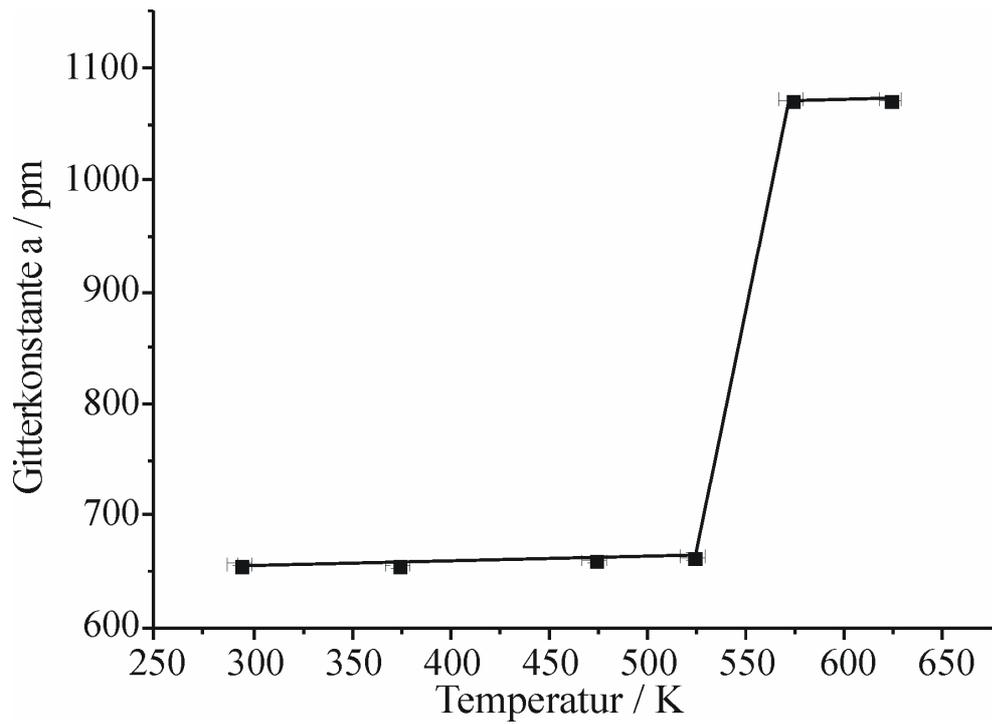


Abbildung 10.5: Temperaturabhängige Auftragung der Gitterkonstante a von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$. Zwischen 523 und 573 K erfolgt die Zersetzung zu $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{Br}$.

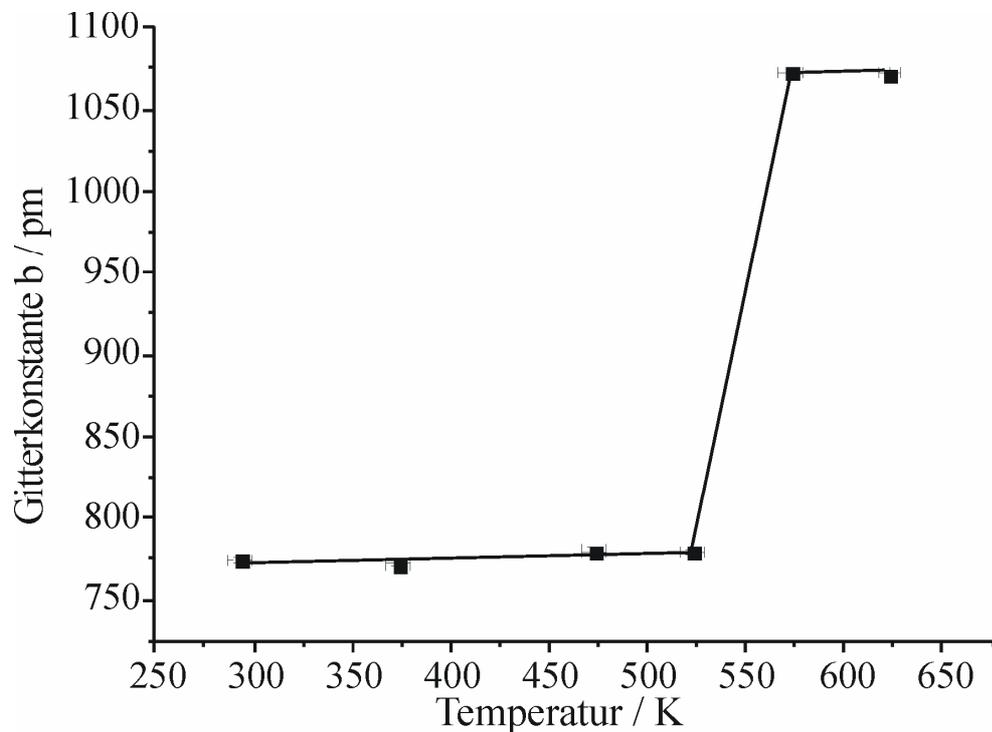


Abbildung 10.6: Temperaturabhängige Auftragung der Gitterkonstante b von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$.

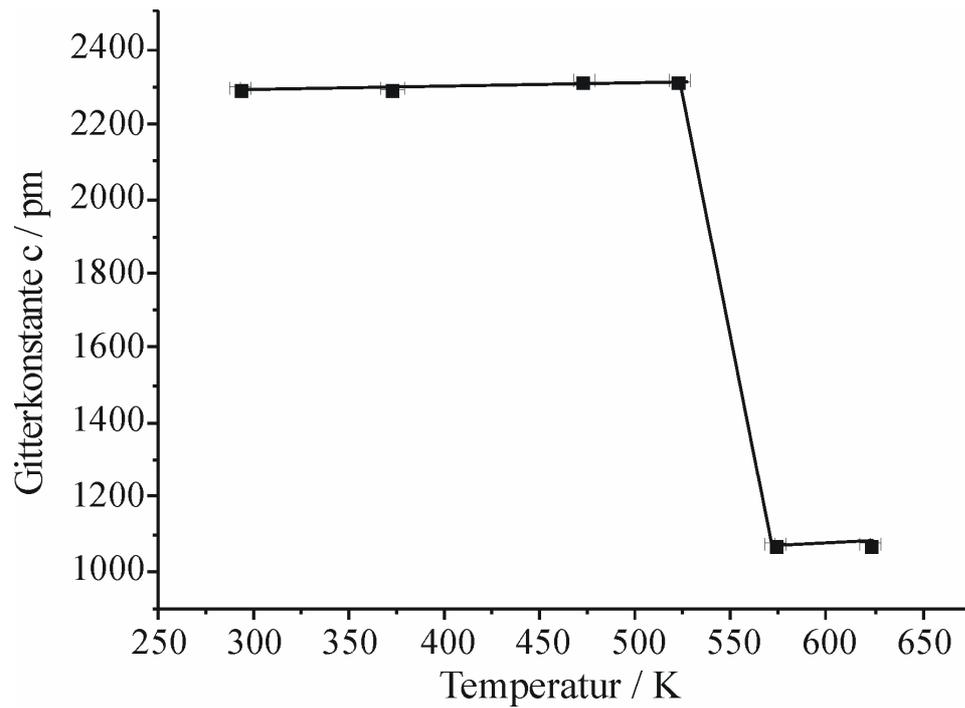


Abbildung 10.7: Temperaturabhängige Auftragung der Gitterkonstante c von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$.

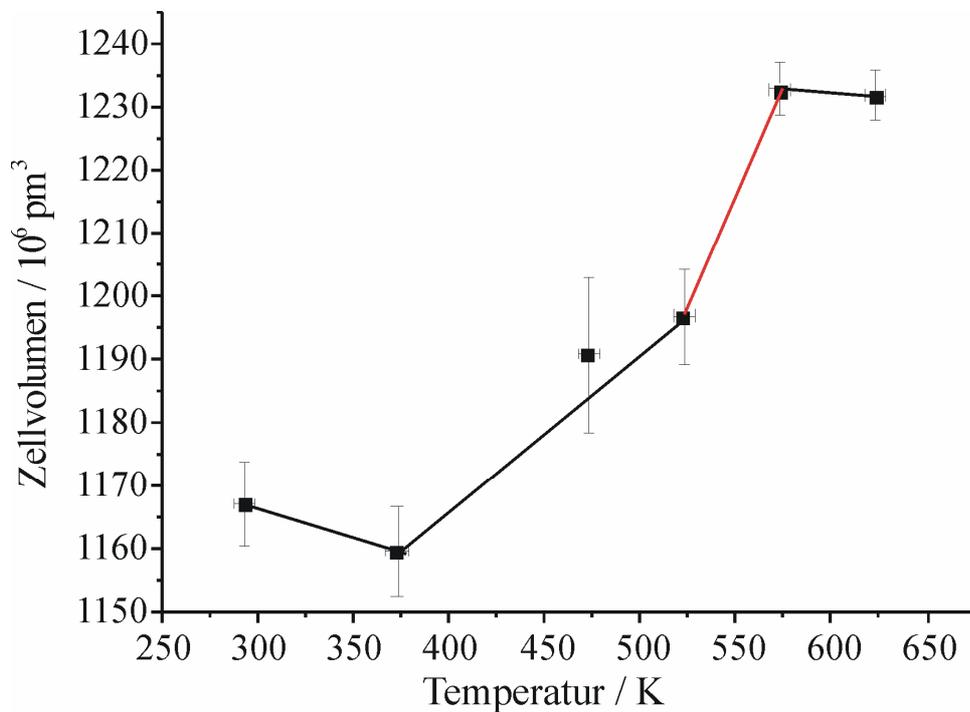


Abbildung 10.8: Temperaturabhängige Auftragung des Zellvolumens von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ (rote Linie: Zersetzung von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ zu $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{Br}$).

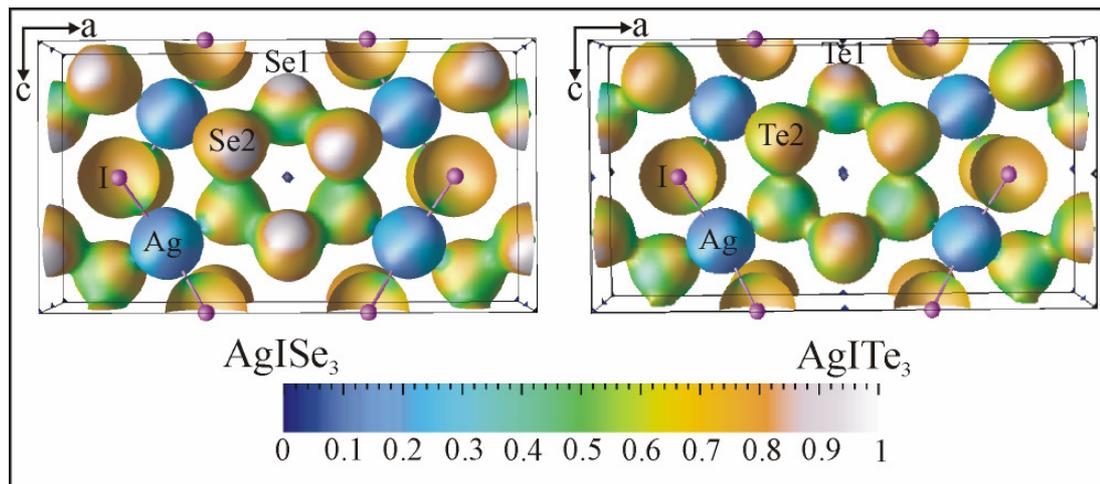


Abbildung 10.9: Bilder der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) von AgISe_3 (links) und AgITe_3 (rechts) berechnet für alle ELF-Werte mit einer Elektronendichte von $\rho^{\text{el.}} = 0.06 \text{ e}^-/\text{Bohr}^3$.

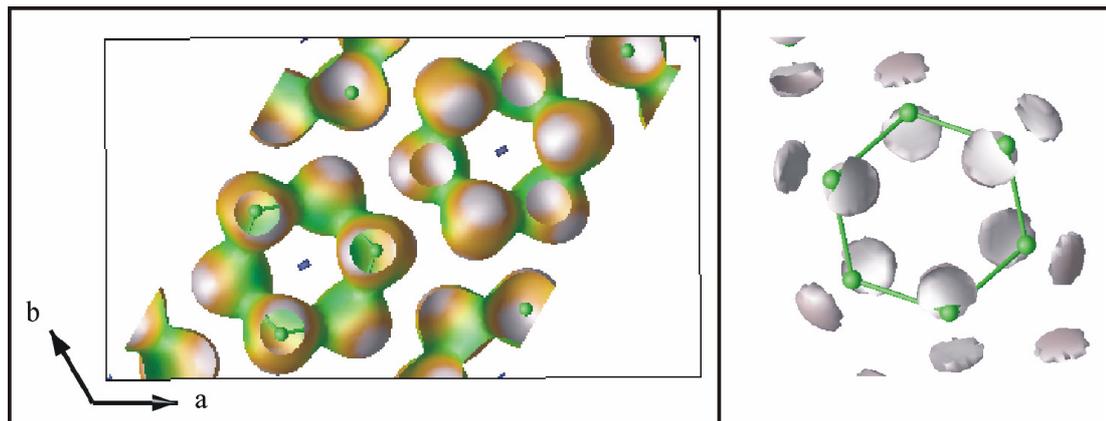


Abbildung 10.10: Bilder der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) von Se_6 [] mit einer Elektronendichte von $\rho^{\text{el.}} = 0.06 \text{ e}^-/\text{Bohr}^3$, Blick in [001] (links) und Se_6 -Molekül mit einem ELF Wert von 0.9 (rechts, freie Elektronenpaare sichtbar).

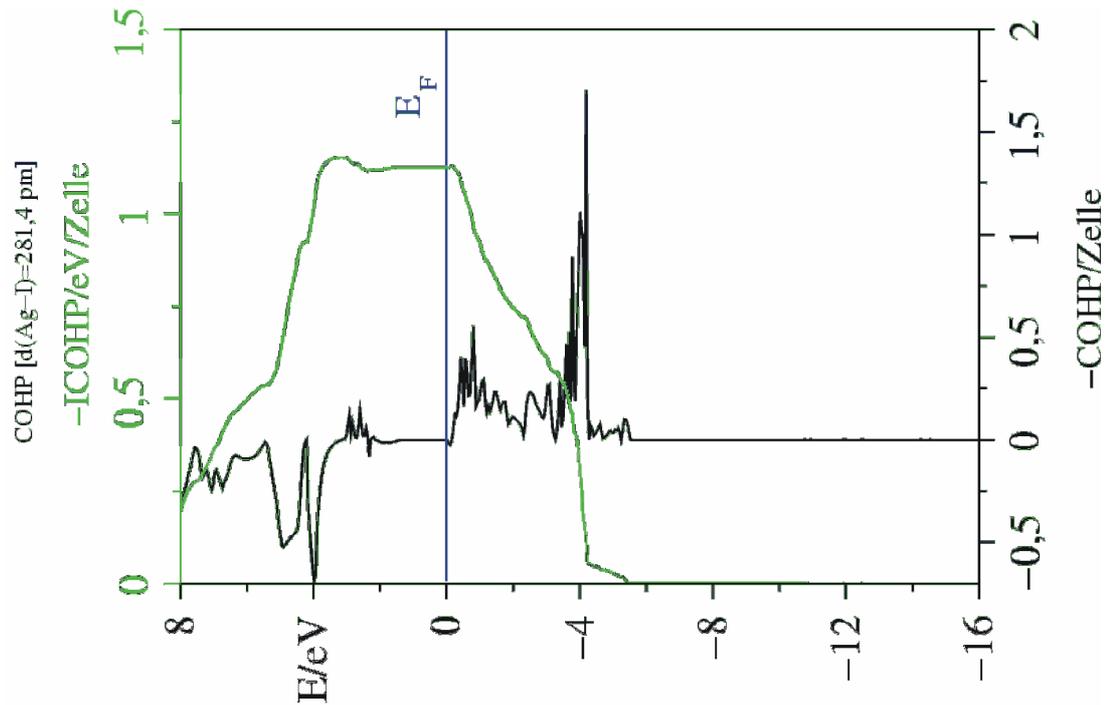


Abbildung 10.11: Darstellung der crystal orbital Hamilton populations (COHP) gemeinsam mit der integrierten COHP (ICOHP) für die Ag-I-Bindung in AgISe₃.

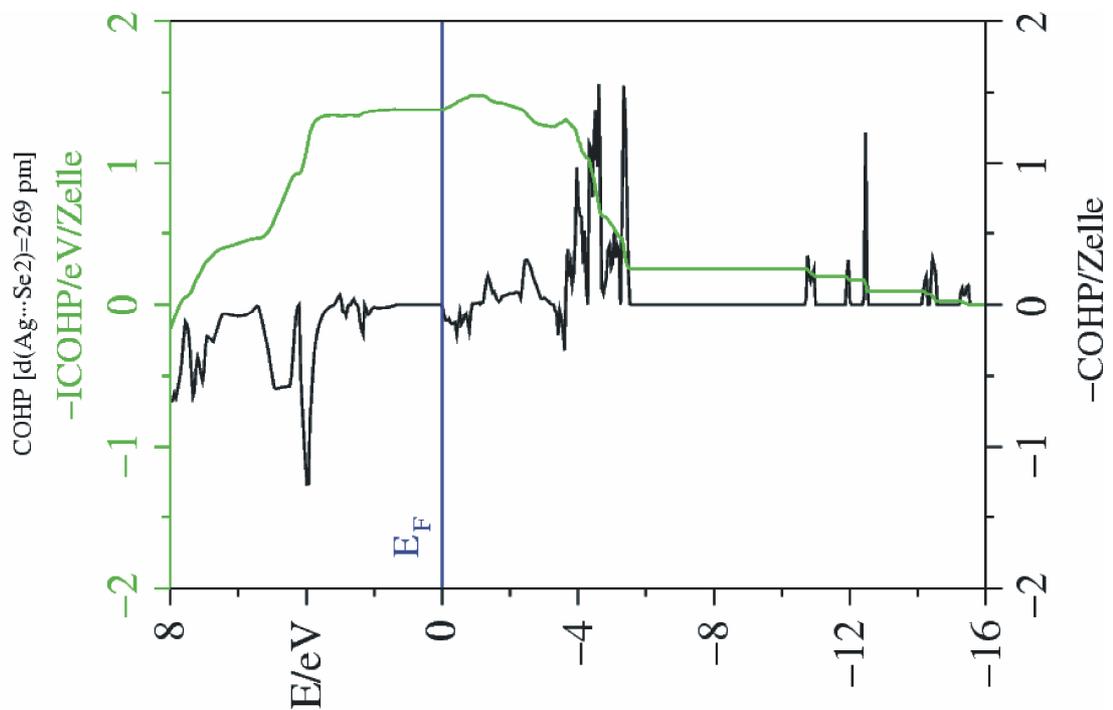


Abbildung 10.12: Darstellung der crystal orbital Hamilton populations (COHP) gemeinsam mit der integrierten COHP (ICOHP) für die Ag-Se₂-Bindung in AgISe₃.

