

Metallhalogenid Addukte

über die Auswirkung von anorganischen Lewissäuren auf Pnicogenchalkogenide



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Christoph Vitzthumecker

aus Burghausen

Januar 2017

Meinen Lieben gewidmet

„Des is wia bei jeda Wissenschaft, am Schluss stellt sich dann heraus, dass alles ganz anders war.“

Karl Valentin

Vorwort

Die vorgestellten Experimentellen Arbeiten wurden im Zeitraum von Januar 2014 bis August 2016 am Lehrstuhl von Professor Arno Pfitzner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg angefertigt

An dieser Stelle gilt es zuallererst vielen Menschen zu danken ohne die die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

- ❖ Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Bereitstellung dieses facettenreichen und spannenden Themas, sowie sein stets offenen Ohr in allen Dingen.
- ❖ Herrn Dr. Michael Bodensteiner und Frau Dr. Stefanie Gärtner für die zur Verfügung gestellte Messzeit an den Einkristalldiffraktometern.
- ❖ Herrn Dr. Marc Schlosser für interessante wissenschaftliche Gespräche und die gute Zusammenarbeit in den Praktika für Anorganische Chemie.
- ❖ Herrn Dr. Marc Schlosser, Frau Dr. Martina Andratschke und Frau Latisha Mainka für die stets gute Wartung der Pulverdiffraktometer
- ❖ Herrn Dr. Sebastian Maderlehner für die Einführung in die Kristallographie während der Zeit meiner Masterarbeit.
- ❖ Herrn Florian Truksa für dessen Hilfe in praktischen Fragen.
- ❖ Frau Ulrike Schießl für die Durchführung der thermischen Analysen
- ❖ Herrn Markus Lindner und seinem Team aus der Glasbläserei für die stets sorgfältige sowie schnelle Anfertigung und Reparatur von Glasgeräten.
- ❖ Den Sekretärinnen Frau Bianca Frömel und Katharina Trögl für deren organisatorische Unterstützung.
- ❖ Herrn Daniel Fiedler, Herrn Dr. Sebastian Maderlehner und Frau Ria Mandal für die überragende Laborgemeinschaft.
- ❖ Herrn Dr. Stephan Dankesreitern, Herrn Dr. Philipp Peter, Herrn Thomas Rothenaigner, Herrn Max Vilsmeier, Herrn Thomas Buchecker, Herrn Dr.

Sebastian Greil, Herrn Alexander Spengler, Herrn Dr. Sebastian Maderlehner, Herrn Dominik Gigl sowie allen weiteren aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls Pfitzner sowie des Arbeitskreises Prof. Dr. Weihrich für das angenehme Arbeitsklima, deren Hilfsbereitschaft und viele schöne Schafkopfrunden.

- ❖ Herrn Dominik Gigl für seine Hilfe bei der UV-VIS Spektroskopie.
- ❖ Den Bacheloranten, wissenschaftlichen Hilfskräften und Forschungspraktikanten Christian Klimas, Fred Robinson, Maximilian Sehr und Thomas Weinbender für deren praktische Arbeiten.
- ❖ Herrn Dr. Tobias Graßl für die Einführung in das Programm ORCA, sowie interessante und oft auch fachliche Diskussionen.
- ❖ Dem Arbeitskreis Korber für die gute Zusammenarbeit, sowie zur Verfügung gestellte Rechenzeit.
- ❖ Herrn Lorenz Kellhuber, Herrn Christian Sommerer sowie allen Mitgliedern der Uni Jazz Orchester Regensburg für die schöne Zeit in allen UJOs.
- ❖ Meinen lieben Freunden Simon Steinberger, Werner Giermeier, Johannes Langer, Jakob Rossmann, meinem Stammtisch von der Lenzhütt'n, und allen anderen Spetzln für deren treue Kameradschaft
- ❖ Mathias Galhauser und Florian Mayer für deren Freundschaft, die tollen Proben und Auftritte mit den Bedroom Roosters, von denen noch viele folgen mögen.

Mein besonderer Dank jedoch gilt meinen Eltern Claudia und Werner Vitzthumecker, meinen Geschwistern Thomas und Lisa Vitzthumecker, meinem „Ongge“ Wolfgang Streb, meiner Tante Gerti Stadler, meinem Cousin und Patenkind Max, meiner Cousine Emma Stadler, meinen Omas Annemarie Streb und Marianne Vitzthumecker, meinen verstorbenen Opas Wolf Streb und Otto Vitzthumecker, sowie meinen Firmpaten Elfi Neubauer und Peter Gerhardinger für deren unbeschreiblich große Unterstützung in allen erdenklichen Lebenslagen.

Eidesstattliche Erklärung:

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des jeweiligen Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen und Gewissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg den

Christoph Vitzthumecker

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet

Einreichung des Promotionsgesuches: 23. Januar 2017

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Herr Prof. Dr. Rainer Müller
1. Gutachter:	Herr Prof. Dr. Arno Pfitzner
2. Gutachter:	Herr Prof. Dr. Richard Weihrich (Universität Augsburg)
Weiterer Prüfer:	Herr Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

Tag des Kolloquiums: 10. Februar 2017

Abstract

This thesis deals with adduct compounds of d-block elements with pnicogen chalcogenide cage molecules. The main topic of this work was to synthesize and characterize new compounds of the composition $(MX_n)_m(Pn_xS_x)$ with M = metal, X = halide and Pn = P, As.

Adduct compounds of this type show a wide structural variety. With the early transition, metal halides molecular adducts are formed. Until now, no molecular adduct compounds with arsenic or any adduct compounds containing titanium and Pn_xS_x (Pn = P, As) cages have been known. We were the first to synthesize molecular compounds of α -As₄S₄ and β -As₄S₄ cages with tantalum- and titaniumchloride with non-fragmented As₄S₄ cage molecules. These compounds are $(TaCl_5)(\beta\text{-As}_4S_4)$, $[(TaCl_5)_2(\beta\text{-As}_4S_4)]_2(C_7H_8)$ and $(TiCl_4)(\alpha\text{-As}_4S_4)$.

The dimer W₂S₂Cl₈ forms co-crystals with phosphorus(V)-sulfide. Co-crystals of niobium(V)- and tantalum(V)-chloride with P₄S₁₀ had been reported before, but no route of synthesis which leads to a pure product has been known. Therefore, a procedure to synthesize these three isotopic structures was sought.

Applying the same procedure to rhenium(V)-chlorid which shows the same structure as the halides mentioned above, we expected a similar reaction. To our great surprise the result was a complex of the composition Re₂[μ -P(S₂)S₃]₂[PS₂Cl₂]₂ containing a formal rhenium-rhenium triple bond.

The use of tetrahydrofuran as a solvent accidentally led to THF adduct compounds. On the one hand, single crystals of the long known MoOCl₃(THF)₂ were formed. Since there had not been any data for the solid phase in literature, experiments were performed on solid MoOCl₃(THF)₂. On the other hand the complex, W₂(μ -S₂)(μ -S)Cl₆(THF)₂ which contains a metal-metal single bond as well as a bridging persulfido ligand has been obtained.

Reactions of late transition metal halides with pnicogen chalcogenides led to compounds in which matrices of the metal halide are stabilizing cage molecules of phosphorus or arsenic with sulfur or selenium.

With regard to α -As₄S₄, adduct compounds of copper(I)-bromide and -iodide are known. Concerning copper(I)-chloride, however, no such structure had been known due to the thermodynamic sink of arsenic(III)-chloride. We were able to synthesize such compounds by the use of soft chemistry methods.

With a mixture of mercury(II)- and copper(I)-iodide, we could obtain the first real adduct compound with Pn_4S_x cage molecules containing mercury. These structures show highly disordered Pn_4S_x cages. Together with $(ZnI_2)_6(ZnS)(P_4S_x)$ and $Cd_7I_{12}S \cdot (As_4S_x)$ these compounds form a family of inclusion compounds with great structural similarity. For a correct account of the prevalent electron density in these compounds, the intercalated cage molecules have to be described with anharmonic refinement.

Inhaltsverzeichnis

1	Problemstellung	1
2	Experimentelles.....	5
2.1	Präparationstechniken.....	5
2.1.1	Präparation in Ampullen	5
2.1.2	Schlenk-Technik	5
2.1.3	Solvothermal synthese	6
2.2	Untersuchungsmethoden	7
2.2.1	Pulverdiffraktometrie.....	7
2.2.2	Einkristalldiffraktometrie.....	9
2.2.3	UV-VIS Spektroskopie	11
2.2.4	Ramanspektroskopie	12
2.2.5	Thermoanalyse	13
2.2.6	ESR Spektroskopie.....	13
2.2.7	Quantenchemische Rechnungen.....	14
2.3	Verwendete Chemikalien	18
2.3.1	Arsen	19
2.3.2	Kupfer(I)-halogenide	19
2.3.3	Roter Phosphor.....	20
2.3.4	Realgar und Pararealgar	20
2.3.5	Phosphor(III)-sulfid	22
2.3.6	Wolfram(VI)-sulfid-tetrachlorid	22
3	Verbindungen früher Übergangsmetallhalogenide	25
3.1	Einleitung	25
3.2	Molekulare Addukte mit As ₄ S ₄ Käfigen	28
3.2.1	Das Addukt (TaCl ₅)(β -As ₄ S ₄)	28
3.2.1.1	Synthese	28

Inhaltsverzeichnis

3.2.1.2 Einkristallstrukturanalyse	29
3.2.1.3 Quantenchemische Rechnungen	32
3.2.2 Das Addukt $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$	37
3.2.2.1 Synthese.....	37
3.2.2.2 Einkristallstrukturanalyse	37
3.2.2.3 Quantenchemische Rechnungen	42
3.2.3 Das Addukt $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$	47
3.2.3.1 Synthese.....	47
3.2.3.2 Einkristallstrukturanalyse	47
3.2.3.3 Pulverdiffraktometrie.....	50
3.2.3.4 UV-VIS Spektroskopie	52
3.2.3.5 Ramanspektroskopie	52
3.2.3.6 Quantenchemische Rechnungen	55
3.2.4 Vergleichende Betrachtungen der As_4S_4 Käfig Addukte	61
3.2.5 Abschließende Betrachtung der molekularen As_4S_4 Käfig Addukte	65
3.3 Cokristalle	67
3.3.1 Der Cokristall $(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$	67
3.3.1.1 Synthese.....	67
3.3.1.2 Einkristallstrukturanalyse	68
3.3.1.3 Pulverdiffraktometrie.....	72
3.3.1.4 UV-VIS Spektroskopie	73
3.3.1.5 Ramanspektroskopie	73
3.3.1.6 Thermische Analyse	76
3.3.2 Die Cokristalle $(M_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ ($M = \text{Nb, Ta}$).....	77
3.3.2.1 Synthese.....	77
3.3.2.2 Pulverdiffraktometrie.....	77
3.3.2.3 UV-VIS-Spektroskopie.....	79
3.3.2.4 Ramanspektroskopie	80

3.3.2.5	Thermische Analyse.....	81
3.3.3	Vergleichende Betrachtung der Cokristalle.....	82
3.4	Die Verbindung $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$	85
3.4.1	Synthese.....	85
3.4.2	Einkristallstrukturanalyse	85
3.4.3	Quantenchemische Rechnungen.....	92
3.5	Addukte mit Tetrahydrofuran.....	95
3.5.1	Das Addukt $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$	95
3.5.1.1	Synthese	96
3.5.1.2	Einkristallstrukturanalyse.....	96
3.5.1.3	Pulverdiffraktometrie	100
3.5.1.4	ESR Spektroskopie	101
3.5.1.5	Quantenchemische Rechnungen	102
3.5.2	Das Addukt $\text{W}_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$	105
3.5.2.1	Synthese	105
3.5.2.2	Einkristallstrukturanalyse.....	105
3.5.2.3	Pulverdiffraktometrie	110
3.5.2.4	Quantenchemische Rechnungen	111
4	Verbindungen später Übergangsmetallhalogenide	115
4.1	Einleitung	115
4.2	Das Addukt $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$	117
4.2.1	Synthese.....	117
4.2.2	Einkristallstrukturanalyse	118
4.2.3	Thermische Analyse & Versuch der phasenreinen Darstellung	121
4.2.4	Pulverdiffraktometrie	124
4.2.5	Vergleich mit Literaturdaten.....	125
4.3	Einschlussverbindungen	127
4.3.1	Die Addukte $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(Pn_4\text{S}_x)$ ($Pn = \text{P, As}$)	127

Inhaltsverzeichnis

4.3.1.1	Synthese.....	127
4.3.1.2	Einkristallstrukturanalyse	128
4.3.1.3	Pulverdiffraktometrie.....	137
4.3.1.4	UV-VIS Spektroskopie	138
4.3.1.5	Ramanspektroskopie	139
4.3.1.6	Thermische Analyse	140
4.3.2	Vergleichende Betrachtungen der Einschlusverbindungen	142
5	Zusammenfassung und Ausblick	143
6	Literaturverzeichnis.....	147
7	Anhang	165
7.1	Fotos der montierten Kristalle	165
7.2	Anhang zu Kapitel 2.3.....	166
7.3	Anhang zu Kapitel 3.2.....	168
7.4	Anhang zu Kapitel 3.3.....	176
7.5	Anhang zu Kapitel 3.4.....	196
7.6	Anhang zu Kapitel 3.5.....	198
7.7	Anhang zu Kapitel 4.2.....	206
7.8	Anhang zu Kapitel 4.3.....	210

Inhaltsverzeichnis

1 Problemstellung

Phosphor und Arsen sind Elemente, welche schon seit langem Einfluss auf die Menschheitsgeschichte nehmen.

Das Arsen konnte erstmals vom Regensburger Bischof und Universalgelehrten Albertus Magnus um das Jahr 1250 isoliert werden. Arsenverbindungen wurden historisch als Gift und Heilmittel, sowie als Farbpigmente eingesetzt. So erzeugt es einen seidigen Glanz des Haares, da sich das metabolisierte Arsen an die SH-Gruppen im Keratin anlagert. Dieser Effekt wurde oft ausgenutzt um Vieh z.B. bei Auktionen ein schöneres Fell zu verleihen. Arsen zählt zu den essentiellen Spurenelementen, wirkt in höheren Dosen jedoch stark toxisch, da es unter anderem die Atmungskette entkoppelt. In der Natur kommt Arsen hauptsächlich mineralisch, wie als Arsenkies $FeAsS$, Skutterudit $CoAs_3$, Realgar (As_4S_4) oder Auripigment (As_2S_3) vor. Von ebendiesem Auripigment leitet sich auch der Name des Arsens ab, denn im persischen heißt diese, auch als Rauschgelb bekannte Verbindung *az-zarnik* (persisch: *zar* = Gold). Der Name röhrt also von der Farbe des As_2S_3 her, welches lange Zeit als gelbes Pigment eingesetzt wurde.^[1, 2]

Der Phosphor wurde erstmals durch den Alchemisten Hennig Brand im Jahre 1669 auf der Suche nach dem Stein der Weisen entdeckt. Dazu dampfte er menschlichen Harn bis zur Trockne ein und glühte diesen unter Luftausschluss. Er erzeugte dadurch ein *im Dunklen leuchtendes Produkt*. Dieses Leuchten, dem der Phosphor seinen Namen zu verdanken hat (griechisch: *phosphorus* = Lichträger), stammt von weißem Phosphor. In der Natur kommt der Phosphor zum einen gebunden in der Biosphäre, hauptsächlich als Phosphate, wie in einem der wichtigsten Energieüberträger im Körper, dem Adenosintriphosphat (ATP), oder in Knochen als $Ca_3(PO_4)$ vor. Zum andern liegt der Phosphor mineralisch, vor allem als Apatit ($Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$) vor. Aufgrund seiner Oxophilie kommt Phosphor in der Natur nicht elementar vor.

Elementarer Phosphor zeigt viele Allotrope, wie den bereits erwähnten weißen Phosphor, welcher aus molekularen P_4 Tetraedern besteht. Die thermodynamisch stabilste Modifikation des Phosphors ist der schwarze Phosphor. In diesem liegen die Phosphoratome in Schichten aus gewellten Sechsringen vor. Des Weiteren sind einige Phosphor Modifikationen bekannt, in denen der Phosphor in Röhren vorliegt. Hierzu zählt der Hittorf'sche Phosphor sowie der faserige Phosphor^[3]. Diese Modifikationen

1. Problemstellung

enthalten dieselben Röhren, unterscheiden sich jedoch im Verknüpfungsmuster der Röhren untereinander.^[1] Außerdem kennt man noch Phosphor Nanoröhren, welche in Abbildung 1.1 gezeigt sind.

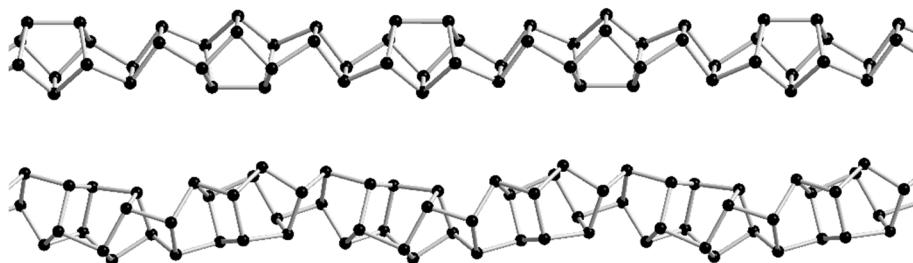


Abbildung 1.1: Phosphornanoröhren wie sie durch Extraktion aus den Adduktverbindungen $(CuI)_8P_{12}$ (oben) und $(CuI)_3P_{12}$ gewonnen werden können.

Nach *Pfitzner* und *Bräu* erhält man diese Phosphornanoröhren durch Extraktion von $(CuI)_8P_{12}$ ^[4] sowie $(CuI)_3P_{12}$ ^[5] mit wässriger Cyankali Lösung.^[6] Dies ist möglich, da die Phosphorstränge, welche nach der Extraktion übrig bleiben, zum einen elektrisch neutral und zum anderen mit gleicher Stereochemie im jeweiligen Kupfer(I)-iodid Addukt vorliegen. Abbildung 1.2 zeigt dies am Beispiel des Addukts $(CuI)_8P_{12}$.

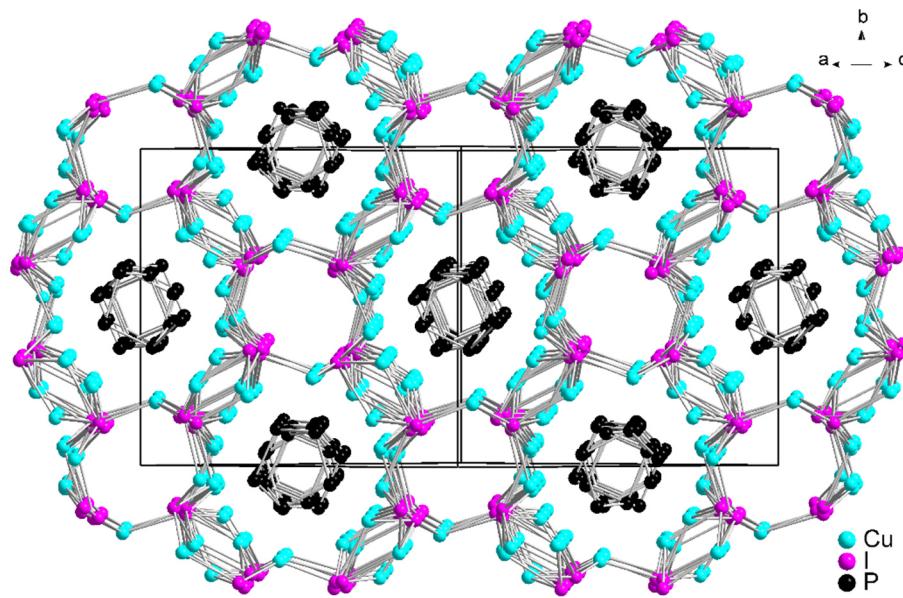


Abbildung 1.2: Strukturausschnitt von $(CuI)_8P_{12}$ entlang der unendlichen Phosphorstränge, mit eingezeichneter Elementarzelle. Man erkennt, dass die elektrisch neutralen Phosphorstränge in eine Kupfer(I)-iodid Matrix eingebettet sind.

Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die Adduktbildung (lateinisch: *adducere* = heranziehen, zusammenziehen, anbringen) von Kupfer(I)-iodid mit Phosphor allgemein auf Pnicogenchalkogenide auszuweiten. In den vorangegangenen Dissertationen von *Bräu* [7], *Rödl* [8], *Hong* [9], *Biegerl* [10] und *Schwarz* [11] wird ersichtlich, dass Pnicogenchalkogenid Käfige mit den späten Übergangsmetallhalogeniden der Gruppen 11 und 12, welche nach dem HSAB Konzept weiche Lewis Säuren sind, ausgedehnte Festkörper ausbilden (siehe Kapitel 4.1). Aus der vorangegangenen Dissertation von *Hoppe* [12] und den Arbeiten von *Blachnik et al.* [13] geht hervor, dass mit den harten Lewis Säuren der Halogenide von Niob und Tantal (Gruppe 5) molekulare Addukte gebildet werden (siehe Kapitel 3.1). Die wichtigsten Pnicogenchalkogenide welche Addukte mit Übergangsmetallhalogeniden bilden, sind die schwefelhaltigen Käfige mit Phosphor und Arsen. Abbildung 1.3 zeigt einen Überblick über bis dato röntgenographisch charakterisierte $(P, As)_xS_y$ Käfigmoleküle. Es gilt anzumerken, dass das Käfigmolekül, welches sowohl im sogenannten α -Realgar als auch im β -Realgar auftritt, dieselbe Molekülstruktur wie α -P₄S₃ aufweist und in dieser Arbeit folgerichtig als α -As₄S₄ Käfig bezeichnet wird. Im γ -Realgar, liegt der Käfig analog zum β -P₄S₃ vor. Deshalb wird in dieser Arbeit vom β -As₄S₄ Käfig gesprochen. (Siehe Abbildung 1.3 und Tabelle 1.1.)

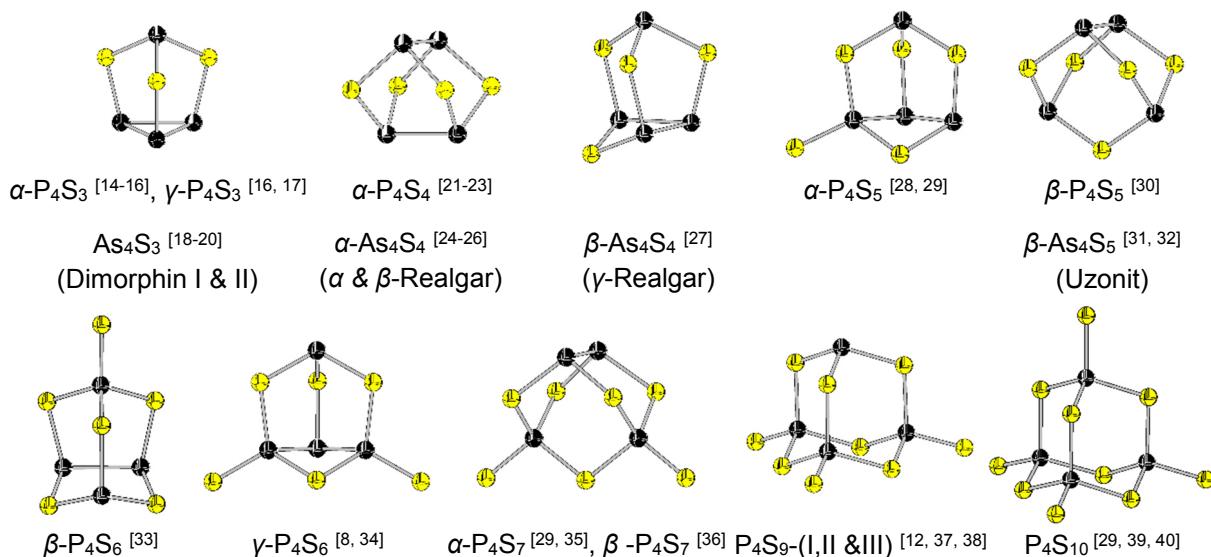


Abbildung 1.3: Überblick über bis dato röntgenographisch untersuchte Pnicogensulfid Käfige, geordnet nach steigendem Schwefelgehalt (● Pn; ○ S). Für Arsenulfide sind Mineralnamen mit aufgeführt. Weitere Phosphor-Schwefel Käfige sind lediglich durch ³¹P-NMR Spektroskopie charakterisiert. [21, 41-43] Auch existieren ausgedehnte Festkörper, wie das P₂S₇ nach Pfitzner und Rödl [8, 44], oder das Auripigment As₂S₃ (Einkristallstrukturanalysen: [45-47]) in kristalliner Form.

1. Problemstellung

Da die Minerale, welche Arsen-Schwefel Käfige enthalten, schon sehr lange Gegenstand der Forschung sind, besteht, wie bereits erwähnt, eine Fülle von teils kontroversen Benennungen. Tabelle 1.1 soll einen Überblick über ebendiese geben und als Hilfestellung dienen.

Tabelle 1.1: Überblick über die bekannten Minerale, welche aus Arsen-Schwefel Käfigen bestehen, und deren Namen.

Mineralname	enthaltetes Käfigmolekül	alternativer Name
Dimorphin I	As_4S_3	oft nur As_4S_3 , Dimorphit I
Dimorphin II	As_4S_3	oft nur As_4S_3 , Dimorphit II
α -Realgar	$\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$	oft nur Realgar
β -Realgar	$\beta\text{-As}_4\text{S}_4$	Bonazziit
γ -Realgar	$\beta\text{-As}_4\text{S}_4$	Pararealgar, manchmal irreführend auch $\gamma\text{-As}_4\text{S}_4$
Uzonit	$\beta\text{-As}_4\text{S}_5$	
Alacranit	Cokristall aus $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ und $\beta\text{-As}_4\text{S}_5$	Alacránit, As_8S_9

In den vorangegangenen Arbeiten konnten einige molekulare Addukte von NbCl_5 und TaCl_5 mit verschiedenen Phosphorchalkogeniden dargestellt werden. Adduktverbindungen dieses Typs mit Arsenchalkogeniden waren bis dato unbekannt. Des Weiteren zeigen die frühen Übergangsmetalle der Gruppen 5 und 6 oft ähnliches Koordinationsverhalten, jedoch kennt man keine rein anorganischen Adduktverbindungen der binären Gruppe 6 Halogenide mit Pnicogenchalkogeniden.

Auch sind viele Addukverbindungen mit ausgedehnten Matrices aus CuI und Phosphorchalkogeniden bekannt. Mit HgI_2 konnte man nur Cokristalle mit molekularen Arsenchalkogeniden. Lediglich $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$ zeigt einen adduktähnlichen Aufbau, wobei es jedoch aus HgI^+ und $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ Ionen besteht. [8]

Es war also naheliegend weitere Untersuchungen auf diesen Themengebieten durchzuführen. Kapitel 3 beschäftigt sich mit Reaktionen der frühen Übergangsmetallhalogenide gegenüber Pnicogenchalcogeniden bei kinetischer Kontrolle. In Kapitel 4 wird auf deren Reaktivität mit den späten Übergangsmetallhalogeniden eingegangen.

2 Experimentelles

2.1 Präparationstechniken

Zur Präparation der Proben standen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Es wurden Hochtemperatursynthesen in Ampullen durchgeführt. Um die thermodynamische Kontrolle mancher Reaktion zu umgehen, wurden auch Reaktionen bei tieferen Temperaturen in Lösung durchgeführt. Dazu diente zum einen die Schlenk-Technik, zum anderen die Solvothermalysynthese.

2.1.1 Präparation in Ampullen

Für die Durchführung klassischer Festkörpersynthesen wurden die Edukte auf einer Analysenwaage (Kern; Genauigkeit 0,1 mg) abgewogen. Zur Handhabung luftempfindlicher Proben stand eine Analysenwaage (Sartorius; Genauigkeit 0,1 mg) in einer Argon-Handschuhbox zur Verfügung. Die entsprechenden Edukte wurden in einem Achatmörser homogenisiert und in ausgeheizte Kieselglasampullen eingebracht. Diese wurden dreimal evakuiert, mit Argon gespült und im Anschluss unter Vakuum ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$ bar) an einem Knallgasgebläse abgeschmolzen. Die Ampullen wurden in Röhrenöfen eingebracht und auf die jeweils angegebene Temperatur erhitzt.

2.1.2 Schlenk-Technik

Da viele der verwendeten Käfigmoleküle lediglich kinetisch stabil sind, mussten diese bei niedrigen Temperaturen zur Reaktion gebracht werden. Dazu ist die Verwendung von Lösungsmitteln unbedingt notwendig, um die Reaktanden bei tiefen Temperaturen in die nötige räumliche Nähe zu bringen und deren Reaktivität zu erhöhen. Unerwünschter Kontakt mit Luftsauerstoff und Wasser wurde vermieden, indem man die Edukte in einer Argon-Handschuhbox in ein Schlenkrohr (nebenstehend in Abbildung 2.1 abgebildet) einwog. Die Schlenkrohre wurden mit einem Glasstopfen verschlossen und



Abbildung 2.1: Schlenkrohr mit aufgesetztem Glasstopfen

2.1. Präparationstechniken

zur weiteren Bearbeitung über eine mit Hahn versehene Olive an eine Argon-Vakuum-Linie angeschlossen. Nach dreimaligem Evakuieren und Spülen des Flansches mit Argon konnte im Anschluss im Argongegenstrom das jeweils benötigte Lösungsmittel zugegeben, sowie weitere Reaktionsschritte durchgeführt werden.

2.1.3 Solvothermalsynthese

Zur Solvothermalsynthese wurde mit den Edukten analog zur Hochtemperatursynthese verfahren. Zusätzlich gab man noch das jeweilige Lösungsmittel bei. Dieses wurde entgast und im Anschluss mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Ampullen wurden unter stetig wiederkehrender Kühlung mit flüssigem Stickstoff am Knallgasgebläse abgeschmolzen. Sie wurden in einen Stahlautoklaven eingebracht, in welchen man zusätzlich Wasser als Gegendruckmittel einfüllte. Dies ist unbedingt notwendig, um ein Bersten der Ampullen bei den entstehenden hohen Drücken durch Lösungsmitteldämpfe zu vermeiden. Abbildung 2.2 soll diesen Versuchsaufbau näher bringen.

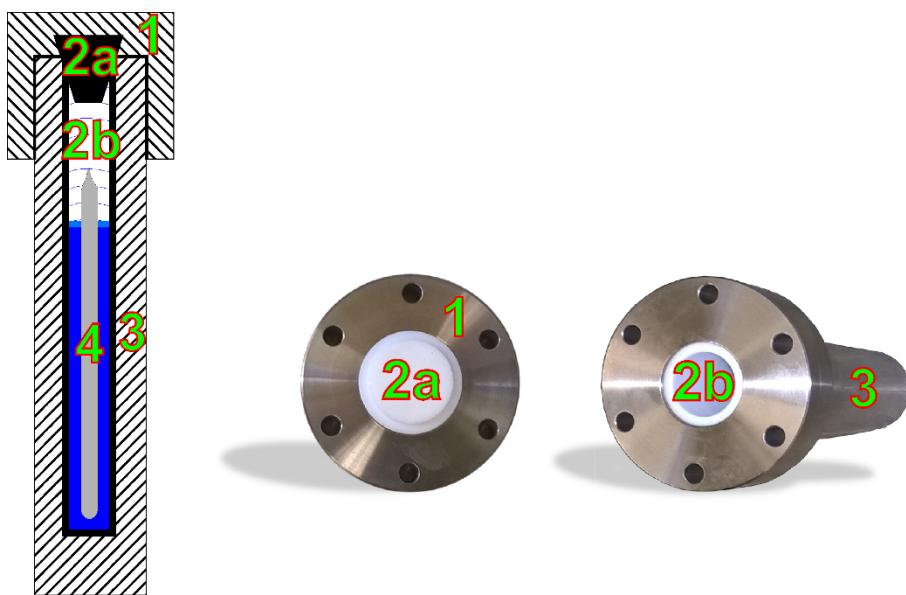


Abbildung 2.2: Links: Versuchsanordnung nach Rabenau für die Solvothermalsynthese. [48] Rechts: In der hauseigenen Werkstatt hergestellter Edelstahlautoklav. Ein solcher Autoklav besteht aus einem Deckel (1), einer Teflondichtung (2a), einer Teflonhülse im Innenraum (2b) und einem Stahlmantel (3). In der schematischen Darstellung nach Rabenau ist zusätzlich die Beschickung des Autoklaven skizziert. Diese besteht aus einer abgeschmolzenen Ampulle (4), umgeben von einem Gegendruckmittel (blau).

2.2 Untersuchungsmethoden

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Charakterisierung bis dato unbekannter Verbindungen. Dazu ist es wünschenswert die Kristallstruktur dieser Verbindungen aufzuklären. Zur Bestimmung des atomaren Aufbaus dieser Verbindungen diente vor allem die Röntgeneinkristallstrukturanalyse sowie die Röntgenpulverdiffraktometrie. Unterstützend wurden an den phasenreinen Proben spektroskopische Methoden (Raman, UV-VIS und ESR Spektroskopie) angewandt. Die luftempfindlichen Proben wurden dazu unter Schutzgas gehandhabt. Des Weiteren wurden thermische Untersuchungen durchgeführt. Um tieferes Verständnis über die molekularen Verbindungen zu erhalten, führte man quantenchemische Rechnungen durch. Folgende Kapitel erläutern die angewandten Methoden.

2.2.1 Pulverdiffraktometrie

Zur Untersuchung der exakten Gitterparameter der Proben diente die Pulverdiffraktometrie. Diese bestimmten Gitterkonstanten sind deutlich genauer als die aus Einkristalldaten. Dies liegt darin begründet, dass bei Pulveraufnahmen über eine Vielzahl von Kristalliten gemittelt wird. Abbildung 2.3 zeigt den schematischen Aufbau eines Pulverexperiments. Die verwendete Röntgenstrahlung muss vorher monochromatisiert werden, um präzise Daten zu erhalten. Gemessen wird bei Pulverexperimenten in der Regel mit der jeweils charakteristischen $K_{\alpha 1}$ Strahlung der verwendeten Röntgenröhre.



Abbildung 2.3: Links: schematische Aufbau eines Pulverexperiments mit eingezeichneten Lauekegeln (benannt zu Ehren des deutschen Kristallographen Max von Laue). Rechts: theoretisches Beugungsbild bestehend aus konzentrischen Kreisen. Detektiert wird hierbei die eindimensionale Information innerhalb der gezeigten schwarzen Markierung.

2.2. Untersuchungsmethoden

Bei der Pulverdiffraktometrie erhält man also ein eindimensionales Abbild der gebeugten Röntgenstrahlung. Es wird klassisch die Intensität gegen den Beugungswinkel 2θ aufgetragen. Daraus erhält man Informationen über die Gitterkonstanten und die Symmetrie der Elementarzelle. Außerdem kann der Bravais Typ (siehe Tabelle 2.1) der bestrahlten Probe durch Überprüfung der Auslöschungsbedingungen festgestellt, sowie die Struktur bestimmt werden.

Tabelle 2.1: Die 14 Bravais Typen geordnet nach deren Zugehörigkeiten zu den sieben Kristallsystemen. Die basiszentrierten Typen können unterschiedlich aufgestellt werden.

Bravais Typ	Kristallsystem	Symmetrierestriktionen
	kubisch	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
primitiv	cP	
innenzentriert	cI	
flächenzentriert	cF	
	hexagonal, trigonal	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
primitiv	hP	
rhomboedrisch	hR	
	tetragonal	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
primitiv	tP	
innenzentriert	tI	
	orthorhombisch	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
primitiv	oP	
basiszentriert	oA (oB, oC)	
innenzentriert	oI	
flächenzentriert	oF	
	monoklin	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
primitiv	mP	
basiszentriert	mC (mA, mB)	
innenzentriert	mI	
	triklin	keine
primitiv	aP	

Zur Anfertigung der Diffraktogramme standen zwei Pulverdiffraktometer der Marke STADI-P von Stoe & Cie zur Verfügung. Beide Diffraktometer waren mit einem ortsempfindlichen Mythen K1 Detektor (PSD) der Firma Dectris ausgerüstet. Ein Diffraktometer wurde mit $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), das andere mit $\text{Mo } K_{\alpha 1}$ Strahlung ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$) betrieben. Die Strahlung wurde jeweils mittels eines Germanium Einkristalls monochromatisiert. Als externe Standards dienten LaB_6 und Silizium. Es wurde in Transmissionsgeometrie (Debye Scherrer Geometrie) gemessen. Dazu wandte man zwei verschiedene Messanordnungen an. Zum einen fixierte man die homogenisierten Proben mittels Baysilon-Paste der Firma Bayer zwischen zwei Mylarfolien, und spannte diese in einen Flachbettträger ein. Luftempfindliche Proben wurden zum anderen in Markröhren (Kapillaren) eingefüllt, abgeschmolzen und vermessen. Die jeweils gewählte Strahlung sowie die Messanordnung sind bei jedem abgebildeten Diffraktogramm mit angegeben. Zur Auswertung, sowie der Erzeugung theoretisch berechneter Diffraktogramme, diente das Programmpaket WinX^{POW} von Stoe & Cie.^[49] Sämtliche Pulverexperimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

2.2.2 Einkristalldiffraktometrie

Um die Kristallstrukturen der erhaltenen Verbindungen zu bestimmen, wurden röntgenographische Untersuchungen an geeigneten Einkristallen durchgeführt. Abbildung 2.4 zeigt ein schematisches Einkristall Experiment.

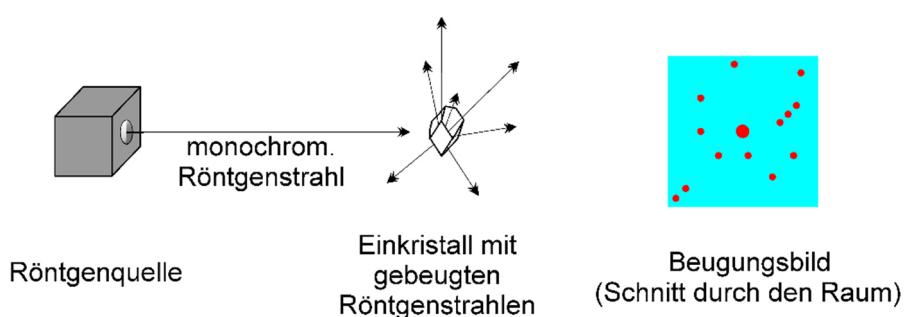


Abbildung 2.4: Links: theoretisches Einkristall Beugungsexperiment mit eingezeichnete Streustrahlung. Rechts: theoretisches Beugungsbild bestehend aus definierten Reflexen (der 000 Reflex, welcher im realen Experiment durch den Primärstrahlfänger ausgeblendet wird, wurde mit erhöhter Intensität eingezeichnet).

2.2. Untersuchungsmethoden

Bei der Beugung von Röntgenstrahlung an Einkristallen erhält man also eine dreidimensionale Information, aus welcher die Struktur bestimmt werden kann. Die Reflexe liegen an einem bestimmten Punkt im Raum auf einer Kugeloberfläche, der Ewaldkugel, benannt zu Ehren des deutschen Physikers Paul Peter Ewald. Die kreisförmigen Reflexe im Pulverexperiment resultieren aus der Entartung der Reflexe, da viele Einkristalle mit undefinierter Orientierung im Raum liegen. Gemessen wird bei Einkristallexperimenten in der Regel mit der jeweils charakteristischen K_{α} Strahlung der verwendeten Röntgenröhre.

Geeignete Einkristalle wurden mittels Mineralöl auf Nylonloops aufgebracht und an einer Super Nova der Firma Rigaku Oxford Diffraction mit Mo K_{α} Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) vermessen, die durch ein Spiegelsystem monochromatisiert wurde. Als Detektor diente ein EOS CCD Sensor. Die Kristalle wurden während der Messung mit einem Oxford Cryosystem im Stickstoffstrom stetig auf 123 K gekühlt, um eine Zersetzung bei Luftkontakt zu unterbinden. Zur Messung, Integration und Absorptionskorrektur diente das Programmpaket *Crysalis Pro*.^[50] Zur Strukturlösung und -verfeinerung standen zwei Programmpakete zur Verfügung. Zum einen *WinGX*.^[51, 52] Darin wurden die Strukturen mittels charge-flipping Methoden durch *SHELXT*^[53] gelöst und anschließend nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit *SHELXL-2014*^[54] verfeinert. Zuvor wurde der Bravais Typ und die Raumgruppe mit dem Programm *XPREP*^[55] bestimmt. Zum anderen wurde das Programmpaket *JANA2006*^[56] verwendet, welches die Raumgruppe bestimmt und im Anschluss mittels des Programms *SUPERFLIP*^[57] (charge-flipping) die Struktur löst. Dann verfeinert man nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Zur Beurteilung, wie gut das erstellte Modell die Wirklichkeit wiederspiegelt, errechnete man als Zuverlässigkeitsfaktoren den konventionellen R -Wert (Gleichung (2.1)) sowie den gewichteten R -Wert wR_2 (Gleichung (2.2)).

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad (2.1)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}} \quad (2.2)$$

Außerdem wurde der Gütefaktor S (Goodness of Fit, auch GooF) nach Gleichung (2.3) berechnet, wobei m der Anzahl der Reflexe und n der Anzahl der Parameter entspricht.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{m - n}} \quad (2.3)$$

Zur weiteren Analyse stand das Programmpaket *PLATON* ^[58] zur Verfügung. Die Messparameter sowie die Daten der resultierenden Strukturen wurden in sogenannte *crystallographic information frameworks* (kurz *cif*) zusammengefasst. Diese wurden auf der Website der IUCr (International Union of Chrystallography) auf Fehler (sog. alerts) untersucht. Fotos aller vermessenen, auf Nylonloops montierten Kristalle sind in Kapitel 7.1 im Anhang abgebildet.

Die Strukturen wurden mit dem Programm *Endeavour* ^[59] visualisiert. Dabei wurde für die Schwingungsellipsoide standardmäßig eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80 % angenommen.

2.2.3 UV-VIS Spektroskopie

Um Festkörper UV-VIS Spektren aufzunehmen, wurde ein Omega 20 Spektralphotometer der Firma Bruins Instruments verwendet. Man nahm Remissionsspektren unter Verwendung einer Ulbricht Kugel auf, welche im Anschluss unter Zuhilfenahme der Kubela-Munk Theorie nach Gleichung (2.4) in Absorptionsspektren transformiert wurden, wobei A für die Absorption und R für die Remission steht.

$$A = \sqrt{R \cdot E \cdot \frac{\left(\frac{1-R}{100}\right)^2}{200}} \quad (2.4)$$

Als Weißstandard wurde BaSO₄ verwendet. Der detektierbare Bereich lag zwischen 380 und 1100 nm bei einer Auflösung von 1 nm. Die Spektren zeichnete man mittels des Programms *OMEGA* ^[60] auf. Es wurde eine lineare Extrapolation der Absorptionskante sowie der Basis Linie durchgeführt. Diese beiden Geraden zeigen einen Schnittpunkt, welcher die optische Bandlücke kennzeichnet.