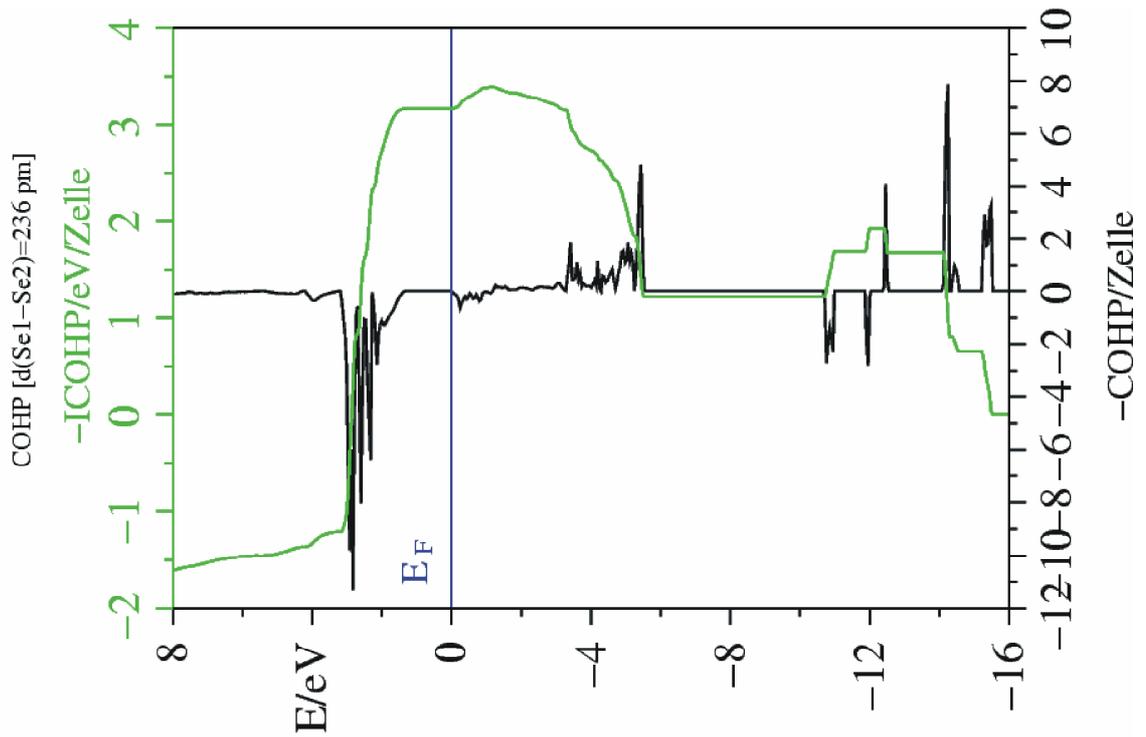


Abbildung 10.13: Darstellung der crystal orbital Hamilton populations (COHP) gemeinsam mit der integrierten COHP (ICOHP) für die Se1-Se2-Bindung in AgISe_3 .

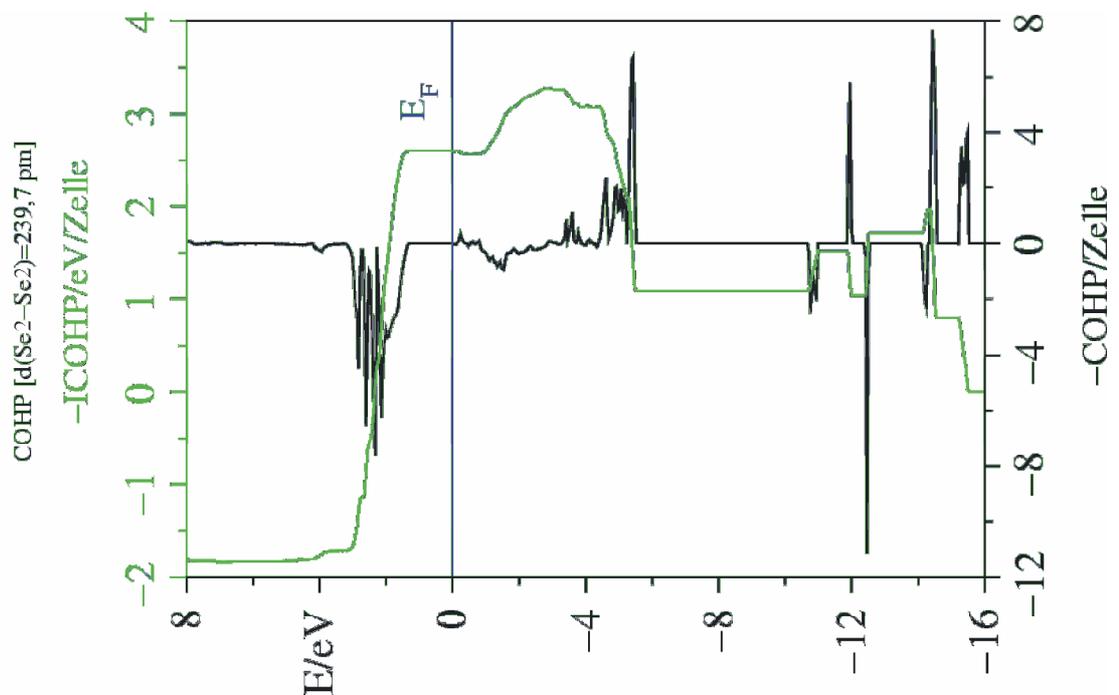


Abbildung 10.14: Darstellung der crystal orbital Hamilton populations (COHP) gemeinsam mit der integrierten COHP (ICOHP) für die Se2-Se2-Bindung in AgISe_3 .

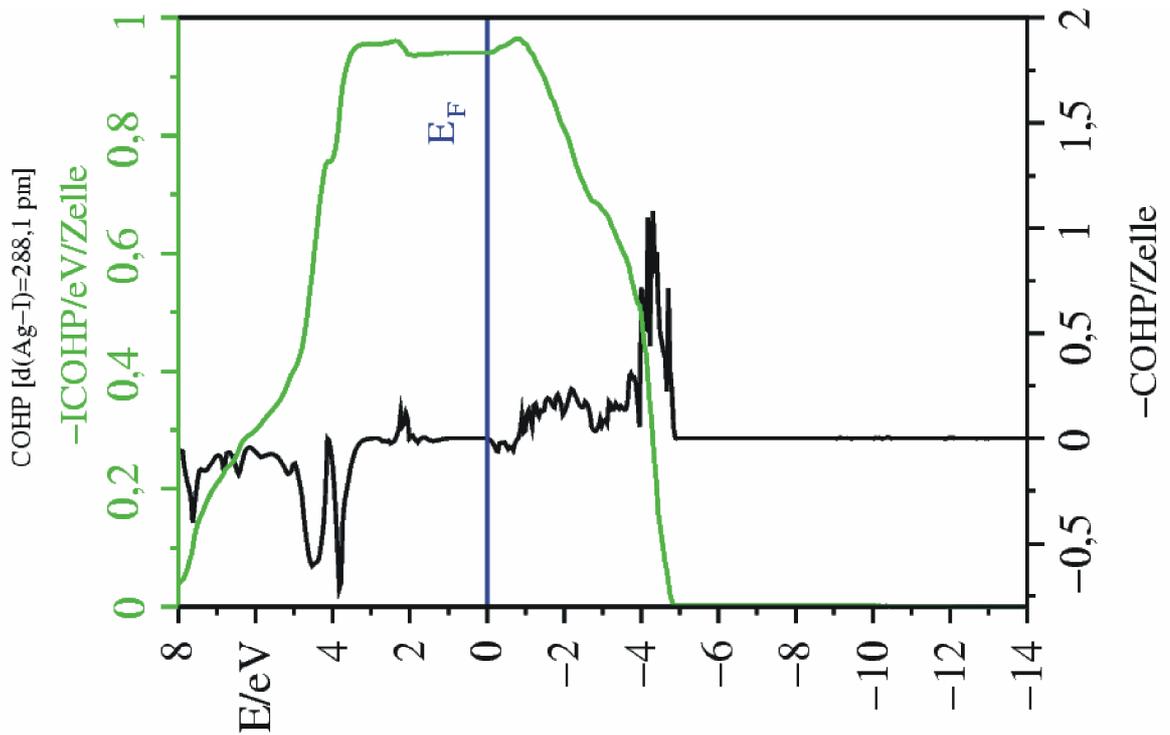


Abbildung 10.15: Darstellung der crystal orbital Hamilton populations (COHP) gemeinsam mit der integrierten COHP (ICOHP) für die Ag-I-Bindung in AgITe_3 .

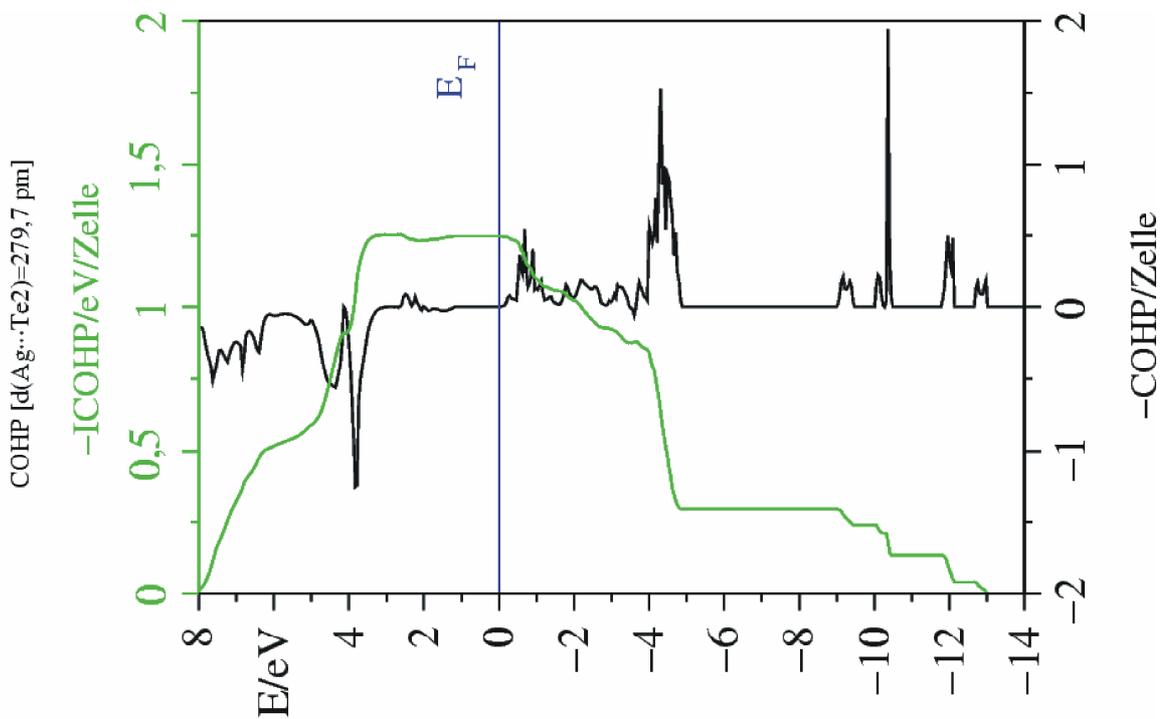


Abbildung 10.16: Darstellung der crystal orbital Hamilton populations (COHP) gemeinsam mit der integrierten COHP (ICOHP) für die Ag-Te₂-Bindung in AgITe_3 .

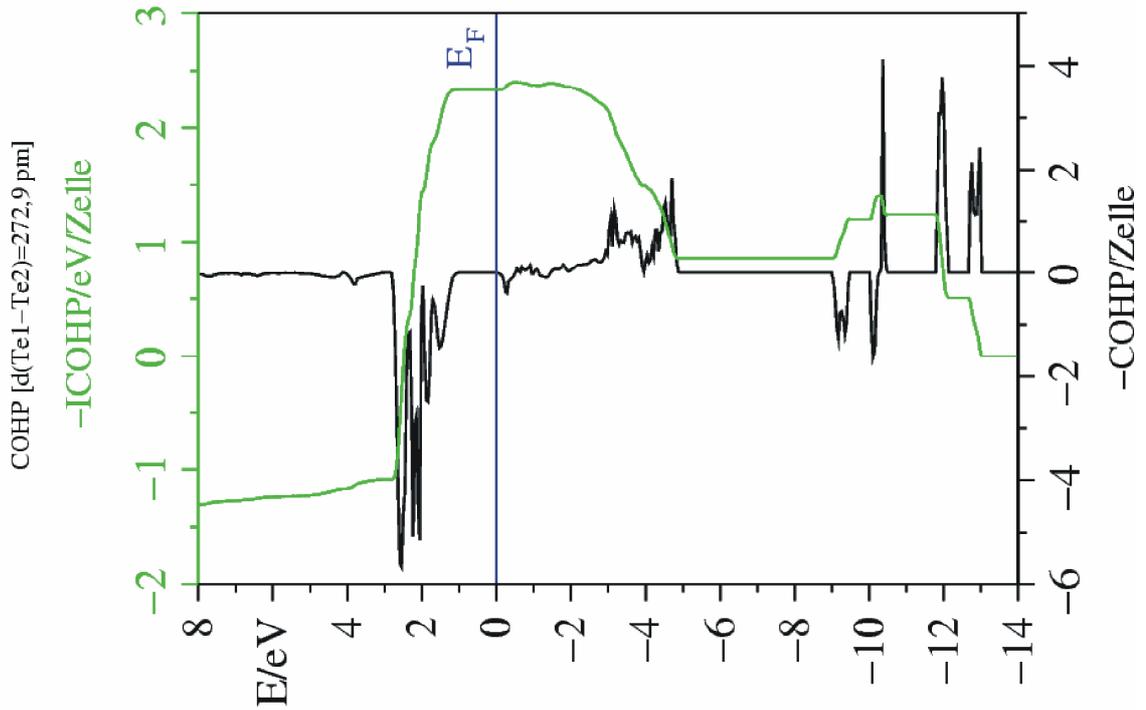


Abbildung 10.17: Darstellung der crystal orbital Hamilton populations (COHP) gemeinsam mit der integrierten COHP (ICOHP) für die Te1-Te2-Bindung in AgITe_3 .

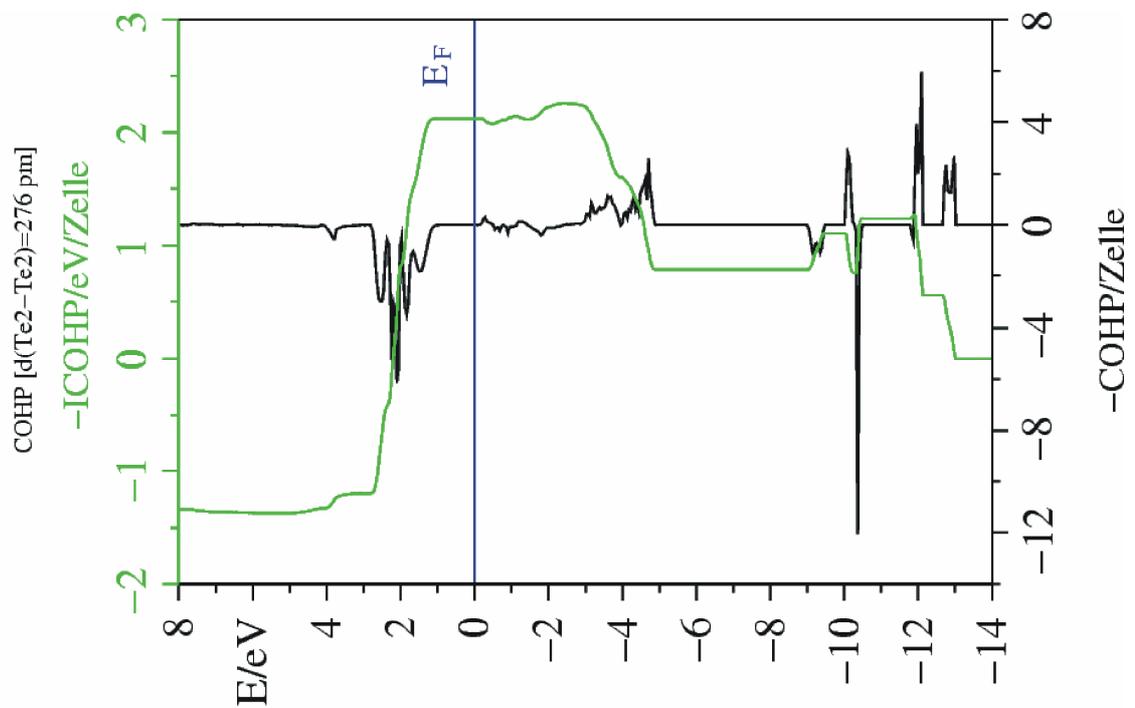


Abbildung 10.18: Darstellung der crystal orbital Hamilton populations (COHP) gemeinsam mit der integrierten COHP (ICOHP) für die Te2-Te2-Bindung in AgITe_3 .

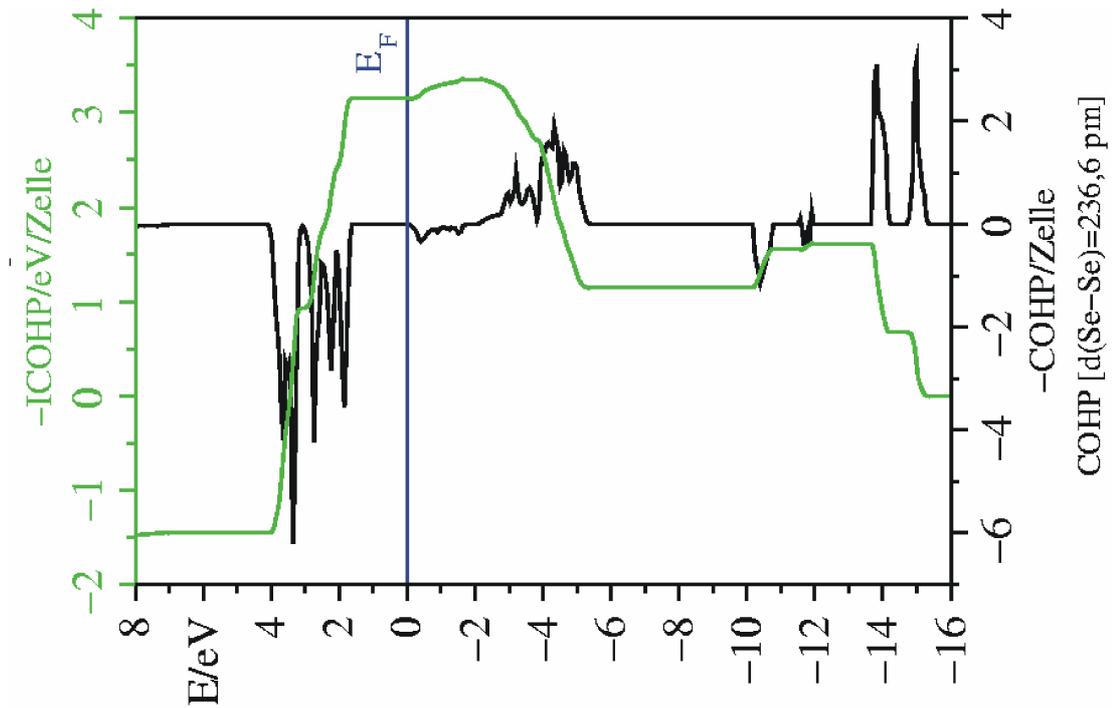


Abbildung 10.19: Darstellung der crystal orbital Hamilton populations (COHP) gemeinsam mit der integrierten COHP (ICOHP) für die Se-Se-Bindung in Se_6 .

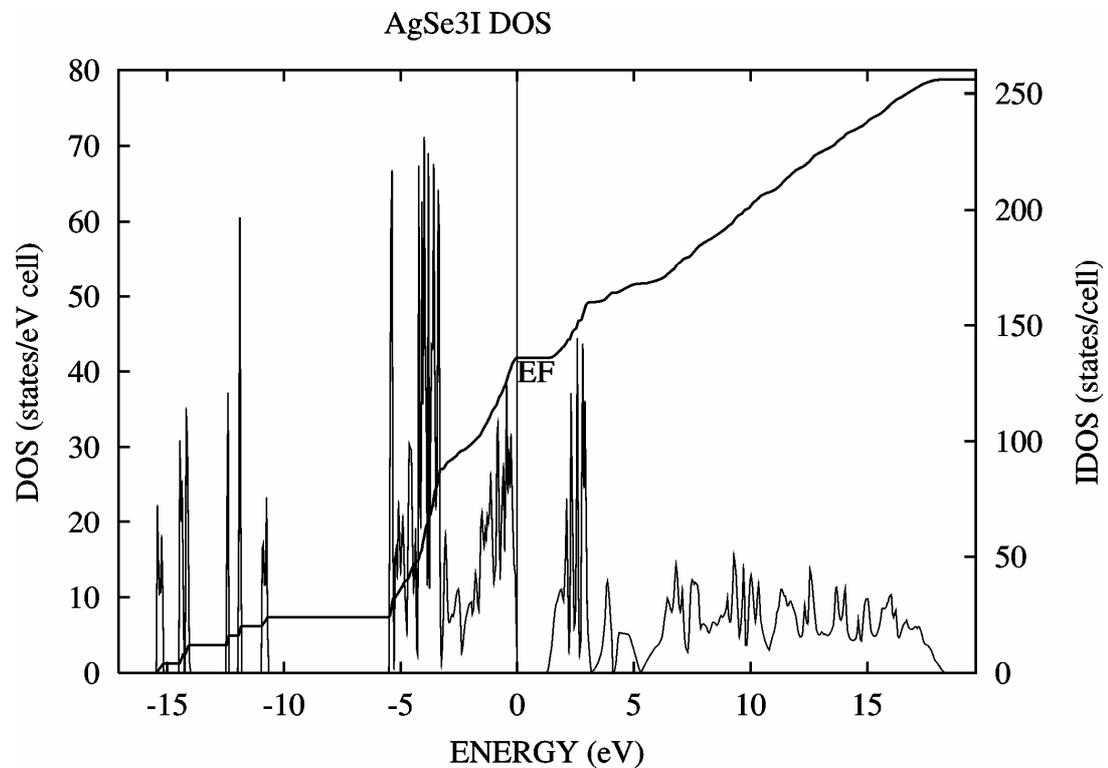


Abbildung 10.20: Darstellung der Gesamt-DOS von AgISe_3 gemeinsam mit der integrierten DOS (IDOS).

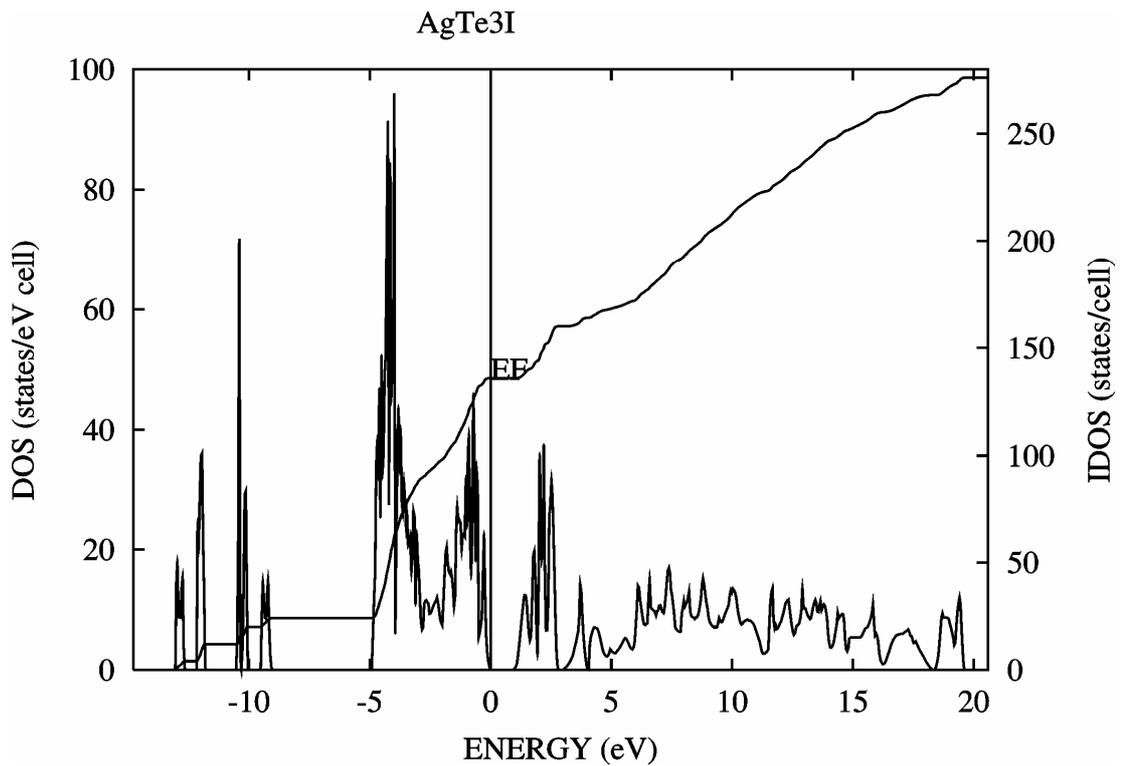


Abbildung 10.21: Darstellung der Gesamt-DOS von AgTe_3I gemeinsam mit der integrierten DOS (IDOS).

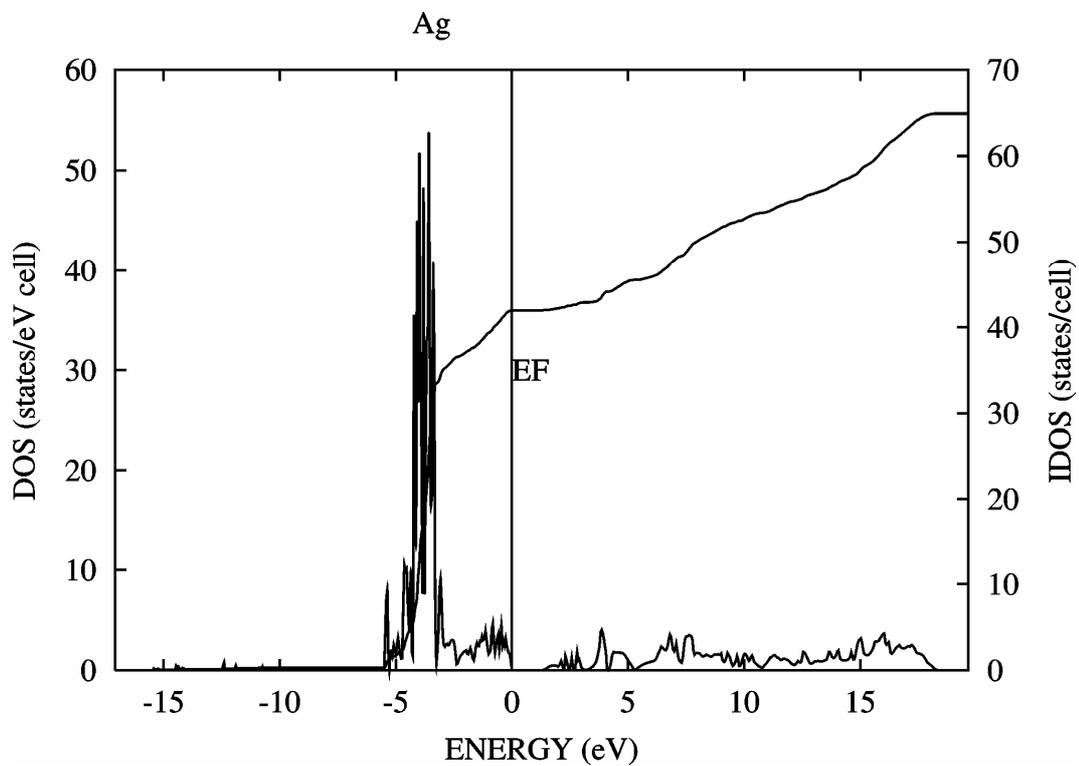


Abbildung 10.22: Darstellung der DOS von Ag in AgISe_3 gemeinsam mit der integrierten DOS (IDOS).

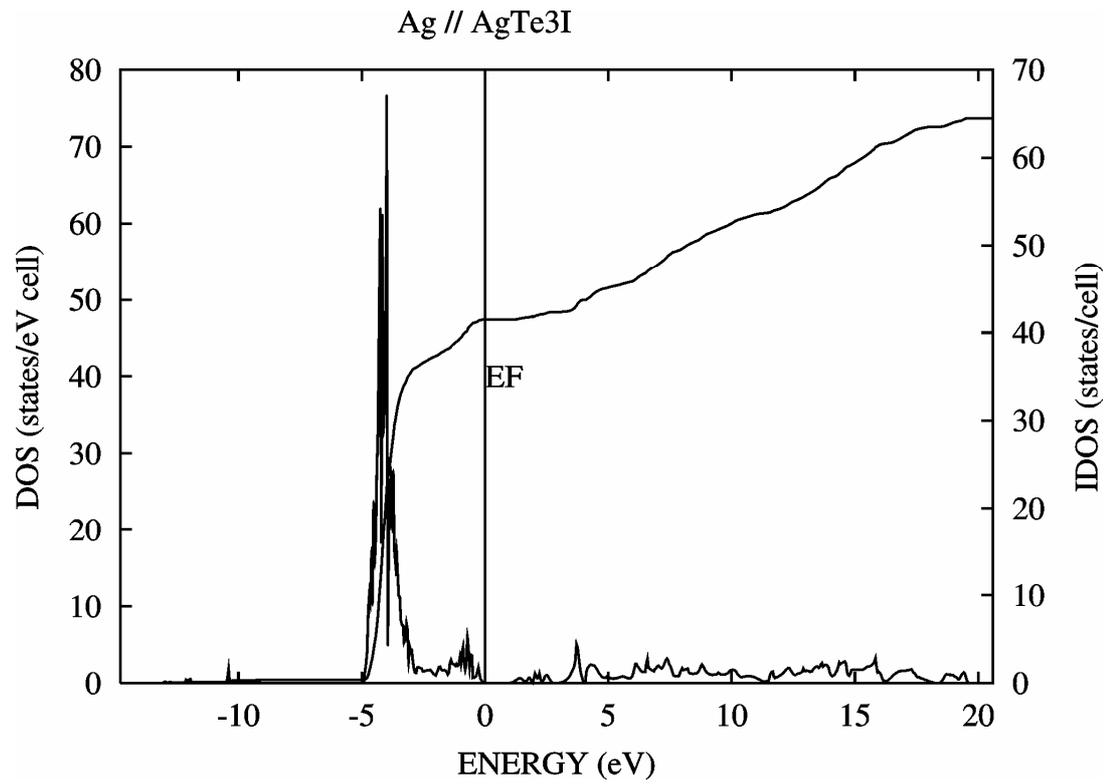


Abbildung 10.23: Darstellung der DOS von Ag in AgTe_3I gemeinsam mit der integrierten DOS (IDOS).

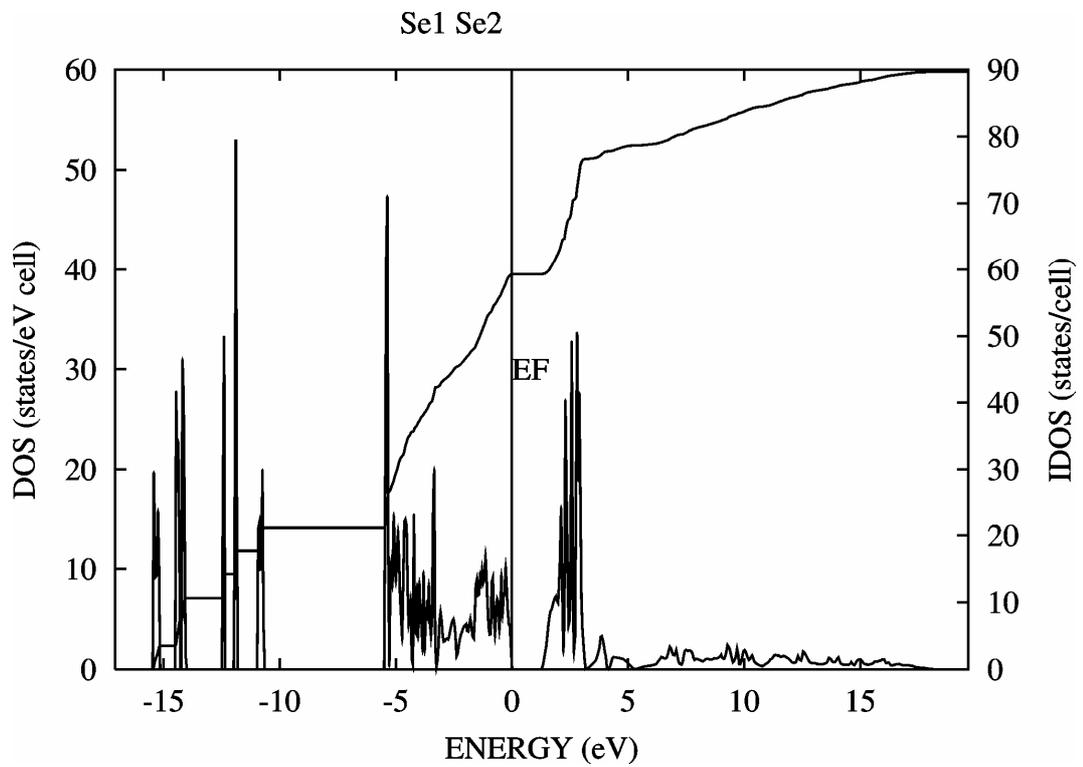


Abbildung 10.24: Darstellung der DOS von Se1 und Se2 in AgISe_3 gemeinsam mit der integrierten DOS (IDOS).

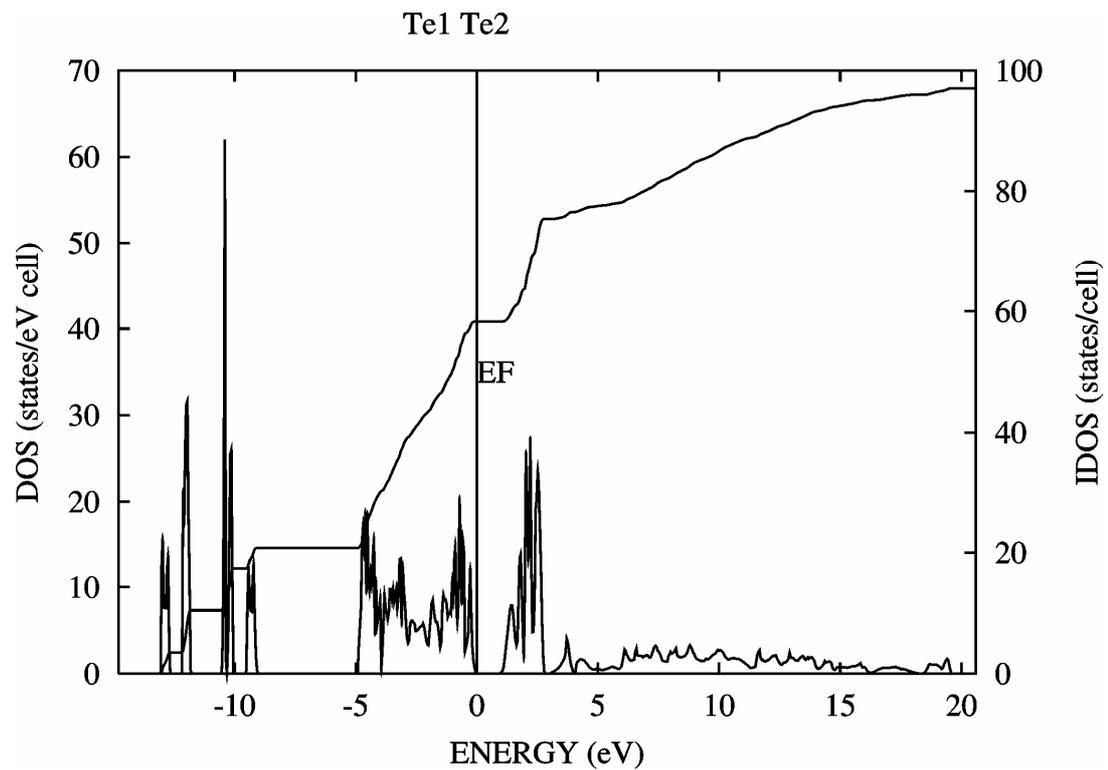


Abbildung 10.25: Darstellung der DOS von Te1 und Te2 in AgITe_3 gemeinsam mit der integrierten DOS (IDOS).