2.2.4 Ramanspektroskopie

Bei der Ramanspektroskopie handelt es sich, ebenso wie bei der IR Spektroskopie, um eine schwingungsspektroskopische Methode. Die Ramanspektroskopie beruht auf der inelastischen Streuung von Photonen an der Probe.^[61] Grundsätzlich lässt sich bei der Ramanspektroskopie zwischen drei Streueffekten unterscheiden. Einerseits die s.g. Rayleigh Streuung welche einen elastischen Streuvorgang darstellt. Das Erregerlicht (v_{Anregung}) und das Streulicht (v_{Rayleigh}) besitzen also dieselbe Frequenz. Andererseits die Stokes- und die Anti-Stokes Streuung, durch welche der Raman Effekt hervorgerufen wird, da es sich um inelastische Streuphänomene handelt. Der Energiezustand des Moleküls ist in diesen Fällen nach dem Streuvorgang größer (Stokes) oder kleiner (Anti-Stokes). Im Rückschluss besitzt damit das Streulicht, im Vergleich zum Erregerlicht, eine niedrigere (v_{Stokes}) bzw. eine höhere Frequenz ($v_{\text{Anti-Stokes}}$). Abbildung 2.5 soll dies verdeutlichen.

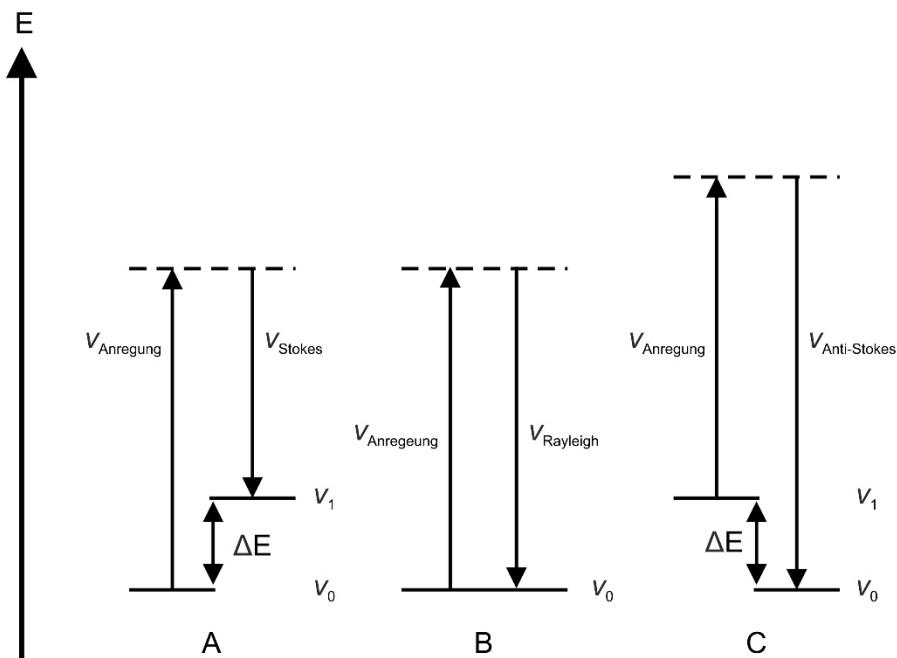


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Energiezustände bei einem Ramanexperiment mit: A) Stokes Streuung, B) Rayleigh Streuung und C) Anti-Stokes Streuung.

Im Raman Spektrum findet man also neben der starken Linie des Erregerlichts (Rayleigh Streuung) noch eine Reihe von weiteren Linien, die zu größeren (Anti-Stokes) bzw. kleineren Wellenzahlen (Stokes) verschoben sind. Die Intensität der

Anti-Stokes Streuung ist sehr gering, da diese nicht vom Schwingungsgrundzustand ausgeht. Weil die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Raman Streuung sehr gering ist, wird heute zur Anregung ein Laser mit hochenergetischer Strahlung verwendet. Für das Auftreten von Raman aktiven Schwingungen ist es zwingend notwendig, dass sich die Polarisierbarkeit α des Moleküls während der Schwingung ändert, siehe Gleichung (2.5).

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \neq 0 \quad (2.5)$$

Die Raman Spektren wurden auf einem *DXRTM SmartRaman* Spektrometer der Firma Thermo Scientific mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda = 780$ nm mit einer Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Zur Basislinienkorrektur und zur Auswertung wurde das Programm Paket *OMNIC* verwendet. [62]

2.2.5 Thermoanalyse

Um Proben thermisch zu analysieren, wurden DTA (Differenz Thermo Analyse) Messungen an einer Setaram DTA-TG 92-16.18 durchgeführt. Dazu wurden die pulverförmigen Proben in evakuierte Quarzampullen mit einem Durchmesser von 2 mm eingefüllt und unter Vakuum so abgeschmolzen, dass die Ampulle in etwa 10 mm lang war. Gemessen wurde gegen einen externen Aluminiumoxid Standard. Es wurden stets zwei Zyklen (Aufheizen sowie Abkühlen) mit einer Heizrate von $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ gemessen.

Thermogravimetrische Messungen konnten an einer Mettler Toledo TG 50 durchgeführt werden. Die Masse der jeweiligen Probe wurde dabei kontinuierlich aufgezeichnet, wobei man diese in einem offenen Tiegel im Stickstoffstrom mit $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ bis zur gewünschten Endtemperatur aufheizte.

2.2.6 ESR Spektroskopie

Zum Nachweis von Spezies mit ungepaarten Elektronen diente die Elektronen Spin Resonanz (kurz ESR) Spektroskopie. Dazu füllt man die Probensubstanz in eine unten

2.2. Untersuchungsmethoden

abgeschmolzene Pasteurpipette ein. Die Spektren wurden in einem Miniscope MS400 Continous Wave Spektrometer der Firma magnettech GmbH mit dem Programm MiniScopCtrl^[63] vermessen und ausgewertet. Um den substanzspezifischen g -Wert zu erhalten, bestimmte man den Wendepunkt des ESR Signals. Dazu ermittelte man den Schnittpunkt des Signals mit der Basis Linie. Man erhält den dort herrschenden Wert des Magnetfelds B , mit welchem dann der g Wert gemäß der Grundgleichung der ESR Spektroskopie (Gleichung (2.6)) zu errechnen ist, wobei $h\nu$ für die Anregungswellenlänge und μ_B für das Bohr'sche Magneton steht.

$$h\nu = g\mu_B B \quad (2.6)$$

2.2.7 Quantenchemische Rechnungen

Dichte Funktional Theorie (DFT) Rechnungen wurden mit dem Programmpaket ORCA^[64] durchgeführt. Zur Lösung des Vielelektronenproblems in der DFT wird die Born Oppenheimer Näherung berücksichtigt. Eine wichtige Grundlage zur Lösung dieses Problems stellt das Hohenberg-Kohn Theorem dar, welches aussagt, dass ein System mit N Elektronen eine eindeutige Elektronenverteilung $n(\vec{r})$ besitzt.^[65] Man verlagert das Vielteilchenproblem durch Anwendung der Kohn-Sham Gleichungen^[66] (siehe Gleichung (2.7)) auf einen Austausch Korrelationsterm, welcher durch verschiedene Ansätze wie lokale Dichtenäherung (LDA), Gradientennäherung (GGA) sowie Hybrid Methoden bestimmt werden kann.^[67, 68]

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) - \epsilon_j\right)\varphi_j(\vec{r}) = 0 \quad (2.7)$$

Die Rechnungen erfolgten mit *def2-TZVP* bzw. *def2-TZVPP* Basissätzen, wobei die Energieminima der Systeme mit *def2-SVP* Basissätzen voroptimiert wurden.^[69-74] Als Funktionale wurden das *B3LYP* Hybridfunktional sowie zur Voroptimierung der Energieminima der Systeme das *BP86* Funktional verwendet.^[75-80] Ausgewählte Molekülorbitale sowie ELF Isoflächen (s.u.) wurden graphisch mit dem Programm *Molekel*^[81] dargestellt. Durch erhaltenen *Single Point Energien* konnte man

Rückschlüsse auf das Verknüpfungsmuster des $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfigs mit TaCl_5 Molekülen ziehen.

Zur weiteren Analyse der Daten diente die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF), in der die Lokalisierung der Elektronen durch die Paarwahrscheinlichkeitsverteilung $P(\vec{r}, s)$ für zwei Elektronen mit gleichem Spin ausgedrückt wird. [82-94] Es wird also die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron des gleichen Spins im Abstand s an der Stelle \vec{r} vorzufinden, beschrieben. Bedenkt man das Pauli Prinzip, so folgt Gleichung (2.8).

$$P(\vec{r}, s = 0) = 0 \quad (2.8)$$

Entwickelt man nun als Potenzreihe Gleichung (2.9) und nähert, dass nur die zweite Ableitung relevant ist, muss nur der aus der Taylorentwicklung resultierende Beitrag C analysiert werden. Unter Berücksichtigung der Slater Determinante als einfachste Art der Wellenfunktion, ergibt sich C zu Gleichung (2.10). [82]

$$P(\vec{r}, s) = \frac{1}{2} s^2 \cdot C(\vec{r}) + \dots \quad (2.9)$$

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i n_i |\nabla \varphi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (2.10)$$

Führt man nun nach *Becke* und *Edgecombe* das homogene Elektronengas als Referenzsystem ein (Gleichung (2.11)) und normiert auf einen Wertebereich $0 \leq \text{ELF} \leq 1$ (Gleichung (2.12)), so ist eine gute Vergleichbarkeit der Daten gegeben. [84]

$$C(\vec{r}) \rightarrow C_h(\vec{r}) \sim \rho^{5/3} \quad (2.11)$$

$$\text{ELF} = \eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{C(\vec{r})}{C_h(\rho(\vec{r}))} \right)} \quad (2.12)$$

Für ein homogenes Elektronengas wird die ELF also einen Wert von 0,5 annehmen, wohingegen sie für Bereiche mit gepaarten Elektronen gegen 1 strebt, da hier eine

2.2. Untersuchungsmethoden

sehr hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit gegeben ist. Die ELF wird also lokale Maxima aufweisen, welche als Attraktoren bezeichnet werden. Nach Gradientenbildung der ELF erreicht man beim Folgen eines Gradienten stets denselben Attraktor. Dadurch ist es möglich den Raumbereich der ELF durch lokale Bassins darzustellen. Diese Bassins beschreiben die topologische Struktur der ELF, und werden in Valenz- und Kernbassins unterschieden. Durch Analyse der Basispopulation dieser Bassins erhält man Informationen über die räumliche Verteilung der Elektronen. Den Bassins selbst jedoch kann bis dato keine physikalische Bedeutung zugemessen werden. [83]

Die ELF wird in der Regel dreidimensional über Isoflächen, zweidimensional als Schnitt durch den Raum, meist durch Heatmap- oder Isorithmendarstellung, oder eindimensional als Funktion zwischen zwei Atomen dargestellt. Im dreidimensionalen Fall bezeichnet man die eingeschlossenen Raumbereiche als Lokalisationsdomänen. Mögliche Darstellungsmethoden der ELF sind Beispielhaft in Abbildung 2.6 gezeigt.

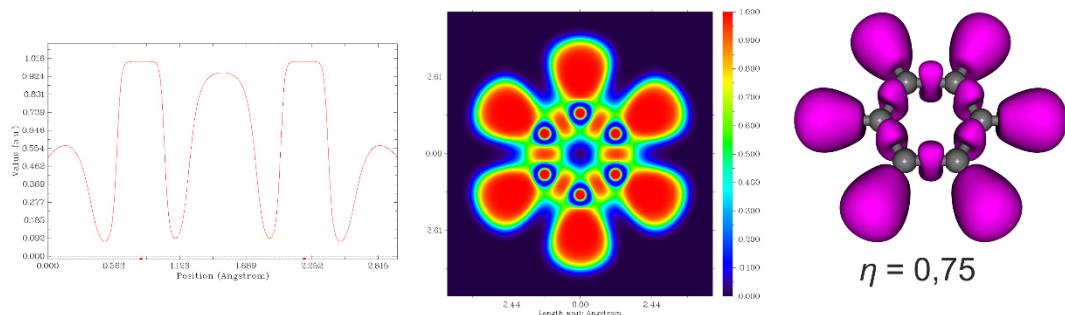


Abbildung 2.6: Verschiedene Darstellungsweisen der ELF am Beispiel Benzol. Eindimensionale ELF als Funktion zwischen zwei Kohlenstoffatomen (links), zweidimensionale Schnitt durch die ELF als Heatmapdarstellung (Mitte) und dreidimensionale Lokalisierungsdomänen der ELF (rechts).

Bei niedrigen Werten für η wird die auch Bifurkation genannte Trennung zwischen manchen Lokalisationsdomänen aufgehoben. Man spricht von reduziblen Domänen. Zur quantitativen Populationsanalyse muss das jeweilige Bassin nach Gleichung (2.13) integriert werden.

$$\bar{N}(\Omega_A) = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.13)$$

Weitere Informationen über die elektronischen Gegebenheiten innerhalb eines Bassins erhält man mittels der Varianz der Population σ^2 , des Lokalisierungsindexes $LI(\Omega_A)$ des Bassins A sowie des Delokalisierungsindexes $DI(\Omega_A, \Omega_B)$ zwischen zwei Bassins A & B. Man errechnet diese gemäß der Gleichungen (2.14) und (2.15).

$$\bar{N}(\Omega_A) - LI(\Omega_A) = \sigma^2 \quad (2.14)$$

$$\sum_{\Omega_A \neq \Omega_B} DI(\Omega_A, \Omega_B) = 2 \cdot \sigma^2 \quad (2.15)$$

Für Berechnungen der ELF und Erstellung von Heatmaps stand das Programm *Multiwfn* [95] zur Verfügung, wobei die Bassins mit einem Fehler von einem Prozent integriert wurden.

2.3 Verwendete Chemikalien

Tabelle 2.2: Verwendete Chemikalien. Die angegebene Summenformel wird im Folgenden gleichwertig mit dem Chemischen Namen benutzt.

Substanz	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Arsen	As	Lehrstuhlfundus	aufgereinigt
Acetonitril	C ₂ H ₃ N (MeCN)	Sigma Aldrich	≥ 99,5 %
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	VWR	98 %; H ₂ O ≤ 100 ppm
Kupfer(I)-chlorid	CuCl	Merck	Umkristallisiert aus conc. HCl
Kupfer(I)-iodid	CuI	Fluka	Umkristallisiert aus conc. HI
Molybdän(V)-chlorid	Mo ₂ Cl ₁₀	Sigma Aldrich	95 %
Niob(V)-chlorid	Nb ₂ Cl ₁₀	H.C. Starck	99,93 %
Realgar	α-As ₄ S ₄	eigene Darstellung	
roter Phosphor	P	Riedel de Haen	aufgereinigt
Pararealgar	β-As ₄ S ₄	eigene Darstellung	
Phosphor(III)-sulfid	P ₄ S ₃	eigene Darstellung	
Phosphor(V)-sulfid	P ₄ S ₁₀	Sigma Aldrich	99 %
Rhenium(V)-chlorid	Re ₂ Cl ₁₀	Sigma Aldrich	keine Angabe
rotes Quecksilber(II)-iodid	HgI ₂	Merck	reinst
Schwefel	S	Chempur	99,99 %
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	Merck	99,5 %; H ₂ O ≤ 0,02 %
Tantal(V)-chlorid	Ta ₂ Cl ₁₀	H.C. Starck	99,93 %
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O, (THF)	Fisher Chemical	getrocknet ^{a)}
Titanchlorid	TiCl ₄	Merck	≥ 99 %
Toluol	C ₇ H ₈	VWR	100 %; H ₂ O ≤ 0,02 %
Wolfram(VI)-chlorid	WCl ₆	H.C. Starck	> 99,9 %
Wolfram(VI)-sulfid-tetrachlorid	W ₂ S ₂ Cl ₈	eigene Darstellung	

a) THF wurde über Kalium im Rückfluss getrocknet und bei verminderter Druck destilliert.

In Tabelle 2.2 sind die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel aufgeführt. Die Präparation der selbst dargestellten Chemikalien, sowie die Aufreinigung derer, welche Verunreinigungen enthielten, wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

2.3.1 Arsen

Arsen reagiert langsam mit Luftsauerstoff unter Bildung von Arsenik (As_2O_3). Man kann As_2O_3 sublimieren, wobei As_4O_6 Käfigmoleküle in die Gasphase übergehen. [96]

Dieser Effekt wurde zur Reinigung von grauem Arsen ausgenutzt. Dazu gab man das schwarze Roh-Arsen in ein langes Schlenkrohr und sublimierte den Arsenik bei verminderem Druck ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$ bar) und 300 °C ab. Abbildung 2.7 zeigt ein solches Schlenkrohr nach beendeter Sublimation. Das saubere Arsen glänzte nun metallisch.



Abbildung 2.7: Schlenkrohr nach beendeter Sublimation von As_2O_3 . Man erkennt eine deutliche Abtrennung der farblosen Kristalle des Arseniks vom grauen Arsen. Durch Brechen des Schlenkrohrs zwischen den beiden Phasen kann man das reine Arsen abtrennen.

2.3.2 Kupfer(I)-halogenide

Käuflich erhältliche Kupfer(I)-halogenide enthalten in der Regel Verunreinigungen. Deshalb mussten die hier verwendeten Kupfer(I)-halogenide zunächst gereinigt werden. Das Roh- CuCl weist eine grüne, das Roh- CuI eine lila Färbung auf. Aus diesem Grund wurde in der entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäure heiß gelöst, mit entionisiertem Wasser gequencht, mehrfach nachgewaschen und unter Argon filtriert. Kontakt mit Luftsauerstoff ist unbedingt zu vermeiden, um erneute Oxidationsreaktionen am Cu^{1+} zu unterdrücken. Die farblosen, reinen Kupfer(I)-halogenide wurden auf diese Weise erhalten. [97] Man erkennt den Reinigungseffekt deutlich am gezeigten Pulverdiffraktogramm von CuCl in Abbildung 2.8. Beim Chlorid sind die Verunreinigungen deutlich stärker ausgeprägt, da dieses, im Gegensatz zum Iodid, von Sauerstoff leicht oxidiert wird. Ein Grund hierfür ist, dass eine Verbindung der Zusammensetzung CuI_2 im Gegensatz zum CuCl_2 nicht stabil ist.^[1]

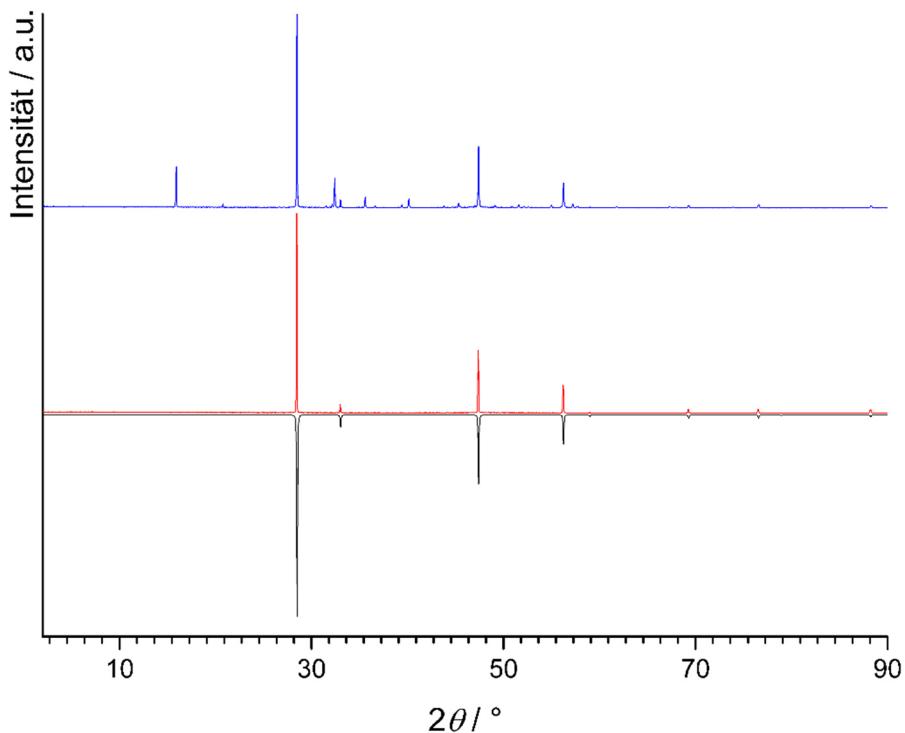


Abbildung 2.8: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Flachbettträger; $CuK_{\alpha 1}$) von Roh- $CuCl$ (blau), des gereinigten $CuCl$ (rot) und ein aus Einkristalldaten [98] berechnetes, mit negativer Intensität dargestelltes Diffraktogramm (schwarz). Im Diffraktogramm des ungereinigten Kupfer(I)-chlorids erkennt man deutlich Fremdreflexe welche zum Großteil von $Cu(OH)Cl$ stammen.

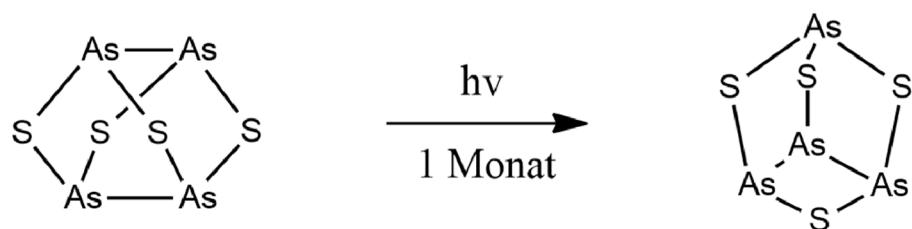
2.3.3 Roter Phosphor

Roter Phosphor enthält meist Spuren von P_4O_{10} , welches in wässriger Lösung zur Phosphorsäure hydrolysiert. Aus diesem Grund wurde der verwendete Phosphor mit Natronlauge ausgekocht und im Inertgasstrom mehrfach mit Wasser gewaschen.

2.3.4 Realgar und Pararealgar

Zur Darstellung von Pararealgar wurden zunächst Arsen und Schwefel im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 homogenisiert und in einer Ampulle bei 300 °C für eine Woche aufgeschmolzen. Im Anschluss homogenisierte und sublimierte man das rote Produkt in einem Schlenkrohr bei 300 °C. Man erhält so die α Modifikation des Realgars. Ein Pulverdiffraktogramm des Produkts ist in Abbildung A 1 im Anhang gezeigt.

Es ist aus der Literatur bekannt, dass sich α -Realgar bei Lichteinstrahlung über β -Realgar in γ -Realgar umwandelt. [27, 99] Aufgrund dessen wurde der sublimierte α -Realgar verrieben und anschließend so lange mit einer 100 Watt Glühbirne beleuchtet, bis aus Pulveraufnahmen ersichtlich war, dass der Großteil des Realgars in Form des β -Käfigs vorliegt (siehe Abbildung 2.9). Die Beleuchtung wurde an Luft durchgeführt, da diese Reaktion vom Luftsauerstoff katalysiert wird. [100] Die Belichtungszeit betrug stets $t \geq 1$ Monat. In Schema 2.1 wird das Beleuchtungsexperiment veranschaulicht.



Schema 2.1: Lichtinduzierte Umwandlung des α - As_4S_4 Käfigs in den β - As_4S_4 Käfig.

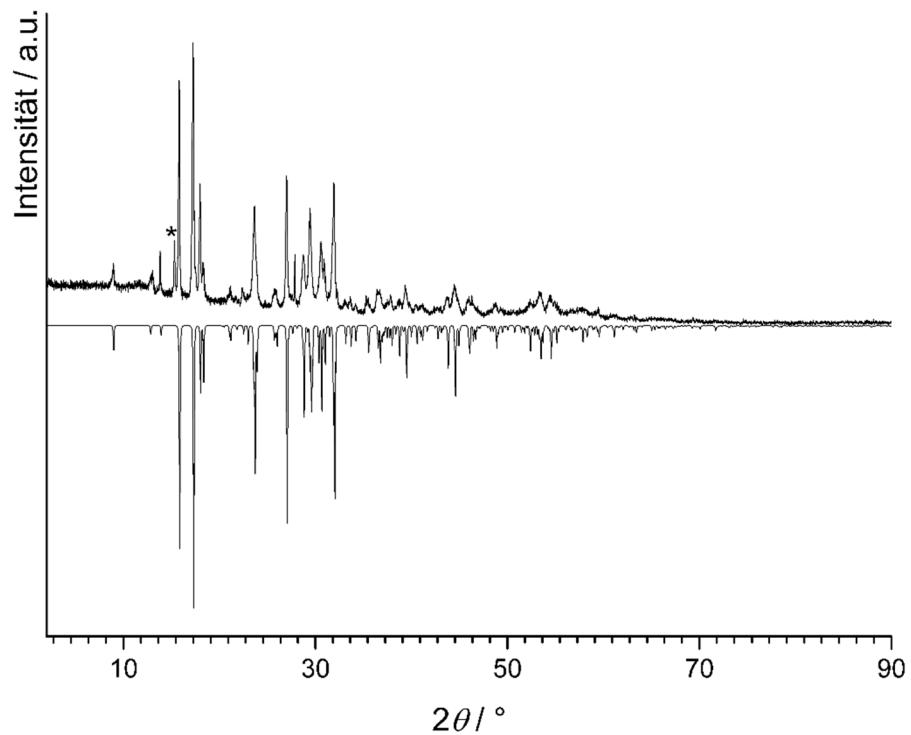


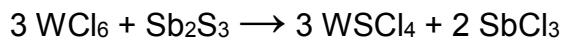
Abbildung 2.9: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Flachbettträger; $\text{CuK}_{\alpha 1}$) von Pararealgar (oben), im Vergleich mit einem aus Einkristalldaten [27] mit negativer Intensität dargestelltem, berechnetem Diffraktogramm (unten). Es war stets – auch bei längerer Lichtexposition – eine leichte Verunreinigung durch β -Realgar zu finden. Der Hauptreflex (mit einem * markiert) des β -Realgars [101] ist in diesem Diffraktogramm bei $15,3^\circ 2\theta$ zu erkennen.

2.3.5 Phosphor(III)-sulfid

Zur Synthese von P_4S_3 wurde zunächst roter Phosphor mit Schwefel im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Woche aufgeschmolzen. Das erhaltene Rohprodukt wurde in entionisiertem Wasser unter Röhren aufgekocht, um die höheren Phosphorsulfide wie P_4S_7 oder P_4S_{10} abzutrennen. Da die höheren Phosphorsulfide stark hydrolyseempfindlich sind, werden diese hierbei vernichtet. Als molekulare Spezies bleibt lediglich P_4S_3 zurück. Nach Filtration blieb ein grünlich gelber Filterkuchen zurück. Aus diesem erhielt man mittels Umkristallisation aus Toluol reines P_4S_3 , welches hellgelbe, plättchenartige Kristalle bildet. [39, 102] Ein Pulverdiffraktogramm findet sich im Anhang unter Abbildung A 2 wieder.

2.3.6 Wolfram(VI)-sulfid-tetrachlorid

Wolframhexachlorid und Antimontrisulfid reagieren beim Erhitzen, [103] wie in folgender Reaktionsgleichung gezeigt wird:



Zur phasenreinen Darstellung des $W\text{SCl}_4$ wurden die Edukte vermengt und in eine Transportampulle eingeschmolzen. Es hat sich gezeigt, dass es ratsam ist etwas im Sb_2S_3 Überschuss zu arbeiten, um das teure WCl_6 möglichst quantitativ umzusetzen. Dazu wurde die Transportampulle in einen Temperaturgradienten von $120\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemperatur für zwei Tage eingebracht. Eine Transportampulle nach beendeter Reaktion ist in Abbildung 2.10 gezeigt.



Abbildung 2.10: Transportampulle nach beendeter Reaktion. Man erkennt deutlich die unterschiedlichen Phasen der Reaktionsprodukte SbCl_3 (farblos) und $W\text{SCl}_4$ (rot).

Das erhaltene Roh-WSCl₄ wurde manuell abgetrennt. In Abbildung 2.10 erkennt man, dass sich die Bereiche überlagern, in denen sich SbCl₃ und WS₄ an der Ampulle abscheiden. Deshalb enthält das WS₄ in der Regel noch etwas SbCl₃ welches sich in einem erneuten Transportexperiment bei gleichen Transportbedingungen entfernen ließ. Im Anschluss daran unterzog man das erhaltene Produkt erneut einer Transportreaktion, wobei die Temperatur nach einem Tag von 120 °C auf 140 °C erhöht wurde. Die Phasenreinheit des Produkts konnte leicht durch Pulverdiffraktometrie überprüft werden, da sowohl WS₄, als auch SbCl₃ in Röntgen-Beugungsexperimenten stark streuen. SbCl₃ Verunreinigungen lassen sich leicht feststellen, da der Hauptreflex von SbCl₃ bei 8,1 ° 2θ auftritt, wobei in diesem 2θ Bereich keine Reflexe von WS₄ stammen können. Hierzu wurde das in Abbildung A 3 gezeigte Diffraktogramm ausgewertet, wobei alle auftretenden Reflexe mit den Gitterkonstanten von WS₄ indiziert werden konnten. Vergleichsdaten von SbCl₃ und WS₄ wurden aus der Literatur herangezogen.^[104, 105] Abbildung A 3 im Anhang zeigt ein Pulverdiffraktogramm des dreifach sublimierten phasenreinen Produktes.

2.3. Verwendete Chemikalien

3 Verbindungen früher Übergangsmetallhalogenide

3.1 Einleitung

Wie bereits erwähnt, sind zahlreiche Adduktverbindungen der Pentahalogenide von Niob und Tantal bekannt. Die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind $(NbCl_5)(P_4Se_4)$ und $(NbCl_5)_2(\beta\text{-}P_4S_4)$, welche *Blachnik et al.* im Jahre 1999 beobachteten.^[13] *Diana Hoppe* gelang es, in ihrer Dissertation am *Arbeitskreis Pfitzner* zahlreiche weitere molekulare Addukte der allgemeinen Zusammensetzung $(MCl_5)_x(P_4S_y)$ ($M = Nb, Ta$) darzustellen.^[12, 106, 107] Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über ebendiese.

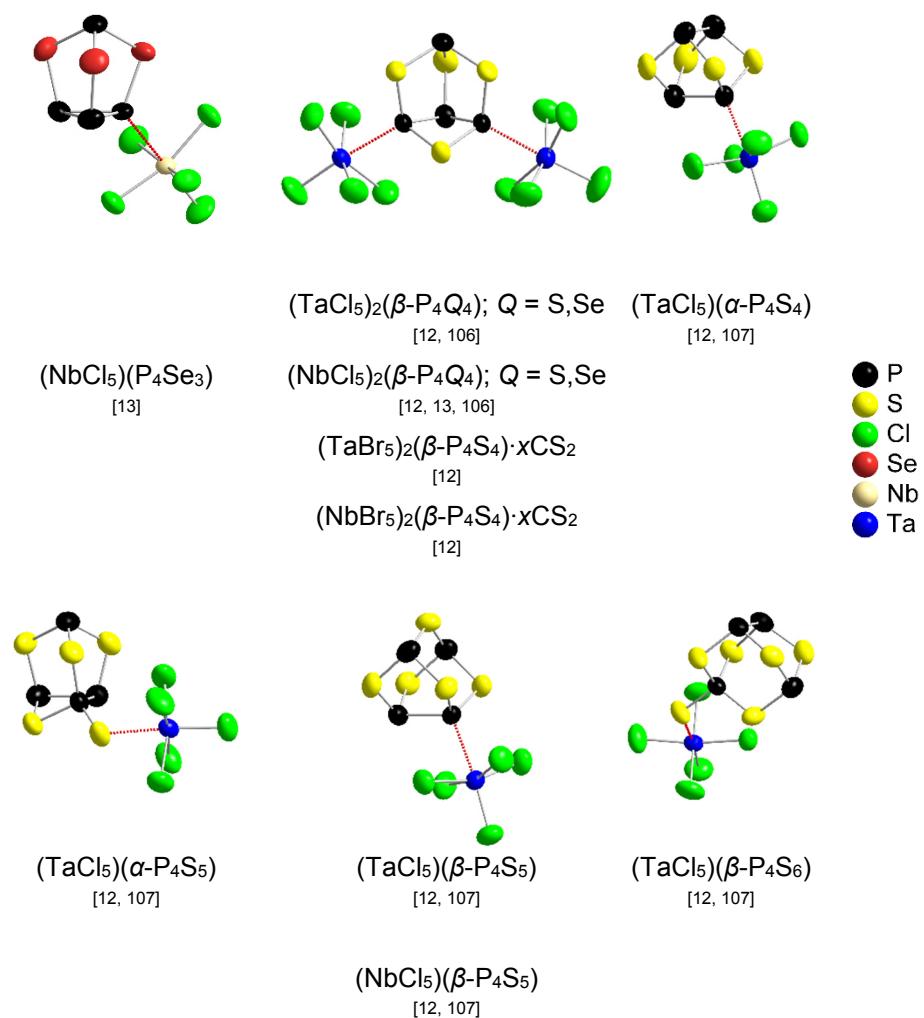


Abbildung 3.1: Übersicht über die sechs bisher bekannten Verknüpfungsmuster zwischen Phosphorchalkogeniden mit Niob(V)- und Tantal(V)-halogeniden. Isostrukturelle Verbindungen sind zusammen aufgeführt. Die jeweilige Bindung $P_4Q_x - MCl_5$ ist hervorgehoben.

3.1. Einleitung

Betrachtet man die in Abbildung 3.1 gezeigten Verbindungen so fällt auf, dass das TaCl_5 Molekül mit seiner freien Koordinationsstelle bei den geschlossenen Käfigen stets an Phosphoratome koordiniert. Eine Metall-Schwefel Bindung tritt auf, sobald Käfige mit exo-ständigen Schwefelatomen koordiniert werden. Um dieses Phänomen genauer zu beleuchten, wurden von *Schütz et al.* quantenchemische Untersuchungen an diesen Verbindungen durchgeführt. Diese lieferten sowohl mit DFT als auch post-Hartree-Fock Methoden das Ergebnis, dass die kristallographisch gefundenen Verknüpfungsmuster energetisch die stabilsten sind. [107]

Gegenüber dem P_4S_{10} Käfig hingegen, in dem jedes Phosphoratom tetraedrisch von Schwefelatomen umgeben ist, reagieren Niob(V)- und Tantal(V)-chlorid vollkommen anders. *Hoppe und Pfitzner* konnten beobachten, dass hierbei Cokristalle – vom Chemismus her ähnlich zu $(\text{SnI}_4)(\text{S}_8)_2$ [108, 109], zu $(\text{WCl}_6)(\text{S}_8)$ [110] oder dem Salz $(\text{S}_4\text{N}_5)_2(\text{Ti}_2\text{Cl}_{10})$ [111] (siehe Abbildung 3.2) – mit der Zusammensetzung $(M_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ ($M = \text{Nb, Ta}$) auftreten. Darin liegen die $(M\text{Cl}_5)_2$ Dimere sowie die P_4S_{10} Käfige unverändert zu den binären Edukten nebeneinander vor. [12, 112]

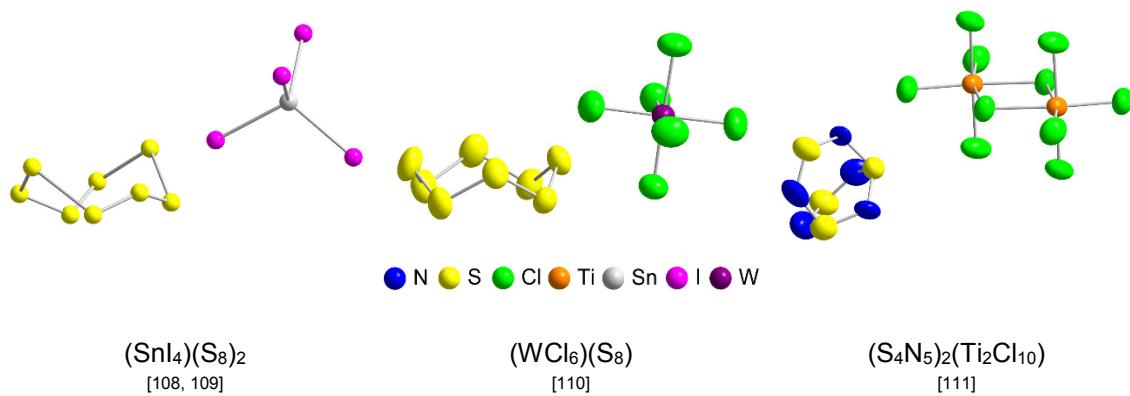


Abbildung 3.2: Strukturausschnitte der Cokristalle $(\text{SnI}_4)(\text{S}_8)_2$ und $(\text{WCl}_6)(\text{S}_8)$ sowie des Salzes $(\text{S}_4\text{N}_5)_2(\text{Ti}_2\text{Cl}_{10})$. Man erkennt, dass die jeweiligen Koordinationsstellen der Metallatome durch Halogenatome besetzt sind. Die so erhaltenen Polyeder liegen in diesen Verbindungen neben S_8 Kronen bzw. $(\text{S}_4\text{N}_5)^+$ Kationen vor.

Weitere Verbindungen, die vom Chemismus den in Abbildung 3.1 aufgeführten Addukten ähnlich sind, sind das $(\text{WSCl}_4)(\text{S}_8)$ [113], sowie das α - und β - $(\text{TiCl}_4)_2(\text{S}_4\text{N}_4)_2$ [114] welche in Abbildung 3.3 gezeigt sind.

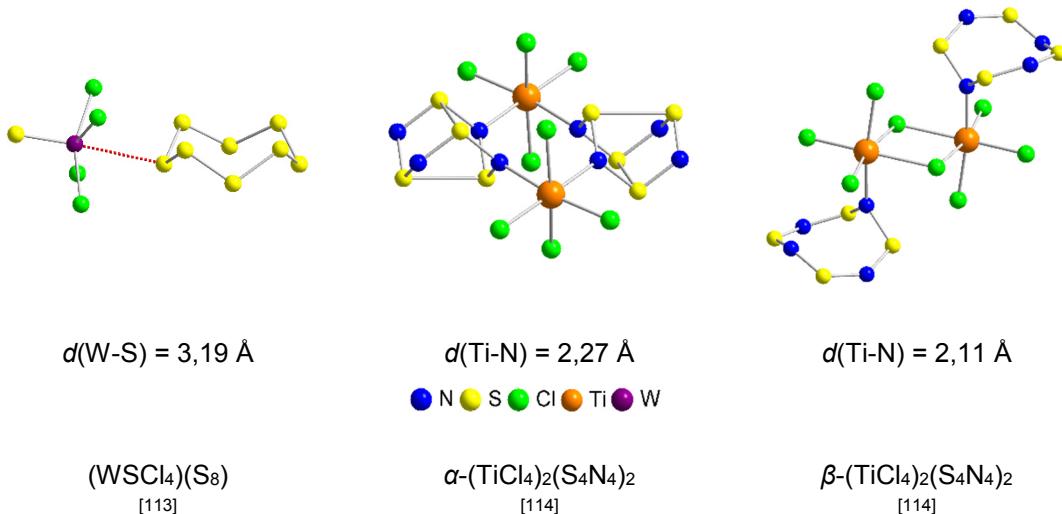


Abbildung 3.3: Weitere Addukte von frühen Übergangs-(sulfid)-metallhalogeniden. Die Verknüpfung $W - S$ ist hervorgehoben.

Interessanterweise zeigen lediglich α - und β - $(TiCl_4)_2(S_4N_4)_2$ Bindungsabstände ($d(Ti-N) \sim 2,2 \text{ \AA}$) die einer kovalenten Bindung zwischen Metall und Pnicogen bzw. Chalkogen entsprechen (der Abstand $d(Ti-N)$ in TiN beträgt $2,16 \text{ \AA}$ [115]). Bei den Addukten von M_2Cl_{10} ($M = Nb, Ta$) mit P_4S_x Käfigen liegt der Abstand $d(M-P)$ sowie $d(M-S)$ bei $\sim 2,7 \text{ \AA}$. Beim Addukt $(WSc_4)(S_8)$ beträgt der Abstand $d(W-S) \sim 3,2 \text{ \AA}$. Diese großen Abstände lassen auf schwache Wechselwirkungen schließen.

3.2 Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

In Kapitel 3.1 wurde bereits erläutert, dass man eine große Zahl von Adduktverbindungen kennt, welche aus der Reaktion von Niob(V)- und Tantal(V)-halogeniden mit Phosphorchalkogenid Käfig Molekülen hervorgehen. As_4S_x Käfige zeigen gegenüber den weichen Lewis Säuren der Kupfer(I)-halogeniden eine ähnliche Reaktivität wie die entsprechenden P_4S_x Käfige, siehe dazu Kapitel 4.1. Daher wurde auch gegenüber den frühen Übergangsmetallhalogeniden eine vergleichbare Reaktivität von As_4S_x Käfigen erwartet. Bis dato waren jedoch noch keine molekularen Addukte von As_4S_x Käfigen mit den harten Lewis Säuren der frühen Übergangsmetallhalogenide bekannt.

Bei Addukten von P_4S_x Käfigen mit frühen Übergangsmetallhalogeniden koordiniert das jeweilige Käfigmolekül über ein Phosphoratom an das Metallatom, sofern nicht ein exoständiges Schwefelatom zur Verfügung steht. [12, 13, 106, 107] Analoges Bindungsverhalten beobachtet man bei den Addukten von Kupfer(I)-halogeniden mit P_4S_x Käfigen, wobei die Bindung stets zwischen Kupfer- und Phosphoratomen auftritt. Dies ist vermutlich dem Fakt geschuldet, dass bis dato keine Addukte von Kupfer(I)-halogeniden mit P_4S_x Käfigen die ein exo-Schwefelatom aufweisen, bekannt sind. [10, 116-119]. Im Gegensatz dazu sind bei Addukten von As_4S_x Käfigen mit Kupfer(I)-halogeniden die Käfigmoleküle über deren Schwefelatome an die Kupfer(I)-halogenidmatrices gebunden. [8, 11, 120] Für Addukte von As_4S_x Käfigen mit frühen Übergangsmetallhalogeniden wurde ein ähnliches Bindungsverhalten erwartet. Dies konnte anhand der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Addukte von As_4S_x Käfigen mit frühen Übergangsmetallhalogeniden bestätigt werden.

3.2.1 Das Addukt $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$

3.2.1.1 Synthese

Es wurden 0,1361 g $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ (0,3 mmol, 1 equiv.) und 0,1139 g TaCl_5 (0,3 mmol, 1 equiv.) in 5 mL CS_2 aufgeschlämmt und für 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss filtrierte man vom orangen Feststoff ab und überschichtete die gelb-orange Reaktionslösung mit 10 mL *n*-Hexan. Nach einer Woche konnten rote Kristalle isoliert

werden. Eine phasenreine Darstellung von $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ gelang nicht. Obwohl die erhaltenen Kristalle sehr stark verwachsen waren, konnte ein geeigneter Einkristall für die Strukturanalyse gefunden werden. Alle Schritte erfolgten unter Argon Schutzatmosphäre.

3.2.1.2 Einkristallstrukturanalyse

Das Addukt $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 12,1550(1)$ Å, $b = 10,4406(1)$ Å, $c = 11,9244(1)$ Å und $\beta = 106,069(1)$ ° ($T = -150$ °C). Die Verfeinerung für alle Daten konvergierte bei einem Goof von 1,266 gegen $R_1 = 1,05$ % und $wR_2 = 2,46$ %. In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht über die kristallographischen Daten und Messparameter gegeben.

Die Lageparameter sowie die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang in Tabelle A 1 & Tabelle A 2. Des Weiteren ist dort eine Übersicht über die vollständigen Bindungslängen und -winkel in Tabelle A 3 zu finden.