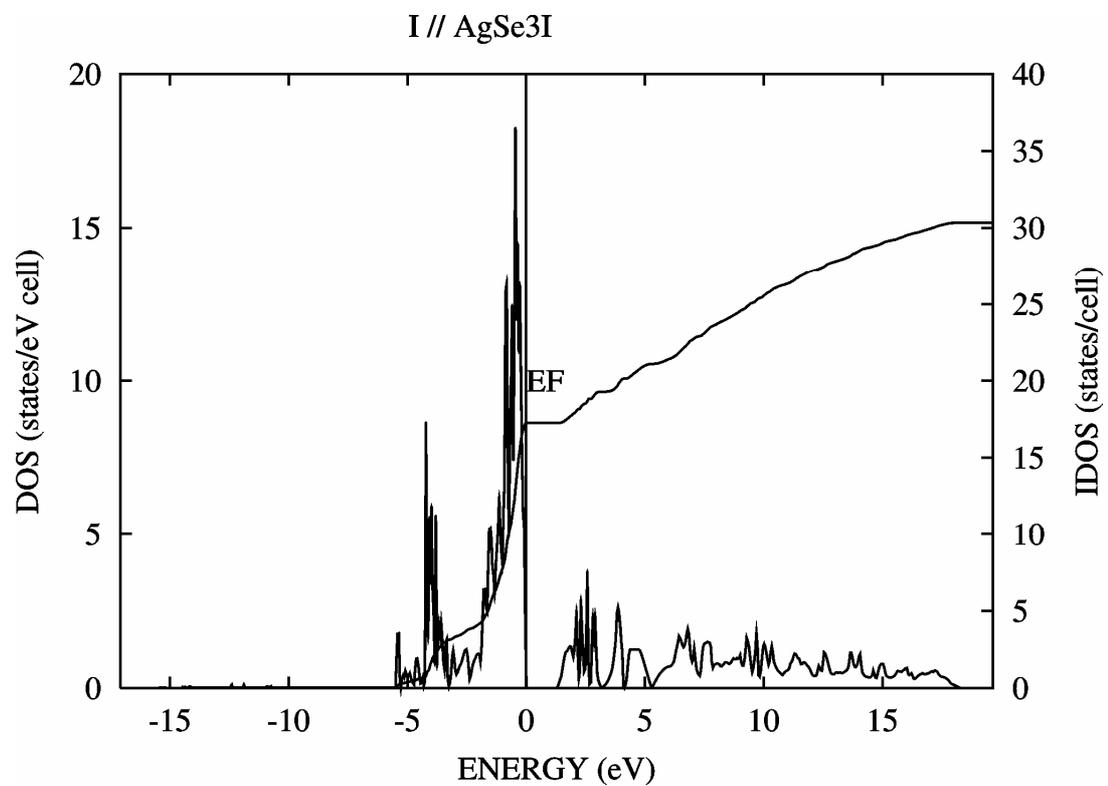


Abbildung 10.26: Darstellung der DOS von I in AgISe_3 gemeinsam mit der integrierten DOS (IDOS).

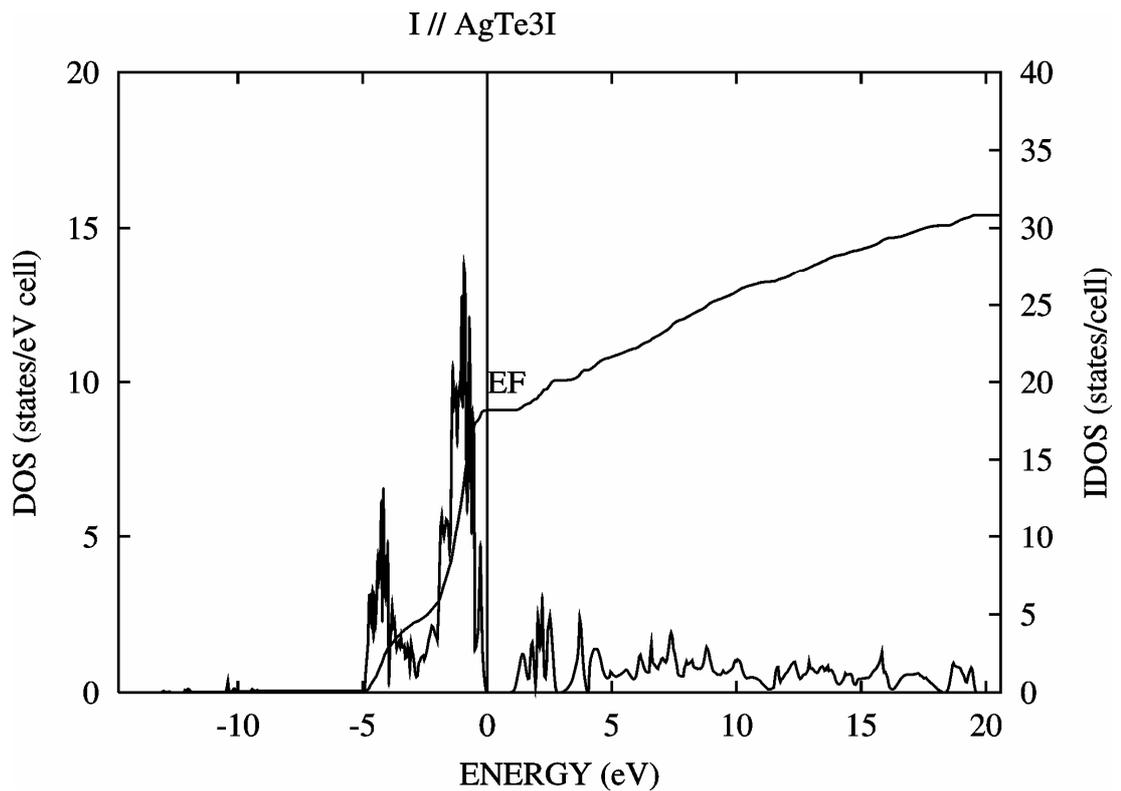


Abbildung 10.27: Darstellung der DOS von I in AgITe_3 gemeinsam mit der integrierten DOS (IDOS).

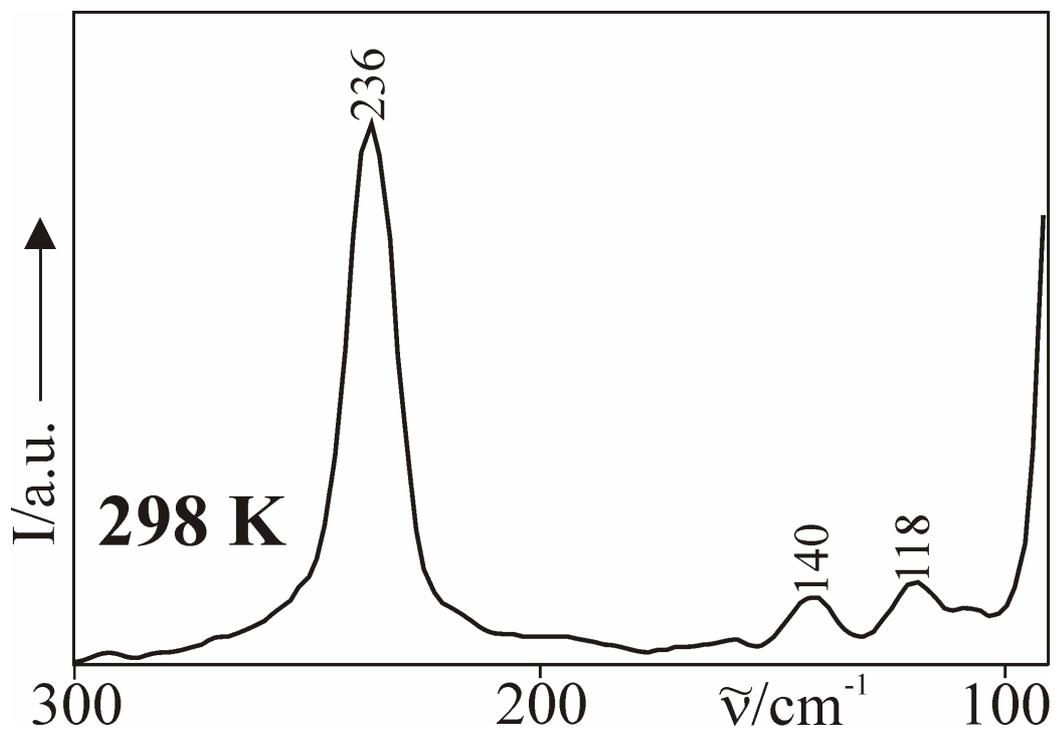


Abbildung 10.28: RT-Raman-Spektrum von Ag_2Se .

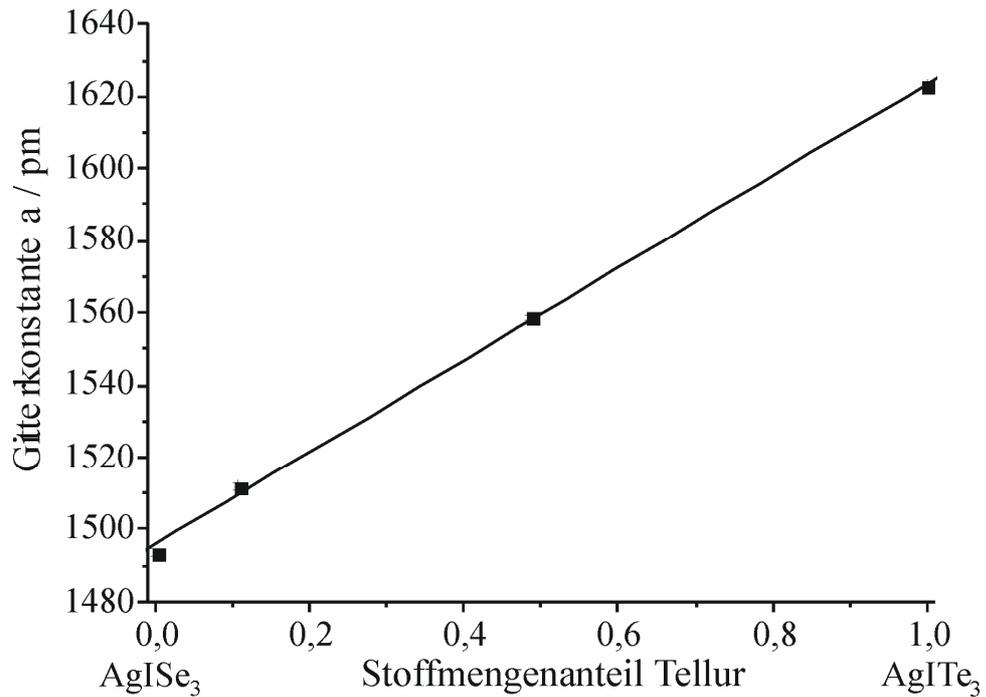


Abbildung 10.29: Auftragung der Gitterkonstante a gegen den Stoffmengenanteil von Tellur der Verbindungen $\text{AgISe}_{3-x}\text{Te}_{3-3x}$. Der Fehler der Gitterkonstante entspricht der dreifachen Standardabweichung der Daten von den EK-Messungen.

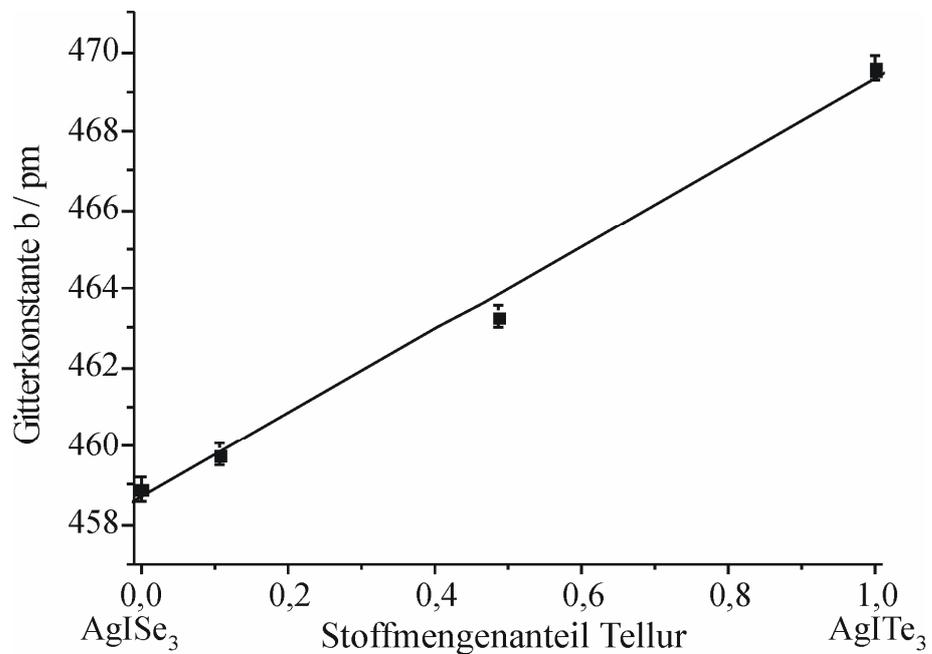


Abbildung 10.30: Auftragung der Gitterkonstante b gegen den Stoffmengenanteil von Tellur der Verbindungen $\text{AgISe}_{3-x}\text{Te}_{3-3x}$. Der Fehler der Gitterkonstante entspricht der dreifachen Standardabweichung der Daten von den EK-Messungen.

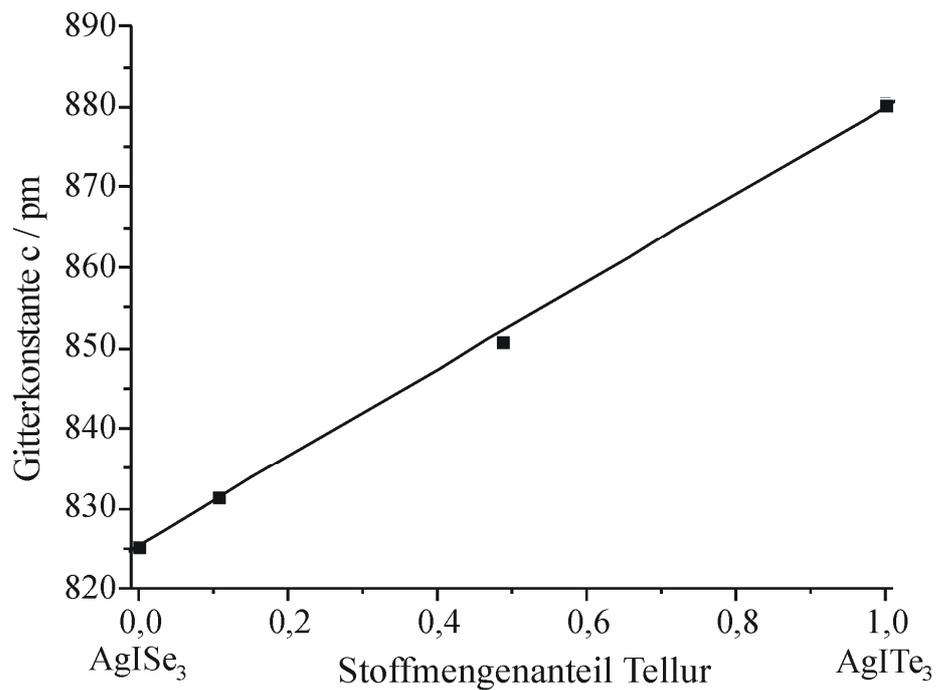


Abbildung 10.31: Auftragung der Gitterkonstante c gegen den Stoffmengenanteil von Tellur der Verbindungen $\text{AgISe}_{3x}\text{Te}_{3-3x}$. Der Fehler der Gitterkonstante entspricht der dreifachen Standardabweichung der Daten von den EK-Messungen.

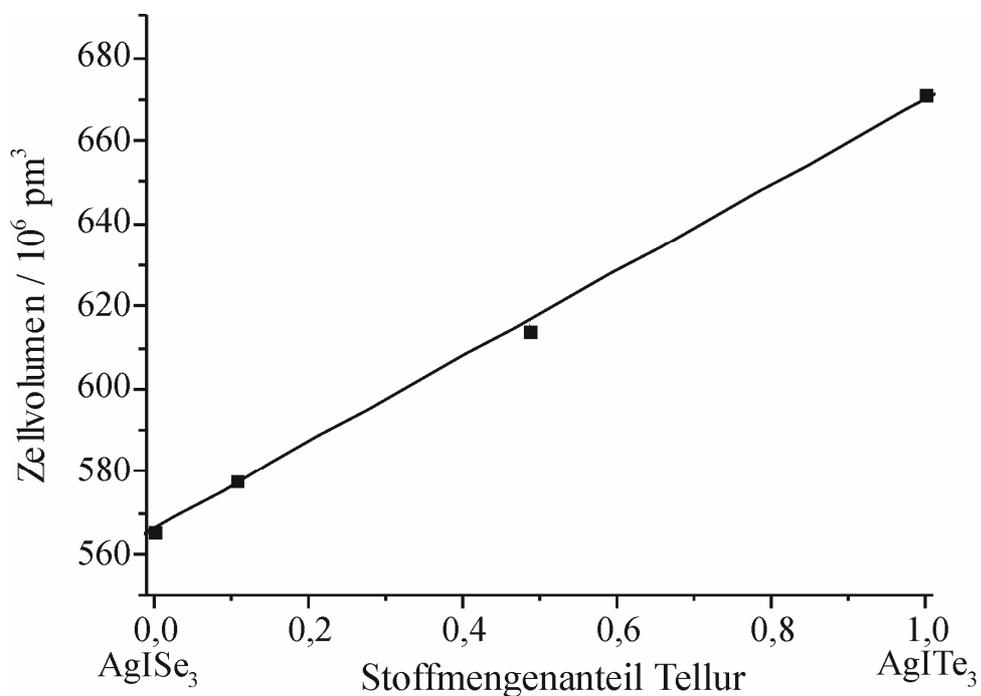


Abbildung 10.32: Auftragung des Zellvolumens gegen den Stoffmengenanteil von Tellur der Verbindungen $\text{AgISe}_{3x}\text{Te}_{3-3x}$. Der Fehler der Gitterkonstante entspricht der dreifachen Standardabweichung der Daten von den EK-Messungen.