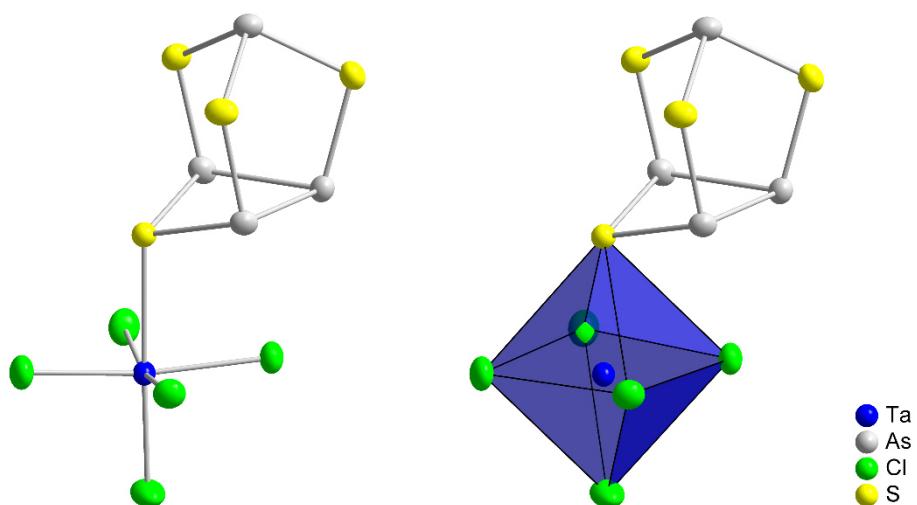


Abbildung 3.4: Molekülstruktur von $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ mit unterschiedlichen Darstellungen der oktaedrischen Koordinationssphäre um das Tantalatom.

Das Addukt $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ ist eine molekulare Verbindung deren Struktur in Abbildung 3.4 gezeigt ist. Das TaCl_5 Monomer ist leicht verkippt an das basale Schwefelatom angeknüpft, so dass die Spiegelebene, welche der reine $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig

3.2. Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

aufweist verschwindet. Die Molekülsymmetrie erniedrigt sich von C_s im reinen $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig zu C_1 im Addukt molekül $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$. Der Abstand $d(\text{Ta-S})$ beträgt 2,64 Å. Die Bindungslängen und -winkel im Molekül $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ werden in Kapitel 3.2.4 verglichen mit den Addukten $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$ und $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ sowie mit Literaturwerten diskutiert.

Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass die freie Koordinationsstelle am Tantal von Schwefel besetzt wird. Als Koordinationspartner dient das basale Schwefelatom im $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig.

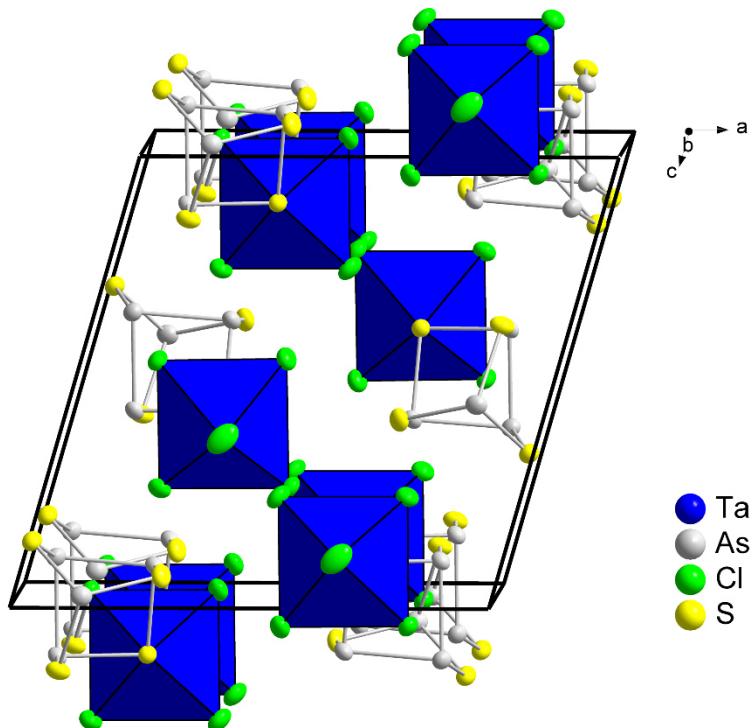


Abbildung 3.5: Elementarzelle von $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$. Die Oktaedrische Umgebung der Tantalatome durch Chlor- und Schwefelatome ist mit eingezeichnet.

In Abbildung 3.5 zeigt die Elementarzelle von $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$. Man kann erkennen, dass die aufeinanderfolgenden Moleküle entlang $[1\ 0\ 0]$ und $[0\ 0\ 1]$ um 180° verdreht sind. Entlang $[0\ 1\ 0]$ hingegen liegen die aufeinanderfolgenden Moleküle auf Deckung.

Tabelle 3.1: Kristallographische Daten und Messparameter von $(TaCl_5)(\beta\text{-As}_4S_4)$.

Summenformel	As ₄ Cl ₅ S ₄ Ta
molare Masse	786,2 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	orange-rot
Kristallsystem; Bravais Typ	monoklin; mP
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c (No. 14)
<i>a</i>	12,1550(1) Å
<i>b</i>	10,4406(1) Å
<i>c</i>	11,9244(1) Å
β	106,069(1) °
<i>V</i> ; <i>Z</i>	1454,15(2) Å ³ ; 4
Absorptionskoeffizient $\mu(MoK_{\alpha})$	18,044 mm ⁻¹
ρ_{calc}	3,591 g cm ⁻³
Diffraktometer	Rigaku Super Nova
Strahlung	Mo K_{α} , $\lambda = 0,71073$ Å
Temperatur	123 K
θ – Bereich	3,425° – 25,052°
<i>hkl</i> – Bereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Anzahl Reflexe	80922
unabhängige Reflexe	2570
Absorptionskorrektur	gaussian, Scale3 Abspack [50]
R_{σ} ; R_{int}	0,0072; 0,0333
Vollständigkeit bis $\theta = 25.05^{\circ}$	99,8 %
Strukturlösung	SheI _{XT} [53]
Strukturverfeinerung	SheI _{XL} [54]
Parameter	127
Goof	1,266
R_1 ; wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0103; 0,0246
R_1 ; wR_2 [alle Reflexe]	0,0105; 0,0246
Restelektronendichte: ρ_{max} ; ρ_{min}	0,431; -0,547 eÅ ⁻³

3.2.1.3 Quantenchemische Rechnungen

Zur Analyse der Bindung zwischen Schwefel und Tantal wurden DFT Rechnungen durchgeführt. Des Weiteren war es dadurch möglich zwischen unterschiedlichen, theoretisch möglichen Verknüpfungsmustern einen energetischen Vergleich zu ziehen (siehe Abbildung 3.6). Die Energieminima der Systeme wurden mit dem *BP86* Funktional unter Zuhilfenahme von *def2-SVP* Basissätzen voroptimiert. Im Anschluss optimierte man die so erhaltenen Energieminima weiter. Hierbei kamen die *def2-TZVPP* Basissätze zur Anwendung. Als Funktional wurde das hybride *B3LYP* verwendet. Die Rechnungen konvergierten mit einer Toleranz von je 10^{-6} Hartree. Zur Bestimmung der elektronischen Umgebung des Tantals wurde das *SD ECP (Stuttgart Dresden effective core potential)* verwendet. *ECPs* zieht man für die Modellierung von Schweratomen heran, da diese die relativistischen Effekte der inneren Elektronen gut beschreiben. Dazu werden alle Elektronen außer den Valenzelektronen zu einem homogenen Potential zusammengefasst. [121]

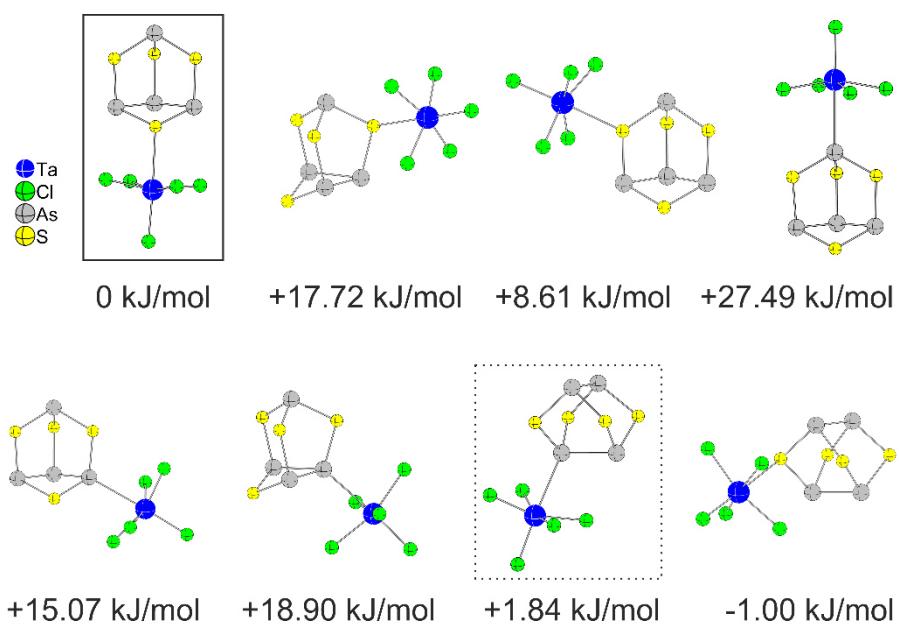


Abbildung 3.6: Vergleich der durch DFT berechneten Energien von Addukt molekülen der Zusammensetzung $(\text{TaCl}_5) : (\beta\text{-As}_4\text{S}_4) = 1 : 1$ in der Gasphase bei 0 K. Für alle abgebildeten Moleküle sind deren Energieminima optimiert. Das experimentell gefundene Molekül ist durch einen Kasten hervorgehoben und dient als energetischer Bezugspunkt. Das stabilste, experimentell gefundene Molekül der homologen Phosphorverbindung ist durch einen gepunkteten Kasten hervorgehoben. [107]

Bei Betrachtung des in Abbildung 3.6 gezeigten Vergleiches der berechneten DFT Energien fällt auf, dass bis auf eine Ausnahme sämtliche Verknüpfungsmuster eine höhere *Single Point Energie* als das experimentell gefundene Addukt, welches als Bezugspunkt dient, aufweisen. Das modellierte Molekül, das bei der homologen Phosphorverbindung das stabilste gefundene Addukt darstellt, zeigt im Vergleich zu den anderen Verknüpfungsmustern eine deutlich geringere Energie. Lediglich ein modelliertes Addukt der Zusammensetzung $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ hat nach diesen Berechnungen eine geringere Energie als der Bezugspunkt. Dieses Molekül konnte jedoch trotz zahlreicher Versuche praktisch nicht nachgewiesen werden. Dies mag zum einen daran liegen, dass die Energien mittels DFT Rechnung für die Gasphasen bei 0 K berechnet wurden. Zum anderen mag ein Grund hierfür die niedrigere Reaktivität des $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfigs im Vergleich zum β -Käfig, oder seine Lichtempfindlichkeit sein.

Schütz et al. haben in vergangenen Arbeiten gezeigt, dass zur genaueren Betrachtung der Bindung zwischen Tantal und Phosphor in Addukten von TaCl_5 Monomeren mit P_4S_x Käfigen die Møller Plesset Störungstheorie deutlich besserer Ergebnisse als DFT Methoden liefert. Der Grund hierfür scheint die Vernachlässigung von *van der Waals* Wechselwirkungen bei DFT Methoden mit üblichen Funktionalen zu sein. Es wurde in diesen Arbeiten aufgezeigt, dass in den Systemen $(\text{TaCl}_5)(\text{P}_4\text{S}_x)$ für die Bindung zwischen Tantal und Phosphor stets ein zu großer Abstand bei zu kleiner Bindungsenergie mit DFT Methoden – im Vergleich zu Møller Plesset Methoden – gefunden werden.^[107, 122] Zur Anfertigung dieser Arbeit stand jedoch nicht genug Rechenleistung für Rechnungen mittels Møller Plesset Störungstheorie zur Verfügung. Daher wurden die elektronische Struktur der vorgestellten Addukte lediglich mittels DFT Methoden beschrieben um einen ersten Einblick in diese zu bekommen. Die Trends die beim energetischen Vergleich der verschiedenen Verknüpfungsmuster erkennbar sind werden voraussichtlich mit genaueren Methoden ähnlich sein, da man für jedes Molekül den gleichen Fehler (Vernachlässigung der *van der Waals* Wechselwirkungen zwischen TaCl_5 bzw. TiCl_4 und As_4S_4 Käfig) macht. Auf eine genaue Analyse der Bindungsenergien in den Addukten wurde aus genannten Gründen verzichtet. Um jedoch einen Einblick in die vorherrschende Bindungssituation zu bekommen berechnete man aus den DFT Rechnungen erhaltenen Daten die jeweilige ELF. Abbildung 3.7 zeigt die Isoflächendarstellung der Lokalisierungsdomänen der ELF von $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$.

3.2. Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

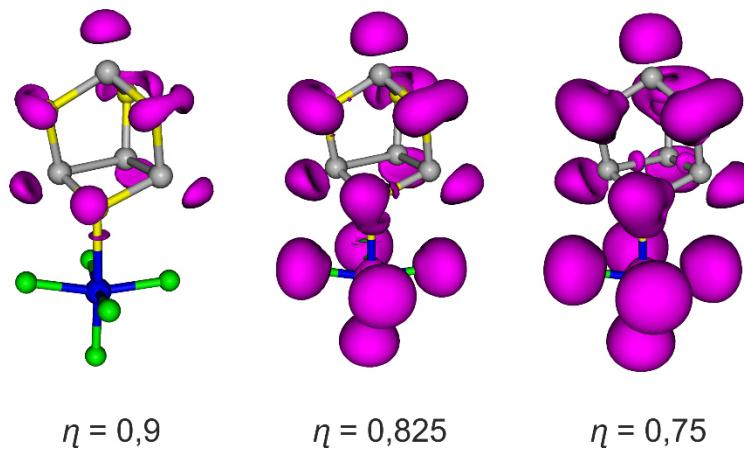


Abbildung 3.7: Lokalisierungsdomänen der ELF von $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$. Die jeweiligen η Werte der Isoflächen sind darunter angegeben. Man erkennt zwischen dem basalen Schwefel- und dem Tantalatom eine reduzible Domäne, welche auch noch bei sehr hohen η Werten auftritt.

Aus der Isoflächendarstellung der ELF wird ersichtlich, dass sich die Elektronen der Käfigatome größtenteils über das Äußere des Käfigs verteilen. Man erkennt um das Arsen und den Schwefel Isoflächen, die freie Elektronenpaare suggerieren. Zwischen den basalen Arsenatomen befinden sich lokalisierte Elektronen, was für eine stark kovalente Bindung spricht. Die ELF zeigt eine reduzible Domäne mit verhältnismäßig hohen η Werten zwischen Tantal und Schwefel, woraus sich eine heteropolare Bindung ergibt. Die Lokalisierung ist signifikant zum Schwefel verschoben. Die ELF unterscheidet allerdings nicht zwischen Bindungselektronen und freien Elektronenpaaren. Zur Typisierung der Bindungssituation können LMOs (*localized molecular orbitals*) herangezogen werden.

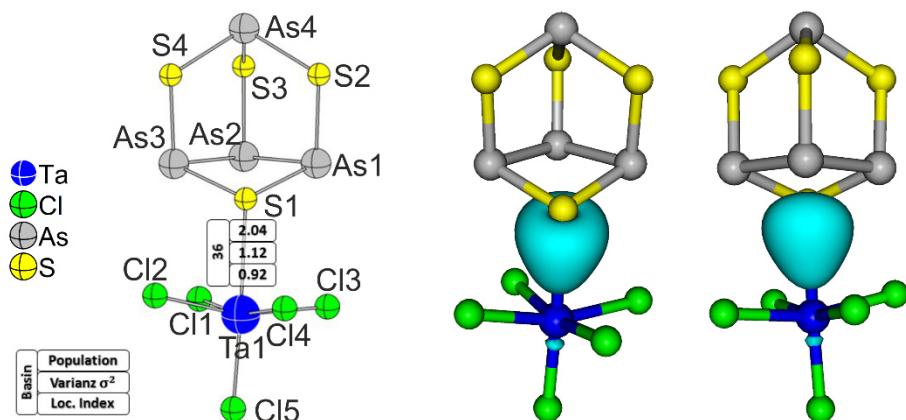


Abbildung 3.8: Links: Ergebnis der Analyse des Bassins zwischen Schwefel und Tantal. Rechts: zugehöriges LMO aus verschiedenen Blickwinkeln.

Die Betrachtung des LMOs (siehe Abbildung 3.8) bestätigt durch seine Form dieses Bindungsmodell, da dieses ein bindendes Orbital darstellt, das für eine heteropolare Bindung spricht. LMOs wurden nach der Methode von Pipek und Mezey bestimmt. Hierbei wird eine Linearkombination der Wellenfunktionen der Atomorbitale dargestellt.^[123] Im ELF Bassin, das diesem LMO entspricht, befinden sich zwei Elektronen, von denen ein Elektron hierbei strikt lokalisiert ist, siehe Abbildung 3.8. Dies deckt sich mit der *Mayer Populationsanalyse* der Bindungen im Molekül, wonach zwischen Schwefel und Tantal eine Bindungsordnung von 0,5 herrscht. An dieser Stelle sei zu erwähnen, dass das Ergebnis der ELF Bassinanalyse für diese Bindung kritisch zu sehen ist, da wie eingangs erwähnt Dispersionswechselwirkungen vernachlässigt wurden.

Zur genaueren Betrachtung der Bindung zwischen Tantal und Schwefel wurde weiterhin eine zweidimensionale Heatmap (siehe Abbildung 3.9) angefertigt. Diese Betrachtung stützt die These einer heteropolaren Bindung zusätzlich, da auch eine Ausrichtung der Lokalisierungsdomäne der Elektronen, welche den Valenzelektronen des Tantals entsprechen, erkennbar ist. In der Literatur wird von einem $[\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_8]^{2+}$ Kation berichtet.^[124] In diesem liegt eine ähnliche Bindungssituation für das Gruppe 5 Metall vor. In diesem Molekül erkennt man im zweidimensionalen Schnitt durch die ELF analog zum Addukt $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ trotz kovalentem Bindungscharakter keine Abtrennung der Lokalisierungsdomänen auf der Bindung zwischen Metall und Chalkogenid bzw. Halogenid. Ein möglicher Grund ist die starke Elektronegativitätsdifferenz dieser Atome (siehe dazu auch Kapitel 3.5.1.5).

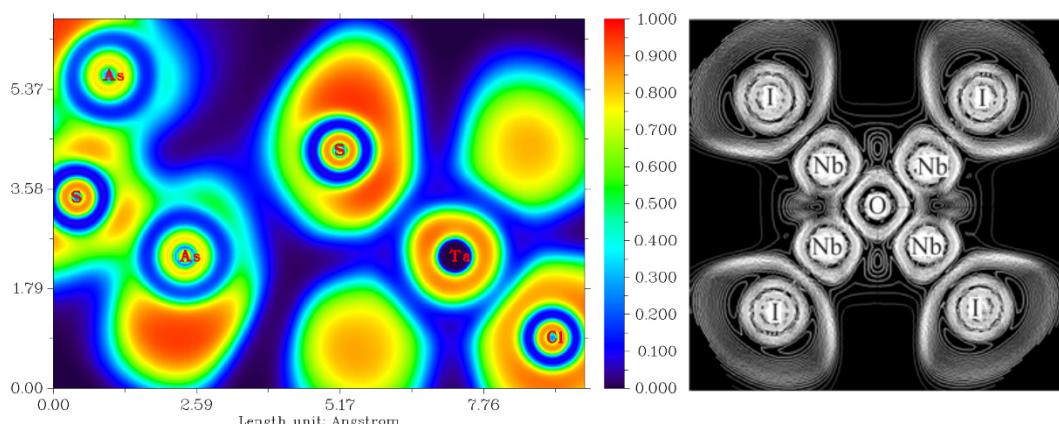


Abbildung 3.9: Zweidimensionaler Schnitt durch ELF von $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ als Heatmap-darstellung in der Ebene As-S-Ta (links) im Vergleich mit dem $[\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_8]^{2+}$ Kation (rechts, mit freundlicher Genehmigung des Springer Verlags entnommen aus^[124]).

3.2. Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

Die Analyse der Teilladungen der Atome ist in Tabelle 3.2 aufgeführt. Diese Populationsanalysen – deren Werte prinzipbedingt nur Tendenzen angeben – zeigen wie erwartet positive Partialladungen an den Arsenatomen sowie am Tantalatom. An den Schwefel- und Chloratomen befindet sich eine negative Partialladung. Aus den Populationsanalysen geht hervor, dass der gesamte $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Teil als Ligand für TaCl_5 eine positive Partialladung aufweist. Die negative Teilladung des TaCl_5 Rests resultiert aus der hohen Elektronegativität und dem daraus resultierenden Elektronenzug der Chloratome. Es wird Elektronendichte aus dem $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig in den TaCl_5 Molekülteil gezogen. Dies erkennt man daran, dass die Chloratome welche dem Käfig nahe sind (Cl1 – Cl4) negativere Partialladungen als Cl5 ausweisen. Diese These wird dadurch gestützt, dass S1, mit welchem der TaCl_5 Molekülteil verbunden ist, signifikant niedrigere Partialladungen als die anderen Schwefelatome zeigt. Die Teilladungen der einzelnen Atome geben eine mögliche Erklärung für die Bindung des Tantals an den $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig. Für As1 ergibt sich im Vergleich mit den anderen Arsenatomen eine niedrigere positive Teilladung da es an deutlich mehr elektronegative Atome gebunden ist. Durch die stark unterschiedlichen Partialladungen scheint eine Bindung des positiv geladenen Tantalatoms an ein negativ geladenes Schwefelatom sehr wahrscheinlich.

Tabelle 3.2: Ermittelte Atomladungen mit unterschiedlichen Analyseverfahren. Die Gesamtladung ergibt sich zu null. Die Partialladung der beiden Molekülteile $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ und TaCl_5 ist gegeben.

Atom	Mayer Populationsanalyse	CHELPG Populationsanalyse
As1	+ 0,41	+ 0,28
As2	+ 0,32	+ 0,23
As3	+ 0,32	+ 0,23
As4	+ 0,16	+ 0,12
S1	- 0,19	- 0,10
S2	- 0,25	- 0,15
S3	- 0,27	- 0,17
S4	- 0,27	- 0,18
Partialladung $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$:	+ 0,24	+ 0,26
Ta1	+ 0,80	+ 0,53
Cl1	- 0,22	- 0,17
Cl2	- 0,26	- 0,22
Cl3	- 0,24	- 0,19
Cl4	- 0,20	- 0,15
Cl5	- 0,13	- 0,07
Partialladung TaCl_5 :	- 0,24	- 0,26

3.2.2 Das Addukt $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$

3.2.2.1 Synthese

Es wurden 0,1361 g $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ (0,3 mmol, 1 equiv.) und 0,1139 g $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ (0,15 mmol, 1 equiv.) in 5 mL CS_2 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt. Es resultierte ein oranger Feststoff unter einer gelben Lösung. Die gesamte Reaktionsmischung überschichtete man mit 10 mL *n*-Hexan und ließ sie für drei Wochen an Tageslicht stehen. Es konnten einige wenige gelbe Stäbe von $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$ isoliert werden. Eine Reproduktion der Kristalle von $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$ gelang weder mit $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ noch mit $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$. Bei einer analogen Reaktion mit $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ wurden lediglich sehr kleine gelbe Plättchen erhalten, welche den Röntgenstrahl nicht merklich beugten.

3.2.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Das Addukt $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$ kristallisiert als Toluolat in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 9,2555(3)$ Å, $b = 12,1446(3)$ Å, $c = 13,0477(4)$ Å, $\alpha = 66,385(2)$ °, $\beta = 69,735(3)$ ° und $\gamma = 70,707(3)$ ° ($T = -150$ °C). Die Verfeinerung (JANA2006) konvergierte dabei mit einem Goof von 1,16 gegen $R_1 = 1,73$ % und $wR_2 = 1,97$ %. Die Verfeinerung wurde des Weiteren auch mit ShelXL durchgeführt. Kristallographische Daten und Messparameter sind in Tabelle 3.3 gegeben. Die Lageparameter sowie die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang in Tabelle A 4 & Tabelle A 5. Eine Übersicht über die vollständigen Bindungslängen und –winkel ist in Tabelle A 6 gegeben (Alle im Anhang aufgeführten Daten zur Verfeinerung von $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$ stammen aus JANA2006).

Da $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$ ein fehlgeordnetes Toluolmolekül als Solvat enthält, wurde dieses mittels *rigid-body-refinement* eingeführt. Abbildung 3.10 zeigt den Vorteil dieser Verfeinerungstechnik auf. Bei der Verfeinerung ohne *rigid-body* Modell eines Toluol Templates erhält man lediglich einen Cluster von Kohlenstoffatomen mit Besetzungs faktoren von 1 bzw. 0,5. Betrachtet man in Abbildung 3.10 die Lage der Kohlenstoffatome bzw. die Elektronendichthe karte sowie die angegebenen Besetzungs faktoren wird klar, dass es sich um statistisch fehlgeordnete Toluolmoleküle handeln muss, welche um 180 ° verdreht auf Deckung liegen.

3.2. Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

Tabelle 3.3: Kristallographische Daten und Messparameter von $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$.

Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_8\text{As}_8\text{Cl}_{20}\text{S}_8\text{Ta}_4$	
molare Masse	$2380,77 \text{ g mol}^{-1}$	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallsystem; Bravais Typ	triklin; aP	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (No. 2)	
a	$9,256(1) \text{ \AA}$	
b	$12,145(1) \text{ \AA}$	
c	$13,048(1) \text{ \AA}$	
α	$66,39(1)^\circ$	
β	$69,74(1)^\circ$	
γ	$70,71(1)^\circ$	
$V; Z$	$1228,89(7) \text{ \AA}^3; 1$	
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$; ρ_{calc}	$15,661 \text{ mm}^{-1}; 3,217 \text{ g cm}^{-3}$	
Diffraktometer	Rigaku Super Nova	
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	
Temperatur	123 K	
θ – Bereich	$2,96^\circ – 25,05^\circ$	
hkl – Bereich	$11 \leq h \leq -11$ $14 \leq k \leq -14$ $15 \leq l \leq -15$	
Anzahl Reflexe	11903	
unabhängige Reflexe	4075	
Absorptionskorrektur	gaussian, Scale3 Abspack [50]	
$R_\sigma; R_{\text{int}}$	0,0198; 0,0181	
Vollständigkeit bis $\theta = 25^\circ$	99,8 %	
Strukturlösung; Strukturverfeinerung	Superflip [57]; JANA2006 [56]	ShelXT [53]; ShelXL [54]
Parameter	223	230
Anzahl Restraints	0	42
Goof	1,14	1,064
$R_1; wR_2$ [$/>2\sigma(l)$]	0,0148; 0,0374	0,0155; 0,0350
$R_1; wR_2$ [alle Reflexe]	0,0173; 0,0386	0,0175; 0,0356
Restelektronendichte: $\rho_{\text{max}}; \rho_{\text{min}}$	0,40; -0,36 e\AA^{-3}	0,92; -0,81 e\AA^{-3}

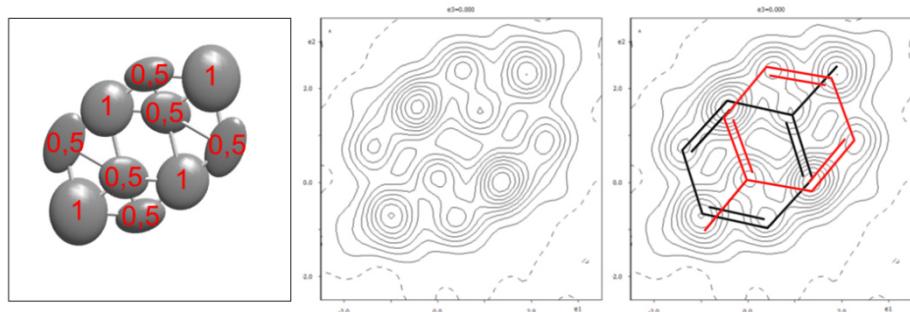


Abbildung 3.10: „Kohlenstoffcluster“ und Besetzungsfaktoren ohne rigid-body-refinement und Restraints (links). Elektronendichtheckarte aus JANA2006 (mitte), und selbige mit eingezeichneten Lagen der fehlgeordneten Toluolmoleküle (rechts).

Zur Beschreibung des Toluolmoleküls erstellte man ein Templat aus literaturbekannten Einkristalldaten [125]. Die *rigid-body* Verfeinerungen wurden sowohl mit JANA2006 [56] als auch mit der Oberfläche OLEX² [126] unter Verwendung von ShelXT [53] und ShelXL [54] durchgeführt. Die Verfeinerungen führten zu vergleichbaren *R* Werten. Zur besseren Veranschaulichung der Kohlenstoffatome wurden bei der Verfeinerung mit OLEX² deren Auslenkungsparameter mittels der Restraints /SOR 0.005 0.005 angepasst, da diese durch die Fehlordnung des Toluols eine relative hohe Anisotropie aufweisen. Für die sieben Kohlenstoffatome ergeben sich dadurch 7 zusätzliche Parameter bei 42 Restraints.

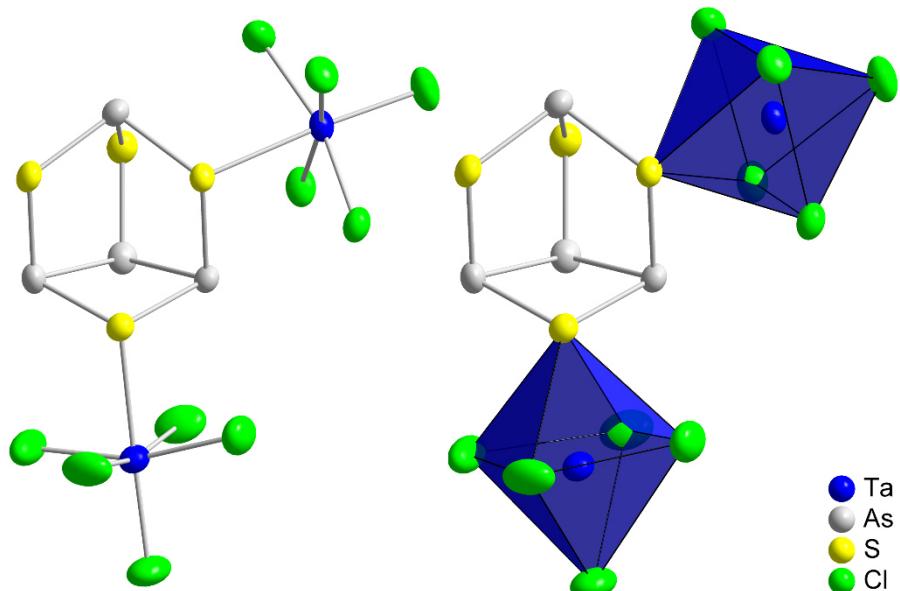


Abbildung 3.11: Molekülstruktur von $(TaCl_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ mit unterschiedlichen Darstellungen der oktaedrischen Koordinationssphären um die Tantalatome.

3.2. Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

Abbildung 3.11 zeigt die Struktur des Addukts $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$. Das Molekül $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ weist C_1 Symmetrie auf. Der Abstand $d(\text{S-Ta})$ beträgt je 2,64 Å. Bindungslängen und -winkel werden in Kapitel 3.2.4, verglichen mit den Addukten $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ und $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$, sowie Literaturwerten diskutiert.

In $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$ ist analog zum $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ ein TaCl_5 Molekül an einen basalen Schwefel, wie in Abbildung 3.11 gezeigt, gebunden. Außerdem ist ein TaCl_5 Molekül an einen apikalen Schwefel gebunden. Der $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig wirkt also als verbrückender Ligand. Für $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ sind zwei mögliche Enantiomere denkbar. Da die Verbindung in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert handelt sich um ein Racemat. Dieser Effekt ist zwangsläufig durch das Inversionszentrum in der eingenommenen Raumgruppe bedingt. Die Elementarzelle von $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$ ist in Abbildung 3.12 gezeigt.

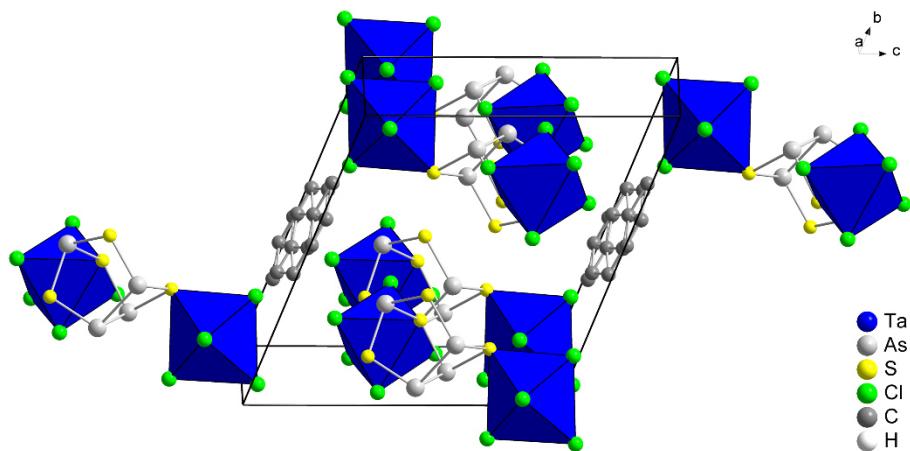


Abbildung 3.12: Elementarzelle von $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$. Der Übersicht halber sind keine Wasserstoffatome abgebildet und die Kohlenstoffatome isotrop gezeichnet.

In $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$ liegen die Moleküle in einem Verhältnis von 2 : 1 angeordnet vor. Dabei spannen die fehlgeordneten Toluolmoleküle die Packung auf, und sind von $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ Molekülen oktaedrisch koordiniert. Die Topologie dieses Koordinationsmusters erinnert stark an den Rutil Typ. Dies ist in Abbildung 3.13 & Abbildung 3.14 gezeigt. Aus Abbildung 3.13 wird die sehr starke Verzerrung des ZL_6 Oktaeders ($\text{Z} = (\text{C}_7\text{H}_8)$; $\text{L} = (\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$) deutlich. Da die Schwerpunkte der Adduktmoleküle so stark aus der entsprechenden Lage im Rutil verschoben sind, ist

der Oktaeder (C_7H_8) $[(TaCl_5)_2(\beta\text{-As}_4S_4)]_8$ auf drei Packungseinheiten der Schwerpunkte von Toluol verteilt.

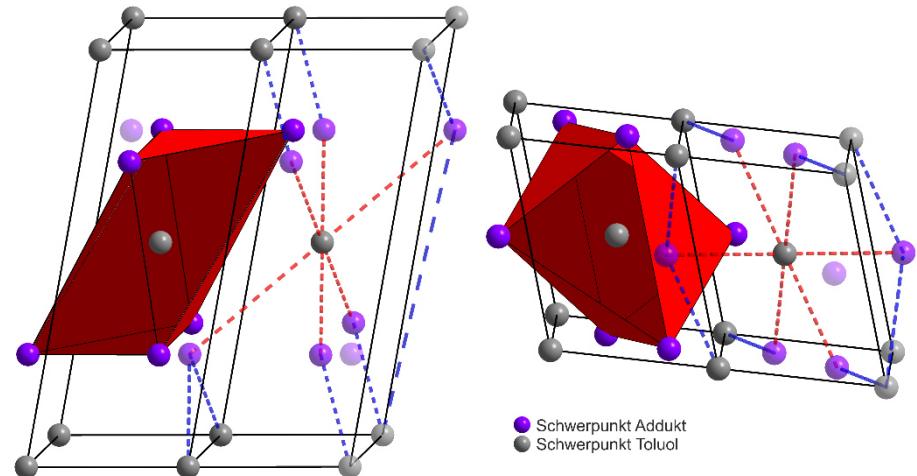


Abbildung 3.13: Koordinationsmuster der Schwerpunkte von $(TaCl_5)_2(\beta\text{-As}_4S_4)$ und C_7H_8 in $[(TaCl_5)_2(\beta\text{-As}_4S_4)]_2(C_7H_8)$. Die Packung der Toluolmoleküle ist mit eingezeichnet. Schwerpunkte, welche zusammen ein rutilartiges Gitter bilden, sind je in derselben Transparenz abgebildet.

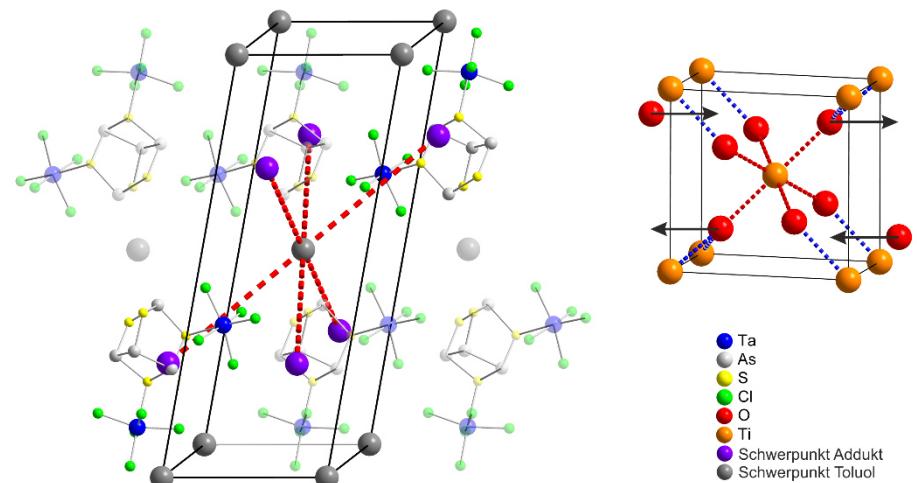


Abbildung 3.14: Links: Abbildung der oktaedrischen Koordination des Schwerpunktes des Toluolmoleküls im Zentrum der Packung. Dabei sind die Adduktmoleküle welche auf den Flächen der Packung liegen mittels ihrer Schwerpunkte gezeigt. Die von der Verzerrung stark betroffenen Adduktmoleküle sind in Gänze abgebildet, wobei die nicht zur Koordination beitragenden Moleküle mit erhöhter Transparenz abgebildet sind. Rechts: Erläuterung der Verzerrung am Rutil. Dabei zeigen Pfeile auf, wie die Positionen der Sauerstoffatome im Rutil Strukturtyp verschoben werden müssen, um zu $[(TaCl_5)_2(\beta\text{-As}_4S_4)]_2(C_7H_8)$ zu gelangen.

3.2. Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

Zum besseren Verständnis wurden die zusammengehörigen Schwerpunkte in Abbildung 3.13 mit unterschiedlichen Transparenzen abgebildet. Die Verzerrung des Rutil Typs welche zum $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$ führt wird in Abbildung 3.14 erläutert.

Die gezeigte Verzerrung beruht auf der starken Anisotropie der beteiligten Moleküle. Dies wird in Abbildung 3.14 deutlich, da die Addukt moleküle, welche sich nicht auf den Flächen der von Toluol aufgespannten Packung befinden, wie gezeigt, stark verschoben sind.

3.2.2.3 Quantenchemische Rechnungen

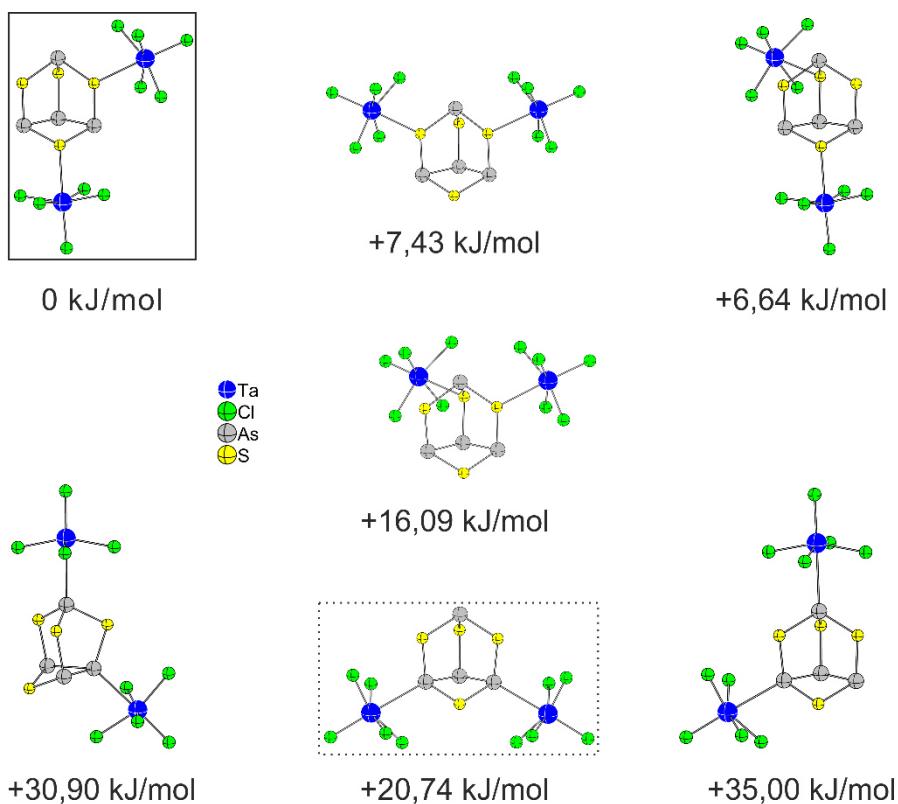


Abbildung 3.15: Vergleich der durch DFT (Gasphasenrechnungen bei 0 K) berechneten Energien von Addukt molekülen der Zusammensetzung $(\text{TaCl}_5) : (\beta\text{-As}_4\text{S}_4) = 2 : 1$. Für alle abgebildeten Moleküle sind deren Energieminima optimiert. Das experimentell nachgewiesene Molekül ist durch einen Kasten hervorgehoben, und dient als energetischer Bezugspunkt. Das stabilste, experimentell nachgewiesene Molekül der homologen Phosphorverbindung ist durch einen gepunkteten Kasten hervorgehoben. [107]

Zur Analyse der Bindung zwischen Schwefel und Tantal wurden analog zum $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ DFT Rechnungen durchgeführt. Auch hier war es dadurch möglich,

zwischen unterschiedlichen, theoretisch möglichen Verknüpfungsmustern einen energetischen Vergleich zu ziehen (siehe Abbildung 3.15).

Die Energieminima der Systeme wurden mit dem *BP86* Funktional unter Zuhilfenahme von *def2-SVP* Basissätzen voroptimiert. Im Anschluss wurden die so erhaltenen Energieminima weiter optimiert. Hierbei kamen die *def2-TZVPP* Basissätze zur Anwendung. Als Funktional wurde das hybride *B3LYP* verwendet. Die Rechnungen konvergierten mit einer Toleranz von je 10^{-6} Hartree. Zur Bestimmung der elektronischen Umgebung der Tantalatome wurde das *SD ECP* (Stuttgart Dresden *effective core potential*) verwendet (siehe Kapitel 3.2.1.3).

Wie beim $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ gilt auch hier anzumerken, dass die DFT Rechnungen lediglich einen ersten Einblick in Trends in der elektronischen Struktur des $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ geben sollen, da auch hier dispersive Wechselwirkungen vernachlässigt werden (siehe dazu Kapitel 3.2.1.3).

Im in Abbildung 3.15 gezeigten Vergleich der berechneten DFT Energien erkennt man, dass sämtliche theoretisch modellierten Verknüpfungsmuster eine höhere *Single Point Energie* als das experimentell gefundene Addukt, welches als Bezugspunkt dient, aufweisen. Wie im $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ zeigt der energetische Vergleich der möglichen Verknüpfungsmuster lediglich Trends auf (siehe auch Kapitel 3.2.1.3).

Aus den erhaltenen Daten der DFT Rechnungen wurde des Weiteren die ELF berechnet, deren Isoflächendarstellung der Lokalisierungsdomänen in Abbildung 3.16 gezeigt ist.

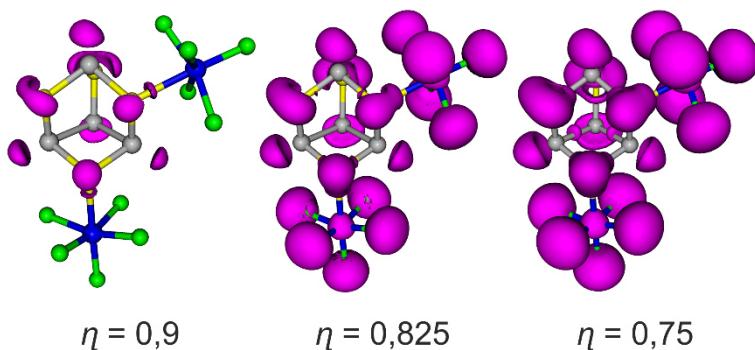


Abbildung 3.16: Lokalisierungsdomänen der ELF von $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$. Die jeweiligen η Werte der Isoflächen sind darunter angegeben. Man erkennt jeweils eine reduzible Domäne zwischen den verknüpften Tantals und Schwefelatomen.

3.2. Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

Aus der Isoflächendarstellung der ELF wird ersichtlich, dass sich die Elektronen der Käfigatome analog zu $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ größtenteils über das Äußere des Käfigs verteilen. Man erkennt wiederum Isoflächen, die den freien Elektronenpaaren des Arsens und Schwefels entsprechen. Die monosynaptische Domäne des Bassins welche dem freien Elektronenpaar des Arsens zwischen den als Liganden für TaCl_5 dienenden Schwefelatomen zuzuordnen ist, ist verhältnismäßig kleiner als jene Domänen, welche analog bei den anderen Arsenatomen des Käfigs auftreten. Es finden sich zwischen den basalen Arsenatomen sowie zwischen den Arsen- und Schwefelatomen Lokalisierungsdomänen wieder, was für eine kovalente Bindung spricht. Auf den Bindungen Tantal-Schwefel befindet sich wie beim $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ auch bei hohen η Werten eine Lokalisierungsdomäne. Zur Analyse der Art der Bindung kann wiederum die Form der LMOs herangezogen werden. Diese zeigen für die Bassins zwischen Tantal und die Schwefel dieselbe Form wie in $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$, siehe dazu Abbildung 3.17. Das Ergebnis der DFT Rechnungen deutet also auch hier auf eine polarisiert, kovalente Bindung hin (vergleiche dazu Kapitel 3.2.1.3).

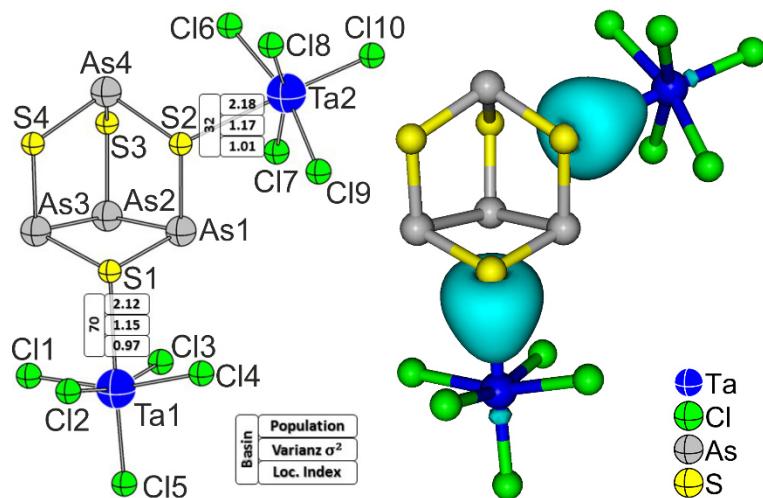


Abbildung 3.17: Links: Ergebnis der Populationsanalyse der Bassins zwischen Schwefel und Tantal. Rechts: zugehörige LMOs.

Zur genaueren Betrachtung der Bindung zwischen den Tantal- und Schwefelatomen wurde eine zweidimensionale Heatmap angefertigt. Diese ist in Abbildung 3.18 gezeigt. Außerdem wurde eine Analyse der entsprechenden Bassins durchgeführt, siehe Abbildung 3.17.

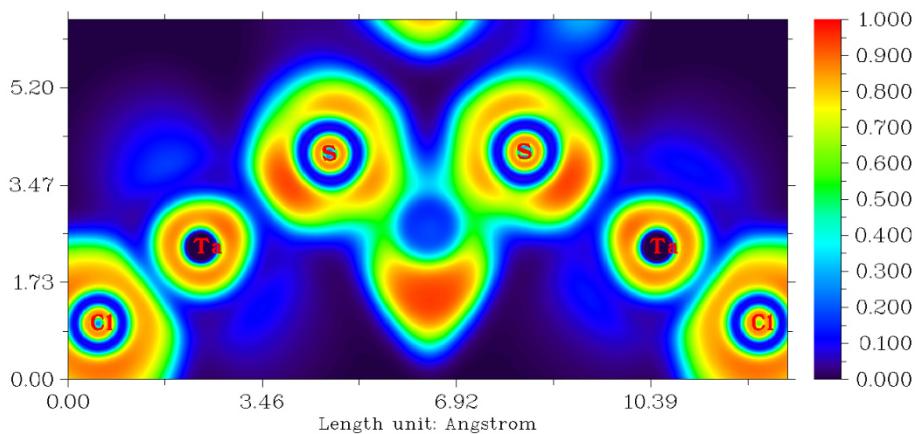


Abbildung 3.18: Zweidimensionaler Schnitt durch die ELF als Heatmapdarstellung in der Ebene Ta-S-Ta.

In der Heatmap-Darstellung erkennt man eine Attraktion zwischen den Tantal- und den zugehörigen Schwefelatomen. Auch in $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ erhält man im Vergleich mit Literaturdaten (siehe Abbildung 3.9 in Kapitel 3.2.1.3) ein ähnliches Bild für die elektronische Umgebung des Gruppe 5 Metalls, welches in Koordination mit Pnicogen- bzw. Halogenatomen steht. Die reduzible Domäne die in Kombination mit der Form der LMOs für einen polarisiert kovalenten Charakter dieser Bindung spricht ist, wie auch in $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ nahe am jeweiligen Schwefelatom lokalisiert.

In den ELF Bassins zwischen den Tantal- und Schwefelatomen befinden sich jeweils zwei Elektronen, wobei je ein Elektron strikt lokalisiert ist. Dies deckt sich mit der *Mayer Populationsanalyse* der Bindungen im Molekül, wonach wie im $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ zwischen Schwefel und Tantal je eine Bindungsordnung von 0,5 herrscht. Diese Bindungsanalysen sind allerdings kritisch zu betrachten ist, da wie bereits in Kapitel 3.2.1.3 erwähnt, Dispersionswechselwirkungen vernachlässigt wurden.

In Tabelle 3.2 ist die Analyse der Teilladungen der Atome aufgeführt. Diese Populationsanalysen – deren Werte prinzipbedingt nur Tendenzen angeben – zeigen, dass der gesamte $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig als verbrückender Ligand für die beiden TaCl_5 Molekülteile eine positive Partialladung aufweist. Die beiden TaCl_5 Molekülteile zeigen eine ähnliche negative Partialladung. Die negative Teilladung des TaCl_5 Rests resultiert aus der hohen Elektronegativität und dem daraus resultierenden Elektronenzug der Chloratome. Es wird Elektronendichte aus dem $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig in den TaCl_5 Molekülteil gezogen. Dies erkennt man daran, dass die Schwefelatome (S1 und S2) an welche die TaCl_5 Reste gebunden sind tendenziell etwas negativere

3.2. Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

Partialladung aufweisen. Außerdem zeigen die Chloratome welche am weitesten vom As_4S_4 Käfig entfernt sind (Cl5 und Cl10) leicht positivere Tendenzen in deren Partialladungen. Die gefundenen Trends decken sich mit denen in $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$. Die Partialladungen der einzelnen Atome geben analog eine mögliche Erklärung für die Bindung der Tantalatome an den $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig. Durch die wiederum stark unterschiedlichen Partialladungen ist eine Bindung der positiv geladenen Tantalatome an je ein negativ geladenes Schwefelatom durchaus plausibel.

Tabelle 3.4: Ermittelte Atomladungen mit unterschiedlichen Analyseverfahren. Die Gesamtladung ergibt sich jeweils zu null. Die Partialladung des $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfigs sowie der beiden TaCl_5 Moleküle ist gegeben.

Atom	Mayer Populationsanalyse	CHELPG Populationsanalyse
As1	+ 0,34	+ 0,25
As2	+ 0,20	+ 0,13
As3	+ 0,32	+ 0,23
As4	+ 0,43	+ 0,32
S1	- 0,19	- 0,09
S2	- 0,20	- 0,11
S3	- 0,22	- 0,11
S4	- 0,26	- 0,18
Partialladung $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$:	+ 0,41	+ 0,43
Ta2	+ 0,80	+ 0,39
Cl6	- 0,23	- 0,15
Cl7	- 0,24	- 0,16
Cl8	- 0,20	- 0,13
Cl9	- 0,21	- 0,13
Cl10	- 0,11	- 0,03
Partialladung TaCl_5 (gebunden an S _{apikal}):	- 0,19	- 0,20
Ta1	+ 0,79	+ 0,47
Cl1	- 0,24	- 0,18
Cl2	- 0,19	- 0,13
Cl3	- 0,26	- 0,19
Cl4	- 0,20	- 0,14
Cl5	- 0,12	- 0,04
Partialladung TaCl_5 (gebunden an S _{basal}):	- 0,22	- 0,23

3.2.3 Das Addukt $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$

Von Titan(IV)-Chlorid sind Addukte mit Pnicogenchalkogeniden nur mit S_4N_4 bekannt, welche in Abbildung 3.3 gezeigt sind. Diese werden aus Lösung in CCl_4 bzw CH_2Cl_2 erhalten.^[114] Mit Phosphorsulfiden kennt man keine Adduktverbindungen mit vollständig erhaltenem Pnicogenchalkogenid Käfig. Die am nächsten verwandte Verbindung ist das Salz $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$. In diesem Molekül liegen die Edukte TiCl_4 und P_4S_{10} , fragmentiert in die Ionen TiCl_2^{2+} und $\text{P}_2\text{S}_8^{2-}$, vor.^[127] Umso interessanter ist es, dass es gelang, ein Addukt von TiCl_4 mit einem intakten As_4S_4 Käfig darzustellen.

3.2.3.1 Synthese

Man erhielt schwarze Einkristalle von $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ durch mehrwöchiges Stehenlassen von 0,25 g $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ oder $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ in 5 mL flüssigem Titan(IV)-chlorid bei Raumtemperatur. Zur phasenreinen Präparation wurden 0,25 g $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ in 5 mL TiCl_4 für einen Tag gerührt. Im Anschluss wurde das überschüssige Titan(IV)-chlorid über eine Glasfritte abgesaugt und das Produkt am Hochvakuum getrocknet.

In Extraktionsexperimenten hat sich gezeigt, dass Titan(IV)-chlorid als Lösungsmittel für $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ dienen kann. In ebenjenen Experimenten wurde auch beobachtet, dass sich das schwarze Addukt erst beim Abkühlen bildet. Man konnte weiterhin eine sehr langsame Bildung des schwarzen Produktes durch Reaktion von $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ mit Titan(IV)-chlorid Dampf beobachten. Dabei wurde $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ im TiCl_4 Gasraum, durch eine Fritte vom flüssigem Titan(IV)-chlorid getrennt, dem TiCl_4 Dampf ausgesetzt. Die Verbindung $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ zersetzt sich bei Luftkontakt, Wärmeeinwirkung, beim Behandeln mit apolaren Lösungsmitteln wie CS_2 und starkem Verreiben zu einem orangen Produkt (vermutlich $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$, da erneutes Versetzen mit TiCl_4 wieder zum schwarzen Addukt führt). Alle vorgestellten Experimente wurden unter Schutzgas durchgeführt.

3.2.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Tabelle 3.5 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten und Messparameter von $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$.

3.2. Molekulare Addukte mit As₄S₄ Käfigen

Tabelle 3.5: Kristallographische Daten und Messparameter von (TiCl₄)(α -As₄S₄).

Summenformel	As ₄ Cl ₄ S ₄ Ti
molare Masse	617,62 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem; Bravais Typ	monoklin; mP
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (No. 14)
<i>a</i>	11,3898(2) Å
<i>b</i>	9,9645(2) Å
<i>c</i>	12,3205(2) Å
β	110,607(2) °
<i>V</i> ; <i>Z</i>	1308,83(4) Å ³ ; 4
Absorptionskoeffizient μ (MoK _{α})	12,096 mm ⁻¹
ρ_{calc}	3,134 g cm ⁻³
Diffraktometer	Rigaku Super Nova
Strahlung	MoK _{α} , $\lambda = 0,71073$ Å
Temperatur	123 K
θ – Bereich	2,928 ° – 25,054 °
<i>hkl</i> – Bereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Anzahl Reflexe	20931
unabhängige Reflexe	2306
Absorptionskorrektur	gaussian, Scale3 Abspack [50]
R_{σ} ; R_{int}	0,0172; 0,0514
Vollständigkeit bis $\theta = 25$ °	99,9 %
Strukturlösung	ShelXL [53]
Strukturverfeinerung	ShelXT [54]
Parameter	118
Goof	1,109
R_1 ; wR_2 [$ I > 2\sigma(I)$]	0,0142; 0,0360
R_1 ; wR_2 [alle Reflexe]	0,0148; 0,0363
Restelektronendichte: ρ_{max} ; ρ_{min}	0,443; -0,305 eÅ ⁻³

Die Adduktverbindung $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 11,3898(2)$ Å, $b = 9,9645(2)$ Å, $c = 12,3205(2)$ Å und $\beta = 110,607(2)$ ° ($T = -150$ °C). Die Verfeinerung für alle Daten konvergierte bei einem Goof von 1,109 gegen $R_1 = 1,48$ % und $wR_2 = 3,63$ %. Die Lage- sowie die isotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang in Tabelle A 7, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle A 8. Eine Übersicht über die vollständigen Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle A 9 zu finden.

Im reinem Titan(IV)-Chlorid weist das Titanatom eine tetraedrische Koordination auf. Diese wird im Addukt $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ durch zusätzliche Koordination zweier benachbarter Schwefelatomen des $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfigs erweitert, um zur vom Titan(IV) bevorzugten oktaedrischen Koordination zu gelangen. Dabei entsteht ein Molekül bei dem eine Seite des $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfigs über zwei benachbarte Schwefelatome an ein Titanatom gebunden ist. Das Molekül $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ ist in Abbildung 3.19 gezeigt.

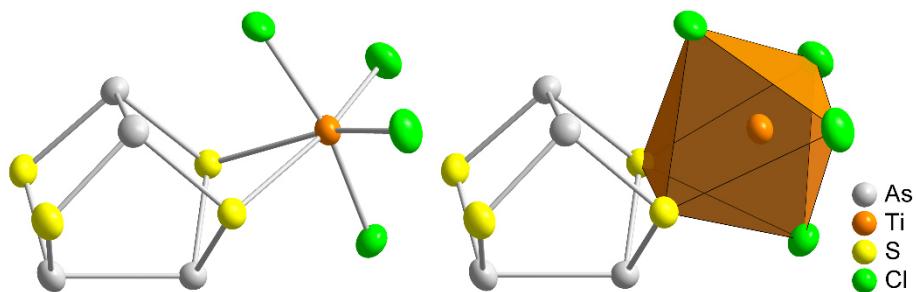


Abbildung 3.19: Molekülstruktur von $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ mit unterschiedlichen Darstellungen der oktaedrischen Koordinationssphäre des Titanatoms.

Durch die Anlagerung des TiCl_4 erniedrigt sich die Molekülsymmetrie des freien $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfigs von D_{2d} zu C_1 . Die niedrige Symmetrie des Moleküls ergibt sich durch die Verzerrung des Oktaeder um das Titanatom (siehe Kapitel 3.2.4), was die Ausbildung einer Spiegelebene innerhalb des Moleküls (C_s Symmetrie) unterdrückt. Die Abstände $d(\text{Ti-S})$ betragen $2,704(1)$ Å bzw $2,656(1)$ Å. Bindungslängen und -winkel werden in Kapitel 3.2.4 verglichen mit den Addukten $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ und $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$, sowie mit Literaturwerten diskutiert.

Die Elementarzelle von $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ ist in Abbildung 3.20 gezeigt.

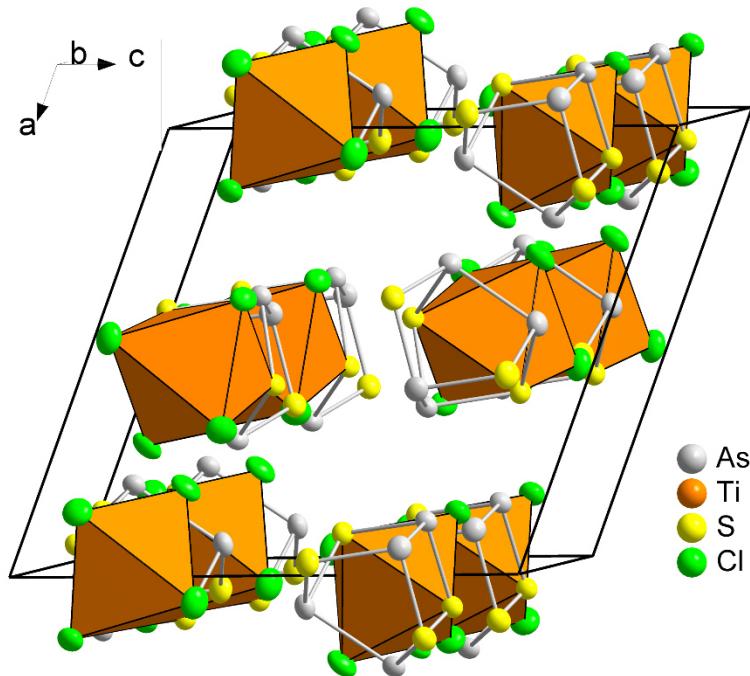


Abbildung 3.20: Elementarzelle von $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$.

3.2.3.3 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie an dieser Verbindung gestaltete sich als außerordentlich schwierig, da es aufgrund der Empfindlichkeit dieser Verbindung gegenüber Verreiben lediglich möglich war, sie in größere Kapillaren ($\varnothing \geq 0,5$ mm) einzufüllen. Aufgrund der Dicke solcher Kapillaren konnten diese wegen zu starker Absorption nicht mit Kupferstrahlung vermessen werden. Mit Molybdänstrahlung hingegen trat aufgrund des hohen Arsengehalts der Probe sehr starke Röntgenfluoreszenz auf, was einen sehr hohen Untergrund zur Folge hatte. Abhilfe dieses Problems konnte geschaffen werden, indem man etwas nahezu unverriebenes Pulver von $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ mit viel Fett auf eine Mylarfolie präparierte. Dadurch war es möglich, ein Pulverdiffraktogramm mit adäquatem Signal/Rausch Verhältnis bis ca. $30^\circ 2\theta$ aufzunehmen, bevor vollständige Zersetzung zum orangen Zersetzungspunkt eintrat.

In Abbildung 3.21 ist das erhaltene Diffraktogramm gezeigt. Man erkennt in diesem Pulverdiffraktogramm Reflexe die von $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ stammen. Man darf jedoch davon ausgehen, dass diese aus der Zersetzung des $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ während der Messung stammen, da im UV-VIS Spektrum (siehe dazu Kapitel 3.2.3.4) keine Nebenphasen gefunden wurden.

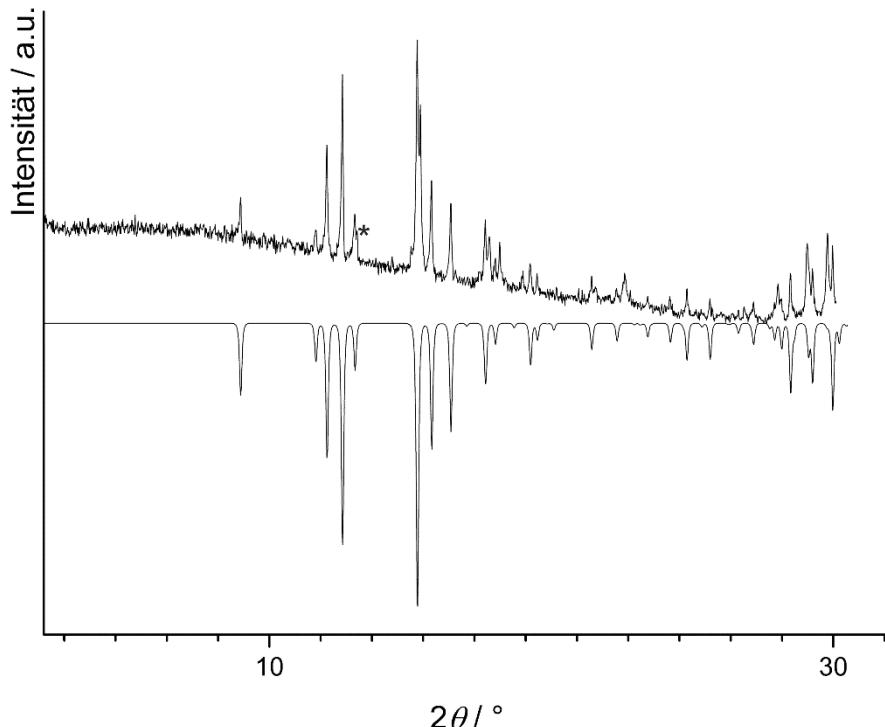


Abbildung 3.21: Ausschnitt des gemessenen Pulverdiffraktogramms (Flachbettträger; CuK α 1) von (TiCl₄)(α -As₄S₄) bis 30 °2θ im Vergleich mit einem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (mit negativen Intensitäten dargestellt). Die mit einem * markierte Schulter stammt vom Hauptreflex von α -As₄S₄.

Die Reflexe bis 30 ° 2θ im oben gezeigten Pulverdiffraktogramm stimmen gut mit denen im berechneten Diffraktogramm überein. Das vollständige Diffraktogramm ist im Anhang in Abbildung A 4 gezeigt. Dort wird erkenntlich, dass die Reflexe ab 30 ° 2θ deutlich schlechter mit den theoretisch berechneten übereinstimmen. Dies liegt wie bereits erwähnt an der Zersetzung der Probe durch die gewählte Messmethodik. Man konnte die Zersetzung der Probe während der Messung durch deren Farbveränderung von schwarz nach orange beobachten. Die Schulter des Hauptreflexes bei 15,285 ° 2θ stammt vom Hauptreflex von α -As₄S₄.

Zur Indizierung des Diffraktogramms wurden aus dem oben genannten Grund lediglich die Reflexe bis 30 ° 2θ verwendet. Dazu wurden 33 Reflexe herangezogen von denen 22 einzeln und 8 nicht indiziert werden konnten. Der Vergleich mit einem berechneten Diffraktogramm von α -As₄S₄ legt den – auch durch die Farbe des Zersetzungsprduktes – begründeten Verdacht nahe, dass die unindizierten Reflexe von ebendieser Verbindung stammen. Die Verfeinerung konvergierte mit einem Figure of Merit F(30) von 56,9 gegen $a = 11,532(6)$ Å, $b = 10,029(6)$ Å, $c = 12,426(9)$ Å,

3.2. Molekulare Addukte mit As₄S₄ Käfigen

$\beta = 110,88(3)^\circ$, und $V = 978(3) \text{ \AA}^3$. Details zur Indizierung finden sich im Anhang in Abbildung A 5 und Tabelle A 10 wieder.

3.2.3.4 UV-VIS Spektroskopie

Es wurde etwas schwarzes (TiCl₄)(α -As₄S₄) langsam und ohne viel Druck auszuüben mit Ba₂SO₄ homogenisiert, wodurch man ein bräunliches Pulver erhielt. Von diesem wurde ein UV-VIS Spektrum aufgenommen. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 3.22 gezeigt.

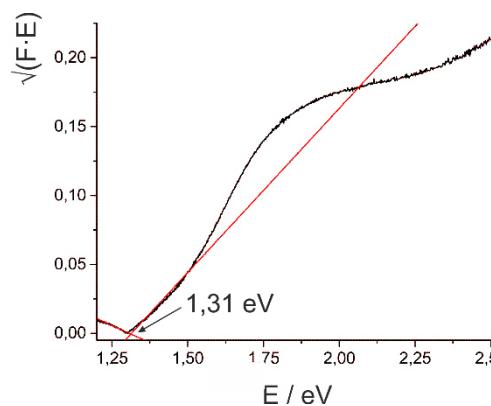


Abbildung 3.22: Nach Kubelka Munk transformiertes Festkörper-Remissionsspektrum. Die Auswertung des erhaltenen Absorptionsspektrums ergab eine optische Bandlücke von 1,31 eV.

Die Auswertung des Spektrums ergab eine Bandlücke von 1,31 eV was einer Absorptionskante von 946 nm entspricht.

Da die UV-VIS Spektroskopie sehr empfindlich ist und keine zweite Bandlücke gefunden werden konnte, war es dadurch möglich, die Phasenreinheit von (TiCl₄)(α -As₄S₄) zu bestätigen.

3.2.3.5 Ramanspektroskopie

Da das Addukt (TiCl₄)(α -As₄S₄) phasenrein dargestellt werden kann, war es möglich, Ramanspektroskopische Untersuchungen anzustellen, um den Charakter der Bindungen zwischen Titan und Schwefel genauer zu beleuchten. Dazu wurde etwas (TiCl₄)(α -As₄S₄) in eine Kapillare gefüllt und vermessen. Das erhaltene Spektrum ist in

Abbildung 3.23 im Vergleich mit Ramanspektren der Reinsubstanzen TiCl_4 und $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ gezeigt. Im Ramanspektrum von $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ treten Banden bis 400 cm^{-1} auf. In Tabelle 3.6 findet sich die Zuordnung der Schwingungsmoden zu den auftretenden Ramanbanden wieder.

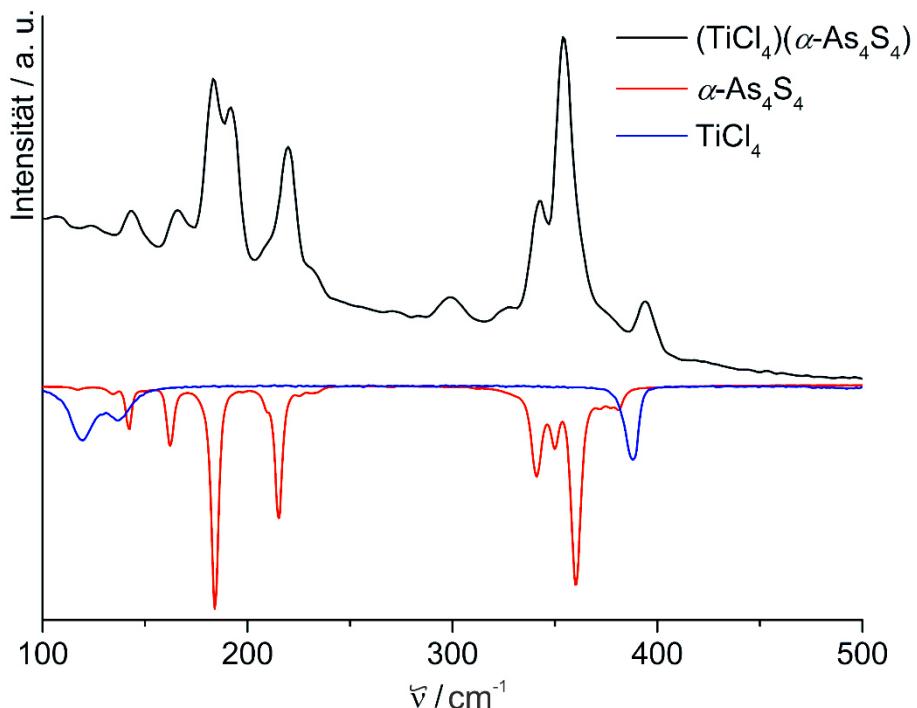


Abbildung 3.23: Ramanspektrum von $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ im Vergleich mit den Ramanspektren der Reinsubstanzen TiCl_4 und $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ (jeweils mit negativer Intensität aufgetragen). Alle Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 790 nm und bei Raumtemperatur aufgenommen.

In $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ findet man alle Ramanbanden die auch in reinem $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ auftreten (die Schwingungsmoden im Bereich um 350 cm^{-1} sind jedoch nur zu zwei Banden aufgelöst). Interessanterweise ist keine merkliche Verschiebung der Schwingungsmoden, welche vom $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Molekülteil stammen, gegenüber dem freien $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig zu beobachten. Als Vergleich dienten hierzu ein aufgenommenes Ramanspektrum von reinem $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ sowie Literaturdaten von Scheuermann und Ritter.^[128] In $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ treten Schwingungen bei 192 und 183 cm^{-1} auf. Im Spektrum des freien $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfigs findet sich lediglich eine Bande bei 184 cm^{-1} . Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass reines $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm Banden bei 194 und 185 cm^{-1} aufweist.^[128] Dies lässt den Rückschluss zu, dass die Bande bei 192 cm^{-1} auch vom $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Molekülteil stammt. Es können

3.2. Molekulare Addukte mit As₄S₄ Käfigen

auch alle Banden die in freiem TiCl₄ (flüssig) im Spektrum des Addukts (TiCl₄)(α -As₄S₄) wiedergefunden werden. In freiem TiCl₄ tritt bei 388 cm⁻¹ eine Bande auf. Diese erfährt im Addukt (TiCl₄)(α -As₄S₄) eine merkliche Rotverschiebung nach 394 cm⁻¹. In (TiCl₄)(α -As₄S₄) wird eine Bande bei 299 nm beobachtet, die weder in freiem α -As₄S₄ noch in flüssigem TiCl₄ beobachtet wird.

Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 3.6 gegeben. Zur Zuordnung wurden die in Kapitel 3.2.3.6 durchgeführten quantenchemische Rechnungen unterstützend zum Vergleich mit den Spektren der Reinsubstanzen hinzugezogen. Eine genaue Zuordnung der Schwingungsmoden ist sehr schwierig, da bei allen Schwingungsmoden stets sämtliche Atome des Moleküls mitschwingen. In Tabelle 3.6 sind die wahrscheinlichsten Moden aufgeführt. Siehe dazu auch Abbildung 3.26. Die im Ramanexperiment beobachteten Schwingungen S-Ti-S sind in Abbildung 3.24 und Abbildung 3.25 gezeigt. Die gezeigten Schwingungen stammen aus den DFT Rechnungen. Zu den Details der Rechnungen siehe Kapitel 3.2.3.6.

Tabelle 3.6: Ramanfrequenzen im (TiCl₄)(α -As₄S₄) und deren Zuordnung.

Ramanbanden / cm ⁻¹		Zuordnung
106	vw	δ (S-As-As)
124	vw	δ (Cl-Ti-Cl)
143	w	δ (Cl-Ti-Cl)
166	w	δ (Cl-Ti-Cl) δ (S-As-S)
183	s	ν_{AS} (S-Ti-S) δ (S-As-S)
192	s	δ (S-Ti-S) δ (S-As-S)
210	sh, vw	δ (S-As-S)
220	m	σ (S-As-S)
233	sh, vw	δ (S-As-S)
270	vw	δ (Cl-Ti-Cl)
283	vw	δ (Cl-Ti-Cl)
299	w	δ (Cl-Ti-Cl)
328	vw	ν_{AS} (S-As-S)
343	m	δ (S-As-S)
354	vs	δ (S-As-S)
376	sh, vw	ν_S (S-Ti-S)
394	w	ν_{AS} (Cl-Ti-Cl)
418	vw	ν_S (Cl-Ti-Cl)

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach und sh = Schulter

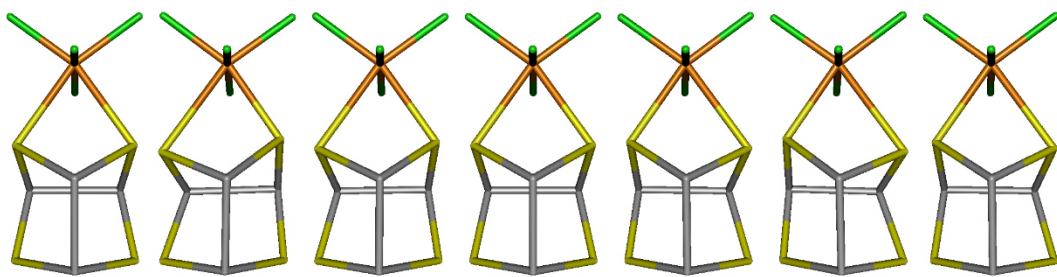


Abbildung 3.24: Asymmetrische Stretschwungung S-Ti-S im $(TiCl_4)(\alpha\text{-As}_4S_4)$ welche bei 183 cm^{-1} zu auftritt. Abgebildet sind Momentaufnahmen dieser Schwingung in chronologischer Reihenfolge.

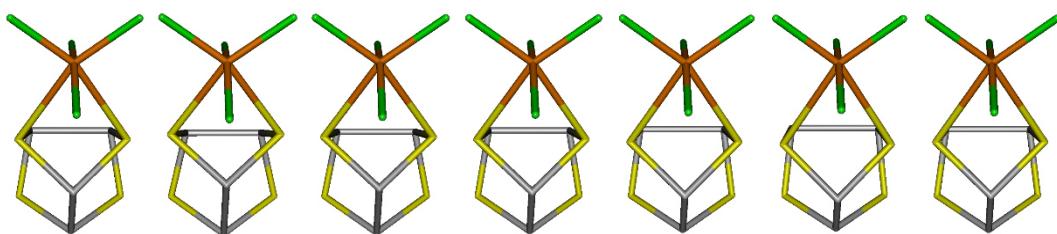


Abbildung 3.25: Biegeschwungung S-Ti-S im $(TiCl_4)(\alpha\text{-As}_4S_4)$ welche bei 192 cm^{-1} zu auftritt. Abgebildet sind Momentaufnahmen dieser Schwingung in chronologischer Reihenfolge.

3.2.3.6 Quantenchemische Rechnungen

Wie bei den Addukten $(TaCl_5)(\beta\text{-As}_4S_4)$ und $(TaCl_5)_2(\beta\text{-As}_4S_4)$ wurden zur genaueren Analyse der Bindung zwischen Titan und Schwefel quantenchemische Rechnungen angestellt. Dazu wurde das Energieminimum mit den *def2-SVP* Basissätzen und dem *BP86* Funktional voroptimiert. Das erhaltene Energieminimum optimierte man mit den *def2-TZVPP* Basissätzen und dem hybriden *B3LYP* Funktional weiter.

Es sei anzuführen, dass die hier gezeigten Ergebnisse der DFT Rechnungen wie bei den Addukten $(TaCl_5)(\beta\text{-As}_4S_4)$ und $(TaCl_5)_2(\beta\text{-As}_4S_4)$ lediglich Trends der Elektronischen Struktur des $(TiCl_4)(\alpha\text{-As}_4S_4)$ aufzeigen sollen, da auch hier wiederum dispersive Wechselwirkungen vernachlässigt werden, was sich in zu langen Abständen $d(Ti-S)$ der theoretischen DFT Rechnungen widerspiegelt (siehe dazu auch Kapitel 3.2.1.3).

Aus den so erhaltenen Daten wurde das in Abbildung 3.26 in Rot gezeigte Ramanspektrum erstellt. Zur graphischen Visualisierung diente das Programm *Gabedit*^[129], welches über die aus den DFT Rechnungen erhaltenen Raman-

3.2. Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

frequenzen und deren zughörigen Aktivitäten simulierte Schwingungsspektren erstellen kann. Zur Erzeugung der Spektren kamen Lorentz Funktionen zur Anwendung.

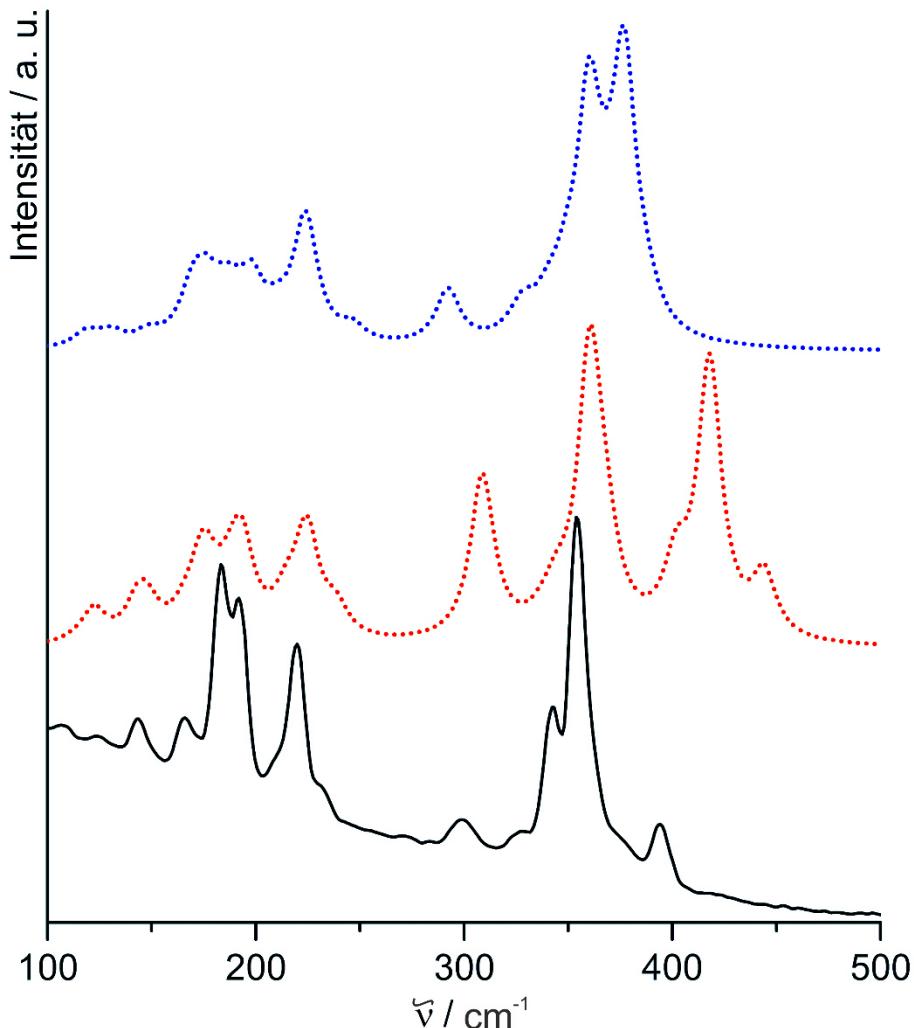


Abbildung 3.26: Ramanspektrum von $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ (schwarz) im Vergleich mit DFT basierten, berechneten Spektren mit unterschiedlichen Umgebungen für das Molekül (rot: isoliertes $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ Molekül; blau: $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ Molekül mit stark polarer Umgebung).

Da im berechneten Spektrum zwei Banden über 400 cm^{-1} auftreten, welche experimentell nicht beobachtet werden konnten, wurden Rechnungen angefertigt bei denen man um das $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ Molekül eine stark polare Umgebung einführte. Dies diente dazu die Umgebung der Moleküle im Kristall zu simulieren. Dazu nutzte man das COSMO-Modell mit einer relativen Permittivität von $\epsilon_R = 80$. Es wurde eine stark polarisierende Matrix eingeführt um einen deutlichen Effekt ebenjener

herauszustellen. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 3.26 in Blau gezeigt. Auch war es dadurch möglich, die Banden bei 376, 270, 183 cm⁻¹ den zugehörigen Schwingungsmoden zuzuordnen. Die Visualisierung der Schwingungsmoden wurde ebenfalls mit *Gabedit* vorgenommen.

Zum energetischen Vergleich wurde auch hier versucht, ein theoretisches Modell zu erstellen, bei welchem die beiden Koordinationslücken des Titans durch Arsenatome des Realgarkäfigs besetzt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Molekülgeometrie energetisch so ungünstig ist, dass das Titan in diesem Falle lediglich eine tetraedrische Koordination durch vier Chloratome bevorzugt.

Aus den erhaltenen DFT Daten wurde im Weiteren die ELF berechnet, deren dreidimensionale Isoflächendarstellung in Abbildung 3.27 gezeigt ist.

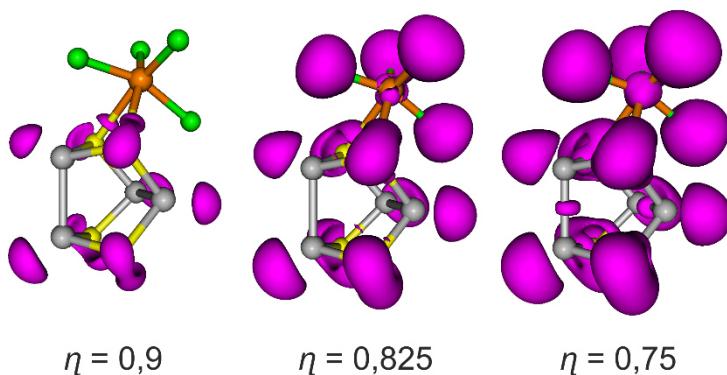


Abbildung 3.27: Lokalisierungsdomänen der ELF von $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$. Die jeweiligen η Werte der Isoflächen sind darunter angegeben.

Auch hier befinden sich die Valenzelektronen wiederum hauptsächlich über das Äußere des Käfigs verteilt. Des Weiteren treten reduzible disynaptischen Domänen auf den Arsen-Arsen sowie den Arsen-Schwefel Bindungen auf. Wie bei beiden vorgestellten Addukten des $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfigs mit TaCl_5 , finden sich auch in $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$, selbst bei hohen η Werten, Lokalisierungsdomänen auf den Bindungen Schwefel-Titan wieder. Zur genaueren Analyse der Art der Bindung wurden die jeweiligen LMOs (vgl. Kapitel 3.2.1.3) betrachtet, welche in Abbildung 3.28 gezeigt sind. Die Form der gezeigten LMOs lässt in Verbindung mit den beobachteten reduziblen Domänen zwischen Titan und Schwefel die Annahme einer polarisierten kovalenten Bindung zu. Der in Abbildung 3.28 gezeigten Populationsanalyse zur Folge befinden sich zwei

3.2. Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

Elektronen in diesen Bindungen, wobei je eines strikt lokalisiert ist. Die Mayer Populationsanalyse liefert jedoch lediglich eine Bindungsordnung von 0,3.

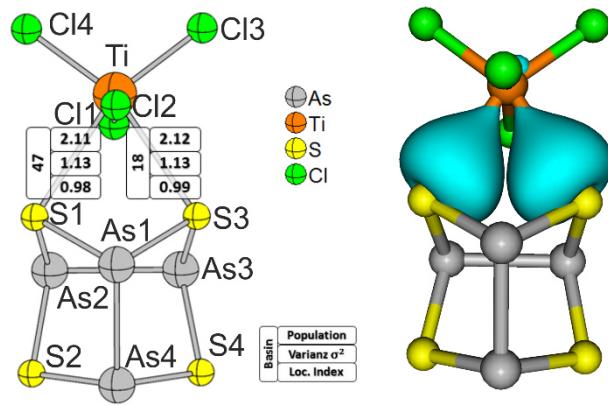


Abbildung 3.28: Links: Ergebnis der Analyse der Bassins zwischen Schwefel und Titan. Rechts: zugehörige LMOs aus verschiedenen Blickwinkeln.