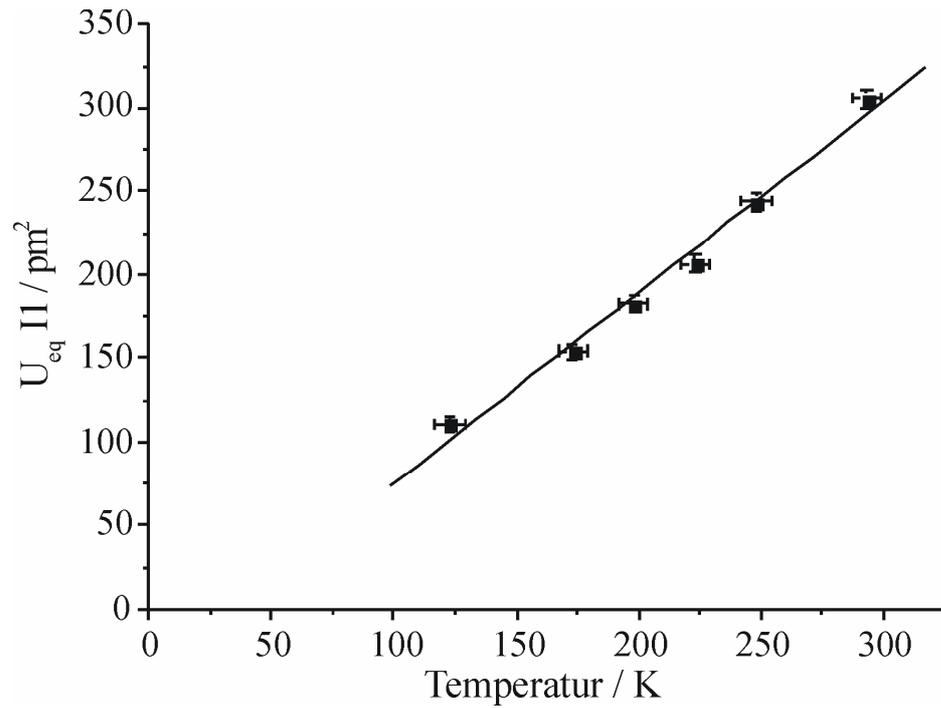


Abbildung 10.33: Temperaturabhängiger Verlauf der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von I1 in $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

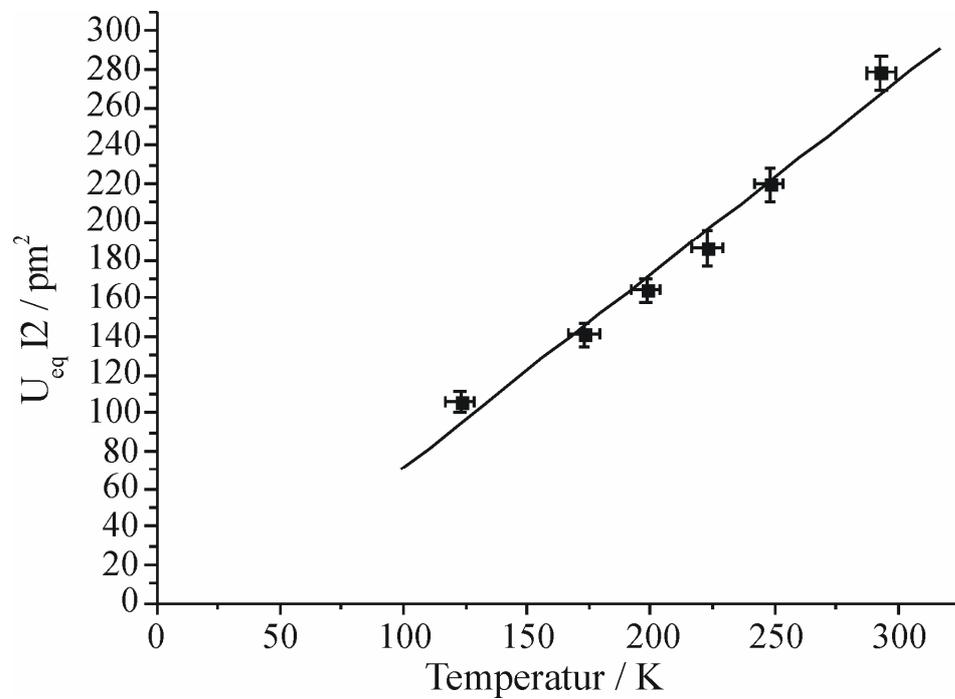


Abbildung 10.34: Temperaturabhängiger Verlauf der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von I2 in $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

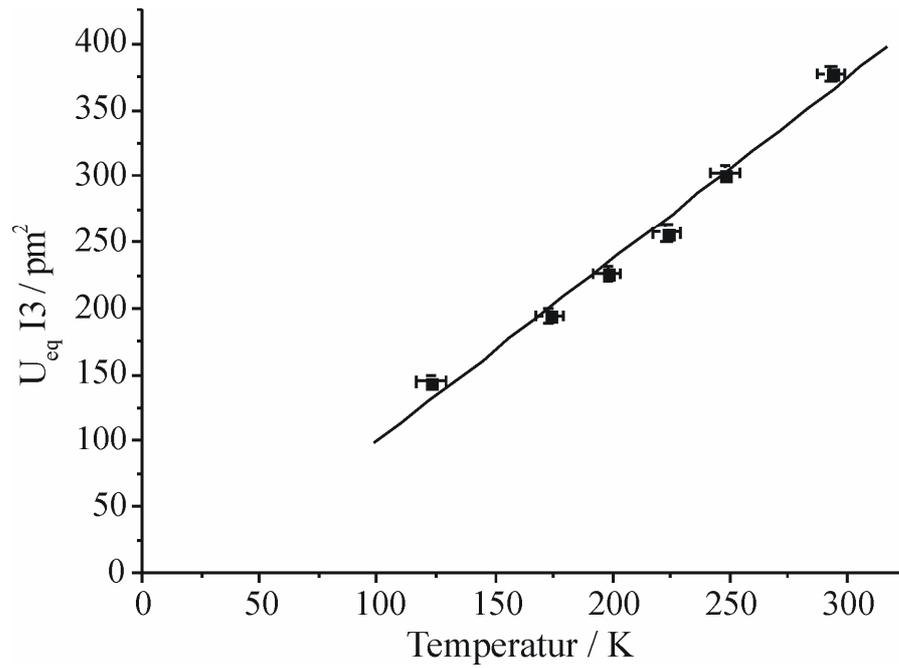


Abbildung 10.35: Temperaturabhängiger Verlauf der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von I3 in $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

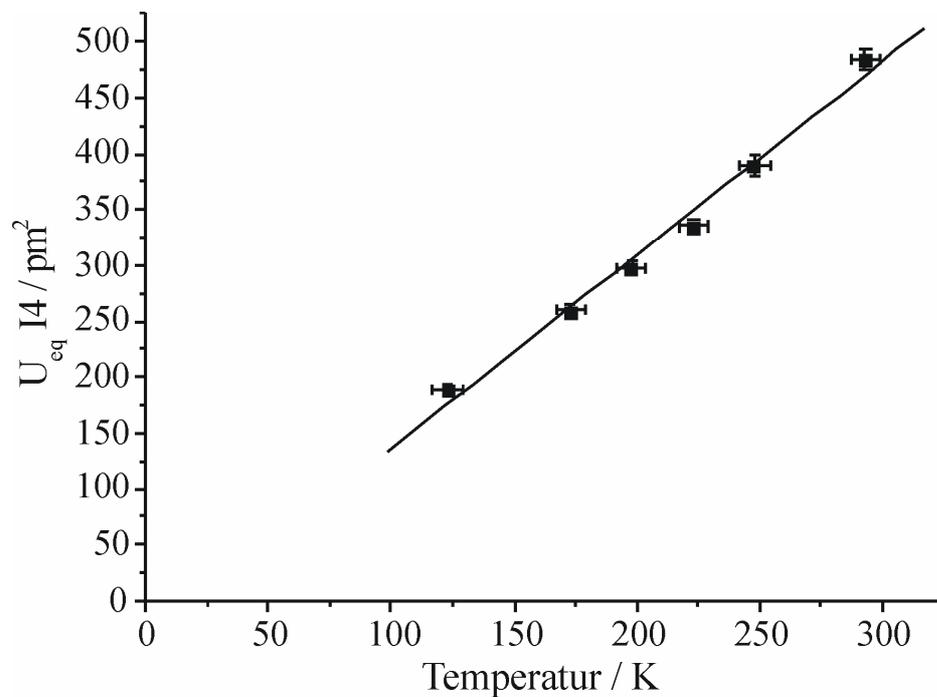


Abbildung 10.36: Temperaturabhängiger Verlauf der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von I4 in $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

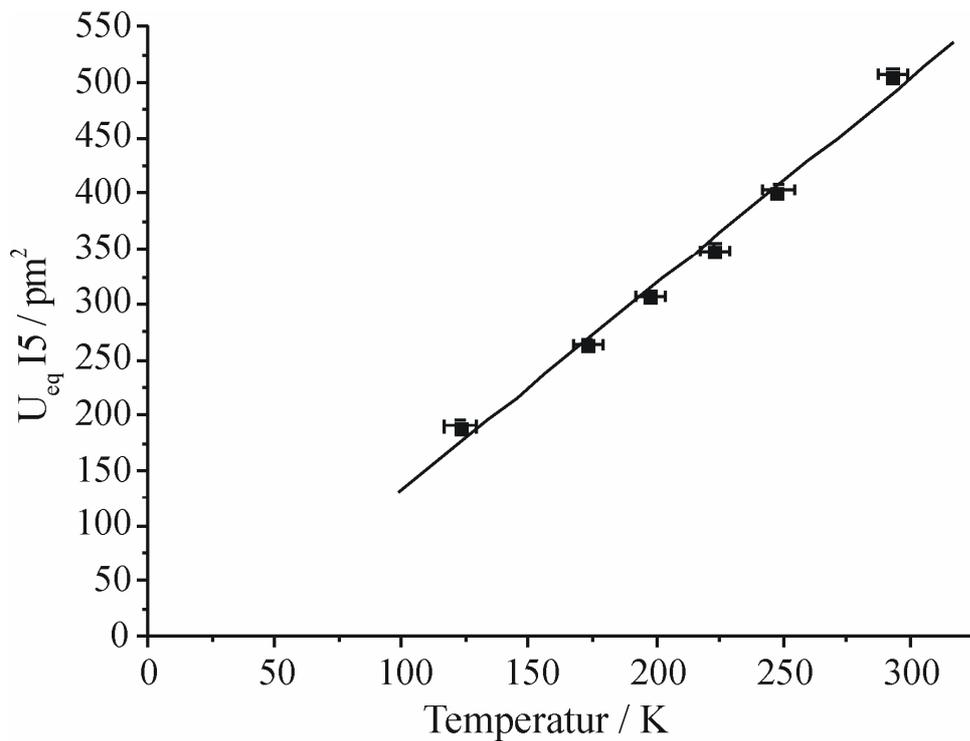


Abbildung 10.37: Temperaturabhängiger Verlauf der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von I5 in $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

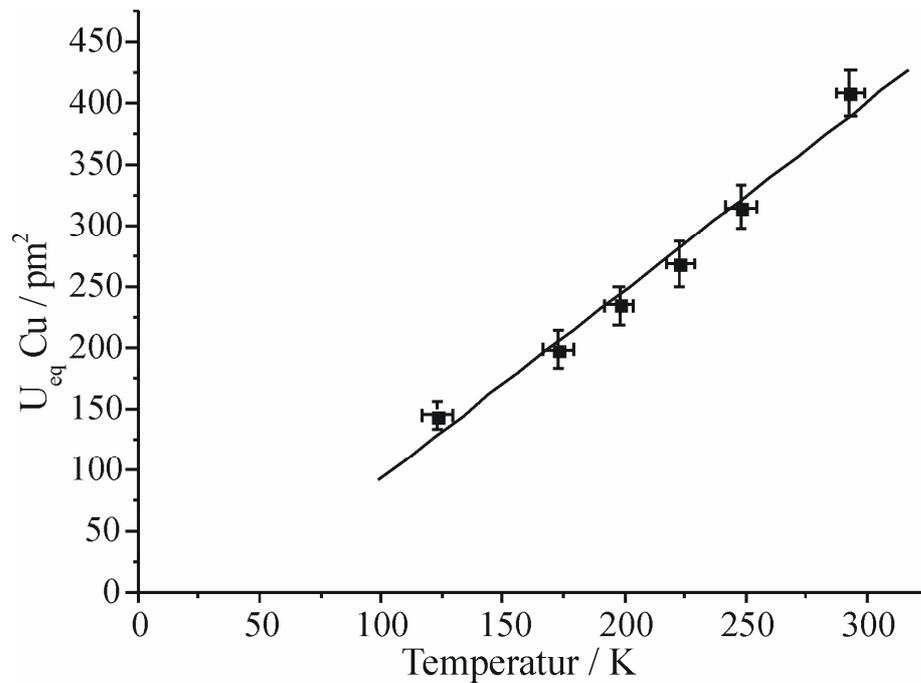


Abbildung 10.38: Temperaturabhängiger Verlauf der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von Cu in $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

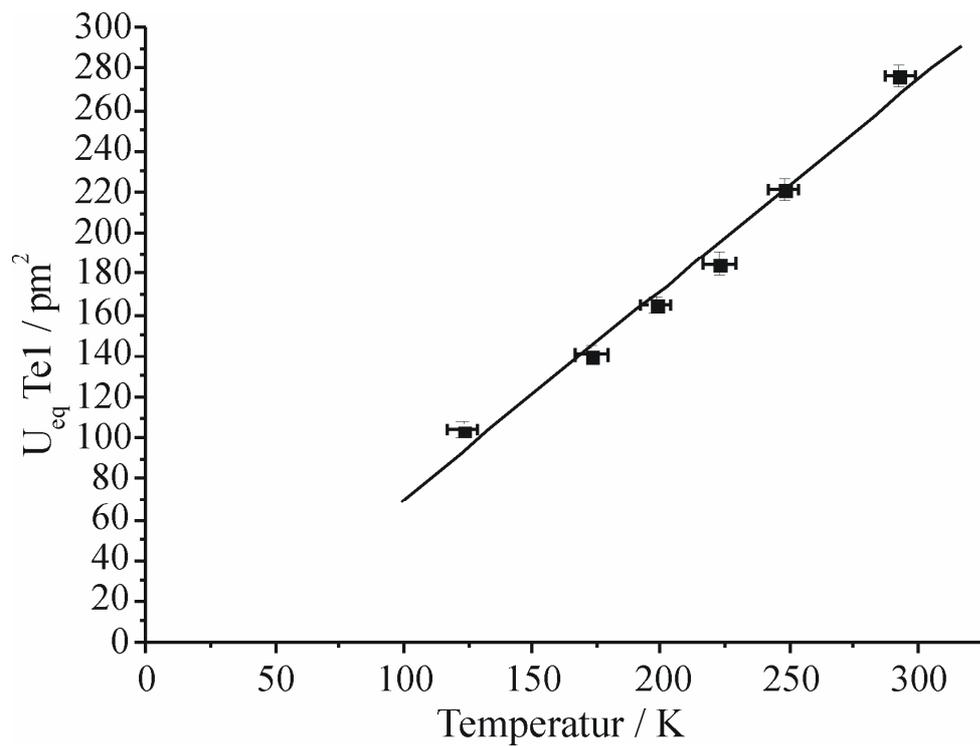


Abbildung 10.39: Temperaturabhängiger Verlauf der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von Te1 in $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

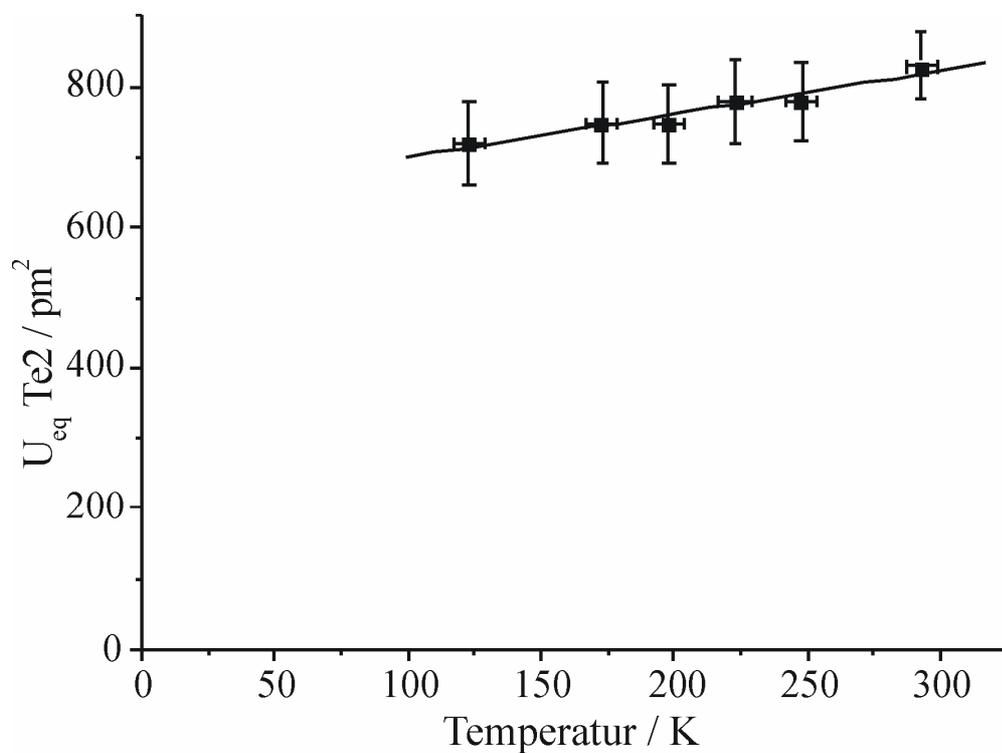


Abbildung 10.40: Temperaturabhängiger Verlauf der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von Te2 in $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

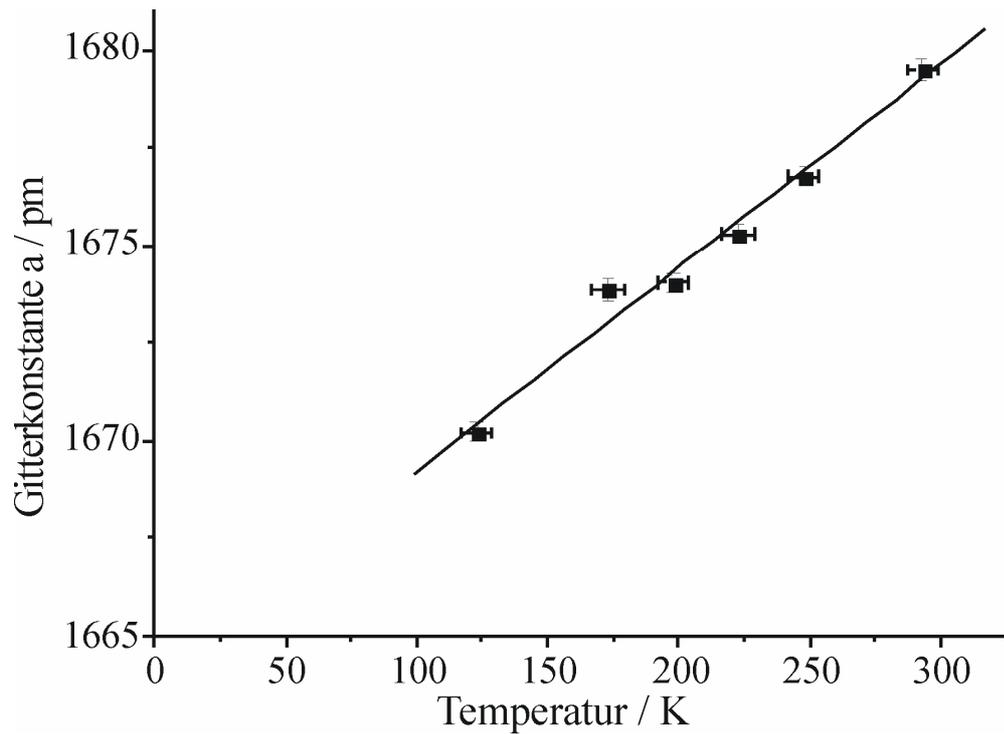


Abbildung 10.41: Temperaturabhängige Auftragung der Gitterkonstante a von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