Zur weiteren Betrachtung fertigte man eine zweidimensionale Heatmapdarstellung an, welche in Abbildung 3.29 gezeigt ist.

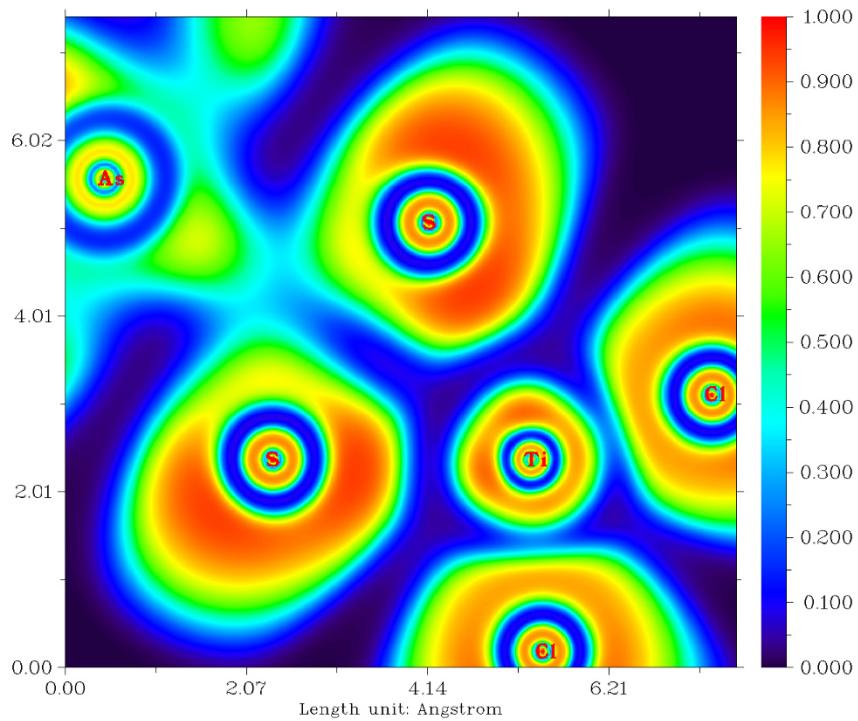


Abbildung 3.29: Zweidimensionaler Schnitt durch die ELF als Heatmapdarstellung in der Ebene S-Ti-S.

In der zweidimensionalen Heatmapdarstellung der ELF erkennt man, vornehmlich am Titanatom, eine deutliche Attraktion zwischen den Domänen die den Valenzelektronen der Schwefelatome und dem Titanatom entsprechen. In der Literatur wird für die ELF von TiS_2 berichtet, dass man eine starke Polarisierung der kovalenten Bindung Ti-S in Richtung der Schwefelatome beobachtet. In selbiger Arbeit kann im zweidimensionalen Schnitt durch die ELF von TiS_2 keine deutlich separierte Lokalisierungsdomäne auf der Bindung Ti-S gefunden werden. Man erkennt jedoch wie im $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ eine Attraktion zwischen den Lokalisierungsdomänen. [130] Die gefundenen Ergebnisse der Analyse der ELF von $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ stehen als in gutem Übereinklang mit bekannten Literaturdaten. Die starke Polarisierung der Bindung zwischen Titan und Schwefel kommt vermutlich, wie auch in den Addukten $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ und $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$, durch die starke Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metall- und Schwefelatom zustande.

Tabelle 3.7: Ermittelte Atomladungen mit unterschiedlichen Analyseverfahren, inklusive Partialladungen der beiden Molekülteile $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ und TiCl_4 . Die Gesamtladung ergibt sich je zu null.

Atom	Mayer Populationsanalyse	CHELPG Populationsanalyse
As1	+ 0,29	+ 0,21
As3	+ 0,29	+ 0,21
As4	+ 0,26	+ 0,18
As2	+ 0,29	+ 0,21
S3	- 0,19	- 0,10
S4	- 0,26	- 0,16
S1	- 0,19	- 0,11
S2	- 0,26	- 0,16
Partialladung $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$:	+ 0,23	+ 0,27
Ti	+ 0,55	+ 0,49
Cl2	- 0,22	- 0,23
Cl1	- 0,25	- 0,26
Cl4	- 0,15	- 0,14
Cl3	- 0,15	- 0,14
Partialladung TiCl_4 :	- 0,23	- 0,27

Die Analyse der Teilladungen – deren Werte prinzipbedingt nur Tendenzen angeben – ist in Tabelle 3.7 aufgeführt. Wie auch bei den Addukten $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ und $[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$ weist der Metallhalogenid-Teil eine negative Partialladung auf. Auch hier resultiert diese aufgrund der hohen Elektronegativität und des daraus

3.2. Molekulare Addukte mit As₄S₄ Käfigen

resultierenden Elektronenzugs der Chloratome. Dies erkennt man an der Tendenz der Partialladungen der Schwefelatome, da die als Ligandatome dienenden Schwefelatome S1 und S3 tendenziell weniger negative Ladungsdichte Tragen. Außerdem weisen die *trans*-ständigen Chloratome (Cl3, Cl4) eine erhöhte negative Ladungsdichte auf. Bei den Arsenatomen sind die Ladungsdichten fast identisch. Lediglich As4 zeigt eine minimal niedrigere Ladungsdichte als die drei anderen Arsenatome. Der α -As₄S₄ Käfig wirkt im Addukt (TiCl₄) α -As₄S₄), also als zweizähniger Chelatligand, wobei er eine positive Teilladung im Molekül aufweist.

3.2.4 Vergleichende Betrachtungen der As_4S_4 Käfig Addukte

Betrachtet man die Winkel in den Addukten $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ und $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ so fällt ins Auge, dass das Schwefelatom zwischen den basalen Arsenatomen im $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig weniger vom diesem weg geneigt ist. Betrachtet man die Winkel $S_{\text{apikal}}\text{-As-S}_{\text{basal}}$, so ist der Winkel im freien $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig um mehr als 5° gegenüber den Addukten $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ und $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ aufgeweitet. Die Bindungslängen dieser Atome sind jedoch nur minimal verlängert, siehe dazu Tabelle 3.8. Eine denkbare Ursache ist die sterische Abstoßung der TaCl_5 Moleküle mit dem jeweiligen $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig.

Tabelle 3.8: Abflachung der Bindungswinkel $S_{\text{apikal}}\text{-As-S}_{\text{basal}}$ in den Addukten $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ und $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ sowie die zugehörigen Bindungslängen im Vergleich zum Pararealgar [27].

	$(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$	$(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$	Pararealgar
$\alpha(\text{S2-As1-S1})$	$95,2^\circ$	$99,5^\circ$	$103,2^\circ$
$\alpha(\text{S4-As3-S1})$	$99,9^\circ$	$99,2^\circ$	$105,5^\circ$
$d(\text{As1-S1})$	$2,29 \text{ \AA}$	$2,32 \text{ \AA}$	$2,25 \text{ \AA}$
$d(\text{As3-S1})$	$2,33 \text{ \AA}$	$2,34 \text{ \AA}$	$2,24 \text{ \AA}$

Zur Verdeutlichung dieses Effekts wurden Kalottenmodelle der Addukte angefertigt, da diese die *Van-der-Waals* Radien der einzelnen Atome deutlich besser als deren *ball-and-stick* Modelle beschreiben. Aus diesen in Abbildung 3.30 gezeigten Betrachtungsweisen wird deutlich, dass eine Abstoßung zwischen den basalen Arsenatomen mit benachbarten Chloroliganden des Tantals stattfinden muss.

Die Bindungslänge $d(\text{Ta-S})$ liegt in den beiden vorgestellten Addukten $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ und $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ mit $2,64 \text{ \AA}$ bzw. $2,68 \text{ \AA}$ an der oberen Grenze der bekannten Bindungslängen, die $2,40 - 2,68 \text{ \AA}$ betragen. Siehe dazu Tabelle 3.9.

3.2. Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

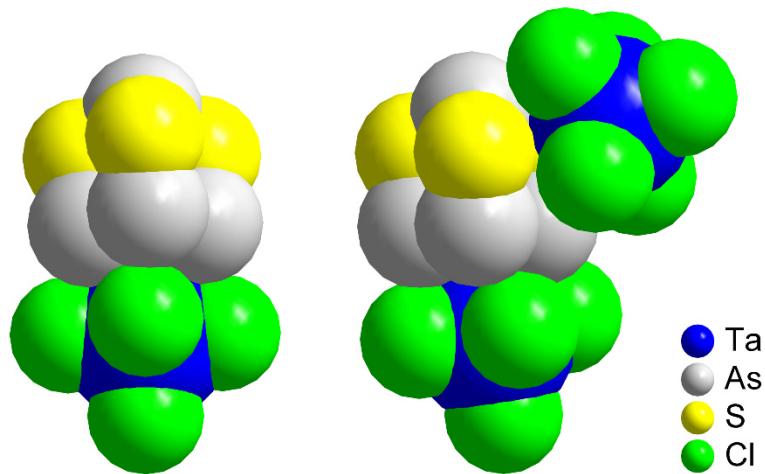


Abbildung 3.30: Kalottenmodelle der Addukt moleküle $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ und $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$. Die Atome sind mit deren Van-der-Waals Radien abgebildet.

Tabelle 3.9: Bindungslängen $d(\text{Ta-S})$ und Koordinationszahlen der Tantal- bzw. Schwefelatome die eine Ta-S Verknüpfung aufweisen, in den Addukt molekülen $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ und $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$, verglichen mit Literaturdaten der binären Sulfide des Tantals.

Verbindung	$d(\text{Ta-S})$	KoZ(Ta)	KoZ(S)	Literatur
$(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$	$2 \times 2,68 \text{ \AA}$	6	3	
$(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$	$2,64 \text{ \AA}$	6	3	
Ta_6S	$2,41 - 2,53 \text{ \AA}$	2, 3, 5, 13, 14	7, 9	[131, 132]
Ta_2S	$2,40 - 2,60 \text{ \AA}$	12, 13, 14	6, 4	[133]
Ta_3S_2	$2,43 - 2,68 \text{ \AA}$	2, 3, 4	4	[134]
TaS	$2,43 - 2,68 \text{ \AA}$	6	6	[135]
TaS_2	$2,40 - 2,53 \text{ \AA}$	6	3, 6	[136-139]
TaS_3	$2,48 - 2,59 \text{ \AA}$	8	2, 3, 4	[140]

Auch im Addukt $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ liegt die Bindungslänge $d(\text{Ti-S})$ mit $2,7 \text{ \AA}$ an der oberen Grenze der bekannten Bindungslängen Titan-Schwefel. Ein Vergleich dieser Bindungslängen findet sich in Tabelle 3.10.

Der Effekt, dass sich Übergangsmetallchlorid und Arsenatome möglichst entfernt voneinander anordnen, findet sich auch in diesem Addukt molekül. Der Oktaeder TiCl_4S_2 liegt im $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ stark verkippt zum $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig vor. Auch hier wurde zur Verdeutlichung der Van-der-Waals Radien ein Kalottenmodell angefertigt. Dieses

ist gemeinsam mit einer Betrachtung der Winkel zwischen $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig und TiCl_4 in Abbildung 3.31 gezeigt.

Tabelle 3.10: Bindungslängen $d(\text{Ti-S})$ und Koordinationszahlen der Tantal- bzw. Schwefelatome die eine Ta-S Verknüpfung aufweisen, im Adduktmolekül $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ verglichen mit Literaturdaten der binären Sulfide des Titans.

Verbindung	$d(\text{Ti-S})$	KoZ(Ti)	KoZ(S)	Literatur
$(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$	2,66 & 2,70 Å	6	3	
Ti_8S_3	2,42 – 2,61 Å	14, 15, 16	7, 8	[141]
Ti_2S	2,44 – 2,72 Å	14, 15, 16	7, 8, 9	[142]
TiS	2,30 – 2,58 Å	6	6	[143, 144]
Ti_4S_5	2,37 – 2,54 Å	6	6	[145]
Ti_3S_4	2,38 – 2,51 Å	6	6	[144]
Ti_2S_3	2,44 Å	6	6	[146]
Ti_7S_{12}	2,33 – 2,53 Å	6	6	[147]
TiS_2	2,43 Å	6	6	[148]
TiS_3	2,35 – 2,50 Å	6, 7	2, 3	[144]

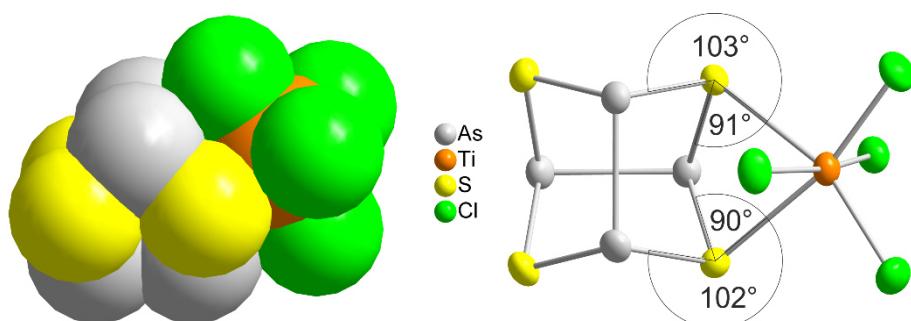


Abbildung 3.31: Kalottenmodell sowie Verkippungswinkel Realgar- TiCl_4 im Adduktmolekül $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$. Die Atome sind mit deren Van-der-Waals Radien abgebildet. Es wird deutlich, dass wiederum die Abstoßung der Chloroliganden mit den Arsenatomen der Grund für die räumliche Anordnung der beiden Molekülteile zueinander ist.

Für die Koordinationssphäre des Titanatoms in $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ ergeben sich die in Tabelle 3.11 gezeigten Bindungslängen und -winkel. Man erkennt, dass die Anknüpfung an den $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig eine Verzerrung der oktaedrischen Koordination um

3.2. Molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen

das Titanatom zur Folge hat. Dieser Einfluss wirkt sich besonders stark auf die zu den Schwefelatomen *trans*-ständigen Chloratome aus. Der Winkel Cl3-Ti-Cl4 sowie der Winkel S1-Ti-S3 weichen deutlich von 90° , welche in einem optimalen Oktaeder vorliegen ab. Siehe dazu Tabelle 3.11. Für die zu den Schwefelatomen *trans*-ständigen Chloratome ergibt sich eine um $0,1 \text{ \AA}$ kürzere Bindung zum Titanatom als für die beiden *cis*-ständigen Chloratome. Der Atomabstand $d(\text{Ti-Cl})$ ist für alle vier Bindungen minimal größer als der Atomabstand $d(\text{Ti-Cl})$ in reinem, tetraedrisch aufgebauten TiCl_4 , welcher bei $2,16 \text{ \AA}$ liegt (bestimmt bei -123°C). [149] Die gefundenen Bindungslängen sind denen im ringförmigen $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$ ähnlich. In diesem sind die Titanatome ebenfalls oktaedrisch koordiniert, wobei sie jedoch durch vier Schwefel- und zwei Chloratomliganden koordiniert sind. Die Atomabstände in $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$ betragen $d(\text{Ti-S}) = 2,5$ bzw. $2,6 \text{ \AA}$ und $d(\text{Ti-S}) = 2,2 \text{ \AA}$. [127]

Tabelle 3.11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Koordinationssphäre des Titanatoms in $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$.

Bindungslängen	Winkel
$d(\text{S1-Ti})$ $2,66 \text{ \AA}$	$\alpha(\text{S1-Ti-S3})$ $71,9^\circ$
$d(\text{S3-Ti})$ $2,70 \text{ \AA}$	$\alpha(\text{S1-Ti-Cl4})$ $95,1^\circ$
$d(\text{Cl1-Ti})$ $2,29 \text{ \AA}$	$\alpha(\text{S3-Ti-Cl3})$ $87,1^\circ$
$d(\text{Cl2-Ti})$ $2,32 \text{ \AA}$	$\alpha(\text{Cl3-Ti-Cl4})$ $105,9^\circ$
$d(\text{Cl3-Ti})$ $2,21 \text{ \AA}$	$\alpha(\text{Cl1-Ti-Cl2})$ $167,33^\circ$
$d(\text{Cl4-Ti})$ $2,20 \text{ \AA}$	

3.2.5 Abschließende Betrachtung der molekularen As_4S_4 Käfig Addukte

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass sich Arsensulfidkäfige gegen Übergangsmetallchloride ähnlich der Phosphorsulfidkäfige verhalten. Sie bilden analog den Phosphorsulfidkäfigen Addukte mit $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ (vgl. Kapitel 3.1). Gegenüber der härteren Lewis Säure TiCl_4 jedoch zeigen sich Unterschiede. Hierbei konnte das Addukt $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ gefunden werden. Bei den Phosphorsulfidkäfigen jedoch kennt man bisher kein ähnliches Addukt. Diese zeigen hingegen Fragmentierung, was die Bildung des ringförmigen $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$ zur Folge hat. [127]

3.2. Molekulare Addukte mit As₄S₄ Käfigen

3.3 Cokristalle

Die Kristallstrukturen der Cokristalle $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ($M = Nb, Ta$) konnten bereits aufgeklärt sowie deren Ramanspektren, mittels eines Ramanmikroskops an Einkristallen aufgenommen werden.^[12, 112] Bis dato konnten diese Cokristalle nicht phasenrein gewonnen werden. In diesen Verbindungen liegen isolierte Dimere von M_2Cl_{10} neben P_4S_{10} Käfigen vor.

3.3.1 Der Cokristall $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$

Da man einen Cokristall der Zusammensetzung $(WCl_6)(S_8)$ kennt,^[110] wurde versucht einen analogen Cokristall mit P_4S_{10} in CS_2 aus den entsprechenden Molekülverbindungen WCl_6 und P_4S_{10} zu erhalten. Die Reaktionen führten jedoch stets zum Cokristall $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$. Aufgrund der Isobalität von $W_2S_2Cl_8$ zu M_2Cl_{10} ($M = Nb, Ta$), wie in Abbildung 3.32 gezeigt, ist dies direkt nachvollziehbar.

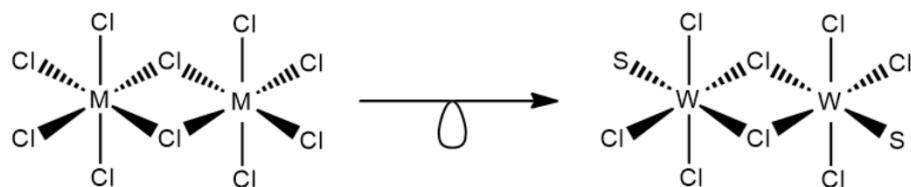


Abbildung 3.32: Isobalität der Dimere M_2Cl_{10} ($M = Nb, Ta$) und $W_2S_2Cl_8$. Die Monomeren sind jeweils über zwei μ -Chloratome zu Dimeren verbrückt.

3.3.1.1 Synthese

Man erhielt phasenreines dunkelrotes $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ durch siebentägiges Röhren von 0,2 g $W_2S_2Cl_8$ mit 20 – 25 mL einer gesättigten Lösung von P_4S_{10} in CS_2 . Das Lösungsmittel wurde vom rotbraunen Rohprodukt abfiltriert. Im Anschluss wusch man es mehrfach mit n -Hexan nach. Einkristalle von $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ erhielt man durch eintägiges Röhren von 0,1115 g $W_2S_2Cl_8$ (0,16 mmol, 1 equiv.) mit 0,1284 g P_4S_{10} (0,32 mmol, 2 equiv.) in 5 mL CS_2 , gefolgt von Überschichten mit n -Hexan für eine Woche. Selbiges Produkt erhielt man auch stets bei analogen Reaktionen von WCl_6

3.3. Cokristalle

und WOCl_4 mit P_4S_{10} . Alle vorgestellten Schritte wurden wegen der Luftempfindlichkeit von $(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ unter Argonatmosphäre durchgeführt.

3.3.1.2 Einkristallstrukturanalyse

$(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 9,4159(2)$ Å, $b = 10,7353(3)$ Å, $c = 11,3582(3)$ Å, $\alpha = 71,506(2)$ °, $\beta = 68,387(2)$ ° und $\gamma = 68,170(2)$ ° ($T = -150$ °C). Die Verfeinerung konvergierte mit einem Goof von 1,205 zu $R_1 = 0,0157$ und $wR_2 = 0,0401$ für alle Daten. Kristallographische Daten und Messparameter sind in Tabelle 3.13 aufgeführt. Lage- und isotrope Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle A 11 angegeben. Dort finden sich auch die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle A 12 sowie eine vollständige Übersicht über die Bindungslängen und –winkel in Tabelle A 13 wieder. Abbildung 3.33 zeigt die Elementarzelle von $(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$.

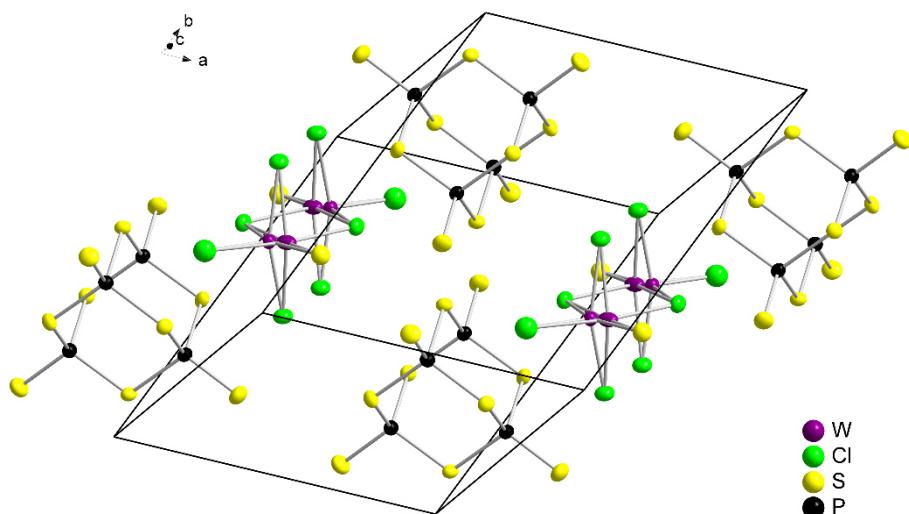


Abbildung 3.33: Elementarzelle von $(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$. Alle enthaltenen Moleküle sind in Gänze dargestellt.

Das Wolframatom im $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$ Dimer ist fehlgeordnet und wurde mit einem Splitatommmodell $\text{W}_1 : \text{W}_2 = 85\% : 15\%$ verfeinert. Es wurde anhand der Messung eines zweiten Kristalls festgestellt, dass diese Fehlordnung systematisch ist. Ungewöhnlich ist, dass nur das schwerste Atom fehlordnet. Als logische Schlussfolgerung aus der Fehlordnung des Wolframatoms erwartet man eine

ebenso wie für das gesamte $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$ Dimer, siehe Abbildung 3.34. Diese Hypothese wird im Weiteren durch die intramolekularen Bindungslängen, welche in Tabelle 3.12 gezeigt sind, gestützt. Die Daten zu reinem $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$ stammen aus der Literatur. [104]

Aus den gezeigten Bindungslängen wird im Vergleich mit den Literaturdaten [104] ersichtlich, dass die Bindung W1-S zu lange bzw. die Bindung W1-Cl4 zu kurz ist. Außerdem kann kein Abstand W-Cl zwischen Wolfram und den verbrückenden Chlorliganden gefunden werden, der dem längeren Abstand W-Cl in reinem $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$ entspricht.

Die aufgeführten Argumente sprechen für eine Fehlordnung der $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$ Dimer. Ein zusätzlicher Hinweis auf ein solches Problem sind die deutlich größeren Auslenkungsparameter von Cl4 im Vergleich zu denen der anderen Chloratome. Gegen ein reines Zwillingsproblem sprechen die Auslenkungsparameter der Atome im P_4S_{10} , da diese keinerlei Unregelmäßigkeiten aufweisen. Die Fehlordnung des $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$ Moleküls konnte jedoch nicht hinlänglich aufgelöst werden (weder mit *rigid*-body Methoden, noch durch Verfeinerung mit verschiedenen Zwillingsmatrices).

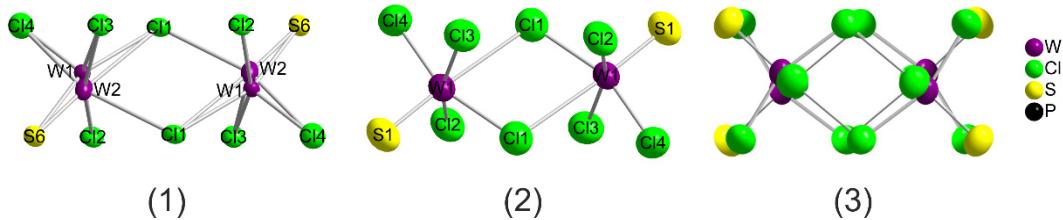


Abbildung 3.34: Das $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$ Dimer wie es in $(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ gefunden wurde (1) und wie es als Reinstoff vorliegt (2). Die hypothetische Molekülstruktur (3) zeigt ein fehlgeordnetes $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$ Dimer welches man im vorliegenden Fall des $(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ erwarten würde.

Tabelle 3.12: Intramolekulare Bindungslängen im $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$ Dimer in $(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ sowie in reinem $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$.

$(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ (1)				$\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$ (2)	
$d(\text{W1-S})$	2,303(2) Å	$d(\text{W2-S})$	1,908(9) Å	$d(\text{W1-S})$	2,1(1) Å
$d(\text{W1-Cl1})$	2,395(3) Å 2,898(4) Å	$d(\text{W2-Cl1})$	2,570(3) Å 2,708(3) Å	$d(\text{W1-Cl1})$	2,37(5) Å 3,1 (2) Å
$d(\text{W1-Cl2})$	2,2898(8) Å	$d(\text{W2-Cl2})$	2,299(3) Å	$d(\text{W1-Cl2})$	2,3(2) Å
$d(\text{W1-Cl3})$	2,2919(8) Å	$d(\text{W2-Cl3})$	2,279(2) Å	$d(\text{W1-Cl3})$	2,3(2) Å
$d(\text{W1-Cl4})$	2,051(2) Å	$d(\text{W2-Cl4})$	2,46(1) Å	$d(\text{W1-Cl4})$	2,27(5) Å

3.3. Cokristalle

Tabelle 3.13: Kristallographische Daten und Messparameter von $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$.

Summenformel	$Cl_8P_8S_{22}W_2$
molare Masse	1604,38 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem; Bravais Typ	triklin; aP
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (No. 2)
a	9,4159(2) Å
b	10,7353(3) Å
c	11,3582(3) Å
α	71,506(2) °
β	68,387(2) °
γ	68,170(2) °
$V; Z$	969,00(5) Å ³ ; 1
Absorptionskoeffizient $\mu(MoK_{\alpha})$	7,987 mm ⁻¹
ρ_{calc}	2.749 g cm ⁻³
Diffraktometer	Rigaku Super Nova
Strahlung	Mo K_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å
Temperatur	123 K
θ – Bereich	3,160 ° – 25,053 °
hkl – Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl Reflexe	18066
unabhängige Reflexe	3430
Absorptionskorrektur	gaussian, Scale3 Abspack [50]
$R_{\sigma}; R_{\text{int}}$	0,0163; 0,0238
Vollständigkeit bis $\theta = 25,05$ °	99,8 %
Strukturlösung	ShelXT [53]
Strukturverfeinerung	ShelXL [54]
Parameter	191
Goof	1,205
$R_1; wR_2$ [$l > 2\sigma(l)$]	0,0154; 0,0400
$R_1; wR_2$ [alle Reflexe]	0,0157; 0,0401
Restelektronendichte: $\rho_{\text{max}}; \rho_{\text{min}}$	0,493; -0,823 eÅ ⁻³

Analog zu den Cokristallen $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ($M = Nb, Ta$) kristallisiert $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ mit der Topologie des CaF_2 Strukturtyps. Wie in diesem Strukturtyp zu erwarten ist $W_2S_2Cl_8$ würfelförmig von P_4S_{10} koordiniert. P_4S_{10} weist folgerichtig eine tetraedrische Koordination durch $W_2S_2Cl_8$ auf. Die Mittelpunkte der $W_2S_2Cl_8$ Dimere spannen eine kubisch dichteste Packung auf. Die Positionen der Tetraeder $(P_4S_{10})[W_2S_2Cl_8]_4$ weichen aufgrund der Verzerrung des CaF_2 Strukturtyps stark von den entsprechenden Positionen im kubischen CaF_2 Strukturtyp ab. Abbildung 3.35 sowie Abbildung 3.36 sollen dies näher erläutern.

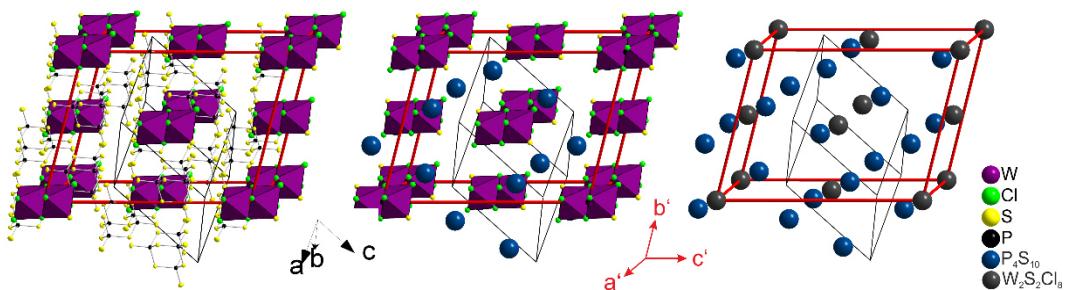


Abbildung 3.35: Graphische Interpretation der Packung der $W_2S_2Cl_8$ Dimere. Links: Abbildung aller Atome der P_4S_{10} Moleküle, und deren Einbettung in die Packung. Mitte: Darstellung von P_4S_{10} mittels des Molekülschwerpunkts. Rechts: Alle Moleküle sind lediglich mittels ihres Schwerpunkts gezeigt. Die Elementarzelle ist in schwarz eingezeichnet. In rot ist eine alternative Elementarzelle gegeben, in welcher die Schwerpunkte der $W_2S_2Cl_8$ Dimere die Packung ausbilden.

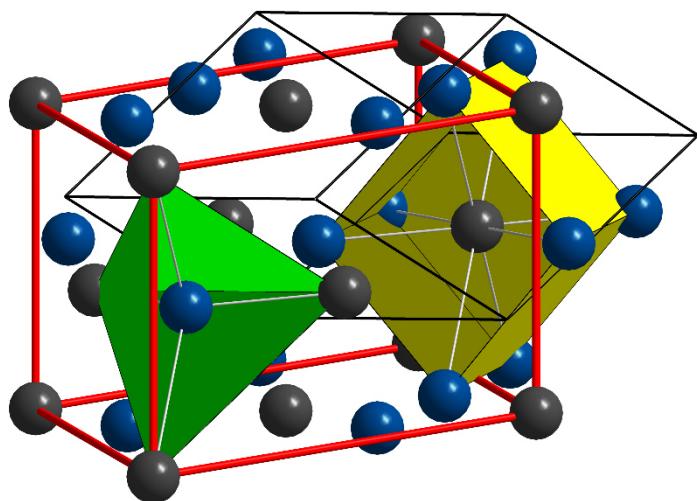


Abbildung 3.36: Koordinationspolyeder der Molekülschwerpunkte in $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$. Dabei ist der Schwerpunkt der $W_2S_2Cl_8$ Dimere (grau) verzerrt würfelförmig und der Schwerpunkt der P_4S_{10} Käfige (blau) verzerrt tetraedrisch koordiniert.

3.3.1.3 Pulverdiffraktometrie

Es wurde etwas $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ homogenisiert, in eine Kapillare gefüllt und vermessen. Das erhaltene Diffraktogramm ist in Abbildung 3.37 wiedergegeben.

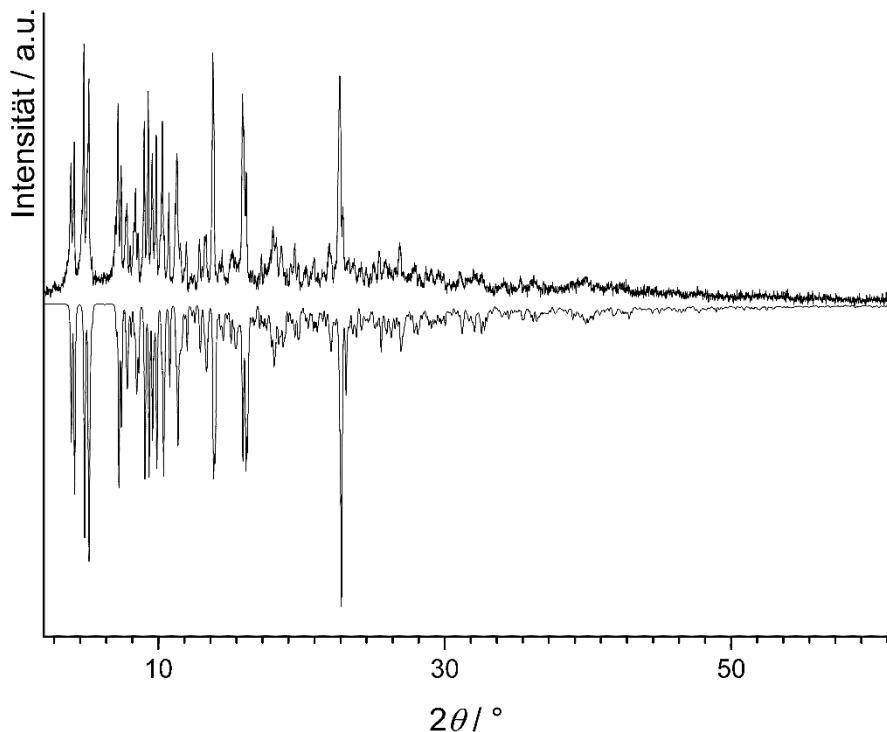


Abbildung 3.37: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Kapillare; MoK α_1) von $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ im Vergleich mit einem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (mit negativen Intensitäten dargestellt). Man kann erkennen, dass die beiden Diffraktogramme gut übereinstimmen.

Dieses konnte anhand von 67 Reflexen verfeinert werden, wobei 19 Reflexe einzeln und 0 Reflexe nicht indiziert wurden. Die Verfeinerung konvergierte bei einem Figure of Merit (F30) von 22,1 zu den Gitterparametern $a = 9,45(1)$ Å, $b = 10,76(1)$ Å, $c = 11,42(1)$ Å, $\alpha = 71,7(1)$ °, $\beta = 68,02(8)$ °, $\gamma = 68,1(1)$ ° und $V = 978(3)$ Å³. Siehe zur Indizierung Abbildung A 6 & Tabelle A 14 im Anhang. Die Abweichung zu den am Einkristall bestimmten Gitterparametern lässt sich durch die Temperaturdifferenz von 170 K erklären ($V_{\text{Einkristall}} = 969,00(5)$ Å³).

3.3.1.4 UV-VIS Spektroskopie

Es wurde etwas orange-braunes $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ mit Ba_2SO_4 homogenisiert und vermessen. Abbildung 3.38 zeigt das nach Kubelka Munk transformiertes Festkörper-Remissionsspektrum. Die optische Bandlücke ergibt sich zu 1,85 eV. Dies entspricht einer Absorptionskante von 670 nm, was gut mit der Farbe der $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ Cokristalle übereinstimmt. Ein Lichtbild von phasenreinem $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ Pulver befindet sich in Kapitel 3.3.3 (Abbildung 3.48).

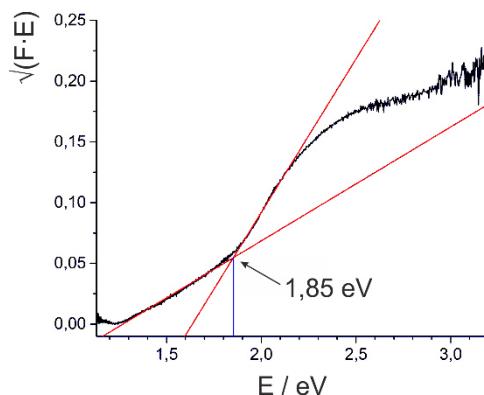


Abbildung 3.38: Nach Kubelka Munk transformiertes Festkörper-Remissionsspektrum (links). Die Auswertung des erhaltenen Absorptionsspektrums ergab eine optische Bandlücke von 1,85 eV (rechts).

3.3.1.5 Ramanspektroskopie

Zur ramanspektroskopischen Untersuchung wurde etwas phasenreines $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ Pulver in eine Kapillare gefüllt und vermessen. In der Literatur konnte kein Spektrum des $WSCl_4$ Dimers gefunden werden. Um Vergleichsdaten zu erhalten wurde auch ein Ramanspektrum des $WSCl_4$ Dimers aufgenommen. Beide Spektren sind in Abbildung 3.39 gezeigt (ein Ramanspektrum von P_4S_{10} aus der Literatur ist in Abbildung 3.40 gegeben). Im Spektrum des $WSCl_4$ Dimers treten Banden bis 550 cm^{-1} , im Spektrum des $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ Cokristalls bis 700 cm^{-1} auf. Da sich die erhaltenen Ramanbanden den jeweils einzelnen Molekülen zuordnen lassen und im Vergleich zu den Spektren der jeweiligen Reinstoffe nicht stark verschoben sind, wird durch das erhaltene Ramanspektrum der cokristalline Charakter dieser Verbindung unterstrichen.

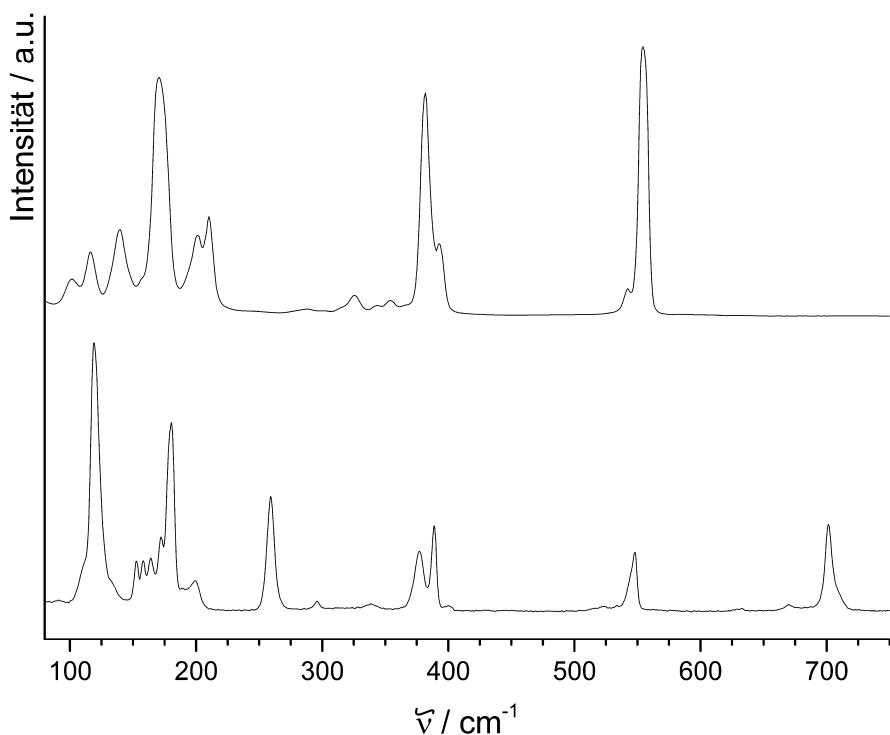


Abbildung 3.39: Ramanspektrum von WSCl₄ (oben) und (W₂S₂Cl₈)(P₄S₁₀)₂ (unten).

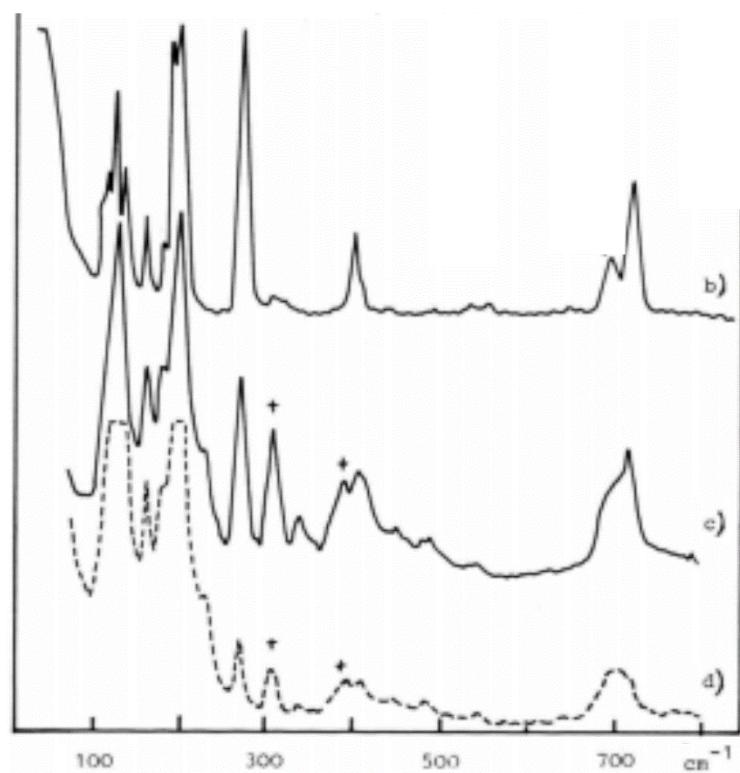


Abbildung 3.40: Ramanspektrum von P₄S₁₀ bei Raumtemperatur (b), in der Schmelze bei 300 °C (c) und Polarisationsaufnahmen zu c) (d). +) Banden die von P₄S₉ stammen. Diese Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung des Walter de Gruyter Verlags zur Verfügung gestellt. [150]

Die Zuordnung der Frequenzen von $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ findet sich in Tabelle 3.14 wieder. Die dort aufgeführten Schwingungsfrequenzen von P_4S_{10} stammen aus Literaturdaten. [151]

Tabelle 3.14: Ramanfrequenzen / cm^{-1} von $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ im Vergleich mit $WSCl_4$ und P_4S_{10} .

(W ₂ S ₂ Cl ₈)(P ₄ S ₁₀) ₂ & Zuordnung			WSCl ₄	P ₄ S ₁₀
119	vs	P ₄ S ₁₀ + WS ₄ Cl ₄	102 116	w m 117 124 130
153	m	WS ₄ Cl ₄	139	m
158	m	P ₄ S ₁₀		160
164	m	P ₄ S ₁₀		
172	sh	WS ₄ Cl ₄	171	sh
180	S	WS ₄ Cl ₄		
189	m	P ₄ S ₁₀		188
199	m	P ₄ S ₁₀ + WS ₄ Cl ₄	201 210	m m 260 272
260	m	P ₄ S ₁₀		
296	w	WS ₄ Cl ₄	288	vw 307
338	w	WS ₄ Cl ₄	325 344 354	w vw w
377	m	WS ₄ Cl ₄	382	sh
389	m	P ₄ S ₁₀		388
400	vw	P ₄ S ₁₀ + WS ₄ Cl ₄	393	sh 398 408 438 486
524	vw	P ₄ S ₁₀		530
548	m	WS ₄ Cl ₄	542 554	sh vs 560
633	vw	P ₄ S ₁₀		640 656
670	w	P ₄ S ₁₀		689
701	m	P ₄ S ₁₀		715

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach und sh = Schulter

Vergleicht man das Ramanspektrum von $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ mit den in Abbildung 3.45 gezeigten Spektren von $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ($M = Nb, Ta$) so erkennt man eine Verschiebung, sowie das Auftreten zusätzlicher Banden. Als möglicher Grund sei hier die niedrigere Symmetrie des $W_2S_2Cl_8$ Moleküls (C_{2v} Symmetrie) im Vergleich zu den Molekülen $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ($M = Nb, Ta$) (D_{2h} Symmetrie) anzuführen.