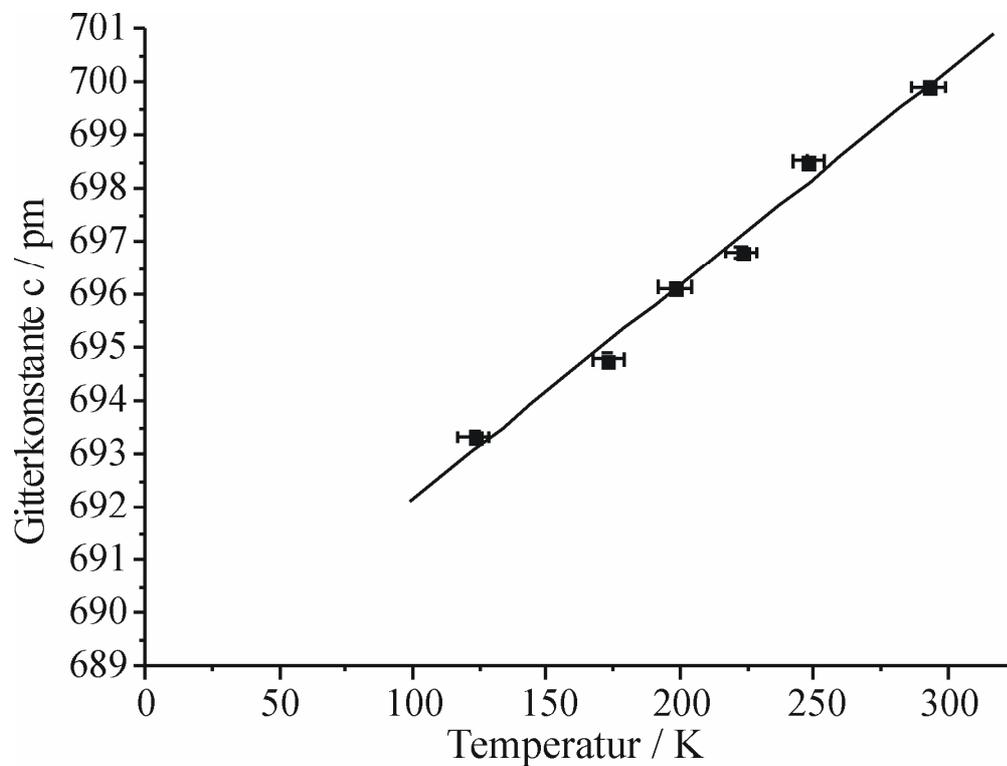


Abbildung 10.42: Temperaturabhängige Auftragung der Gitterkonstante c von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

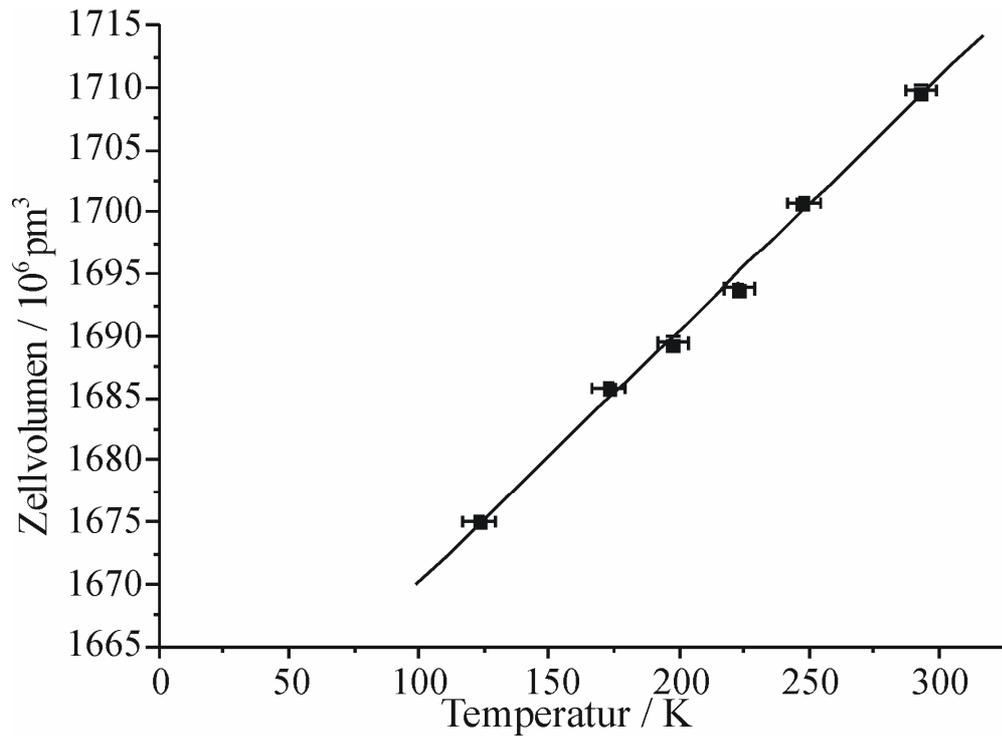


Abbildung 10.43: Temperaturabhängige Auftragung des Zellvolumens von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

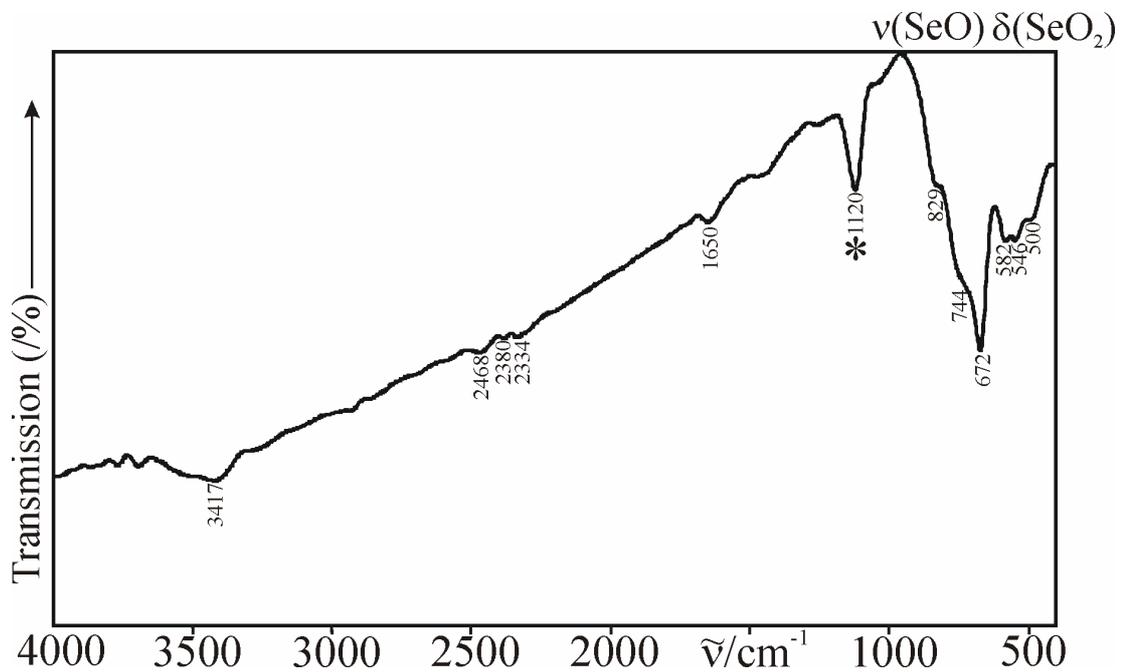


Abbildung 10.44: RT-IR-Spektrum des Entwässerungsproduktes (CoSeO_3) von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (die mit Stern markierte Bande ist auf eine Verunreinigung des Kaliumbromids zurückzuführen).

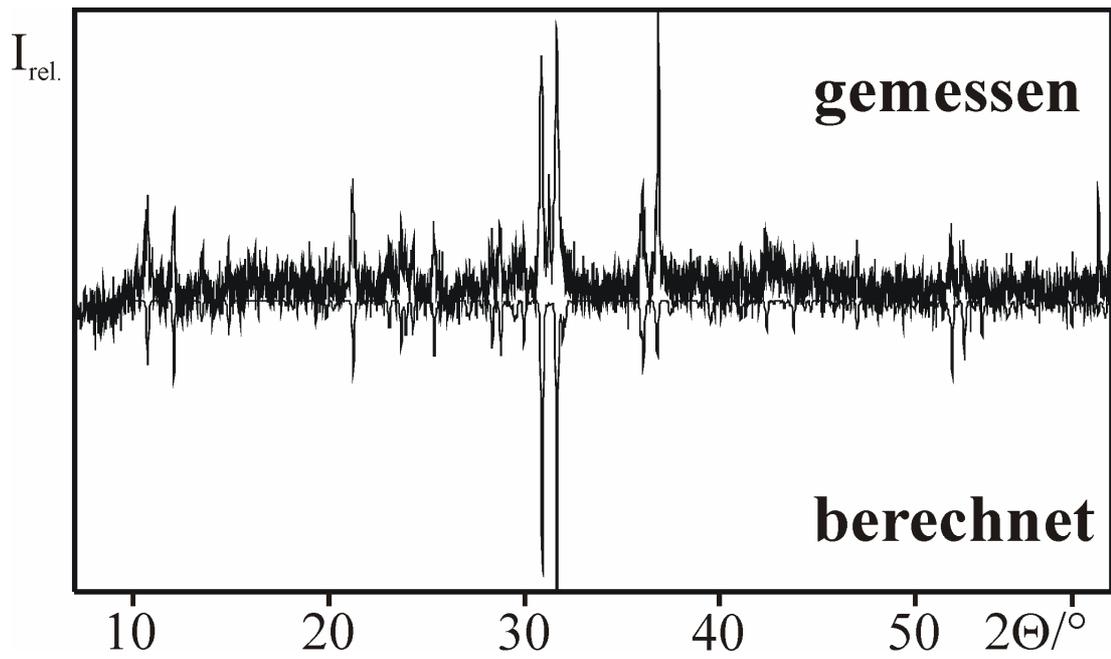


Abbildung 10.45: Gemessenes Pulverdiffraktogramm des Entwässerungsproduktes von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (oben) und Vergleich mit einem aus EK-Daten berechneten Pulverdiffraktogramm von $\text{CoSeO}_3\text{-II}$ (unten).

10.4 Tabellen

Tabelle 10.1: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag1	793(13)	670(11)	785(13)	-344(9)	-341(10)	349(9)
Ag2	424(12)	376(12)	1520(30)	0	318(15)	0
Ag3	451(10)	527(11)	1330(20)	53(7)	451(11)	38(11)
Ag4	1530(40)	1170(30)	1990(50)	570(30)	1180(40)	1200(40)
Ge	165(9)	162(10)	230(10)	0	0(6)	0
S1	210(20)	390(30)	250(30)	0	-20(19)	0
S2	189(17)	181(17)	390(20)	-33(12)	20(11)	-7(11)
S3	220(20)	290(20)	310(30)	0	50(20)	0
Cl1	270(20)	290(30)	580(40)	0	50(20)	0
Cl2	330(30)	320(30)	430(30)	0	-60(20)	0

Tabelle 10.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) von $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag1	1089(19)	865(16)	842(15)	-585(14)	-511(13)	513(12)
Ag2	475(14)	318(12)	1970(40)	0	490(20)	0
Ag3	483(11)	513(12)	1460(20)	51(9)	528(12)	-10(13)
Ag4	1790(50)	1110(30)	2250(60)	780(30)	1560(50)	1280(40)
Ge	145(9)	164(10)	200(10)	0	-8(7)	0
S1	180(20)	310(30)	250(20)	0	-13(18)	0
S2	183(14)	179(16)	331(18)	-25(13)	5(13)	-4(13)
S3	180(20)	280(30)	220(20)	0	58(17)	0
Br1	259(11)	254(11)	504(14)	0	35(9)	0
Br2	293(11)	293(12)	394(13)	0	-31(9)	0

Tabelle 10.3: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) von AgISe_3 .

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag	351(9)	532(12)	378(9)	0	25(7)	0
Se1	250(9)	382(13)	241(9)	0	0	31(9)
Se2	254(7)	315(9)	257(7)	4(5)	6(5)	14(6)
I	365(7)	345(11)	304(7)	0	0	19(6)

Tabelle 10.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) von AgITe_3 .

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag	251(3)	388(4)	359(4)	0	48(3)	0
Te1	158(2)	309(3)	188(3)	0	0	38(2)
Te2	153(2)	208(2)	169(2)	6(2)	1(2)	-6 (2)
I	234(2)	273(3)	178(3)	0	0	8(2)

Tabelle 10.5: Zuordnung der Raman-Banden ($/\text{cm}^{-1}$) von AgISe_3 und AgITe_3 im Vergleich mit CuISe_3 , CuBrSe_3 und Se_6 .

AgISe_3	AgITe_3	CuISe_3	CuBrSe_3	Se_6	Zuordnung
264 (s)		263.8 (s)	273 (s)		$\nu(\text{Se-Se})$
		255.3 (m)			$\nu(\text{Se-Se})$
		247.2(sh)			$\nu(\text{Se-Se})$
241 (s)		242.7(s)	248 (s)	247	$\nu(\text{Se-Se})$
				221	$\nu(\text{Se-Se})$
	180 (s)				$\nu(\text{Te-Te})$
		177.5(w)			?
			172 (m)		$\nu(\text{Cu-Br})$
	170 (s)				$\nu(\text{Te-Te})$
160 (m)		164.5(w)			$\delta(\text{Ring})$
			150 (m)		$\delta(\text{Ring})$
		140.5(m)			$\delta(\text{Ring})$
		127.2 (w)		129	$\delta(\text{Ring})$
128 (w)	118 (w)				$\delta(\text{Ring})$ od. $\nu(\text{Ag-I})$
104 (w)	103 (w)				$\tau(\text{Ring})$ od. $\nu(\text{AgI})$
		98.1 (w)	106 (m)	102	$\tau(\text{Ring})$

Tabelle 10.6: Zuordnung der FIR-Banden ($/\text{cm}^{-1}$) von AgISe_3 und AgITe_3 im Vergleich mit Se_6 und Te_8 .

AgISe_3	AgITe_3	Se_6	Te_8	Zuordnung
438	438			Kombination, Oberton
	387			Kombination, Oberton
390	380			Kombination, Oberton
		253		$\nu(\text{Se-Se})$
	248			$\nu(\text{Ag-I})$
224	230			$\nu(\text{Ag-I})$
			182	$\nu(\text{Te-Te})$
170				$\delta(\text{Ring})$
138		151		$\delta(\text{Ring})$
119	116			$\nu(\text{Ag-I})$
113				$\tau(\text{Ring})$ od. $\nu(\text{Ag-I})$
		103		$\tau(\text{Ring})$
	101			$\tau(\text{Ring})$
	94			$\delta(\text{Ring})$
61	68			$\delta(\text{Ring})$ od. $\delta(\text{Ag-I}_2)$
	60		62	$\delta(\text{Ring})$ od. $\delta(\text{Ag-I}_2)$
	56			$\delta(\text{Ring})$
47				$\delta(\text{Ring})$
	45		45	$\delta(\text{Ring})$
30				Gitterschw.

Tabelle 10.7: Mess- und Verfeinerungsparameter von $\text{AgISe}_{2.68}\text{Te}_{0.32}$ und $\text{AgISe}_{1.54}\text{Te}_{1.46}$.

Name	Silber – tri(selen, tellur)iodid	
Summenformel	$\text{AgISe}_{2.68}\text{Te}_{0.32}$	$\text{AgISe}_{1.54}\text{Te}_{1.46}$
Molmasse $/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	487.2	542.7
Temperatur /K		293(2)
Wellenlänge /pm		71.069
ϕ -Inkrement $/^\circ$		1.3
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	orthorhombisch, <i>Pmna</i> , <i>oP20</i>	
Gitterkonstanten /pm	a = 1512.1(3), b = 459.8(1), c = 831.4(2)	a = 1558.6(3), b = 463.3(1), c = 850.8(2)
Zellvolumen $/10^6 \text{ pm}^3$	578.0(2)	614.4(2)
Z, röntgen. Dichte $/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	4, 5.979	4, 5.888
Absorptionskoeffizient $/\text{mm}^{-1}$	26.206	24.022
F(000)	880	916

Fortsetzung Tabelle 10.7:

Kristallgrösse /mm ³	0.36 × 0.04 × 0.02	0.5 × 0.06 × 0.04
Messbereich (Θ) /°	2.80 – 30.42	4.60 – 30.37
Messbereich (h, k, l)	-21 ≤ h ≤ 17, -6 ≤ k ≤ 6, -11 ≤ l ≤ 11	-17 ≤ h ≤ 22, -6 ≤ k ≤ 5, -12 ≤ l ≤ 12
Reflexe gemessen / unique / signifikant	4688 / 908 / 582	2722 / 893 / 599
R _{int.} , R _σ	0.1708, 0.0884	0.2213, 0.1319
Vollständigkeit bis Θ = 30.31°	99.2%	92.5%
T _{Min.} , T _{Max.}	0.0780, 0.3764	0.1458, 0.5849
Verfeinerungsmethode		least-squares (volle Matrix)
Daten / Restraints / Parameter	908 / 0 / 29	893 / 0 / 29
S(F ²)	0.925	1.059
Absorptionskorrektur		numerisch
R, wR2 [I>2σ(I)]	0.0678, 0.1653	0.0904, 0.2411
R, wR2 (gemessen)	0.0957, 0.1804	0.1208, 0.2604
Extinktionskoeffizient	0.0015(9)	0.0036(14)
Δρ _{min.} , Δρ _{max.} /10 ⁻⁶ e·pm ⁻³	-3.6(7), 2.4(7)	-3.6(10), 3.5(10)

Tabelle 10.8: Einige ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (°) von AgISe_{2.68}Te_{0.32}.