3.3.1.6 Thermische Analyse

Es wurde etwas $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ in eine Quarzampulle gegeben, unter Vakuum abgeschmolzen und eine Differenz Thermoanalyse durchgeführt. Abbildung 3.41 zeigt das erhaltene Thermogramm.

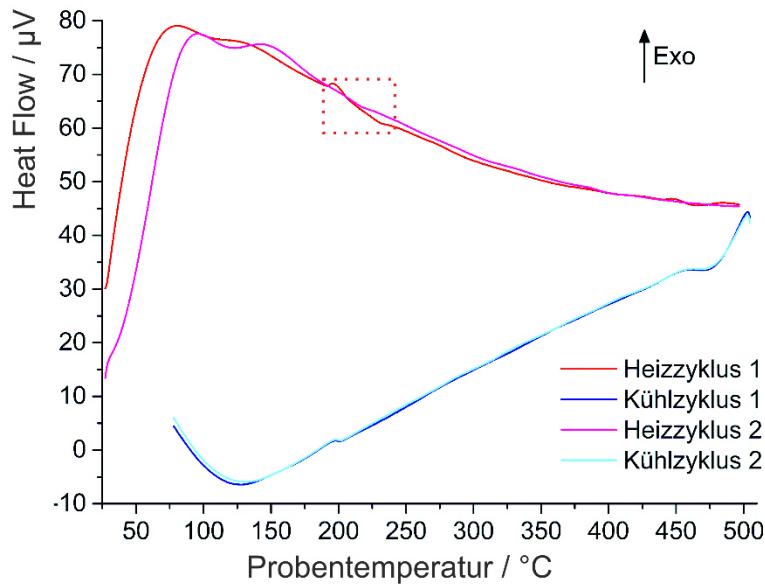


Abbildung 3.41: Thermogramm von $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$. Das Signal der Abkühlkurven ca. 50 °C unterhalb der maximalen Heiztemperatur ist gerätespezifisch. Der Bereich in dem ein Effekt zu beobachtet ist, ist markiert.

Im Thermogramm von $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ ist im Bereich zwischen 175 und 250 °C ein Effekt zu beobachten. Man kann hierbei jedoch keinen eindeutigen Ausschlag in der Heizkurve erkennen. Ein besseres Thermogramm konnte nicht aufgenommen werden, da der Effekt sehr schwach ist und die verwendete Ampulle schon zum Maximum befüllt war. Mit weniger Substanz konnte gar kein Effekt beobachtet werden. Da der Effekt nur beim ersten Aufheizen auftritt, deutet dies auf eine Zersetzung des Cokristalls hin. In beiden Abkühlkurven tritt ein Effekt bei 201 °C auf. Dieser muss vom entstehenden Zersetzungssprodukt stammen, da er weder P_4S_{10} noch weiteren denkbaren bekannten Substanzen zuordenbar ist. Die Ampulle enthielt nach beendeter Thermoanalyse einen schwarzen Regulus (der nicht weiter untersucht wurde), was ein weiteres Indiz für die Zersetzung ist.

3.3.2 Die Cokristalle $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ($M = Nb, Ta$)

Die Cokristalle $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ($M = Nb, Ta$) sind, wie bereits erwähnt, schon länger bekannt. Bis dato gelang es jedoch nicht, diese phasenrein darzustellen. Beide kristallisieren isostrukturell zu $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Vom Cokristalle $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ existiert außerdem noch eine monokline Form.

3.3.2.1 Synthese

Man erhielt phasenreines oranges $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ sowie zitronengelbes $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ durch Rühren von 0,2 g (M_2Cl_{10}) ($M = Nb, Ta$) in 20 – 25 mL einer gesättigten Lösung von P_4S_{10} in CS_2 . Die erhaltenen Rohprodukte wurden abfiltriert, im Anschluss mehrfach mit n -Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Beide Verbindungen wurden stets unter Argon Schutzatmosphäre gehandhabt.

3.3.2.2 Pulverdiffraktometrie

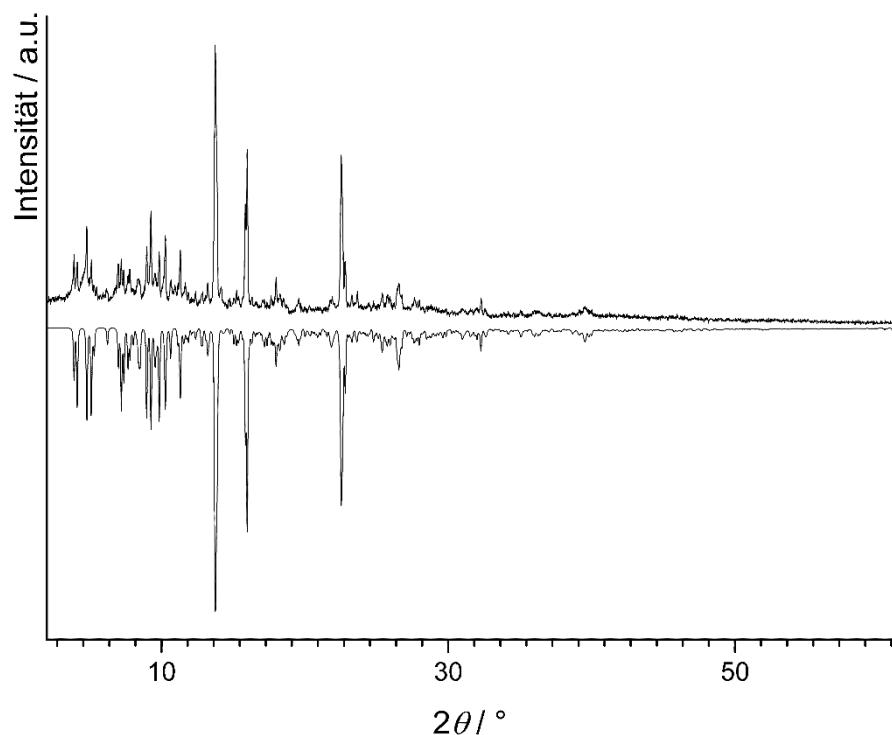


Abbildung 3.42: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Kapillare; $MoK_{\alpha 1}$) von $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ im Vergleich mit einem aus Einkristalldaten [112] berechneten Diffraktogramm.

3.3. Cokristalle

Die beiden Cokristalle $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ($M = Nb, Ta$) wurden verrieben, in Kapillaren eingefüllt und vermessen. Abbildung 3.42 zeigt das erhaltene Diffraktogramm von $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$. Die Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms konvergierte bei einem Figure of Merit (F30) von 20,1 gegen $a = 9,51(5) \text{ \AA}$, $b = 10,89(3) \text{ \AA}$, $c = 11,47(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 71,5(1)^\circ$, $\beta = 68,7(3)^\circ$, $\gamma = 67,5(2)^\circ$ und $V = 1000(8) \text{ \AA}^3$. Die erhaltenen Zellparameter stimmen gut mit den an Einkristallen bestimmten, literaturbekannten Zellkonstanten überein.^[112] Es wurde anhand von 79 Reflexen verfeinert, wobei 17 Reflexe einzeln und 0 Reflexe nicht indiziert werden konnten. Details zur Indizierung finden sich im Anhang unter Abbildung A 7 & Tabelle A 15.

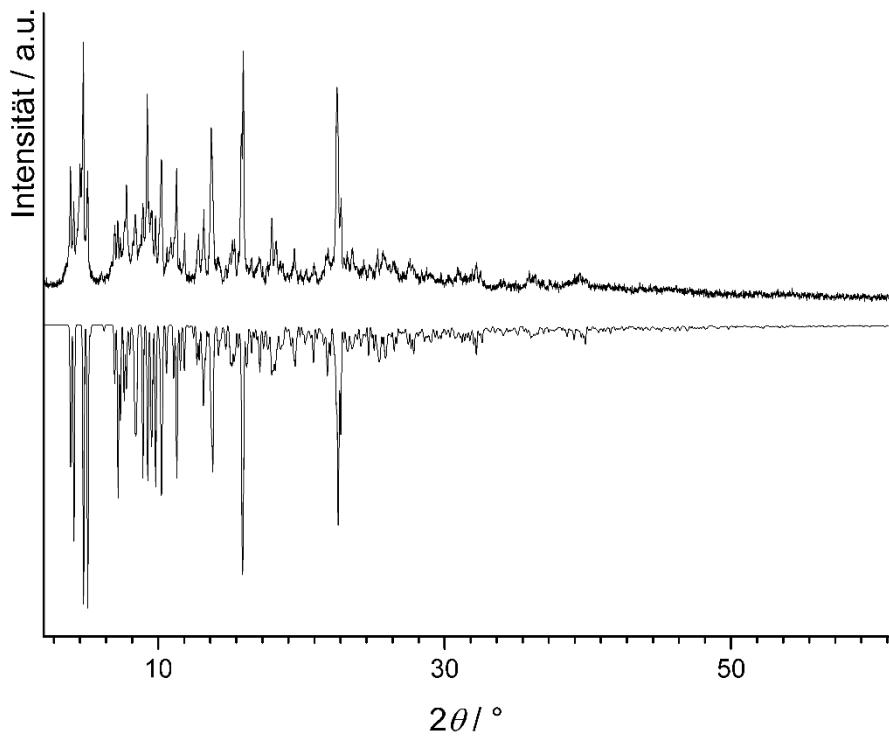


Abbildung 3.43: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Kapillare; MoK α_1) von $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ im Vergleich mit einem aus Einkristalldaten^[12] berechneten Diffraktogramm.

Die Reflexlagen im $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Die Intensitätsverteilung hingegen unterscheidet sich etwas. Es wurde anhand von 68 Reflexen verfeinert, wobei 26 Reflexe einzeln und 2 Reflexe nicht indiziert werden konnten. Vermutlich stammen die nicht indizierten Reflexe von der β Modifikation von $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$, was aber nicht eindeutig belegt werden kann. Die Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms konvergierte bei einem Figure of Merit (F30) von 20,1 gegen $a = 9,599(8) \text{ \AA}$, $b = 10,946(8) \text{ \AA}$, $c = 11,504(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 71,29(7)^\circ$, $\beta = 68,30(5)^\circ$,

$\gamma = 67,28(5)^\circ$ und $V = 1013(1) \text{ \AA}^3$. Die verfeinerten Gitterkonstanten stimmen wiederum gut mit den Literaturwerten überein. Details zur Indizierung finden sich im Anhang unter Abbildung A 8 & Tabelle A 16 wieder.

Die Gitterparameter dieser Cokristalle werden in Kapitel 3.3.3 verglichen mit $(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ diskutiert.

3.3.2.3 UV-VIS-Spektroskopie

Es wurde von den beiden Cokristallen $(M_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ ($M = \text{Nb, Ta}$) je etwas Pulver mit BaSO_4 vermengt und vermessen. Abbildung 3.44 zeigt die erhaltenen Spektren, sowie deren Auswertung.

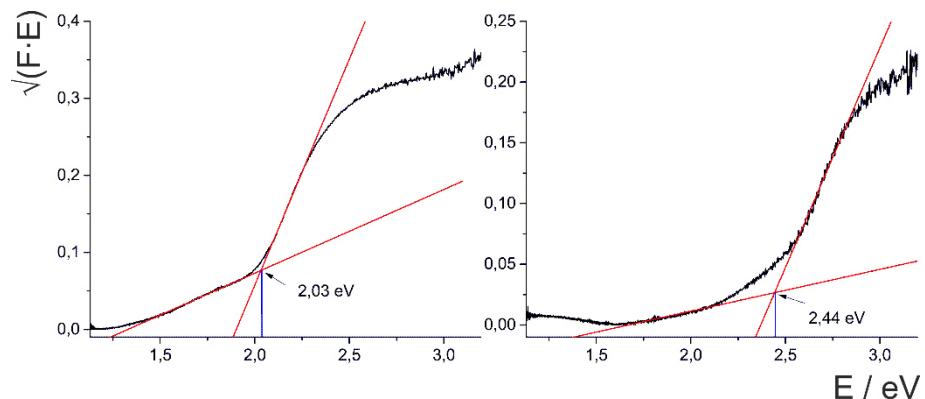


Abbildung 3.44: Nach Kubelka Munk transformiertes Festkörper-Remissionsspektrum von $(\text{Nb}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ (links) sowie von $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ (rechts).

Für $(\text{Nb}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ wurde eine optische Bandlücke von 2,03 eV ermittelt, was einer Absorptionskante von 610 nm entspricht. Die Analyse des UV-VIS Spektrums von $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ lieferte eine optische Bandlücke von 2,44 eV. Dies entspricht einer Absorptionskante von 508 nm. Die so ermittelten Bandlücken decken sich gut mit der Farbe des jeweiligen Cokristalles. Lichtbilder von Pulvern der Verbindungen findet sich in Kapitel 3.3.3 wieder.

3.3.2.4 Ramanspektroskopie

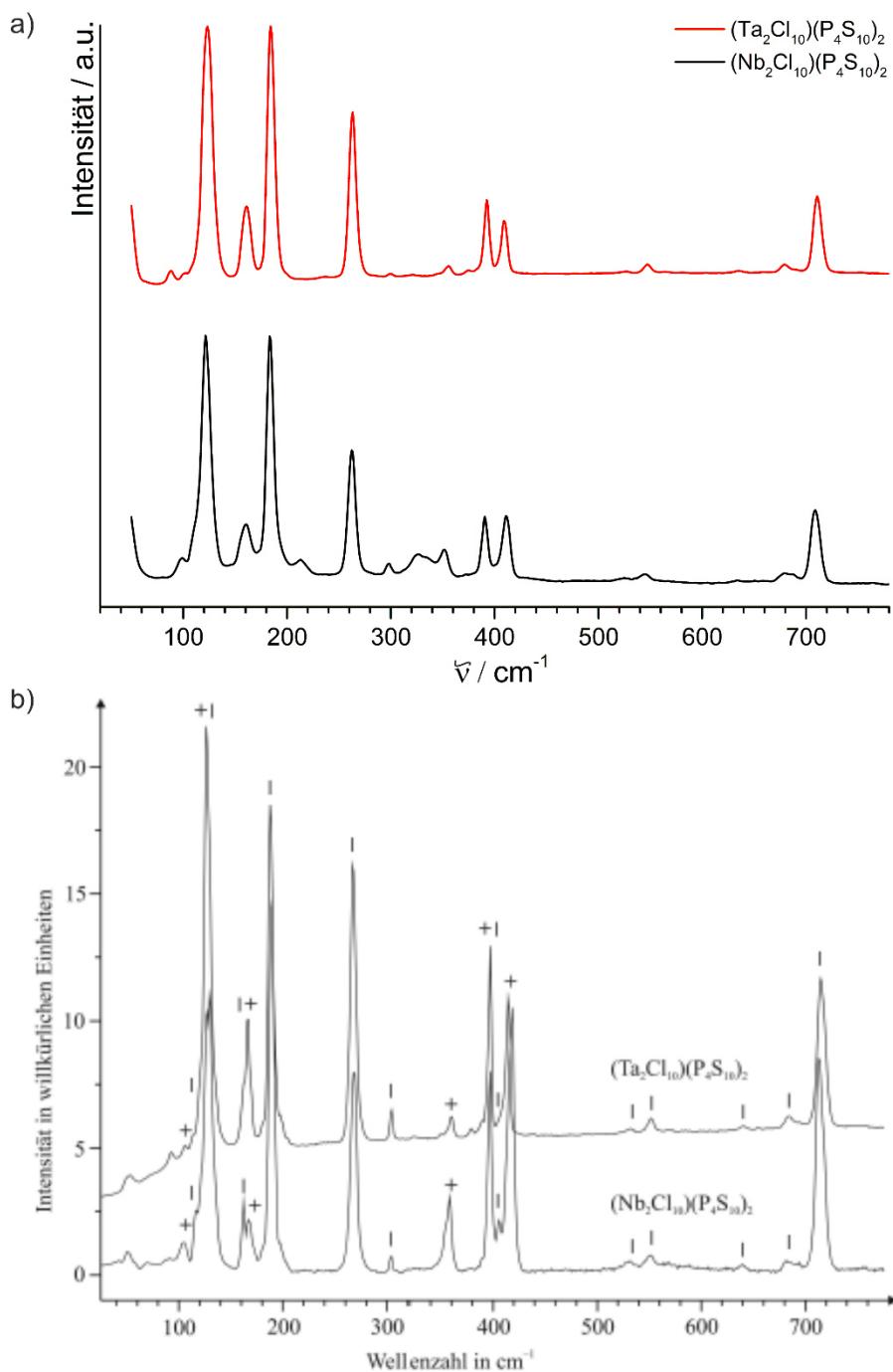


Abbildung 3.45: Aufgenommene Ramanspektren von Bulk $(\text{M}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) (a) im Vergleich mit Literaturdaten (ramanmikroskopische Aufnahmen an Einkristallen) entnommen aus [12, 112] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VHC Verlags [152] (b). Die Banden wurden in der zitierten Arbeit bereits den jeweiligen Molekülen zugeordnet. Dabei entspricht I einer Bande die vom P_4S_{10} Käfig sowie + einer Bande die vom M_2Cl_{10} Dimer stammt.

In der Literatur sind bereits Ramanspektren von $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ($M = Nb, Ta$) bekannt. [12, 112] Diese wurden jedoch mittels Ramanmikroskop an einzelnen Kristallen aufgenommen. Zum Vergleich wurden Ramanspektren am Bulkmaterial aufgenommen. Dazu homogenisierte man etwas $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ($M = Nb, Ta$), füllte es in eine Kapillare und nahm die Spektren auf. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 3.45 im Vergleich mit den literaturbekannten Spektren gezeigt. Man kann eine gute Übereinstimmung erkennen. Lediglich die Intensitäten unterscheiden sich von den Bulk- zu den Einkristallspektren etwas. Deutlich wird dies, da im Bulkmaterial von $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ zwischen 320 und 340 cm⁻¹ eine breite Bande auftritt, welche bei den ramanmikroskopischen Untersuchungen an Einkristallen lediglich zu erahnen ist.

3.3.2.5 Thermische Analyse

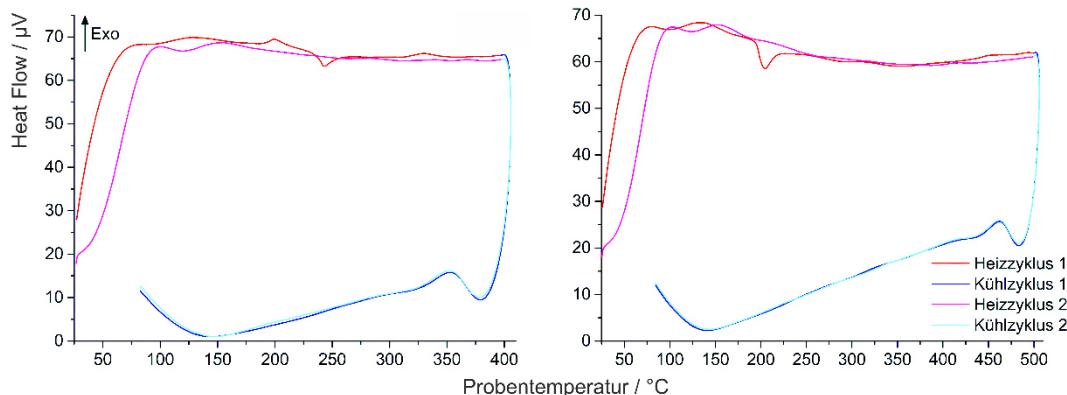


Abbildung 3.46: DTA Thermogramme von $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ (Onset Point = 234 °C) (links) und $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ (Onset Point = 195 °C) (rechts). Das Signal der Abkühlkurven ca. 50 °C unterhalb der maximalen Heiztemperatur ist gerätebedingt.

Es wurde je etwas $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ($M = Nb, Ta$) in Quarz Ampullen gefüllt, unter Vakuum abgeschmolzen und einer Differenz Thermoanalyse unterzogen. Abbildung 3.46 zeigt die erhaltenen Thermogramme. In $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ erkennt man ein Signal bei 234 °C (Onset Point) und 195 °C (Onset Point) bei $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$. Da die Signale nur im ersten Heizzyklus auftreten, deuten sie auf eine Zersetzung der Cokristalle hin. Außerdem waren die Cokristalle nach den DTA Untersuchungen analog der Thermoanalyse von $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ schwarz.

3.3.3 Vergleichende Betrachtung der Cokristalle

Beim Vergleich der Pulverdiffraktogramme der vorgestellten Cokristalle erkennt man, dass sich die Diffraktogramme fast ausschließlich in den Intensitäten unterscheiden, siehe Abbildung 3.47. Zum genaueren Vergleich werden im Folgenden die durch Indizierung und Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme ermittelten Volumina verglichen. Detaillierte Zahlenwerte der Volumina sind in Tabelle 3.15 gegeben.

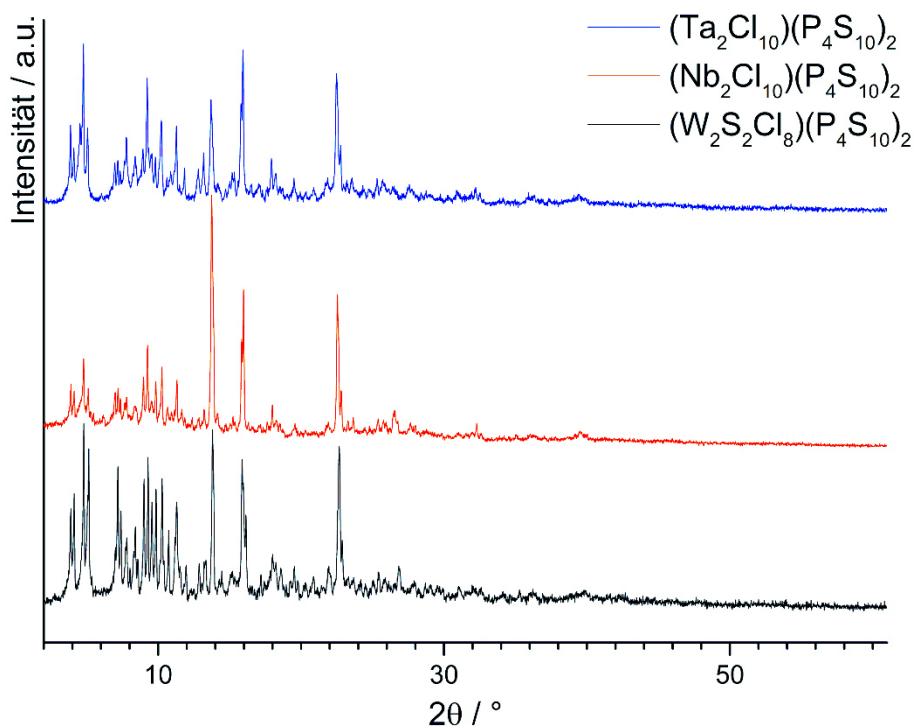
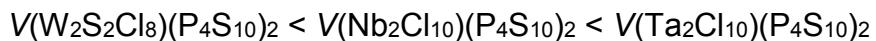


Abbildung 3.47: Vergleichende Betrachtung der Pulverdiffraktogramme (Kapillare; $\text{MoK}_{\alpha 1}$) der Cokristalle.

Tabelle 3.15: Überblick über die Zellvolumina der Cokristalle, die jeweilige Messtemperatur ist mit angegeben.

Cokristall	V_{Pulver}	T	$V_{\text{Einkristall}}$	T	Z
$(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$	$978 (3) \text{ Å}^3$	25 °C	$969,00(5) \text{ Å}^3$	-150 °C	1
$(\text{Nb}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$	$1000 (8) \text{ Å}^3$	25 °C	$1005,2(5) \text{ Å}^3$ [12, 112]	25 °C	1
$\alpha-(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$	$1013 (1) \text{ Å}^3$	25 °C	$1027,6(5) \text{ Å}^3$ [12]	25 °C	1
$\beta-(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$			$2059,8(9) \text{ Å}^3$ [12]	25 °C	2

Die Volumina der Cokristalle verhalten sich wie also wie folgt:



Da diese Verbindungen isotyp sind, ist zu erwarten, dass das Zellvolumen vom Volumen der Metall(-sulfid)-chlorid Dimere abhängt, da P_4S_{10} stets das gleiche Volumen in der Elementarzelle beansprucht. Interessanterweise verhalten sich die Volumina der Metall(-sulfid)-chlorid Moleküle jedoch wie folgt:

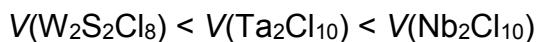


Tabelle 3.16: Überblick über die Zellvolumina der Metall(-sulfid)-chlorid Dimere, die jeweilige Messtemperatur ist mit angegeben.

Dimer	Raumgruppe	V	Z	T	V(Dimer)	Literatur
$W_2S_2Cl_8$	$P\bar{2}_1/n$	$1244,36 \text{ \AA}^3$	4	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	$311,09 \text{ \AA}^3$	[153]
	$P2_1/c$	$1247,28 \text{ \AA}^3$	4	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	$311,82 \text{ \AA}^3$	[154]
	$P\bar{1}$	$315,26 \text{ \AA}^3$	1	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	$315,26 \text{ \AA}^3$	[104]
Nb_2Cl_{10}	$C2/m$	$1935,09 \text{ \AA}^3$	6	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	$322,515 \text{ \AA}^3$	[155]
	$P2_1/n$	$641,16 \text{ \AA}^3$	2	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	$320,58 \text{ \AA}^3$	[156]
Ta_2Cl_{10}	$C2/m$	$1899,54 \text{ \AA}^3$	6	$-80 \text{ }^\circ\text{C}$	$316,59 \text{ \AA}^3$	[157]

Zur Berechnung der Volumina der Moleküle wurde das Volumen der jeweiligen Elementarzelle durch die Anzahl der Formeleinheiten geteilt. Die sich dadurch ergebenden Zahlenwerte sind in Tabelle 3.16 gegeben. Die Betrachtung dieser Volumina lässt den Rückschluss zu, dass zwischen Nb_2Cl_{10} und P_4S_{10} eine stärkere Wechselwirkung als zwischen Ta_2Cl_{10} und P_4S_{10} besteht. Es sei hierbei jedoch angemerkt, dass die Gitterkonstanten von Ta_2Cl_{10} bei niedrigeren Temperaturen bestimmt wurden, weshalb dieser Vergleich kritisch zu betrachten ist. Die kleineren Volumina der Wolframverbindungen sind durch die höhere Oxidationszahl und die somit resultierenden kleineren Ionenradius am Wolfram bedingt.

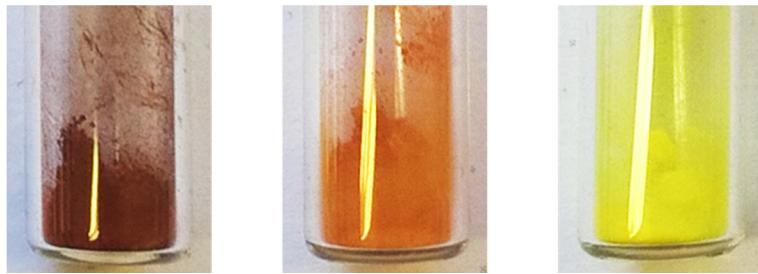


Abbildung 3.48: Lichtbilder der Cokristalle von $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$ (links), $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ (mitte) und $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ (rechts).

Die optischen Bandlücken der Cokristalle betragen 1,85 eV für $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$, 2,03 eV für $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ und 2,44 eV für $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$. Diese Bandlücken sind ein weiteres Indiz dafür, dass in $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ die intermolekularen Wechselwirkungen stärker als in $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ist.

Zu diesen Wechselwirkungen wurden erste theoretische Untersuchungen am Arbeitskreis von *Prof. Martin Schütz* durchgeführt. Erste Ergebnisse zeigen, dass diese Wechselwirkungen vermutlich auf einem *Charge Transfer* vom Metallhalogenid-Dimer zum P_4S_{10} beruhen. Allerdings müssen diese Effekte in Zukunft noch genauer durch weitere theoretische Berechnungen untersucht, und mit den in dieser Arbeit gefundenen Daten verifiziert werden.

Ein weiterer Hinweis auf eine stärkere intermolekulare Wechselwirkung in $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ gegenüber $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ist durch die Zersetzungspunkte von 234 °C bei $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ und 195 °C bei $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ gegeben.

3.4 Die Verbindung $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$

Das $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ Molekül ist isostrukturell zu den Molekülen ($M_2\text{Cl}_{10}$) ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$). Daher wurde von einer ähnlichen Reaktivität gegenüber P_4S_x Käfigen ausgegangen. Jedoch konnte weder eine, den in Kapitel 3.1 vorgestellten Addukten ähnliche Verbindung, noch ein Cokristall der in Kapitel 3.3 gezeigten Struktur mit Rhenium(V)-Chlorid gefunden werden. Die im Folgenden vorgestellte Verbindung resultiert aller Wahrscheinlichkeit nach durch Fragmentierung des P_4S_{10} Käfigs. Es konnte in der Dissertation von *Hoppe* ein ähnliches Verhalten der Lewis Säure $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ gegenüber $\alpha\text{-P}_4\text{S}_7$ beobachtet werden. Jedoch mussten die Edukte hierzu lösungsmittelfrei bei höheren Temperaturen umgesetzt werden. [12]

3.4.1 Synthese

Es wurden 0,1125 g $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ (0,15 mmol, 1 equiv.) mit 0,1275 g P_4S_{10} (0,3 mmol, 2 equiv.) in 5 mL CS_2 aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Durch anschließendes, einwöchiges Überschichten mit 10 mL *n*-Hexan konnten zwei weinrote Kristalle von $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$ gewonnen werden. Alle Schritte wurden unter Argon Schutzatmosphäre durchgeführt.

3.4.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalyse von $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$ gestaltete sich als außerordentlich schwierig, da Schwefel und Chlor weder hinreichend durch Röntgenbeugung, noch durch ihre Eigenschaften als Liganden gut unterscheidbar sind. $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 6,1713(3)$ Å, $b = 9,5769(4)$ Å, $c = 10,7664(5)$ Å, $\alpha = 77,253(4)$ °, $\beta = 77,092(4)$ ° und $\gamma = 80,047(4)$ ° ($T = -150$ °C). Die Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 2,50$ % und $wR_2 = 5,46$ % bei einem Goof von 1,057 für alle Daten. Tabelle 3.17 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten und Messparameter. Die Lage- sowie die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang unter Tabelle A 17 und Tabelle A 18 neben einer Übersicht der vollständigen Bindungslängen und -winkel in Tabelle A 19.

3.4. Die Verbindung $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$

Tabelle 3.17: Kristallographische Daten und Messparameter von $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$.

Summenformel	$\text{Cl}_4\text{P}_4\text{Re}_2\text{S}_{14}$
molare Masse	2380,77 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	weinrot
Kristallsystem; Bravais Typ	triklin; aP
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (No. 2)
a	6,1713(3) Å
b	9,5769(4) Å
c	10,7664(5) Å
α	77,253(4) °
β	77,092(4) °
γ	80,047(4) °
$V; Z$	599,82(5) Å ³ ; 1
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	12,004 mm ⁻¹
ρ_{calc}	3,009 g cm ⁻³
Diffraktometer	Rigaku Super Nova
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0,71073$ Å
Temperatur	123 K
θ – Bereich	3,22° – 25,05°
hkl – Bereich	7 ≤ h ≤ -7 11 ≤ k ≤ -11 12 ≤ l ≤ -12
Anzahl Reflexe	13330
unabhängige Reflexe	2127
Absorptionskorrektur	gaussian, Scale3 Abspack [50]
$R_\sigma; R_{\text{int}}$	0,0362; 0,0586
Vollständigkeit bis $\theta = 25^\circ$	99,9 %
Strukturlösung	ShelXT [53]
Strukturverfeinerung	ShelXL [54]
Parameter	109
Goof	1,057
$R_1; wR_2$ [$l > 2\sigma(l)$]	0,0227; 0,0534
$R_1; wR_2$ [alle Reflexe]	0,0250; 0,0546
Restelektronendichte: $\rho_{\text{max}}; \rho_{\text{min}}$	1,420; -0,965 eÅ ⁻³

Da Phosphor, Schwefel und Chlor eine ähnliche Elektronenzahl aufweisen, ist es sehr schwer diese Elemente röntgenographisch zu unterscheiden. Die Phosphoratome in $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$ ließen sich allerdings leicht durch deren chemische Umgebung (Tetraeder) identifizieren. Deutlich schwerer gestaltet sich dies für die Unterscheidung von Schwefel und Chlor, da sie als Liganden in Molekülen sehr ähnliche chemische Eigenschaften zeigen. Zur Unterscheidung wurden die im Folgenden aufgezeigten Überlegungen angestellt.

Einer der beiden Kristalle zeigte sehr gute Streueigenschaften im Einkristall Röntgenbeugungsexperiment. Bei der Indizierung dieses Kristalles traten außerdem nur sehr wenige Fremdreflexe (Indizierung aller Reflexe in $P\bar{1} = 95\%$) auf. Der interne R Wert nach Absorptionskorrektur betrug 5,9 % bei einer Redundanz der Daten von 6,3. Durch die hohe Qualität der Einkristalldaten lassen sich Rückschlüsse ziehen, welches der vier in Abbildung 3.49 gezeigten Modelle vermutlich der Wirklichkeit entspricht.

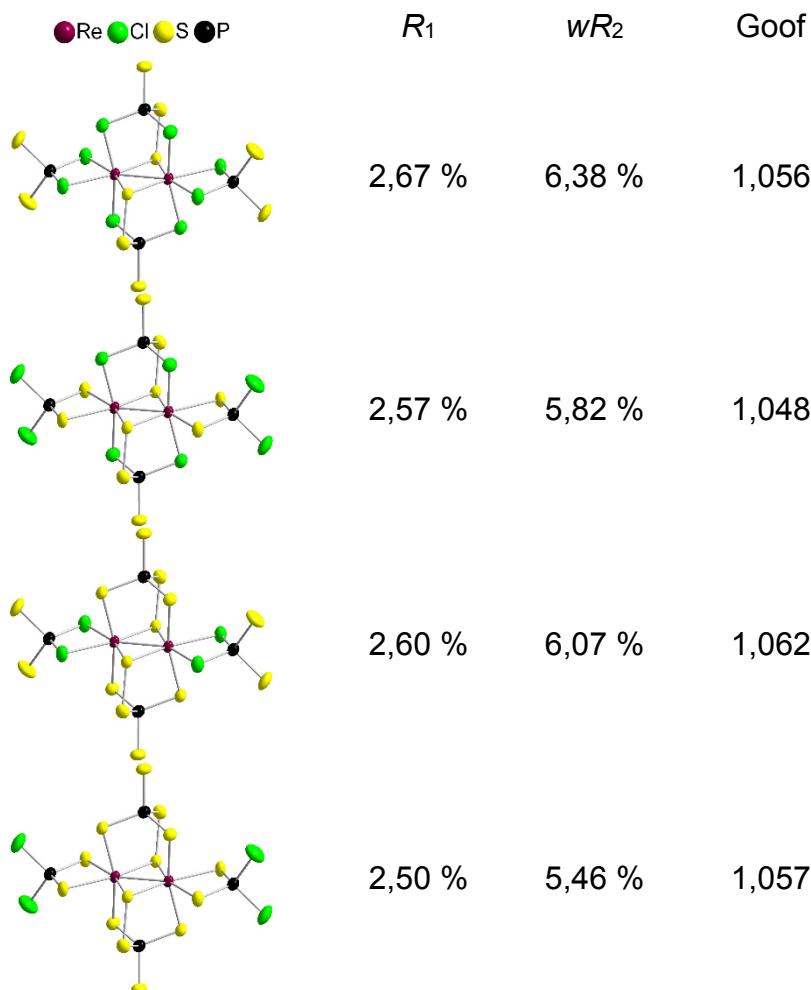


Abbildung 3.49: Denkbare Verknüpfungsmuster und zugehörige R Werte für alle Daten. Der Abstand $d(\text{Re-Re})$ beträgt jeweils 2,56 Å.

3.4. Die Verbindung $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$

Mehrere Überlegungen sprechen für das unterste in Abbildung 3.49 gezeigte Molekül. Zum einen, wie bereits erwähnt die R Werte, welche bei diesem Verknüpfungsmuster am niedrigsten sind, zum anderen die Bindungslänge $d(\text{Re} \equiv \text{Re})$ welche mit 2,56 Å für eine Rhenium-Rhenium Dreifachbindung spricht. In der Literatur finden sich für $d(\text{Re}^{\text{IV}} \equiv \text{Re}^{\text{IV}})$ Werte von 2,55 bis 2,73 Å. [158-163] Nimmt man also in Einklang mit der Literatur eine Rhenium-Rhenium Dreifachbindung an, so ergibt sich eine formale Oxidationsstufe von +4 an den Rheniumatomen. Aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips fallen also die ersten beiden Verknüpfungsmuster weg, da in diesen Rhenium die formale Oxidationsstufe +2 annehmen müsste. Eine Unterscheidung zwischen Chlor und Schwefel über deren Abstände zum jeweiligen Phosphoratom ist nicht möglich. Siehe dazu Tabelle 3.18, in welcher ausgewählte Bindungsabstände gezeigt sind. Ein weiteres, allerdings deutlich schwächeres Indiz, ist, dass die quantenchemischen Rechnungen zu $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$ (siehe Kapitel 3.4.3) für die unteren beiden Möglichkeiten mehr als 24mal schneller konvergierten. Des Weiteren wurde bei der Optimierung der Energieminima der oberen beiden Möglichkeiten die Bindungslänge in der S_2^{2-} Hantel extrem verlängert, was bei den unteren beiden Möglichkeiten nicht auftrat.

Da, wie oben erwähnt, aufgrund des Rhenium-Rhenium Abstandes lediglich die beiden unteren Möglichkeiten sinnvoll erscheinen, wurde zu diesen zusätzlich eine Analyse der Valenzen nach Brese und O'Keeffe durchgeführt, um zwischen Chlor und Schwefel unterscheiden zu können. Zur Ermittlung des Verknüpfungsmusters $\text{Re}-[\text{PCl}_2\text{S}_2]$ wurden die jeweiligen Valenzen am Chlor und am Schwefel gemäß Gleichung (3.1) berechnet.

$$V_i = \sum_j v_{ij} = \sum_j e^{\frac{R_{ij}-d_{ij}}{b}} \quad (3.1)$$

Für b wurde der empirische Parameter 0,37 angenommen. Die *bond-valence-parameter* betragen: $R_{\text{ReCl}} = 2,23$, $R_{\text{ReS}} = 2,37$, $R_{\text{PCl}} = 1,99$ und $R_{\text{PS}} = 2,11$. [164] Für die Valenzen des PCl_2S_2 Liganden ergeben sich nun die folgenden Werte. Bei einer Verbrückung $\text{Re}-\text{Cl}-\text{P}$: $V_{\text{S}} = 1,35$ und $V_{\text{Cl}} = 1,48$, sowie bei einer Verbrückung $\text{Re}-\text{S}-\text{P}$: $V_{\text{S}} = 2,08$ und $V_{\text{Cl}} = 0,96$. Da die Valenzen für zweiteren Fall sinnvoller sind, darf angenommen werden, dass die in Abbildung 3.50 gezeigte Molekülstruktur die wahrscheinlich Richtigste ist.

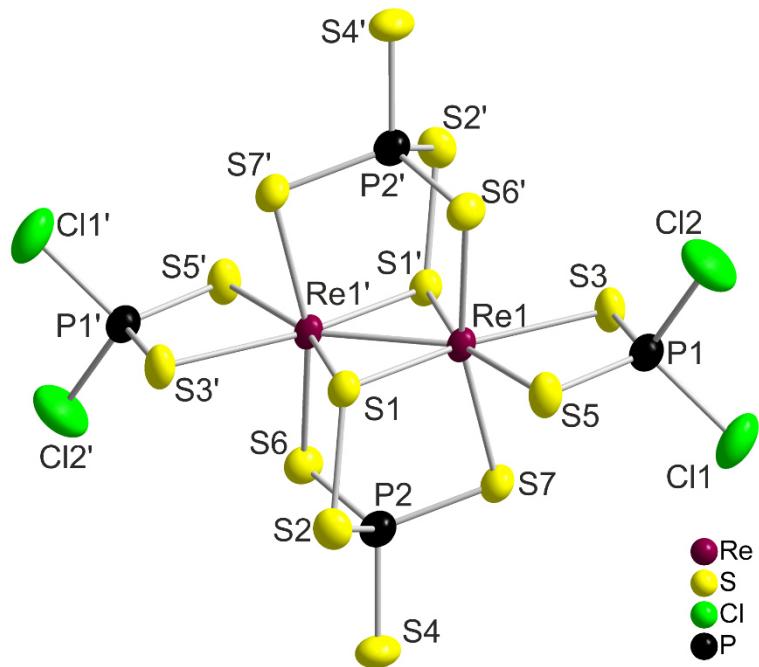


Abbildung 3.50: Wahrscheinlichste Molekülstruktur von $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$. ': -x, -y, -z.

Ähnliche Verknüpfungsmuster weisen $[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$ ^[12] sowie die unendlichen anionischen Ketten in $\text{K}_3\text{Cr}_2(\text{PS}_4)_3$ ^[165], aufgebaut aus Chromatomen welche über Thiophosphationen verbunden sind, auf. Siehe Abbildung 3.51.

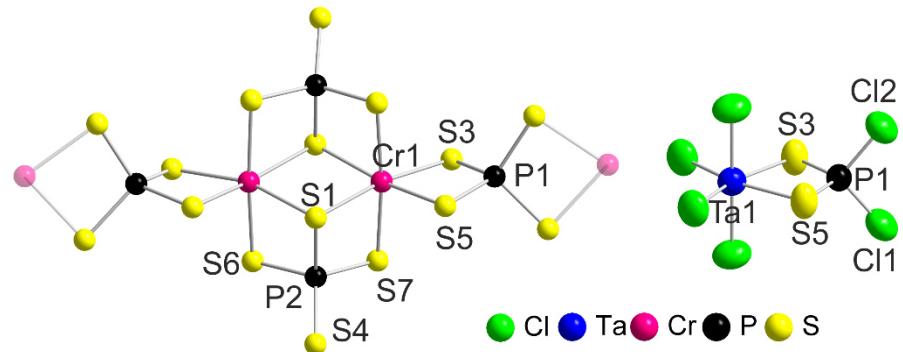


Abbildung 3.51: Ausschnitt aus der unendlichen, anionischen Kette $[\text{Cr}_2(\text{PS}_4)_3]$ (links), sowie das Molekül $[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$ (rechts). ^[165] Zur Betrachtung der Bindungslängen relevante Atome sind in Analogie zu $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$ benannt.