AgCh₂I₂ – Tetraeder			
Ag-Ch2	269.6(2) (2x)	I ¹ -Ag-I ²	120.94(0)
Ag-I	281.1(1) (2x)	Ch2-Ag-Ch2	111.12(3)
		Ch2 ¹ -Ag-I	109.53(2)
		Ch2 ² -Ag-I	102.89(2)
		Ag ¹ -I-Ag ²	125.4(0)
Ch₆ – Ring			
Ch1-Ch2	240.6(2)	Ch2 ¹ -Ch1-Ch2 ²	97.28(3)
Ch2-Ch2	244.1(2)	Ch1-Ch2 ¹ -Ch2 ²	100.38(5)

Tabelle 10.9: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq}/pm²) von AgISe_{2.68}Te_{0.32}.

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)	sof
Ag	4g	3/4	0.6987(5)	1/4	472(5)	1
Ch1	4h	1/2	0.6078(4)	0.2357(2)	337(7)	Te1: 0.086(6) Se1: 0.91
Ch2	8i	0.61941(6)	0.3671(3)	0.3729(2)	312(5)	Te2: 0.116(5) Se2: 0.88
I	4e	0.66474(8)	0	0	371(4)	1

Tabelle 10.10: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{AgISe}_{2.68}\text{Te}_{0.32}$.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag	268(7)	646(12)	502(9)	0	30(6)	0
Ch1	156(7)	480(13)	377(9)	0	0	10(7)
Ch2	171(6)	420(9)	346(7)	-7(4)	-9(4)	9(5)
I	290(6)	459(9)	364(6)	0	0	17(5)

Tabelle 10.11: Einige ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^\circ$) von $\text{AgISe}_{1.54}\text{Te}_{1.46}$.

AgCh₂I₂ – Tetraeder			
Ag-Ch2	273.5(2) (2x)	I ¹ -Ag-I ²	121.42(0)
Ag-I	283.5(2) (2x)	Ch2-Ag-Ch2	109.65(4)
		Ch2 ¹ -Ag-I	109.29(3)
		Ch2 ² -Ag-I	103.49(3)
		Ag ¹ -I-Ag ²	127.21(0)
Ch₆ – Ring			
Ch1-Ch2	254.9(2)	Ch2 ¹ -Ch1-Ch2 ²	96.39(5)
Ch2-Ch2	258.8(2)	Ch1-Ch2 ¹ -Ch2 ²	100.00(6)

Tabelle 10.12: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$) von $\text{AgISe}_{1.54}\text{Te}_{1.46}$.

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)	sof
Ag	4g	3/4	0.7007(7)	1/4	442(8)	1
Ch1	4h	1/2	0.6198(6)	0.2269(3)	305(9)	Te1: 0.462(10) Se1: 0.54
Ch2	8i	0.6219(1)	0.3606(4)	0.3682(3)	267(7)	Te2: 0.486(8) Se2: 0.51
I	4e	0.6692(2)	0	0	332(7)	1

Tabelle 10.13: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) von $\text{AgISe}_{1.54}\text{Te}_{1.46}$.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag	390(14)	487(17)	440(15)	0	41(9)	0
Ch1	268(13)	360(14)	286(13)	0	0	16(9)
Ch2	262(10)	279(10)	261(10)	-1(6)	-4(5)	0(6)
I	405(11)	322(11)	270(9)	0	0	8(7)

Tabelle 10.14: Zuordnung der Raman-Banden ($/\text{cm}^{-1}$) von AgISe_2Te und AgISeTe_2 .

AgISe_2Te	AgISeTe_2	AgISe_3	AgITe_3	Zuordnung
352 (vw)				Kombibande, Oberton
330 (vw)	312 (vw)			Kombibande, Oberton
296 (vw)	288 (vw)			Kombibande, Oberton
262 (s)		264 (s)		$\nu(\text{Se-Se})$
240 (s)	249 (vw)	241 (s)		$\nu(\text{Se-Se})$
220 (s)	221 (s, sh)			$\nu(\text{Se-Te})$
207 (s)	204 (s)			$\nu(\text{Se-Te})$
179 (vw)	174 (s)		180 (s)	$\nu(\text{Te-Te})$
	163 (s, sh)		170 (s)	$\nu(\text{Te-Te})$
153 (m)		160 (m)		$\delta(\text{Ring})$
121 (w)	126 (m)	128 (w)	118 (w)	$\delta(\text{Ring})$ od. $\nu(\text{Ag-I})$
100 (w)	108 (m)	104 (w)	103 (w)	$\tau(\text{Ring})$ od. $\nu(\text{AgI})$

Tabelle 10.15: Mess- und Verfeinerungsparameter der Kristallstrukturanalyse von $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$.

Name	Kupfer-silber-ditellurbromid
Summenformel	$\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$
Molmasse $/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	409.73
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
ϕ -Inkrement $/^\circ$	1.7
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $P2_1/n$, $mP16$
Gitterkonstanten /pm, $/^\circ$	$a = 849.5(2)$, $b = 494.4(1)$, $c = 1161.8(2)$ $\beta = 104.39(3)$
Zellvolumen $/10^6 \text{ pm}^3$	472.6(3)
Z, röntgen. Dichte $/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	4, 5.758
Absorptionskoeffizient $/\text{mm}^{-1}$	24.877

Fortsetzung Tabelle 10.15:

F(000)	690
Kristallgrösse /mm ³	0.16 × 0.12 × 0.05
Messbereich (Θ) /°	2.68 – 30.43
Messbereich (h, k, l)	-12 ≤ k ≤ 11, -6 ≤ k ≤ 6, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexe gemessen / unique / signifikant	4928 / 1394 / 1071
R _{int.} , R _σ	0.0612, 0.0456
Vollständigkeit bis Θ = 30.43°	98.2%
T _{Min.} , T _{Max.}	0.0312, 0.1039
Verfeinerungsmethode	least-squares (volle Matrix) gegen F ²
Daten / Restraints / Parameter	1394 / 0 / 41
S(F ²)	0.997
Absorptionskorrektur	numerisch, durch äquivalente Reflexe
R, wR2 [I>2σ(I)]	0.0410, 0.0958
R, wR2 (gemessen)	0.0588, 0.1035
Extinktionskoeffizient	0.0032(2)
Δρ _{min.} , Δρ _{max.} /10 ⁻⁶ e·pm ⁻³	-3.4(6), 1.8(6)

Tabelle 10.16: Mess- und Verfeinerungsparameter der Kristallstrukturanalyse von $\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$.

Name	Kupfer-silber-ditelluriodid
Summenformel	$\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$
Molmasse /g·mol ⁻¹	456.72
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
ϕ -Inkrement /°	1.2
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $P2_1/n$, $mP16$
Gitterkonstanten /pm, /°	$a = 875.4(2)$, $b = 490.8(1)$, $c = 1218.6(2)$ $\beta = 104.38(3)$
Zellvolumen /10 ⁶ pm ³	507.2(2)
Z, röntgen. Dichte /Mg·m ⁻³	4, 5.982
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	21.393
F(000)	762
Kristallgrösse /mm ³	$0.36 \times 0.08 \times 0.05$
Messbereich (Θ) /°	3.29 – 30.34
Messbereich (h, k, l)	$-12 \leq h \leq 12$, $-6 \leq k \leq 6$, $-15 \leq l \leq 17$
Reflexe gemessen / unique / signifikant	5613 / 1517 / 1299
$R_{\text{int.}}$, R_{σ}	0.0336, 0.0241
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.34^\circ$	99.3%
$T_{\text{Min.}}$, $T_{\text{Max.}}$	0.0754, 0.4584
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	1517 / 0 / 39
$S(F^2)$	1.059
Absorptionskorrektur	numerisch, durch äquivalente Reflexe
R, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0219, 0.0436
R, wR2 (gemessen)	0.0303, 0.0453
Extinktionskoeffizient	0.00423(9)
$\Delta\rho_{\text{min.}}$, $\Delta\rho_{\text{max.}}$ /10 ⁻⁶ e·pm ⁻³	-1.5(3), 1.4(3)

Tabelle 10.17: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq.}}/\text{pm}^2$) von $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$.

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)	sof
Te1	4e	0.63889(3)	-0.00351(7)	0.86021(3)	236.6(7)	1
Te2	4e	0.56877(3)	-0.26800(7)	0.64250(3)	257.0(8)	1
Br	4e	0.20350(6)	0.1145(2)	0.60854(4)	313 (2)	1
Ag	4e	0.42828(6)	0.3656(2)	0.74920(5)	338(2)	0.31
Cu	4e	0.42828(6)	0.3656(2)	0.74920(5)	338(2)	0.69

Tabelle 10.18: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) von $\text{Cu}_{0.69}\text{Ag}_{0.31}\text{Te}_2\text{Br}$.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Te1	239(2)	266(2)	229(2)	-45(2)	102(1)	-8(2)
Te2	218(2)	315(2)	234(2)	58(2)	49(1)	-34(2)
Br	289(2)	382(3)	285(2)	12(2)	102(2)	13(2)
Ag	253(2)	351(3)	437(3)	-8(2)	140(2)	-57(2)
Cu	253(2)	351(3)	437(3)	-8(2)	140(2)	-57(2)

Tabelle 10.19: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$) von $\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$.

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)	sof
Te1	4e	0.63919(1)	0.00268(3)	0.85347(1)	200.3(3)	1
Te2	4e	0.57271(2)	-0.26585(3)	0.64544(1)	224.3(4)	1
I	4e	0.20238(2)	0.11782(4)	0.60596(1)	234.3(4)	1
Ag	4e	0.43653(3)	0.37229(7)	0.74792(3)	281.4(7)	0.17
Cu	4e	0.43653(3)	0.37229(7)	0.74792(3)	281.4(7)	0.83

Tabelle 10.20: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) von $\text{Cu}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}\text{Te}_2\text{I}$.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Te1	182.5(6)	223.5(7)	207.9(6)	-33.9(5)	73.2(5)	-1.0(6)
Te2	170.0(6)	282.1(8)	213.8(7)	46.4(6)	34.6(5)	-23.6(7)
I	192.2(6)	302.6(8)	207.9(6)	-0.7(6)	49.0(5)	11.7(6)
Ag	199(2)	306(2)	348(2)	-6(2)	84(1)	-31(2)
Cu	199(2)	306(2)	348(2)	-6(2)	84(1)	-31(2)

Tabelle 10.21: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$) von Te2a und Te2b (Splitverfeinerung) in $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)	sof
Te2a	2a	0	0	0.0323(3)	439(5)	0.395(2)
Te2b	2a	0	0	-0.0584(3)	332(6)	0.355(2)

Tabelle 10.22: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) von Te2a und Te2b (Splitverfeinerung) in $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Te2a	393(6)	393(6)	531(12)	196(3)	0	0
Te2b	283(5)	283(5)	430(14)	142(3)	0	0

Tabelle 10.23: Zuordnung der Raman- und FIR-Banden ($/\text{cm}^{-1}$) von $\text{CuTe}_{3.75}\text{I}_{16}$.

Raman		IR		Zuordnung
RT	TT	RT	TT	
			183	$\nu(\text{Te-I})$
163	165	167	168	$\nu(\text{Te-I})$
		136	136	$\nu(\text{Te-I})$ oder $\nu(\text{Cu-I})$
	127			$\nu(\text{Cu-I})$
110	113			$\nu(\text{Te-I})$
94	95	89	93	$\nu(\text{Cu-I})$
			53	$\delta(\text{Cu-I}_2)$

Tabelle 10.24: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$) von Cs_2SeBr_6 .

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)
Br	24e	0.75958(3)	0	0	257.2(7)
Cs	8c	3/4	1/4	1/4	284.8(8)
Se	4a	0	0	0	167 (2)

Tabelle 10.25: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) von Cs_2SeBr_6 .

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Br	165 (2)	303.2(9)	303.2(9)	0	0	0
Cs	284.8(8)	284.8(8)	284.8(8)	0	0	0
Se	167(2)	167(2)	167(2)	0	0	0

Tabelle 10.26: Bandenzuordnung der IR-Spektren teildeuterierter Proben (5 Vol% D_2O) von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

298 K	100 K	Zuordnung	298 K	100 K	Zuordnung
3329 3065 2927	3224 3064 2916	v(OH)		1207	Kombibande, Oberton
2403 2324	2387 2334 2320	v(OD)	982	986 863 843	$\nu_s(\text{SeO})$
2236 1911	2251 2208 1939 1721	Kombibande, Oberton	804 750 695	806 772 751 696	$\nu_{as}(\text{SeO})$
1577	1582	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	589	659 593	$\delta_s(\text{SeO}_2)$
1455	1461 1370	$\delta(\text{HDO})$	480 447	483 447 425	$\delta_{as}(\text{SeO}_2)$

Tabelle 10.27: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$) von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyk.	x	y	z	$U(\text{eq})$
Co1	2a	0.6798(2)	0.5194(2)	0.4936(2)	68(3)
Co2	2a	0.9823(2)	0.8978(2)	1.1481(2)	77(3)
Co3	2a	1.0380(2)	1.0095(2)	0.8438(2)	69(3)
Co4	2a	0.3282(2)	0.4021(2)	0.4959(2)	69(3)
Se1	2a	0.66467(9)	0.2111(2)	0.73401(8)	49(2)
Se2	2a	0.63511(9)	0.7068(2)	1.16113(9)	70(2)
Se3	2a	0.75551(9)	0.7127(2)	0.82776(8)	52(2)
Se4	2a	0.0322(2)	0.8415(2)	0.5031(2)	76(2)

Fortsetzung Tabelle 10.27:

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)
O11	2a	0.8689(7)	0.197(2)	0.7709(6)	79(12)
O12	2a	0.5903(8)	0.347(1)	0.5859(7)	99(13)
O13	2a	0.5866(8)	0.0373(9)	0.6372(8)	88(14)
O21	2a	0.8232(7)	0.711(2)	1.1561(7)	98(11)
O22	2a	0.6926(7)	0.721(2)	1.3558(7)	95(12)
O23	2a	0.5602(9)	0.8914(9)	1.0974(8)	120(14)
O31	2a	0.7292(7)	0.706(2)	0.6418(6)	86(11)
O32	2a	0.9217(8)	0.842(1)	0.9112(7)	89(12)
O33	2a	0.8521(9)	0.5363(9)	0.8996(8)	98(14)
O41	2a	-0.0593(9)	0.9464(9)	0.5954(9)	90(15)
O42	2a	0.041(1)	0.972(1)	0.372(1)	148(17)
O43	2a	0.2439(8)	0.8609(9)	0.6303(8)	99(13)
OW1	2a	1.2407(9)	0.863(1)	0.8922(8)	108(14)
OW2	2a	0.789(1)	1.054(2)	1.0508(9)	163(16)
OW3	2a	0.3935(9)	0.574(1)	0.6616(8)	114(15)
H11	2a	1.33(2)	0.91(2)	0.96(2)	140
H12	2a	1.28(2)	0.85(2)	0.83(2)	140
H21	2a	0.72(2)	1.00(2)	1.06(2)	140
H22	2a	0.76(2)	1.14(2)	1.07(2)	140
H31	2a	0.41(2)	0.53(2)	0.75(2)	140
H32	2a	0.35(2)	0.66(2)	0.66(2)	140

Tabelle 10.28: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) von $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Co1	80(7)	55(8)	67(7)	-9(6)	32(6)	3(6)
Co2	79(6)	85(7)	66(6)	-13(6)	29(5)	-3(6)
Co3	62(6)	58(7)	79(7)	-3(5)	26(5)	13(6)
Co4	70(6)	66(8)	73(6)	-9(6)	34(6)	-8(6)
Se1	39(3)	53(4)	48(3)	10(5)	14(3)	5(5)
Se2	54(3)	90(4)	69(3)	3(5)	33(3)	-4(5)
Se3	56(3)	55(4)	46(3)	3(5)	23(3)	-4(5)
Se4	76(4)	79(5)	86(4)	-9(4)	49(3)	-8(4)
O11	20(20)	90(40)	140(30)	30(30)	30(20)	30(40)
O12	80(30)	100(30)	100(30)	10(30)	20(30)	90(30)
O13	140(30)	40(40)	110(30)	-30(30)	80(30)	-40(30)
O21	80(20)	140(30)	100(20)	20(40)	50(20)	20(40)
O22	120(30)	130(40)	70(20)	50(40)	70(20)	-10(40)
O23	130(30)	110(40)	110(30)	30(30)	40(30)	40(30)
O31	150(30)	80(30)	30(20)	0(40)	40(20)	0(40)
O32	150(30)	130(40)	50(30)	-10(30)	60(30)	-40(30)
O33	160(40)	90(40)	100(30)	80(30)	80(30)	20(30)
O41	10(30)	190(50)	70(30)	30(30)	10(20)	-30(30)
O42	140(30)	140(50)	120(40)	0(30)	50(30)	-10(30)
O43	20(30)	180(40)	90(30)	-20(30)	20(20)	40(30)
OW1	110(30)	130(40)	80(30)	20(30)	0(30)	-40(30)
OW2	170(40)	50(40)	250(40)	20(30)	80(40)	0(30)

Tabelle 10.29: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$) von $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$.