Ausgewählte Bindungslängen in $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$ werden in Tabelle 3.18 mit den atomaren Abständen in $[\text{Cr}_2(\text{PS}_4)_3]$ sowie in $[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$ verglichen.

3.4. Die Verbindung $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$

Tabelle 3.18: Ausgewählte Bindungslängen in $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$ im Vergleich mit Literaturdaten [165].

	$\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$	${}^1[\text{Cr}(\text{PS}_4)_3]$	$[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$
$d(\text{P1-S3})$	1,98 Å	2,03 Å	1,99 Å
$d(\text{P1-S5})$	1,98 Å	2,04 Å	= $d(\text{P1-S3})$
$d(\text{P1-Cl1})$	2,01 Å		2,00 Å
$d(\text{P1-Cl2})$	2,00 Å		= $d(\text{P1-Cl1})$
$d(\text{P2-S2})$	2,06 Å		
$d(\text{P2-S4})$	2,00 Å	1,97 Å	
$d(\text{P2-S6})$	2,01 Å	2,06 Å	
$d(\text{P2-S7})$	2,01 Å	2,05 Å	
$d(\text{S1-S2})$	2,21 Å		
$d(\text{Re1-Re1}')$	2,56 Å		
$d(\text{M1-S3})$	2,51 Å	2,41 Å	2,57 Å
$d(\text{M1-S5})$	2,53 Å	2,40 Å	= $d(\text{M1-S3})$

Aus dieser Betrachtung geht eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten hervor. Man erkennt, dass sich die Bindungslängen P-S bzw. P-Cl nicht unterscheiden. Der Abstand $d(\text{Re-S})$ passt mit 2,53 Å gut zu bekannten Abständen $d(\text{M-S})$ in Verbindungen in welchen tetraedrische PS_2Z_2 ($\text{Z} = \text{Cl}, \text{S}$) Liganden über eine gemeinsame Kante aus Schwefelatomen an das jeweilige Metallatom gebunden sind.

Das Molekül $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$ ist aufgebaut aus zwei kantenverknüpften ReS_6 Oktaedern, was einen Abstand der beiden Rheniumatome von 2,56 Å zur Folge hat. Der Abstand der Rheniumatome steht wie bereits erwähnt in gutem Einklang mit deren formalen Oxidationsstufe. Diese beträgt +4, wonach man formal eine Rhenium-Rhenium Dreifachbindung erwarten würde. Der röntgenographisch gefundene Abstand spricht stark für eine solche. Der in der Literatur geführte Abstand einer solchen formalen Re-Re Dreifachbindung beträgt $d(\text{Re-Re}) = 2,55 - 2,73$ Å. [158-163] Die Spitzen beider Oktaeder sind eckenverknüpft über zwei PS_4 Tetraeder miteinander verbunden. Je eine Spitze dieser Tetraeder bildet einer S-S Hantel mit einer Bindungslänge von 2,21 Å (Für Literaturdaten von $d(\text{S-S})$ siehe Kapitel 3.5.2.2) mit je einem Schwefelatom der gemeinsamen Kante der beiden ReS_6 Oktaeder. Weiterhin

ist an den gegenüberliegenden Kanten der ReS_6 Oktaeder je ein PCl_2S_2 Tetraeder über eine gemeinsame S-S Kante angeknüpft. Eine Polyederdarstellung ist in Abbildung 3.52 gegeben. Die Elementarzelle von $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$ ist in Abbildung 3.53 abgebildet.

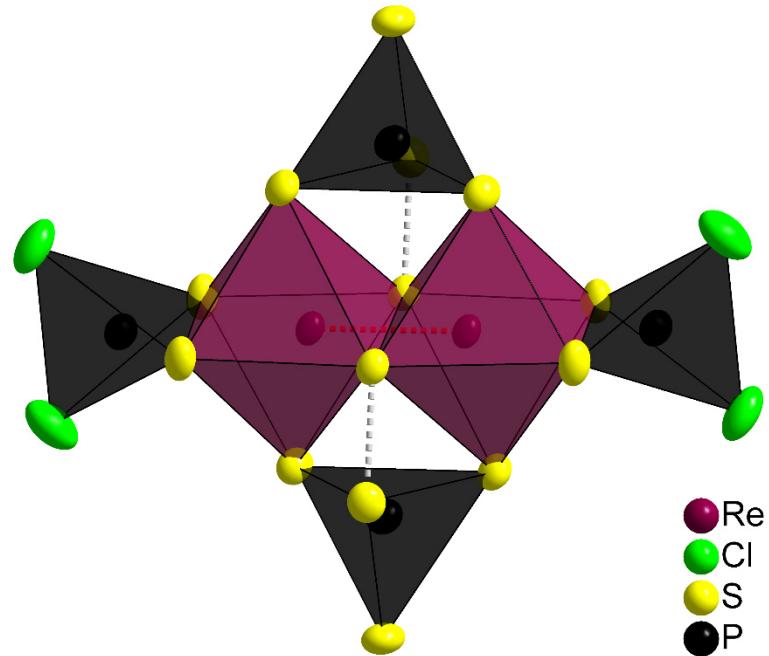


Abbildung 3.52: Darstellung der Koordinationspolyeder um die Re und P Kationen im $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$. Dabei ist die Rhenium-Rhenium Einfachbindung rot hervorgehoben. Des Weiteren ist die S_2^{2-} Hantel angedeutet.

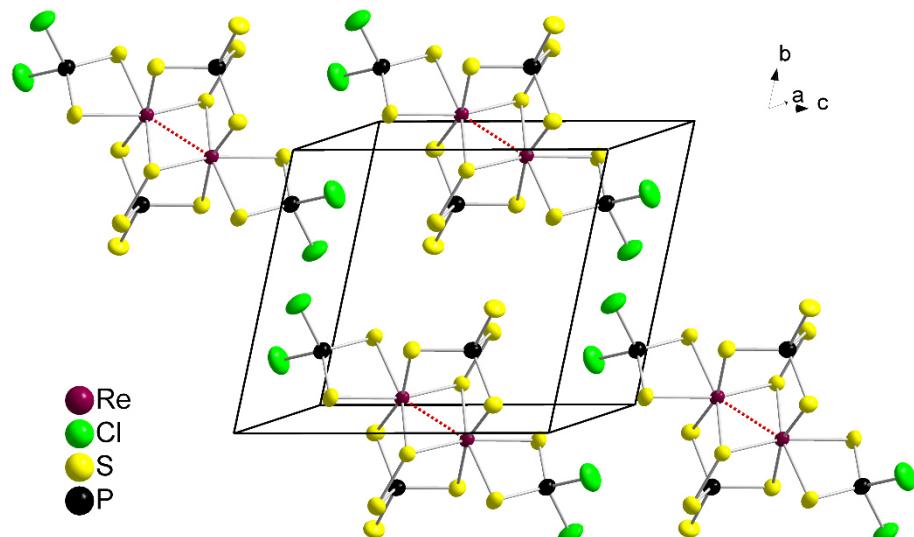


Abbildung 3.53: Elementarzelle von $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$ in der alle vier zum Teil enthaltenen Moleküle in Gänze dargestellt sind.

3.4.3 Quantenchemische Rechnungen

Zur genaueren Analyse, vor allem der Bindung zwischen den Rheniumatomen wurden DFT Rechnungen durchgeführt. Das Energieminimum des Systems wurden mit dem *BP86* Funktional unter Zuhilfenahme von *def2-SVP* Basissätzen voroptimiert. Im Anschluss optimierte man das so erhaltene Energieminimum weiter. Hierbei kamen die *def2-QZVPP* Basissätze zur Anwendung. In diesem Fall wurden *quadruple zeta valence* Basissätze *def2-QZVPP* verwendet, da sich gezeigt hat, dass mit den *triple zeta valence* Basissätzen *def2-TZVPP* keine ausreichende Polarisierung der Elektronenverteilung herrscht. Als Funktional wurde jeweils das hybride *B3LYP* verwendet. Zur Bestimmung der elektronischen Umgebung der Rheniumatome wurden *SD ECPs* herangezogen, siehe dazu Kapitel 3.2.1.3. Die Rechnungen konvergierten mit einer Toleranz von 10^{-6} Hartree.

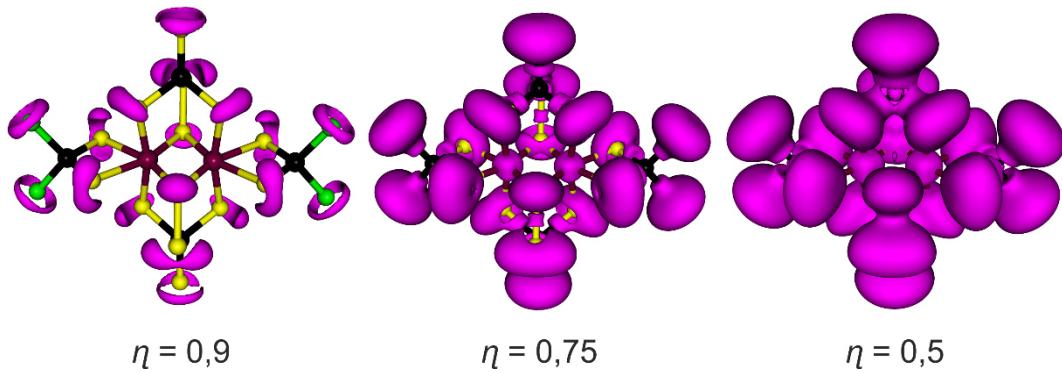


Abbildung 3.54: Lokalisierungsdomänen der ELF von $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$. Die jeweiligen η Werte der Isoflächen sind darunter angegeben.

Aus den erhaltenen Daten berechnete man im Folgenden die ELF. Deren Isoflächendarstellung der Lokalisierungsdomänen ist in Abbildung 3.54 gezeigt. Auf den Bindungen Phosphor-Schwefel sind stets reduzible Domänen zu erkennen. Auch auf der Bindung S-S in der Disulfidhantel ist eine deutliche reduzible Domäne erkennbar. Zwischen den Rheniumatomen findet sich bei niedrigeren η Werte eine Lokalisierungsdomäne. Da diese aus der dreidimensionalen Isoflächendarstellung schwer erkennbar ist wurde zur genaueren Betrachtung der Bindung der beiden Rheniumatome ein zweidimensionaler Schnitt in der Ebene Re-Re-S durch die ELF angefertigt, die in Abbildung 3.55 als Heatmap gezeigt ist.

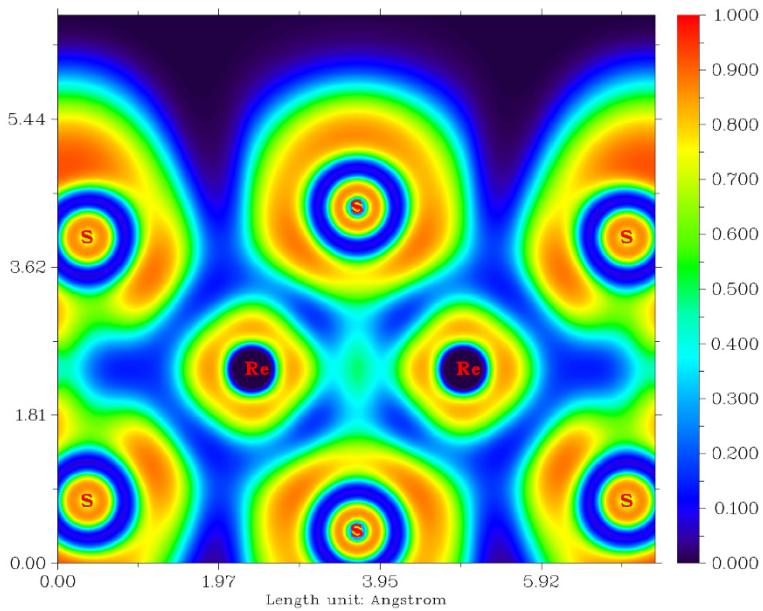


Abbildung 3.55: Zweidimensionale Schnitte der ELF als Heatmapdarstellung in der Ebenen Re-Re-S. Man kann eine schwache Lokalisierungsdomäne zwischen den Rheniumatomen erkennen.

In der gezeigten Heatmap ist eine schwache Lokalisierungsdomäne zwischen den Rheniumatomen erkennen. Diese wurde durch Analyse der entsprechenden Bassins genauer untersucht. Das Ergebnis dieser Analysen ist in Abbildung 3.56 neben dem entsprechenden LMO (siehe dazu Kapitel 3.2.1.3) gezeigt. Die gefundene Lokalisierungsdomäne, sowie die Form des LMOs zwischen den Rheniumatomen sprechen für eine polarisiert kovalent bindende Attraktion zwischen diesen.

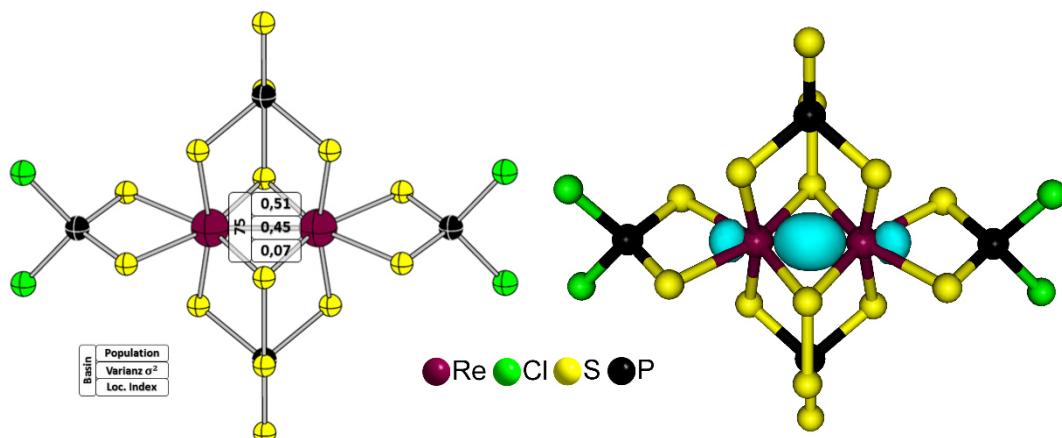


Abbildung 3.56: Links: Ergebnis der Analyse des Bassins zwischen den Rheniumatomen. Rechts: zugehöriges LMO.

3.4. Die Verbindung $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$

Der berechnete Abstand $d(\text{Re-Re})$ beträgt 2,587 Å und steht somit in guter Übereinstimmung mit dem röntgenographisch gefundenen Abstand $d(\text{Re-Re}) = 2,562(5)$ Å.

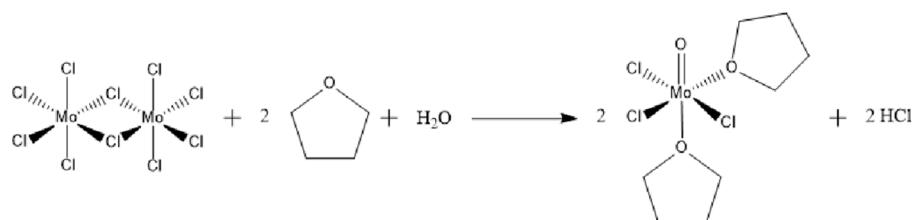
Die Analyse des Bassins zwischen den Rheniumatomen ergibt weniger als ein Elektron. Deshalb wurde zusätzlich eine *Mayer Populationsanalyse* durchgeführt, nach der sich eine Bindungsordnung von 0,89 für die Rhenium-Rhenium Bindung ergibt. Für die niedrige Population sowie für die niedrige Anzahl an lokalisierten Elektronen des Bassins zwischen den Rheniumatomen kommen zwei Ursachen als Grund infrage. Zum einen könnte es notwendig sein, eine genauere Methode als die DFT anzuwenden (*post-Hartree-Fock* Methoden), zum anderen entspricht eine Metall-Metall Bindung in Molekülen nicht der klassischen Vorstellung einer 2e-2z Bindung. Es ist für solche Bindungen nicht ungewöhnlich, dass die Elektronen deutlich näher an den Metallatomen als auf der Bindung lokalisiert sind. Nach Sakaki et al. finden sich für Rhenium-Rhenium Mehrfachbindungen stets deutlich kleinere Bindungsordnungen als man für die jeweilige formale Mehrfachbindung erwartet. Dies wird durch den relativ großen Abstand ebenjener Rheniumatome und dem dadurch resultierenden schlechten Überlapp der an der Bindung beteiligten Orbitale begründet. [166]

3.5 Addukte mit Tetrahydrofuran

Da die Monomere MoCl_5 und WSiCl_4 analog zu den Monomeren NbCl_5 und TaCl_5 eine freie Koordinationsstelle aufweisen, lag der Vermutung nahe, dass diese ebenso Addukte mit P_4S_x Käfigen ausbilden. Da jedoch durch Rühren in CS_2 , durch Solvothermalsynthese in CS_2 , sowie Hochtemperaturexperimente keine Adduktbildung beobachtet werden konnten, wurde Tetrahydrofuran zur Erhöhung der Löslichkeit von MoCl_5 und WSiCl_4 zugesetzt. Bei der Reaktion in CS_2 bildeten sich mit P_4S_3 und Schwefel jedoch keine Adduktverbindungen des in Abbildung 3.1 gezeigten Typs. Tetrahydrofuran erwies sich hingegen als stärkerer Ligand als die P_4S_x Käfige. Dies hatte die Ausbildung von komplexen Addukten mit THF Liganden zur Folge. Es sind zahlreiche metallorganische Addukte der Übergangsmetallchloride mit THF wie zum Beispiel $\text{NbCl}_4(\text{THF})_2$ [167], $\text{WOCl}_3(\text{THF})_2$, $\text{WOBr}_3(\text{THF})_2$, $\text{MoOBr}_3(\text{THF})_2$ [168], $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$, $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$, $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$, $\text{VOCl}_3(\text{THF})_2$, $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $\text{NiCl}_2(\text{THF})_2$ oder $\text{ZnCl}_2(\text{THF})_2$ [169], $\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{THF})_2$ [170] bekannt.

3.5.1 Das Addukt $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$

Es ist lange bekannt, dass $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ durch die Reaktion von MoCl_5 mit THF gewonnen werden kann. [171] Schema 3.1 zeigt eine denkbare Reaktionsgleichung. Vermutlich stammt der zweibindige Sauerstoffligand aus Feuchtigkeit der Umgebungsluft bzw. im Lösungsmittel.



Schema 3.1: Denkbare Reaktion des MoCl_5 Dimers mit THF unter Bildung von tri-Chloro-Oxo-di-Tetrahydrofuran-Molybdän(V).

$\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ spielt als Präreagenz für die Kaufmann Olefinierung eine wichtige Rolle. Diese erzielt, ähnlich zur Wittig Reaktion, Olefine aus Carbonylen. [172-174]. Bis dato waren zu dieser Verbindung jedoch lediglich UV-VIS, schwingungs-

3.5. Addukte mit Tetrahydrofuran

spektroskopische und ESR Untersuchungen an der gelösten Spezies bekannt.^[172, 175] Die Struktur des Dimers $[\text{MoOCl}_2(\mu\text{-Cl})(\text{THF})]_2$ hingegen wurde bereits aufgeklärt (siehe Abbildung 3.57). In selbiger Arbeit wird weiterhin ein Tetrahydropyran Komplex der Zusammensetzung $\text{MoCl}_4(\text{THP})_2$ beschrieben.^[176] Ein möglicher Grund, dass keine Untersuchungen zu kristallinem $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ bekannt sind, mag sein, dass es schwierig ist geeignete Einkristalle zu erhalten. P_4S_3 scheint bei der Kristallbildung eine Rolle zu spielen, was auch am in Kapitel 3.5.2 vorgestellten Addukt $\text{W}_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$ beobachtet wurde. Zur Wahrung der guten wissenschaftlichen Praxis wurden diese Ergebnisse bereits in den Monatsheften für Chemie veröffentlicht.^[177]

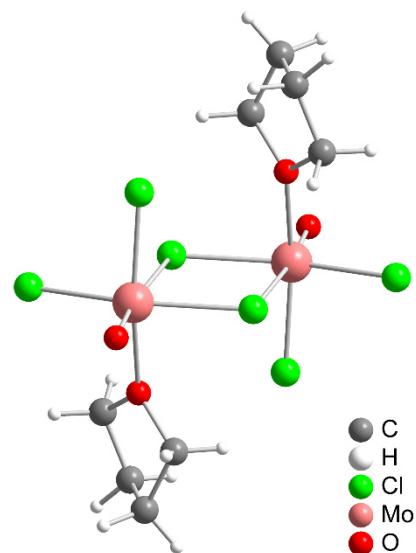


Abbildung 3.57: Molekülstruktur von $[\text{MoOCl}_2(\mu\text{-Cl})(\text{THF})]_2$.

3.5.1.1 Synthese

Man erhielt phasenreine Kristalle von tri-Chloro-Oxo-di-Tetrahydrofuran-Molybdän(V) durch eintägiges Rühren von 2,5 mL einer Lösung von $(\text{MoCl}_5)_2$ in THF (0,04 g/mL, 0,4 mmol, 1 equiv.) mit 0,0873 g P_4S_3 (0,4 mmol, 1 equiv.) und 0,0127 g Schwefel (0,4 mmol, 1 equiv.) in 5 mL CS_2 und anschließendes Überschichten mit 10 mL n -Hexan für 7 Wochen. Die grünen Kristalle wurden unter Schutzgas gehandhabt, da sie sich an Luft zu einem braunen Pulver zersetzen.

3.5.1.2 Einkristallstrukturanalyse

$\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_12_12_1$ mit den Gitterparametern $a = 7,7835(1)$ Å, $b = 12,2296(2)$ Å, $c = 13,7001(2)$ Å ($T = -150$ °C). Die Verfeinerung konvergierte für alle Reflexe bei $R_1 = 2,18$ % und $wR_2 = 7,50$ % mit einem GooF von 1,69. Die Elementarzelle enthält lediglich ein symmetrieeinabhängiges $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ Molekül. Die H Atome der beiden THF Liganden wurden mittels Reitermodell ($d(\text{C-H}) = 0,96$ Å) isotrop verfeinert.

Tabelle 3.19: Kristallographische Daten und Messparameter von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$.

Summenformel	$\text{MoOCl}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$
molare Masse	362,5 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	grün
Kristallsystem; Bravais Typ	orthorhombisch; oP
Raumgruppe	$P 2_12_12_1$ (No. 19)
<i>a</i>	7,7835(1) Å
<i>b</i>	12,2296(2) Å
<i>c</i>	13,7001(2) Å
<i>V</i> ; <i>Z</i>	1304,10(3) Å ³ ; 4
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	1,605 mm ⁻¹
ρ_{calc}	1,8464 g cm ⁻³
Diffraktometer	Rigaku Super Nova
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0.71073$ Å
Temperatur	123 K
θ – Bereich	2,97 ° – 25,05°
<i>hkl</i> – Bereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Anzahl Reflexe	41472
unabhängige Reflexe	2314
Absorptionskorrektur	gaussian, Scale3 Abspack [50]
R_σ ; R_{int}	0,0098; 0,0343
Vollständigkeit bis $\theta = 25,05$ °	99,9 %
Strukturlösung	<i>Superflip</i> [57]
Strukturverfeinerung	<i>JANA2006</i> [56]
Parameter	137
Constraints	64
Flack x Parameter	-0,02
Goof	1,69
R_1 ; wR_2 [$I > 3\sigma(I)$]	0,0215; 0,0745
R_1 ; wR_2 [alle Reflexe]	0,0218; 0,0750
Restelektronendichte: ρ_{max} ; ρ_{min}	0,96; -0,49 eÅ ⁻³

3.5. Addukte mit Tetrahydrofuran

Zur Überprüfung der richtigen absoluten Struktur bediente man sich der Methode nach Flack.^[178] Der Flack Parameter beträgt -0,02(5). Dies zeigt an, dass die richtige absolute Struktur verfeinert wurde. Drei starke, auslöschungsdurchbrechende Reflexe wurden von der Verfeinerung ausgeschlossen, da diese möglicherweise von anhaftenden Verunreinigungen stammten. Tabelle 3.19 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten und Messparameter. Die Lage- und die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang in Tabelle A 20 & Tabelle A 21 wieder. Eine Übersicht über die vollständigen Bindungslängen und -winkel ist dort in Tabelle A 22 ebenfalls zu finden.

Bei oktaedrischen Komplexen mit der Zusammensetzung $M(L_1)_3(L_2)_3$ muss man zwischen zwei möglichen Isomeren unterscheiden. Abbildung 3.58 zeigt die beiden möglichen Konfigurationsisomere.

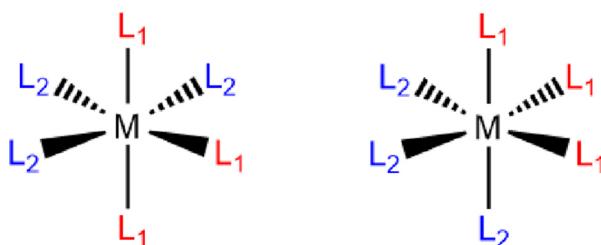


Abbildung 3.58: Links: *fac(isales)* Isomer, Rechts: *mer(idionales)* Isomer

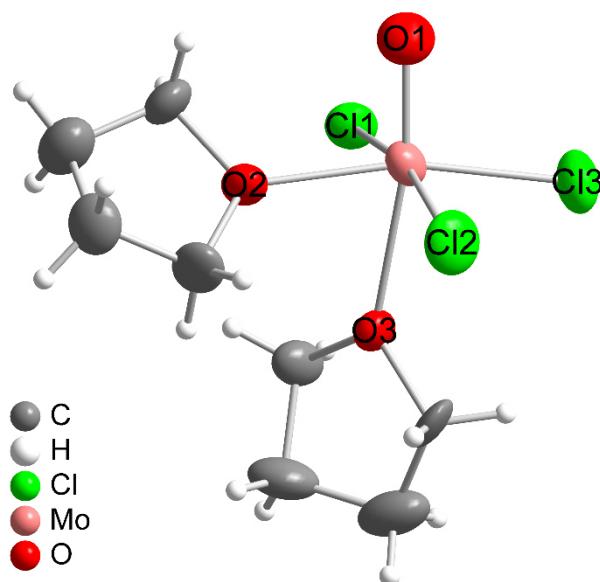


Abbildung 3.59: Molekülstruktur des $MoOCl_3(THF)_2$.

Betrachtet man lediglich die direkten Ligandatome des Molybdäns so erkennt man, dass $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ als *mer*-Isomer kristallisiert. Abbildung 3.59 zeigt die oktaedrische Koordinationssphäre dieses Komplexes.

Tabelle 3.20: Bindungslängen der Ligandatome zum Molybdän Kern.

Ligand	Bindungslänge $d(\text{Mo-L})$
Cl1	2,3646(8) Å
Cl2	2,3513(9) Å
Cl3	2,3191(9) Å
O1 (frei)	1,682(2) Å
O2 (THF)	2,146(2) Å
O3 (THF)	2,277(2) Å

Man kann erkennen, dass die Oktaedrische Koordination deutlich verzerrt ist. Als Grund hierfür seien die drei verschiedenen Liganden (Chloro-, Oxo- und THF-Liganden) aufzuführen. In Tabelle 3.20 sind die Bindungslängen der direkten Ligandatome gegeben. Der Bindungslänge des Oxoliganden lässt darauf schließen, dass es sich um einen Oxoliganden, nicht jedoch einen Hydroxyliganden handeln muss. Siehe dazu auch Kapitel 3.5.1.4.

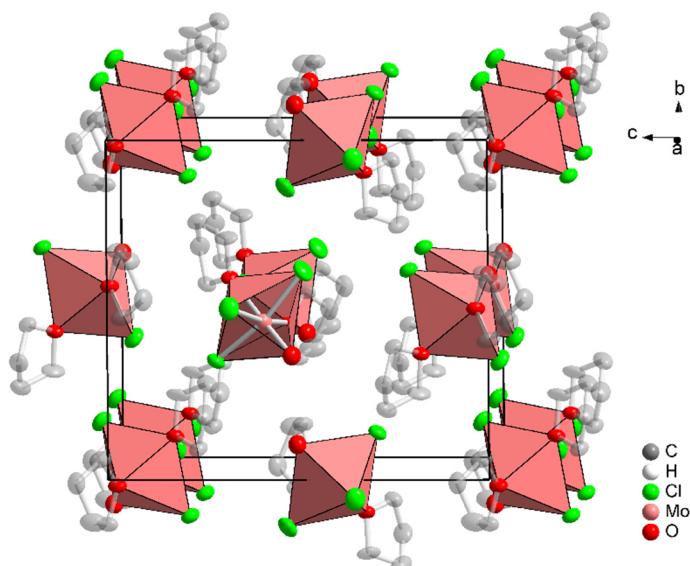


Abbildung 3.60: Vollständige Elementarzelle von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$. Der Übersicht halber wurden keine Wasserstoff Atome abgebildet.

3.5. Addukte mit Tetrahydrofuran

Die $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ Oktaeder bilden eine A – B Schichtfolge entlang $[0\ 1\ 0]$ aus. Die Oktaeder sind entlang $[1\ 0\ 0]$ gleich ausgerichtet. Entlang c sind sie jeweils um 180° in der Ebene $(1\ 0\ 1)$ verdreht. Abbildung 3.60 zeigt die Stapelfolge der Oktaeder.

3.5.1.3 Pulverdiffraktometrie

Es wurden einige Kristalle von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ verrieben, in eine Kapillare eingefüllt und ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 3.61 gezeigt.

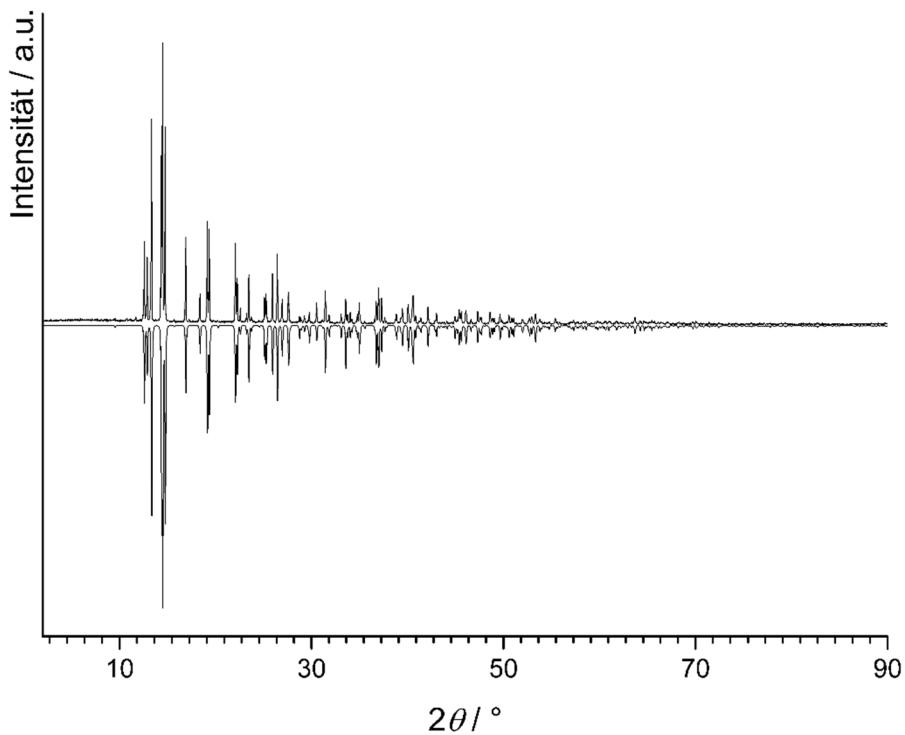


Abbildung 3.61: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Kapillare; $\text{CuK}_{\alpha 1}$) von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ im Vergleich mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm.

Aus dem oben gezeigten Vergleich ist ersichtlich, dass die Verbindung phasenrein dargestellt wurde. Die Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms lieferte die Gitterparameter $a = 7,8604(9)$ Å, $b = 12,302(1)$ Å, $c = 14,042(2)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und $V = 1357,8(4)$ Å³. Es wurde anhand von 78 Reflexen verfeinert, wobei 57 Reflexe einzeln, und 0 Reflexe nicht indiziert werden konnten. Die Verfeinerung konvergierte bei einem Figure of Merit (F30) von 152,6. Siehe zur Indizierung Abbildung A 9 &

Tabelle A 23 im Anhang. Die Abweichung zu den am Einkristall bestimmten Gitterparametern lässt sich durch die Temperaturdifferenz von 170 K erklären.

3.5.1.4 ESR Spektroskopie

Zur Überprüfung ob es sich bei O1 um einen terminalen Sauerstoff oder um eine OH-Gruppe handelt, wurde ein ESR Spektrum aufgenommen. Als Grundlage diente die Überlegung, dass aufgrund der Elektroneutralität bei einem terminalen Sauerstoff Molybdän die Oxidationsstufe +5, bei einer OH-Gruppe hingegen +4 annehmen muss. Für Molybdän in der Oxidationsstufe +5 muss ein g Wert im Bereich eines freien Elektrons ($g_{\text{freies Elektron}} \approx 2$ [179]) zu finden sein. Der g Wert für $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ gelöst in Dichlormethan bei Raumtemperatur, ist bereits literaturbekannt und beträgt 1,942. [175] Für den Feststoff existieren keine Literaturdaten. Einige Kristalle von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ wurden verrieben, unter Luftausschluss in eine Kapillare eingefüllt und ESR spektroskopisch untersucht. Abbildung 3.62 zeigt das erhaltene ESR Spektrum.

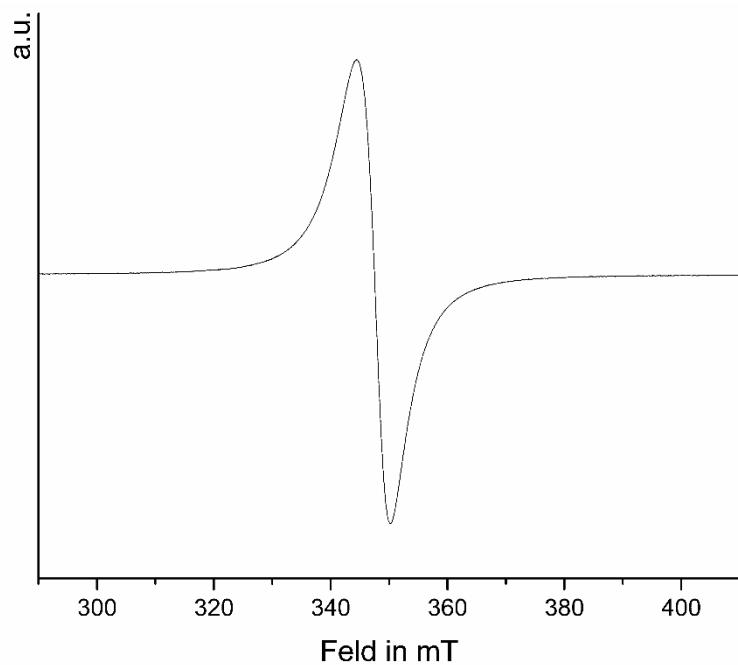


Abbildung 3.62: Raumtemperatur ESR Spektrum von festem $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$.

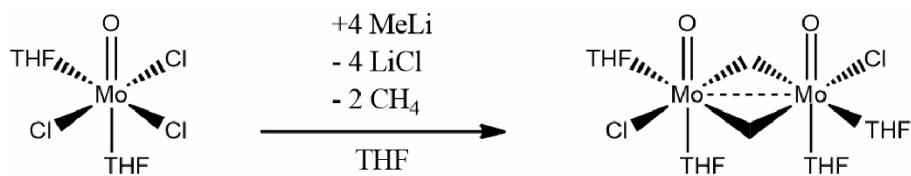
Aus diesem Spektrum erhält man einen g -Wert von 1,941 bei einem Magnetfeld von 347,46 mT. Dies zeigt also, dass es sich bei um Molybdän(V) handelt, was wie oben erwähnt, zu einer Zusammensetzung $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ mit einem terminalen Sauerstoff

3.5. Addukte mit Tetrahydrofuran

Liganden führt. Dieser Befund steht also in gutem Einklang mit der bei der Einkristallstrukturanalyse ermittelten Bindungslänge $d(\text{Mo-O1})$.

3.5.1.5 Quantenchemische Rechnungen

Es wurde von *Kaufmann et al.* gezeigt, dass $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ mit Methylolithium zu einer für Olefinierungen aktiven Spezies reagiert.^[172-174] Schema 3.2 zeigt diesen Reaktionsverlauf.



Schema 3.2: Erzeugung der aktiven Spezies der Kaufmann Olefinierung aus $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$.

Zum Verständnis der Bindungssituation und der sich daraus ergebenden Reaktivität des $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ wurden DFT Rechnungen durchgeführt. Als Ausgangspunkt dienten die Atomkoordinaten aus der Einkristallstrukturanalyse. Die Molekülgeometrie wurde mit dem *BP86* Funktional unter Zuhilfenahme von *def2-SVP* Basissätzen voroptimiert. Die so erhaltene Geometrie wurde im Anschluss weiter optimiert. Hierbei kamen die *def2-TZVP* Basissätze zur Anwendung. Als Funktional wurde das hybride *B3LYP* herangezogen. Die Rechnung konvergierte mit einer Toleranz von 10^{-6} Hartree.

Bei Verbindungen mit ungerader (Valenz-)Elektronenzahl spricht man bei dem energetisch höchstbesetzten Orbital vom SOMO (*singly occupied molecular orbital*). Dieses Orbital ist maßgeblich für die Reaktivität einer solchen Verbindung verantwortlich, da hierin ein einzelnes, ungepaartes Elektron vorliegt. $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ weist eine ungerade Elektronenzahl auf, was die Ausbildung eines SOMOs zur Folge hat. Dieses Orbital wird in Abbildung 3.63 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass das SOMO am stärksten um die Chloratome sowie das Molybdänatom lokalisiert ist. Man kann also eine erhöhte Reaktivität des $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ an jenen Stellen erwarten. Dies deckt sich mit den experimentellen Befunden, nach welchen zwei der Chloratome als

Abgangsgruppe fungieren, wie in Schema 3.2 gezeigt. Das SOMO weist viele Knotenflächen auf, was auf seinen antibindenden Charakter zurückzuführen ist.

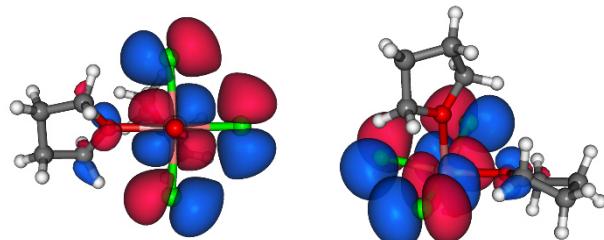


Abbildung 3.63: SOMO ($E = -6.2628 \text{ eV}$) von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ aus zwei Blickwinkeln. Man erkennt eine deutliche Lokalisierung des Orbitals an den Chlor- sowie am Molybdänatom.

Im Weiteren wurde aus den erhaltenen Daten die ELF berechnet. Abbildung 3.64 zeigt die Isoflächendarstellung der Lokalisierungsdomänen.

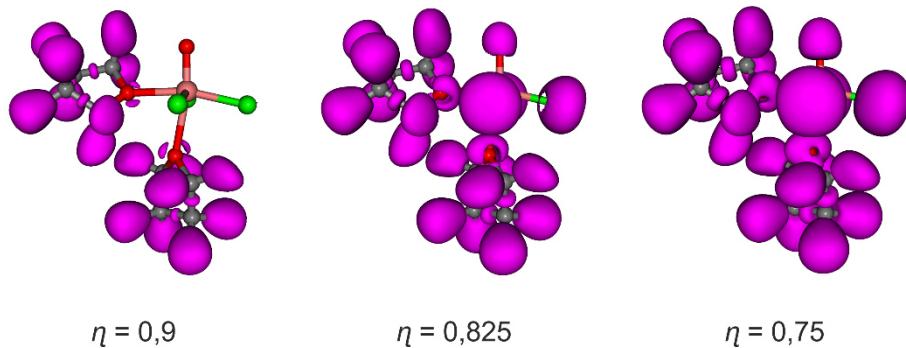


Abbildung 3.64: Lokalisierungsdomänen der ELF von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$. Die jeweiligen η Werte der Isoflächen sind darunter angegeben.

Bei der Betrachtung der ELF lässt sich der vorhandene THF Ligand als Referenzsystem eines rein kovalenten Bindungssystems heranziehen. Am stärksten lokalisiert sind die Elektronen an den THF Liganden, da dort auch bei sehr hohen η Werten Lokalisierungsdomänen auftreten. Um den Oxo- sowie die Chloroliganden sind sehr homogene Lokalisierungsdomänen zu erkennen. Die Lokalisierungsdomänen am jeweiligen Sauerstoffatom der THF Liganden, die dessen freien Elektronenpaaren entsprechen, sind deutlich stärker zwischen Sauerstoff und Molybdän lokalisiert, was als attraktive Wechselwirkung interpretiert werden kann. Bindungstheoretisch handelt es sich zwischen Oxo-Sauerstoff bzw. Chlor und Molybdän um eine polare kovalente

3.5. Addukte mit Tetrahydrofuran

Bindung. Da die Lokalisierungsdomänen der ELF aufgrund der starken Elektronegativitätsdifferenz stark am jeweiligen Liganden lokalisiert sind, wird jedoch ein ionischer Charakter impliziert. Diese Überlegungen lassen auf einen Oxo- bzw. Chlorokomplex schließen.

Im Uranylkation liegt eine sehr ähnliche Bindungssituation zwischen Metall und Sauerstoff vor. Vergleicht man die in Abbildung 3.65 gezeigte ELF des UO_2^{2+} Kations mit der in Abbildung 3.64 ELF von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$, so erkennt man eine sehr ähnliche Ausbildung der Lokalisierungsdomänen um die jeweiligen Oxo-Sauerstoffatome. Auch die Autoren der zitierten Arbeit über die ELF des UO_2^{2+} Kations konnten keine reduziblen Domänen zwischen dem Uran- und den Sauerstoffatomen finden, obwohl man dies für eine kovalente Bindung zwischen Uran und Sauerstoff erwarten würde. [180] Als Grund hierfür wird analog zum $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ die starke Polarisierung der Bindung M=O angegeben. [180]

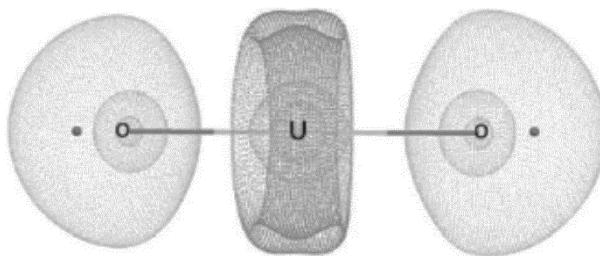


Abbildung 3.65: ELF ($\eta = 0,7$) eines Uranylkations. Analog zum $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ tritt trotz kovalenter M=O Bindung zwischen dem Uran- und den Sauerstoffatomen keine Lokalisierungsdomäne auf. Mit freundlicher Genehmigung des Springer Verlages entnommen aus „Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry (Chauvin, Lepetit, Silvi, Alikhani)“ [180]

3.5.2 Das Addukt $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$

3.5.2.1 Synthese

Beim Versuch ein Addukt des Typs $(\text{WSCl}_4)(\text{P}_4\text{S}_x)_n$ zu erhalten, wurde wie eingangs erwähnt ein Gemisch aus THF und CS_2 zu Erhöhung der Löslichkeit der Edukte eingesetzt. Durch eintägiges Rühren einer Lösung von 2,5 mL $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$, gelöst in THF (0,04 g/mL, 0,13 mmol, 1 equiv.) mit 0,0873 g P_4S_3 (0,40 mmol, 3 equiv.) und 0,0127 g Schwefel (0,40 mmol, 3 equiv) in 5 mL CS_2 und anschließendem Überschichten mit 10 mL *n*-Hexan für 19 Tage, erhielt man ockerfarbene Kristalle von $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$. Beim Versuch der phasenreinen Darstellung von $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$ wurden 3 mL $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$, gelöst in THF (0,036 g/mL, 0,2 mmol, 1 equiv.) mit 0,1 g Schwefel (0,2 mmol, 1 equiv) für vier Tage in 5 mL CS_2 gerührt, gefolgt von anschließendem Überschichten mit 10 mL *n*-Hexan für 4 Tage. Dadurch erhielt man wieder viele ockerfarbene Kristalle von $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$. Diese waren sehr stark verwachsen. Nach Filtration und mehrfachem Waschen mit *n*-Hexan wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, siehe dazu Kapitel 3.5.2.3. In dem dort gezeigten Diffraktogramm sind Reflexe einer Fremdphase zu erkennen. Aufgrund dessen wurden mehrere Versuche dieses Verfahrens mit unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen der Edukte gefolgt von Umkristallisieren aus CS_2 bzw. THF durchgeführt. Jedoch konnte $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$ nie phasenrein gewonnen werden. P_4S_3 scheint wie im Falle von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ lediglich als Mineralisator zu dienen. Alle Schritte wurden unter Argon Schutzatmosphäre durchgeführt

3.5.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Ein adäquater Einkristall der Umsetzung von $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$ mit Schwefel in Gegenwart von P_4S_3 wurde mit Mineralöl auf einen Nylonloop aufgebracht und vermessen. $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C\ 2/c$ mit den Gitterparametern $a = 8,1748(2)$ Å, $b = 10,5864(2)$ Å, $c = 21,8839(5)$ Å und $\beta = 99,347(2)$ ° ($T = -150$ °C). Tabelle 3.21 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten und Messparameter von $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$.