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)
Cs	4e	0.12239(4)	0.77714(3)	0.03930(3)	195.3(9)
Co	2d	1/2	1/2	0	97(2)
Se	4e	0.39705(5)	1.18065(4)	0.11800(5)	109(1)
Cl	4e	-0.1718(2)	0.5478(2)	0.1422(2)	166(2)
O11	4e	0.5448(4)	1.2736(3)	0.0596(4)	150(5)
O12	4e	0.2733(4)	1.0810(3)	-0.0825(4)	198(6)
O13	4e	0.5263(4)	1.0436(3)	0.2482(3)	167(6)
H	4e	0.328(7)	1.069(6)	-0.139(7)	200

Tabelle 10.30: Anisotrope Auslenkungsparameter (pm^2) von $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2$.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cs	203(2)	195(2)	196(2)	15(2)	86(1)	-10.3(9)
Co	117(3)	71(3)	106(3)	-8(3)	47(3)	-7(2)
Se	119(2)	91(2)	133(2)	5(2)	66(2)	14(2)
Cl	132(4)	146(4)	207(4)	-9(4)	52(3)	-5(3)
O11	147(13)	94(12)	234(13)	-2(12)	103(11)	47(10)
O12	178(15)	204(16)	198(13)	-60(13)	58(12)	-59(12)
O13	254(16)	136(13)	142(11)	65(13)	108(11)	54(10)

Tabelle 10.31: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$) von $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)
Cs	4i	0.01051(2)	0	0.25410(2)	501.8(8)
Co1	4i	0.35319(3)	0	0.33024(3)	223(2)
Co2	2a	0	0	0	187(2)
Se1	4i	0.70784(2)	0	0.41506(2)	220.0(7)
O11	8j	0.6321(2)	0.1809(2)	0.4389(2)	284(4)
O12	4i	0.6939(2)	0	0.3143(2)	309(6)
Se2	4i	0.33927(2)	0	0.05711(2)	138.6(6)
O21	8j	0.2808(2)	0.1802(2)	0.10057(9)	189(4)
O22	4i	0.4612(2)	0	0.1040(2)	213(5)
OW1	4i	0.7167(2)	-1/2	0.3953(3)	389(7)
H11	8j	0.683(2)	-0.421(4)	0.409(2)	470
OW2	8j	0.4208(2)	0.2041(2)	0.4048(1)	297(4)
H21	8j	0.486(2)	0.198(4)	0.409(2)	360
H22	8j	0.400(2)	0.205(4)	0.448(3)	360
OW3	8j	0.2890(2)	0.2026(3)	0.2568(2)	594(6)
H31	8j	0.248(3)	0.271(5)	0.274(2)	710
H32	8j	0.274(3)	0.191(5)	0.206(2)	710
OW4	4i	0.4873(2)	0	0.2623(2)	636(12)
H41	4i	0.544(4)	0	0.277(3)	760
H42	4i	0.474(4)	0	0.196(3)	760
OW5	4i	-0.1270(2)	0	0.0734(3)	347(7)
H51	8j	-0.165(2)	0.095(4)	0.076(2)	420
OW6	8j	0.0702(2)	0.1957(2)	0.0752(2)	348(5)
H61	8j	0.138(2)	0.198(4)	0.075(3)	420
H62	8j	0.044(2)	0.283(4)	0.084(2)	420

Tabelle 10.32: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cs	525(2)	488(2)	485(2)	0	-43(2)	0
Co1	263(3)	237(2)	170(3)	0	11(2)	0
Co2	122(2)	104(2)	335(3)	0	16(2)	0
Se1	239(2)	223(2)	200(2)	0	32(2)	0
O11	329(8)	224(8)	306(9)	-8(7)	90(7)	-25(7)
O12	384(12)	315(13)	231(12)	0	51(10)	0
Se2	139(2)	118(2)	160(2)	0	12.5(9)	0
O21	189(6)	118(6)	261(8)	15(5)	31(6)	-5(6)
O22	162(9)	178(10)	298(11)	0	6(8)	0
OW1	399(13)	273(13)	516(16)	0	235(12)	0
OW2	331(8)	313(9)	248(8)	-45(7)	26(7)	-27(7)
OW3	1063(15)	509(11)	206(9)	469(11)	3(10)	14(9)
OW4	280(13)	1390(30)	241(14)	0	38(12)	0
OW5	231(10)	120(10)	707(18)	0	190(11)	0
OW6	156(6)	193(8)	685(13)	29(6)	-58(7)	-174(8)

Tabelle 10.33: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$) von $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)
Cs	4i	0.01050(7)	0	0.25392(2)	503(2)
Ni1	4i	0.3542(2)	0	0.32996(6)	250(3)
Ni2	2a	0	0	0	221(3)
Se1	4i	0.70970(8)	0	0.41532(5)	253(2)
O11	8j	0.6339(4)	0.1796(6)	0.4395(3)	322(10)
O12	4i	0.6960(6)	0	0.3129(3)	315(14)
Se2	4i	0.33967(6)	0	0.05560(5)	172(3)
O21	8j	0.2803(3)	0.1799(5)	0.0999(2)	218(8)
O22	4i	0.4629(5)	0	0.1024(4)	251(12)
OW1	4i	0.7188(6)	-1/2	0.3937(4)	354(16)
H11	8j	0.695(7)	-0.41(1)	0.413(5)	420
OW2	8j	0.4208(5)	0.2025(6)	0.4038(3)	326(10)
H21	8j	0.487(7)	0.19(1)	0.407(5)	390
H22	8j	0.386(7)	0.19(1)	0.445(5)	390
OW3	8j	0.2889(6)	0.1998(7)	0.2573(3)	581(19)
H31	8j	0.287(9)	0.30(2)	0.280(6)	700
H32	8j	0.280(9)	0.20(2)	0.202(6)	700
OW4	4i	0.4884(7)	0	0.2644(5)	600(30)
H41	4i	0.56(2)	0	0.301(9)	730
H42	4i	0.48(2)	0	0.206(8)	730
OW5	4i	-0.1265(6)	0	0.0729(5)	345(15)
H51	8j	-0.180(7)	0.09(1)	0.083(5)	410
OW6	8j	0.0699(4)	0.1936(6)	0.0755(4)	379(13)
H61	8j	0.145(7)	0.20(2)	0.074(5)	460
H62	8j	0.026(7)	0.27(2)	0.097(5)	460

Tabelle 10.34: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) von $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cs	520(5)	471(4)	510(4)	0	-43(4)	0
Ni1	285(6)	244(5)	219(5)	0	8(4)	0
Ni2	159(7)	121(6)	385(8)	0	21(7)	0
Se1	271(5)	232(4)	258(4)	0	22(4)	0
O11	330(30)	240(20)	400(20)	0(17)	70(20)	-34(17)
O12	380(40)	360(30)	210(30)	0	60(30)	0
Se2	176(4)	127(3)	213(3)	0	7(3)	0
O21	230(20)	145(17)	283(19)	7(14)	14(18)	-5(13)
O22	150(30)	260(30)	340(30)	0	-20(30)	0
OW1	320(40)	270(30)	480(40)	0	190(30)	0
OW2	350(30)	330(20)	300(20)	-40(20)	10(20)	-19(18)
OW3	1080(60)	390(30)	260(20)	360(30)	-60(30)	40(20)
OW4	310(50)	1250(80)	250(30)	0	30(40)	0
OW5	230(40)	180(30)	640(50)	0	200(30)	0
OW6	220(30)	170(20)	740(40)	16(16)	-90(30)	-173(19)

Tabelle 10.35: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$) von ATTO 610, der Besetzungsfaktor aller Atome ist 1 außer C11A (0.177(12)) und C11B (0.823(12)).

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)
C1	4e	0.1551(2)	0.0104(3)	0.0499(2)	270(5)
H1	4e	0.1572	0.0210	0.0935	400
C2	4e	0.1180(2)	-0.1115(3)	0.0230(2)	269(5)
H2	4e	0.0953	-0.1832	0.0481	400
C3	4e	0.1137(2)	-0.1302(2)	-0.04353(2)	214(5)
C4	4e	0.1482(2)	-0.0174(2)	-0.0810(2)	216(5)
H4	4e	0.1450	-0.0277	-0.1246	320
C5	4e	0.1862(2)	0.1062(2)	-0.0537(2)	183(4)
C6	4e	0.2221(2)	0.2247(2)	-0.0956(2)	176(4)

Fortsetzung Tabelle 10.35:

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)
C7	4e	0.2674(2)	0.3518(2)	-0.0585(2)	172(4)
C8	4e	0.3073(2)	0.4644(2)	-0.0898(2)	195(4)
H8	4e	0.3053	0.4614	-0.1336	290
C9	4e	0.3514(2)	0.5848(2)	-0.0571(2)	189(4)
C10	4e	0.4485(2)	0.8098(3)	-0.0554(2)	364(6)
C11A	4e	0.472(2)	0.796(2)	0.0114(7)	200(4)
C11B	4e	0.4092(3)	0.8403(4)	0.0074(2)	292(11)
C12	4e	0.4048(2)	0.7113(3)	0.0477(2)	347(6)
C13	4e	0.3558(2)	0.5884(2)	0.0105(2)	217(5)
C14	4e	0.3143(2)	0.4775(3)	0.0409(2)	222(5)
H14	4e	0.3154	0.4807	0.0846	330
C15	4e	0.2698(2)	0.3578(2)	0.0084(2)	187(4)
C16	4e	0.2317(2)	0.2452(3)	0.0420(2)	231(5)
H16	4e	0.2337	0.2524	0.0857	350
C17	4e	0.1908(2)	0.1225(2)	0.0129(2)	206(4)
C18	4e	0.0456(2)	-0.3679(3)	-0.0333(2)	333(6)
H18A	4e	0.1049	-0.3987	-0.0047	500
H18B	4e	0.0210	-0.4441	-0.0605	500
H18C	4e	-0.0114	-0.3374	-0.0097	500
C19	4e	0.0816(2)	-0.2772(3)	-0.1381(2)	332(6)
H19A	4e	0.0339	-0.2132	-0.1616	500
H19B	4e	0.0595	-0.3718	-0.1478	500
H19C	4e	0.1530	-0.2634	-0.1494	500
C20	4e	0.1239(2)	0.2727(3)	-0.1402(2)	259(5)
H20A	4e	0.0696	0.3074	-0.1155	390
H20B	4e	0.0962	0.1946	-0.1652	390
H20C	4e	0.1449	0.3458	-0.1674	390
C21	4e	0.3088(2)	0.1666(3)	-0.1355(2)	255(5)
H21A	4e	0.3300	0.2387	-0.1632	380
H21B	4e	0.2804	0.0882	-0.1601	380

Fortsetzung Tabelle 10.35:

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)
H21C	4e	0.3697	0.1368	-0.1079	380
C22	4e	0.3894(2)	0.6954(2)	-0.1580(2)	236(5)
H22A	4e	0.3845	0.7915	-0.1730	350
H22B	4e	0.3268	0.6455	-0.1768	350
C23	4e	0.4898(2)	0.6276(3)	-0.1797(2)	289(5)
H23A	4e	0.5521	0.6796	-0.1621	430
H23B	4e	0.4960	0.5326	-0.1633	430
C24	4e	0.4886(2)	0.6234(3)	-0.2512(2)	341(6)
H24A	4e	0.4679	0.7155	-0.2674	510
H24B	4e	0.5612	0.6065	-0.2612	510
C25	4e	0.4172(2)	0.5172(3)	-0.2861(2)	307(6)
N1	4e	0.0792(2)	-0.2521(2)	-0.0713(2)	272(5)
N2	4e	0.3892(2)	0.6945(2)	-0.0890(1)	227(4)
O1	4e	0.3618(2)	0.4391(2)	-0.2489(1)	401(5)
O2	4e	0.5879(2)	0.9999(3)	-0.1576(2)	608(7)
Cl	4e	0.18350(5)	0.60691(7)	0.19753(3)	304(2)
O3	4e	0.1687(3)	0.7425(3)	0.2234(2)	804(9)
O4	4e	0.1359(2)	0.5972(3)	0.1346(2)	605(7)
O5	4e	0.2946(2)	0.5765(3)	0.2004(2)	613(8)
O6	4e	0.1353(2)	0.5062(3)	0.2365(2)	670(8)
OW1	4e	0.2092(2)	0.2241(2)	0.1977(2)	413(5)
H11	4e	0.193(3)	0.312(3)	0.214(3)	620
H12	4e	0.152(2)	0.164(4)	0.201(2)	620
OW2	4e	0.0718(3)	0.0104(3)	0.2186(2)	566(7)
H21	4e	0.097(3)	-0.080(3)	0.218(3)	850
H22	4e	0.009(3)	-0.003(5)	0.240(2)	850

Tabelle 10.36: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) des Carbopyronins ATTO 610.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	315(11)	269(13)	236(12)	68(11)	83(9)	-27(9)
C2	289(10)	232(12)	298(13)	76(11)	97(9)	-49(9)
C3	198(9)	166(10)	285(12)	27(10)	51(8)	-17(7)
C4	230(9)	189(11)	235(12)	15(10)	49(8)	-36(8)
C5	177(8)	172(10)	206(11)	35(10)	44(7)	-3(7)
C6	207(9)	146(10)	181(11)	2(9)	46(7)	-12(7)
C7	161(8)	155(10)	203(11)	6(9)	38(7)	16(7)
C8	224(9)	183(10)	183(11)	22(9)	44(8)	-10(8)
C9	181(8)	154(10)	233(4)	2(9)	23(8)	0(7)
C10	505(14)	238(13)	353(16)	-41(13)	66(12)	-171(11)
C11A	200(8)	100(6)	280(7)	30(5)	-50(4)	-10(5)
C11B	350(2)	202(16)	320(19)	-27(14)	30(13)	-22(14)
C12	523(14)	247(13)	261(14)	-53(12)	-7(11)	-120(11)
C13	229(9)	187(11)	233(11)	-26(10)	10(8)	-5(8)
C14	241(9)	237(12)	192(11)	-3(10)	33(8)	5(8)
C15	195(8)	181(10)	189(11)	2(9)	32(7)	2(7)
C16	255(10)	253(12)	191(11)	14(10)	53(8)	-6(8)
C17	222(9)	190(11)	212(11)	29(10)	52(8)	-9(8)
C18	362(12)	204(12)	445(17)	51(12)	104(11)	-89(9)
C19	452(13)	203(12)	338(15)	-9(12)	27(11)	-63(10)
C20	294(10)	200(11)	272(13)	17(11)	-28(9)	-40(8)
C21	315(10)	188(11)	285(13)	-12(10)	146(10)	-41(8)
C22	283(10)	168(11)	261(12)	57(10)	43(9)	-24(8)
C23	265(10)	314(14)	295(13)	34(12)	62(9)	-45(9)
C24	340(11)	390(16)	314(14)	40(13)	144(10)	-44(11)
C25	386(12)	297(14)	255(13)	39(12)	118(10)	66(10)
N1	313(9)	173(10)	341(13)	30(9)	78(8)	-49(7)
N2	274(8)	162(9)	250(11)	-3(9)	53(7)	-43(7)

Fortsetzung Tabelle 10.36:

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O1	544(11)	391(12)	281(11)	2(10)	113(9)	-128(9)
O2	898(17)	635(18)	320(13)	62(13)	205(12)	178(13)
Cl	351(3)	296(3)	271(3)	7(3)	63(2)	65(2)
O3	1210(2)	403(16)	810(3)	-138(17)	136(18)	231(15)
O4	507(12)	960(2)	333(13)	-21(14)	-46(9)	205(12)
O5	355(10)	910(2)	560(17)	-26(15)	6(10)	128(11)
O6	777(16)	566(17)	720(2)	227(15)	343(15)	41(13)
OW1	541(11)	374(12)	333(12)	11(10)	90(9)	69(9)
OW2	604(13)	325(12)	790(2)	-2(14)	151(13)	11(10)

10.5 Publikationen, Tagungsbeiträge, Lebenslauf

Publikationen

1. Deiseroth, H.-J., Wagener, M., Neumann, E.,
(AgI)₂Te₆ and (AgI)₂Se₆: New composite materials with cyclic Te₆ and Se₆
molecules stabilized in the “solid solvent” AgI,
European Journal of Inorganic Chemistry **2004** (2004), 4755.
2. Wagener, M., Deiseroth, H.-J., Engelen, B., Reiner, C.,
Ag₆GeS₄X₂ (X = Cl, Br) – aufgefüllte AlB₂-Phasen,
Zeitschrift für Kristallographie Suppl. **20** (2003), 156.
3. Kang, Y., Engelen, B., Wagener, M.,
Quasi-ternary oxoselenates(IV) with isolated oxoselenate(IV) ions,
Zeitschrift für Kristallographie Suppl. **22** (2005), 157.
4. Häuseler, H., Wagener, M., Zhang, J.,
Structural investigations of the olivine type compounds Mn_{2-x}T_xGeS₄ (T = Fe,
Co, Ni, Cd),
Neues Jahrbuch für Mineralogie, 2005 eingereicht.
5. Wagener, M., Deiseroth, H.-J., Reiner, C.,
Ag₆GeS₄X₂ (X: Cl, Br): Surprisingly no filled Laves phases but the first
representatives of a new structure type,
Zeitschrift für Kristallographie, 2005 eingereicht.

Vorträge und Posterbeiträge

1. Wagener, M., Deiseroth, H.-J., Engelen, B., Reiner, C.,
Ag₆GeS₄X₂ (X = Cl, Br) – aufgefüllte AlB₂-Phasen,
11. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Berlin 2003
(Poster und Vortrag).
2. Wagener, M., Deiseroth, H.-J., Engelen, B., Neumann, E., Reiner, C.,
AgX₃I (X = Se, Te) – Verbindungen mit formal neutralen X₆-Ringen,
Jahrestagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, München 2003 (Poster).
3. Deiseroth, H.-J., Wagener, M.,
Kristallstruktur von Cu₂Te₃I₁₆, Hemdsärmelkolloquium, Münster 2004 (Vortrag).

4. Wagener, M., Deiseroth, H.-J., Engelen, B., Neumann, E., Reiner, C., Kong, S. T.,
AgX₃I (X = Se, Te) – Verbindungen mit formal neutralen X₆-Ringen,
12. Vortragstagung Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, Marburg 2004 (Poster).
5. Wagener, M., Kong, S. T., Deiseroth, H.-J.,
~~Cu₂Te₃I₆~~ - CuTe_{3.75}I₁₆ – eine Verbindung mit hexagonal dichtester Iodpackung,
12. Vortragstagung Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, Marburg 2004 (Poster).
6. Engelen, B., Sun, M., Wagener, M.,
The first *quasi*-ternary/quaternary cesiumcopperoxoselenates(IV),
12. Vortragstagung Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, Marburg 2004 (Poster).
7. Wagener, M.,
Einkristalluntersuchungen und ramanspektroskopische Messungen an AgICh₃
(Ch = Se, Te),
Festkörperseminar der Universität Münster 2004, Rothenberge 23.09.2004 (Vortrag).
8. Kang, Y., Engelen, B., Wagener, M.,
Quasi-ternary oxoselenates(IV) with isolated oxoselenate(IV) ions,
Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, der Deutschen
Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung, des Nationalkomitees für
Kristallographie der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Köln 2005
(Poster).
9. Neumann, E., Deiseroth, H. J., Wagener, M.,
„Te₆“, Hemdsärmelkolloquium, Regensburg 2005 (Vortrag).

Lebenslauf

1.) Persönliche Daten:

Name: Wagener
Vorname: Michael
Geburtsdatum: 05.02.1975
Geburtsort: Siegen
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

2.) Eltern:

Vater: Helmut Wagener
Mutter: Gabriele Wagener, geb. Wodack

3.) Schulausbildung:

01.08.1981-31.07.1985 Grundschule (Weidenau): Jung-Stilling-Schule
01.08.1985-30.06.1994 Gymnasium: Städtisches Gymnasium am Giersberg
Abschluss: allgemeine Hochschulreife

4.) weiterer Werdegang:

01.08.1994-01.10.1995 Zivildienst: AWo Siegen
WS 1995/96-WS 2001/02 Hochschulstudium: Lehramt Mathematik/Chemie für Sek. I/II
seit SS 2002 Promotion Chemie

5.) berufliche Tätigkeiten:

01.09.2000-31.10.2001 Studentische Hilfskraft an der Universität Siegen
15.11.2001-31.03.2002
01.05.2002-31.07.2002 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Siegen
01.12.2002-31.01.2003
seit 01.02.2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Siegen
01.12.2001-31.08.2003 Freiberuflicher Honorarprofessor am Bildungszentrum Handel- und Dienstleistungen (Dillenburg, Hessen)
01.02.2002-30.06.2002 Dozent für das Silentium in Mathematik an der Haardter-Berg-Hauptschule