3.5. Addukte mit Tetrahydrofuran

Tabelle 3.21: Kristallographische Daten und Messparameter von $W_2(\mu\text{-}S_2)(\mu\text{-}S)Cl_6(\text{THF})_2$.

Summenformel	$C_8H_{16}Cl_6O_2S_3W_2$
molare Masse	82079 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	ockerfarben
Kristallsystem; Bravais Typ	monoklin; mC
Raumgruppe	C 2/c (No. 15)
<i>a</i>	8,1748(2) Å
<i>b</i>	10,5864(2) Å
<i>c</i>	21,8839(5) Å
β	99,347(2) °
<i>V</i> ; <i>Z</i>	1868,72(7) Å ³ ; 4
Absorptionskoeffizient $\mu(MoK_{\alpha})$	13,492 mm ⁻¹
ρ_{calc}	2,917 g cm ⁻³
Diffraktometer	Rigaku Super Nova
Strahlung	MoK _α , $\lambda = 0,71073$ Å
Temperatur	123 K
θ – Bereich	3,175° – 25,046°
<i>hkl</i> – Bereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Anzahl Reflexe	8892
unabhängige Reflexe	1641
Absorptionskorrektur	gaussian, Scale3 Abspack [50]
R_{σ} ; R_{int}	0,0156; 0,0259
Vollständigkeit bis $\theta = 25,05$ °	99,9 %
Strukturlösung	ShelXT [53]
Strukturverfeinerung	ShelXL [54]
Parameter	96
Goof	1,105
R_1 ; wR_2 [$l > 2\sigma(l)$]	0,0165; 0,0413
R_1 ; wR_2 [alle Reflexe]	0,0178; 0,0420
Restelektronendichte: ρ_{max} ; ρ_{min}	1,290; -0,634 eÅ ³

Die Lage- sowie die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang unter Tabelle A 24 und Tabelle A 25, eine Übersicht über die Bindungslängen und -winkel in Tabelle A 26.

Das $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})Cl_6(THF)_2$ ist eine Komplexverbindung mit zwei Kernen. Dabei herrscht um die beiden Wolframatom jeweils eine siebenfache Koordination aus drei Chloro-, einem verbrückende Sulfo-, einem verbrückenden Persulfido- und einem THF-Liganden. Die molekulare Struktur dieses THF Adduktes ist in Abbildung 3.66 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände in $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})Cl_6(THF)_2$ sind in Tabelle 3.22 aufgeführt.

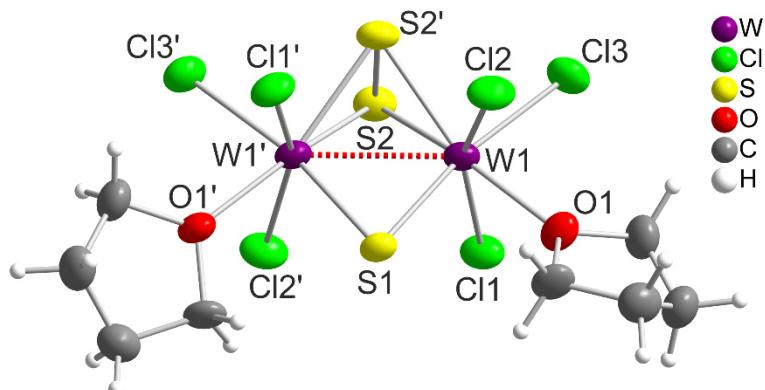


Abbildung 3.66: Molekülstruktur von $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})Cl_6(THF)_2$. ': 1-x, y, 1/2-z.

Tabelle 3.22: Ausgewählte Bindungslängen in $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})Cl_6(THF)_2$.

$d(W1\text{-O1})$	2,18 Å
$d(W1\text{-S1})$	2,30 Å
$d(W1\text{-S2})$	2,42 Å
$d(W1\text{-S2}')$	2,43 Å
$d(W1\text{-Cl1})$	2,39 Å
$d(W1\text{-Cl2})$	2,39 Å
$d(W1\text{-Cl3})$	2,40 Å
$d(S2\text{-S2}')$	1,99 Å
$d(W1\text{-W1}')$	2,77 Å

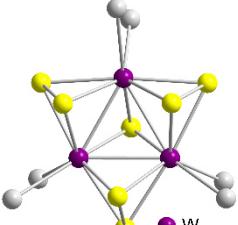
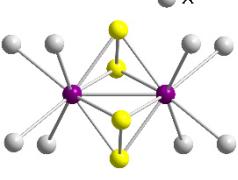
3.5. Addukte mit Tetrahydrofuran

Die Oxidationszahl für Wolfram in diesem Komplex ergibt sich zu +5. Dadurch erwartet man eine Wolfram-Wolfram Einfachbindung welche experimentell auch gefunden wird. Diese wird erreicht, da die $\text{WCl}_3\text{S}(\text{S}_2)\text{THF}$ Polyeder über eine gemeinsame Fläche verknüpft sind. Die beiden Wolframatome sind sogar aus dem Zentrum des jeweiligen Polyeders aufeinander zu ausgelenkt. Dadurch wird ein Abstand von $d(\text{W-W}) = 2,77 \text{ \AA}$ erreicht. In der Literatur findet sich ein durchschnittlicher Abstand von $2,80 \text{ \AA}$ für eine $\text{W}^{\text{V}}\text{-W}^{\text{V}}$ Einfachbindung. [181, 182]

Das $\text{W}_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$ weist eine sehr starke strukturchemische Übereinstimmung mit dem $[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2]^-$ auf. Strukturell sind diese Verbindungen fast identisch, sofern man nicht zwischen Schwefel und Chlor unterscheidet. Der deutlichste Unterschied besteht im Abstand der beiden Wolframatome zueinander. Dieser beträgt in $[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2]^-$ lediglich $d(\text{W-W}) = 2,41 \text{ \AA}$. [183] Der Unterschied ist somit auf die Oxidationsstufen des Wolframs zurückzuführen da diese in $[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2]^-$ nur +3 beträgt, wodurch eine deutlich kürzere formale Wolfram-Wolfram Dreifachbindung resultiert.

Für die Verknüpfung zweier Wolframatome über eine S_2^{2-} Hantel, von der beide Schwefelatome an jedes angrenzende Wolframatom gebunden sind finden sich in der Literatur zwei allgemeine Muster wieder. Diese sind in Tabelle 3.23 mit den entsprechenden Literaturstellen gezeigt.

Tabelle 3.23: Komplexe in welchen Wolframatome über S_2^{2-} Hantel verknüpft sind. Gezeigt sind lediglich Ausschnitte der Komplexe die ein solches Verknüpfungsmuster aufweisen. Die Bindungslängen $d(\text{W}-\mu_2\text{-S}_2)$ und $d(\text{S-S})$ sind mit aufgeführt.

Komplex	X	$d(\text{W-S})$	$d(\text{S-S})$	Literatur
$[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_2)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$	O	2,39 - 2,52 \AA	2,05 - 2,07 \AA	[184-186]
$[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_2)_3\text{Cl}_6]^{2-}$	Cl	2,39 - 2,51 \AA	2,03 - 2,05 \AA	[187, 188]
$[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_2)_3\text{Br}_6]^{2-}$	Br	2,38 - 2,50 \AA	2,02 \AA , 2,03 \AA	[189]
				
$[\text{W}_2(\mu_2\text{-S}_2)_2\text{Br}_8]^{2-}$	Br	2,42 - 2,44 \AA	2,01 \AA	[182]
$[\text{W}_2(\mu_2\text{-S}_2)_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]^{2-}$	S	2,41 - 2,47 \AA	2,02 \AA , 2,04 \AA	[190]
$\text{W}_2(\mu_2\text{-S}_2)_2\text{Cl}_6(\text{SeCl}_2)_2$	Cl, Se	2,41 - 2,43 \AA	1,99 \AA , 2,00 \AA	[181]
				

Eine Verknüpfung W-S₂-W bei der die S₂²⁻ Hantel direkt auf der Verknüpfung zwischen den Metallatomen liegt (quadratisch planar), wie man sie von Komplexen von Kupfer mit S₂²⁻ Hantel kennt finden sich in der Literatur nicht. [191-193]

Der Abstand im Persulfidoliganden des W₂(μ-S₂)(μ-S)Cl₆(THF)₂ beträgt $d(S-S) = 1,99 \text{ Å}$. Dieser Abstand passt gut zu den Bindungslängen innerhalb einer S₂²⁻ Hantel welche in der Literatur zu finden sind, siehe Tabelle 3.23. Der Abstand $d(S-S)$ in W₂(μ-S₂)(μ-S)Cl₆(THF)₂ und in den in Tabelle 3.23 aufgeführten Komplexen ist um 0,05-0,1 Å kürzer als $d(S-S)$ in S₈ ($d(S-S) = 2,10 \text{ Å}$). [194] In der Festkörperstruktur Pyrit (FeS₂, auch Katzengold genannt) ist dieser Abstand noch etwas länger. Der Abstand der Schwefelhanteln in FeS₂ beträgt $d(S-S) = 2,17 \text{ Å}$. [195] Der Abstand $d(W-\mu_2-S_2)$ beträgt 2,42 bzw. 2,43 Å und ist somit um 0,1 Å länger als die Bindungslänge $d(W-S)$ zwischen den Wolframatomen und dem verbrückenden Schwefelliganden. Der Abstand $d(W-\mu_2-S_2)$ passt gut zu den in der Literatur gefundenen Abständen für Disulfidhanteln die Wolframatome miteinander verknüpfen. Siehe Tabelle 3.23.

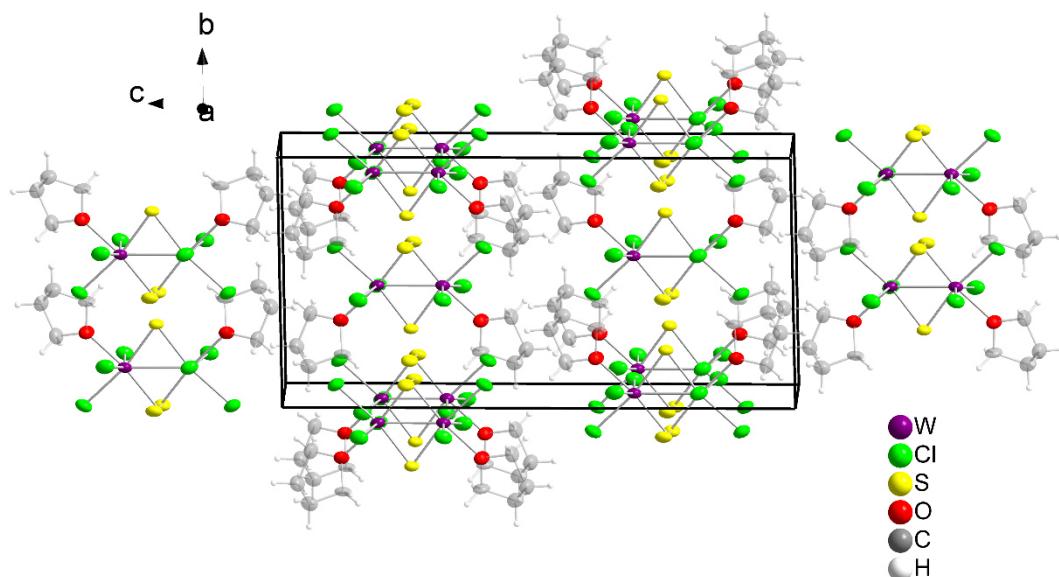


Abbildung 3.67: Elementarzelle von W₂(μ-S₂)(μ-S)Cl₆(THF)₂, wobei alle beteiligten Moleküle in Gänze eingezeichnet sind. Die THF Liganden sind aus Übersichtsgründen transparent dargestellt.

Die Elementarzelle von W₂(μ-S₂)(μ-S)Cl₆(THF)₂ ist in Abbildung 3.67 gezeigt. Aus der abgebildeten Elementarzelle wird ersichtlich, warum deren c-Achse deutlich größer ist. Die W₂(μ-S₂)(μ-S)Cl₆(THF)₂ Moleküle zeigen einen deutliche Anisotropie in eine

3.5. Addukte mit Tetrahydrofuran

Richtung. Sie sind so angeordnet, dass dieser Platzbedarf entlang [0 0 1] eingenommen wird.

3.5.2.3 Pulverdiffraktometrie

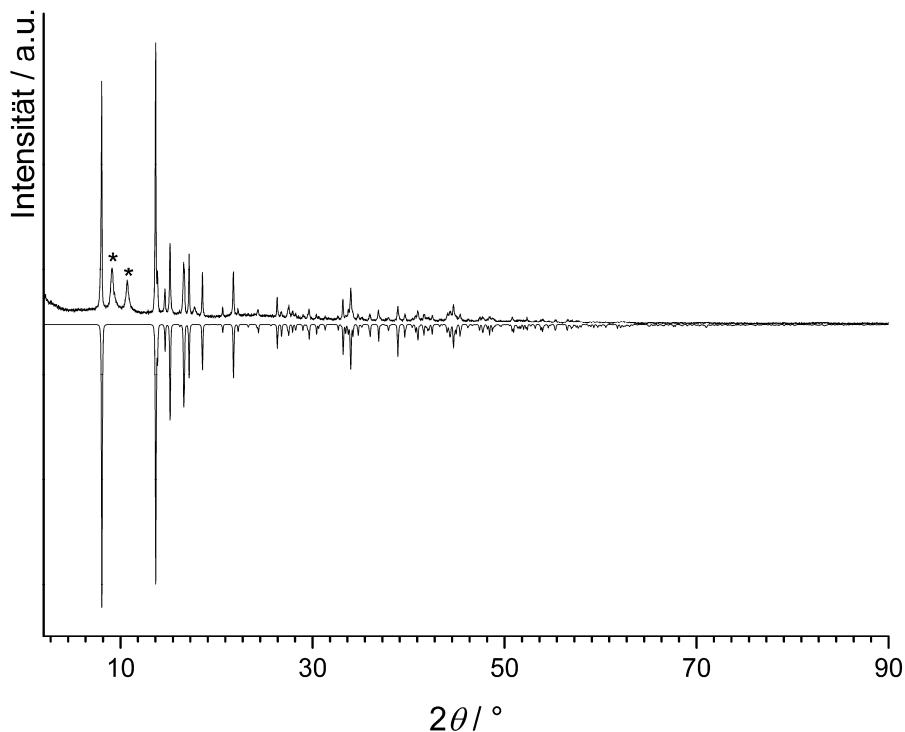


Abbildung 3.68: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Kapillare; $\text{CuK}_{\alpha 1}$) von $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$, im Vergleich mit einem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (mit negativen Intensitäten dargestellt). Die mit * markierten Reflexe stammen von einer nicht identifizierbaren Nebenphase und wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt

Es wurde ein Pulverdiffraktogramm der Kristalle aus der Umsetzung von $\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8$ mit Schwefel in THF/CS₂ aufgenommen. Das erhaltene Diffraktogramm ist in Abbildung 3.68 gezeigt. Am Vergleich mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm erkennt man, dass eine Nebenphase enthalten ist. Diese konnte jedoch nicht identifiziert werden. Zur Verfeinerung dieses Pulverdiffraktogramms wurden 46 Reflexe verwendet, wobei 28 einzeln und 3 nicht indiziert werden konnten. Die nicht indizierbaren Reflexe stammen vermutlich von der bereits erwähnten Verunreinigung. Die Verfeinerung konvergierte mit einem Figure of Merit (F30) von 22,1 gegen die Gitterparameter $a = 8,225(2) \text{ \AA}$, $b = 10,637(4) \text{ \AA}$, $c = 22,084(8) \text{ \AA}$ und $\beta = 97,33(3) {}^\circ$. Die Abweichung

zu den am Einkristall bestimmten Gitterparameter lässt sich durch die Temperaturdifferenz von 170 K erklären. Die Abweichung des Winkels erscheint trotzdem relativ groß. Details zur Indizierung befinden sich im Anhang unter Abbildung A 10 und Tabelle A 27.

3.5.2.4 Quantenchemische Rechnungen

Zur Analyse der Bindungen in der Persulfidohantel sowie der Bindung zwischen den Wolframatomen führte man DFT Rechnungen durch. Das Energieminimum des Systems wurden mit dem *BP86* Funktional unter Zuhilfenahme von *def2-SVP* Basissätzen voroptimiert. Im Anschluss optimierte man das so erhaltene Energieminimum weiter. Hierbei kamen die *def2-TZVPP* Basissätze zur Anwendung. Als Funktional verwendete man das hybride *B3LYP*. Zur Bestimmung der elektronischen Umgebung der Wolframatome wurden *SD ECPs* herangezogen, siehe dazu Kapitel 3.2.1.3. Die Rechnungen konvergierten mit einer Toleranz von 10^{-6} Hartree.

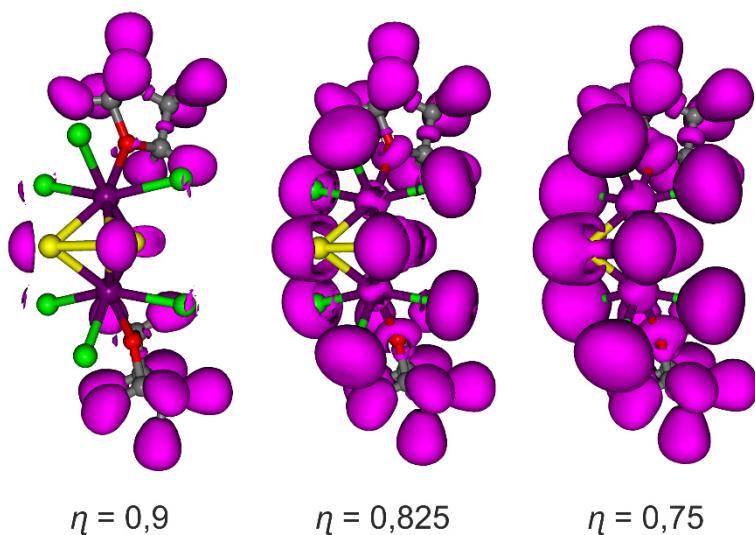


Abbildung 3.69: Lokalisierungsdomänen der ELF von $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$. Die jeweiligen η Werte der Isoflächen sind darunter angegeben.

Aus den erhaltenen Daten wurde anschließend die ELF berechnet, deren Isoflächendarstellung der Lokalisierungsdomänen in Abbildung 3.69 gezeigt ist. Da es aus dieser Betrachtungsweise schwierig ist die Lokalisierungsdomänen zwischen der

3.5. Addukte mit Tetrahydrofuran

Disulfid Hantel, sowie der Bindung zwischen den Wolframatomen zu erkennen, wurden zweidimensionale Schnitte durch die ELF als Heatmaps, welche in Abbildung 3.70 gezeigt sind angefertigt.

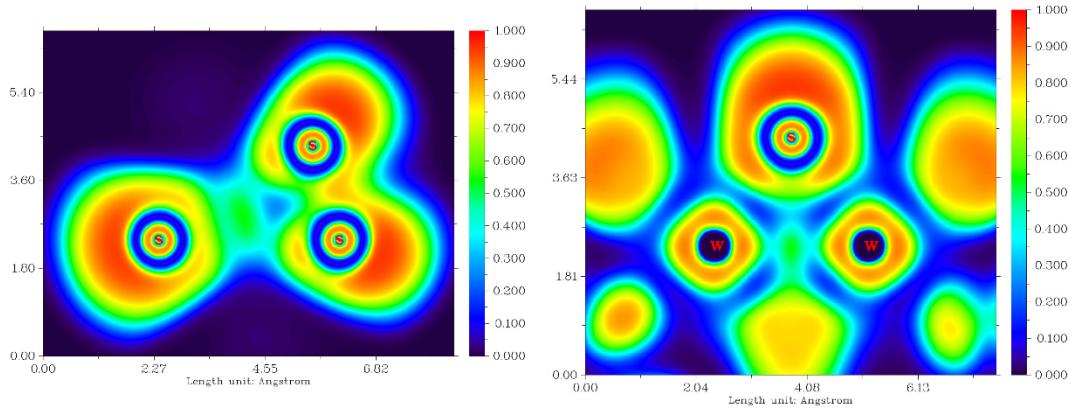


Abbildung 3.70: Zweidimensionale Schnitte der ELF als Heatmapdarstellung in den senkrecht zueinander stehenden Ebenen S-S-S (links) und W-S-W (rechts). Man kann eine polarisiert kovalent bindende Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen der Disulfid Hantel erkennen. Zwischen den Wolframatomen befindet sich eine deutlich kleinere Lokalisierungsdomäne.

Es wurde eine Analyse der entsprechenden Bassins durchgeführt. Deren Ergebnis ist neben den entsprechenden LMOs (siehe Kapitel 3.2.1.3) in Abbildung 3.71 gezeigt. Auf eine polarisiert kovalent bindende Wechselwirkung innerhalb der S_2^{2-} Hantel und zwischen den Wolframatomen lassen sowohl das Auftreten reduzierter Domänen sowie die Form der LMOs zwischen diesen Atomen schließen. Die theoretisch berechneten Abstände innerhalb der S_2^{2-} Hantel sowie zwischen den Wolframatomen stimmen gut mit den experimentell gefundenen überein. Sie betragen $d(W-W) = 2,84 \text{ \AA}$ und $d(S-S) = 2,01 \text{ \AA}$ (experimentell $d(W-W) = 2,77 \text{ \AA}$ und $d(S-S) = 1,99 \text{ \AA}$).

Die Analysen der entsprechenden Bassins decken sich gut mit der *Mayer Populationsanalyse*, nach der sich für die Disulfid Hantel eine Bindungsordnung von 1 sowie für die Bindung Wolfram-Wolfram eine Bindungsordnung von 0,5 ergibt. Für die Bindung S-S sind dies durchaus annehmbare Werte. Im Falle der Wolfram-Wolfram Bindung können zwei Ursachen der Grund für die niedrige Anzahl an lokalisierten Elektronen zwischen diesen sein. Zum einen könnte es notwendig sein, eine genauere Methode als die DFT anzuwenden (*post-Hartree-Fock Methoden*). Als anderer Grund

kommt in Frage, dass eine Metall-Metall Bindung in Molekülen nicht der klassischen Vorstellung einer 2e-2z Bindung entspricht. Es ist für solche Bindungen nicht ungewöhnlich, dass die Elektronen deutlich näher an den Metallatomen als auf der Bindung lokalisiert sind. In der Literatur wird für die ELF der Wolfram-Wolfram Einfachbindung eine Domäne bei niedrigen η Werten mit einer Population von 0,63 berichtet. [196] Die in der ELF des $\text{W}_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$ gefundenen elektronischen Phänomene stehen in gutem Einklang mit diesen Werten.

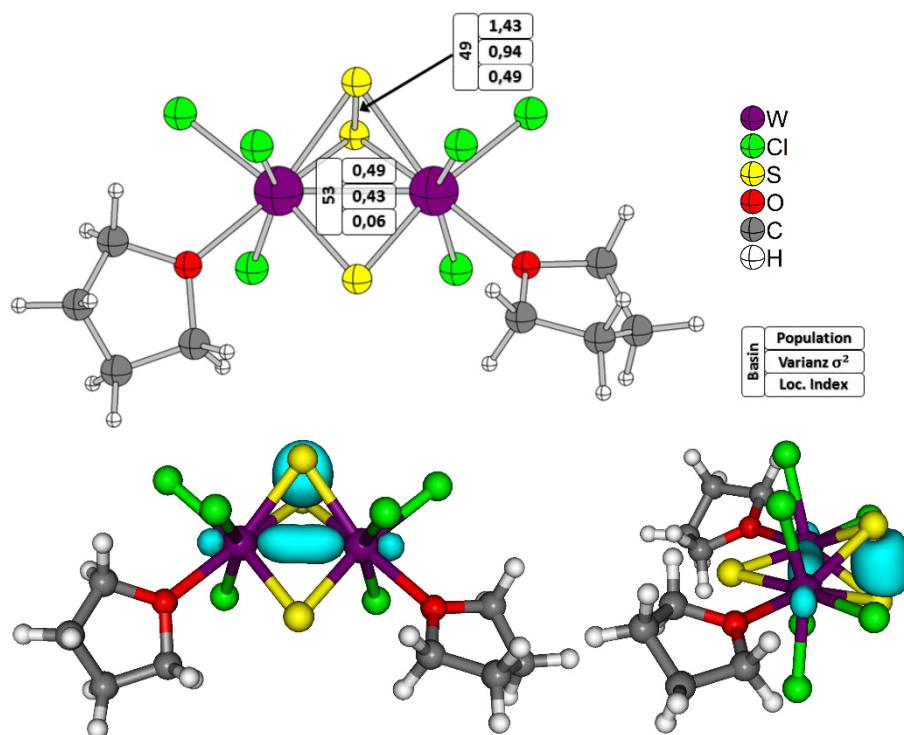


Abbildung 3.71: Oben: Ergebnis der Analyse des Bassins zwischen den Schwefel- sowie den Wolframatomen. Unten: zugehörige LMOs aus verschiedenen Blickwinkeln.

4 Verbindungen später Übergangsmetallhalogenide

4.1 Einleitung

Tabelle 4.1: Überblick über die bereits bekannten Adduktverbindungen von Phosphor- und Arsenchalkogeniden mit Kupferhalogeniden.

Verbindung	stabilisierte Pnicogenbaueinheit	Literatur
Phosphorpolymere		
$(CuI)_2P_{14}$	$_{\infty}^1[P_{14}]$	[197]
$(CuI)_3P_{12}$	$_{\infty}^1[P_{12}]$	[5]
$(CuX)_8P_{12}$, $X = Br, I$	$_{\infty}^1[P_{12}]$	[4, 198]
$(CuI)_2CuP_{15}$	$_{\infty}^1[P_{15}]^-$	[199]
$(CuBr)_{10}Cu_2P_{20}$	$_{\infty}^1[P_{20}]^{2-}$	[200]
Phosphorchalkogenide		
$(CuCl)(P_4Se_3)$	P_4S_3	[201]
$(CuBr)(P_4S_3)$	P_4Se_3	[117]
$(CuI)(P_4Q_3)$, $Q = S, Se$	P_4Q_3	[116, 201]
$(CuI)(P_4Se_3)_2$	P_4Se_3	[10]
$(CuX)_2(P_8Se_3)$, $X = Br, I$	P_8Se_3	[202, 203]
$(CuBr)_2(P_4S_3)_2$	P_4S_3	[118]
$(CuBr)_3(P_4S_3)$	P_4S_3	[117]
$(CuX)_3(P_4Q_3)_2$, $X = Cl, Br; Q = S, Se$	P_4Q_3	[10, 116, 201]
$(CuI)_3(P_4Q_3)$, $Q = S, Se$	P_4Q_3	[10, 116]
$(CuBr)_3(P_4Se_4)$	P_4Se_4	[204]
$(CuI)_3(P_4Q_4)$, $Q = S, Se$	P_4Q_4	[119, 205]
$(CuI)_3(P_4Se_3)_2$	P_4Se_3	[201]
$(CuI)(P_4Q_3I_2)$, $Q = S, Se$	PQ_3I_2	[8]
Phosphorchalkogenidpolymere		
$(CuX)(P_4Se_4)$, $X = Br, I$	$_{\infty}^1[P_4Se_4]$	[8, 206]
$(CuI)_5(P_{16}Q)$, $Q = S, Se$	$_{\infty}^1[P_{16}Q]$	[7]
$(CuI)_8(P_{14}Q)$, $Q = S, Se$	$_{\infty}^1[P_{14}Q]$	[7]
Arsenchalkogenide		
$(CuX)(As_4S_3)$, $X = Cl, Br, I$	As_4S_3	[11, 120]
$(CuBr)(As_4Q_4)$, $Q = S, Se$	As_4Q_4	[8]
$(CuX)_2(As_4S_3)$, $X = Cl, Br$	As_4S_3	[11, 120]
$(CuBr)_3(As_4Se_4)$	As_4Se_4	[8]
$(CuI)_3(As_4Q_4)_2$, $Q = S, Se$	As_4Q_4	[8]
Arsenchalkogenidschichten		
$(CuI)(As_2S_3)_2$	$_{\infty}^2[As_2Se_3]$	[8]
$(CuI)_2(As_2Se_3)_3$	$_{\infty}^2[As_2Se_3]$	[8]

4.1. Einleitung

Aus der oben gezeigten Tabelle 4.1 ist ersichtlich, dass eine Fülle an Adduktverbindungen von Pnicogenchalkogeniden mit den weichen Lewissäuren Cu(I)X ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) existiert. Abbildung 4.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines solchen Addukts, in dem ein Pnicogenchalkogenidkäfig durch ein ein- oder zweidimensionales Netzwerk aus Kupferhalogenid koordiniert wird.

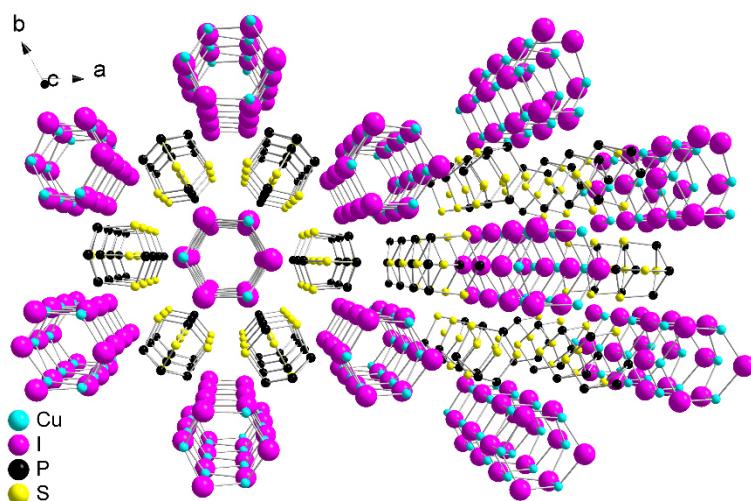


Abbildung 4.1: Das Addukt $(\text{CuI})_3(\beta\text{-P}_4\text{S}_3)$, das aus hexagonal angeordneten Röhren aus Kupfer(I)-Iodid besteht, zwischen welche $\beta\text{-P}_4\text{S}_3$ Käfige interkaliert sind. [119]

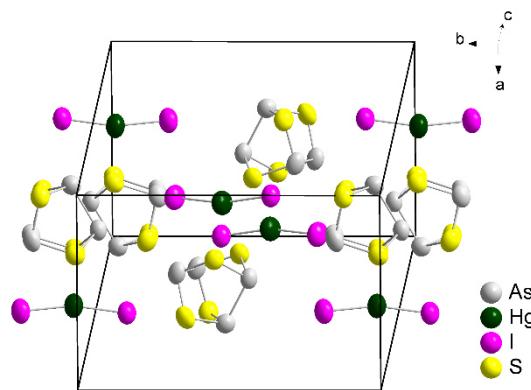


Abbildung 4.2: Der Cokristall $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$. [207]

Weder von Silber- noch Quecksilberhalogeniden sind derartige Adduktverbindungen bekannt. Michael Bräu gelang es in seiner Dissertation jedoch, Verbindungen von $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ mit den Quecksilberhalogeniden HgX_2 ($X = \text{Br}, \text{I}$) zu synthetisieren, in denen annähernd lineare HgX_2 Einheiten neben $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfigen isoliert voneinander vorliegen. [7, 207] Ein solcher Cokristall ist in obenstehender Abbildung 4.2 gezeigt.

4.2 Das Addukt $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$

Von den Halogeniden des Kupfers mit Arsensulfid Käfigen sind bis dato die in Tabelle 4.1 gezeigten bekannt. Aus Lösung gelingt es, Addukte von CuI , CuBr , und CuCl mit As_4S_3 Käfigen darzustellen.^[11, 120] Durch Hochtemperatursynthesen ist es möglich Addukte des $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ darzustellen.^[8] Hierbei kennt man jedoch nur Addukte mit der α -Form des Käfigs, da es sich dabei um dessen Hochtemperaturmodifikation handelt. Bisher konnten jedoch nur Addukte mit CuI und CuBr synthetisiert werden, da die Umsetzung von CuCl und As_4S_4 Käfigen stets zur Bildung des Arsentrichlorids führt. An dieser Stelle sei an die in der Einleitung aufgeführte Unterscheidung der As_4S_4 Käfigmoleküle zu erinnern. Die α - und β -Modifikation enthalten die α -Form des Käfigs. Die γ -Modifikation enthält die β -Form.

4.2.1 Synthese

Da es nicht gelang, aus Lösung Kristalle von Addukten aus der α - und β -Modifikation des As_4S_4 mit Kupfer(I)-halogeniden zu erhalten (experimenteller Aufbau wie in [11, 120]), schien die Solvothermalsynthese eine vielversprechende Methode zu sein, da hierbei die Löslichkeiten der Edukte deutlich erhöht sind. Als Lösungsmittel wurde aufgrund deren Lösungseigenschaften ein Gemisch aus Acetonitril für CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und Toluol für die As_4S_4 Käfige gewählt. Mit CuI bzw. CuBr und der β -Modifikation des As_4S_4 erhält man die von *Rödl* in seiner Dissertation^[8] beschriebenen Addukte $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ bzw. $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$. Mit CuCl und der γ -Modifikation des As_4S_4 gelang erstmals die Synthese von $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$, wobei dieses Addukt jedoch nicht phasenrein anfällt.

In diesen Solvothermalsynthesen versetzte man die jeweiligen festen Edukte CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und As_4S_4 mit je 1 mL Acetonitril und Toluol. Diese Menge wurde dann in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 fünf Tage lang solvothermalen Bedingungen von 150 °C ausgesetzt. Zur Synthese von Einkristallen des Addukts $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ wurden so 0,0470 g CuCl (0,47 mmol, 1 equiv) mit 0,2030 g der γ -Modifikation des As_4S_4 (0,47 mmol, 1 equiv) umgesetzt. Das Produkt enthielt ein Gemisch aus Kristallen von Alacranit, Realgar und plättchenförmigem $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$. Die phasenreine Darstellung von $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ gelang jedoch nicht, siehe dazu Kapitel 4.2.3.

4.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Das Addukt ($\text{CuCl}(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$) kristallisiert isotyp zum bereits erwähnten ($\text{CuBr}(\alpha\text{-As}_4\text{Se}_4)$) in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 11,0239(4)$ Å, $b = 6,4454(3)$ Å, $c = 13,3229(6)$ Å und $\beta = 97,778(4)$ ° ($T = -150$ °C). Die Verfeinerung der Struktur konvergierte mit einem Goof von 1,07 gegen $R_1 = 2,48$ % und $wR_2 = 5,69$ % für alle Daten. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die kristallographischen Daten und Messparameter. Die Lage- sowie die isotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang unter Tabelle A 28, und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle A 29. Eine Übersicht über die vollständigen Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle A 30 gegeben.

Im Addukt ($\text{CuCl}(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$) liegen die Käfige des $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfigs zwischen Schrauben aus Kupferchlorid die entlang $[0\ 1\ 0]$ verlaufen. Der Ausschnitt einer solchen Schraube ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Ganghöhe dieser unendlichen Schrauben, in denen alternierend Kupfer- und Chloratome vorliegen, beträgt $d(\text{Cu-Cu}) = 6,4$ Å, gemessen am Abstand der übereinanderliegenden Kupferatome. Alle Kupfer- sowie Chloratome in diesen eindimensionalen Strängen sind jeweils symmetriäquivalent. Dadurch resultieren innerhalb der Stränge nur die beiden Winkel Cu-Cl-Cu und Cl-Cu-Cl , die ebenfalls in Abbildung 4.3 gezeigt sind.

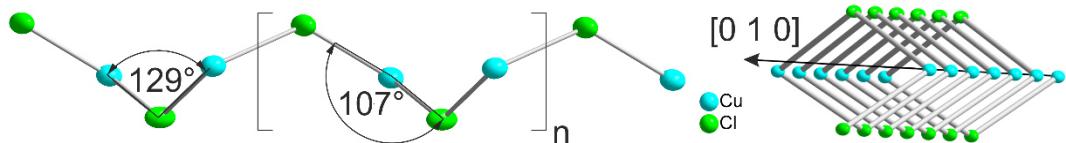


Abbildung 4.3: Unendlicher eindimensionaler Strang $^1[\text{CuCl}]$ wie er in ($\text{CuCl}(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$) vorliegt aus verschiedenen Blickwinkeln. Die Ausrichtung der Stränge entlang $[0\ 1\ 0]$ sowie die beiden auftretenden Winkel sind mit eingezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Atome im rechten Teil des Bildes lediglich mit 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit aufgetragen (links 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 4.2: Kristallographische Daten und Messparameter von $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$.

Summenformel	$\text{As}_4\text{ClCuS}_4$
molare Masse	526,91 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	hellgelb
Kristallsystem; Bravais Typ	monoklin; mP
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (No. 14)
a	11,024(1) Å
b	6,445(1) Å
c	13,323(61) Å
β	97,78(1) °
$V; Z$	937,93(7) Å ³ ; 4
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}K_{\alpha})$	17,428 mm ⁻¹
ρ_{calc}	3,731 g cm ⁻³
Diffraktometer	Rigaku Super Nova
Strahlung	$\text{Mo}K_{\alpha}, \lambda = 0,71073$ Å
Temperatur	123 K
θ – Bereich	3,086° – 25,05°
hkl – Bereich	13 ≤ h ≤ -13 7 ≤ k ≤ -7 15 ≤ l ≤ -15
Anzahl Reflexe	11039
unabhängige Reflexe	1658
Absorptionskorrektur	gaussian, Scale3 Abspack [50]
$R_{\sigma}; R_{\text{int}}$	0,0343; 0,1090
Vollständigkeit bis $\theta = 25^{\circ}$	99,9 %
Strukturlösung	ShelXT [53]
Strukturverfeinerung	ShelXL [54]
Parameter	91
Goof	1,07
$R_1; wR_2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0,0230; 0,0558
$R_1; wR_2$ [alle Reflexe]	0,0248; 0,0569
Restelektronendichte: $\rho_{\text{max}}; \rho_{\text{min}}$	0,716; -0,762 eÅ ⁻³

4.2. Das Addukt $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$

Die Kupferatome sind jeweils durch zwei $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfige koordiniert. Dadurch resultiert eine tetraedrische Koordination an jedem Kupferatom. Die Koordinationssphäre der Kupferatome ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Ausgewählte Winkel und Bindungslängen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

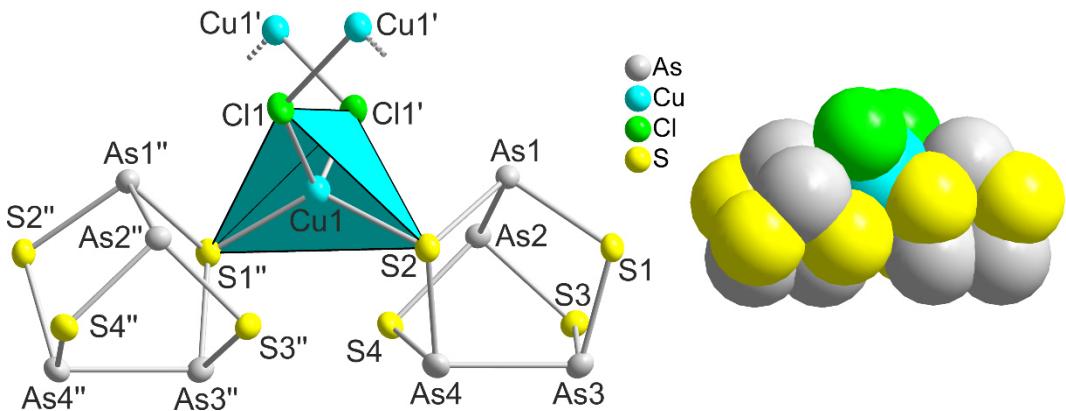


Abbildung 4.4: Links: Koordinationssphäre der Kupferatome. Der Verlauf des $[\text{CuCl}]$ Stranges ist mit angedeutet. Rechts: Selbiges Bild als Kalottenmodell, aus dem sich durch die korrektere Darstellung des Platzbedarfes (Van-der-Waals Radien) die Aufweitung des Tetraederwinkels erklärt. ' : $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; " : $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Winkel und Bindungslängen in $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$.

Bindungslängen	Winkel
$d(\text{Cu1-S1}^")$ 2,31 Å	$\measuredangle(\text{S2-Cu1-S1}^")$ 126,6 °
$d(\text{Cu1-S2})$ 2,31 Å	$\measuredangle(\text{Cl1-Cu1-Cl1}')$ 107,2 °
$d(\text{Cu1-Cl1})$ 2,37 Å	$\measuredangle(\text{Cl1-Cu1-S2})$ 102,8 °
$d(\text{S2-S1}^")$ 4,12 Å	$\measuredangle(\text{Cl1-Cu1-S1}^")$ 108 °
$d(\text{S2-S3}^")$ 3,68 Å	
$d(\text{S4-S1}^")$ 3,68 Å	

Mit Ausnahme des Winkels $\measuredangle(\text{S-Cu-S})$ liegen die Winkel recht nahe am idealen Tetraederwinkel. Der deutlich vom idealen Tetraederwinkel abweichende Winkel

α (Cl-Cu-S) resultiert aus der Abstoßung der beiden α -As₄S₄ Liganden. Dies wird aus dem in Abbildung 4.4 gezeigten Kalottenmodell deutlich.

Jeder α -As₄S₄ Käfig dient als Brückenligand zwischen zwei $^1\text{CuCl}$ Strängen, wobei jeweils zwei Bindungen Cu-S pro Käfigmolekül auftreten. Diese betragen $d(\text{Cu-S}) = 2,3 \text{ \AA}$. Dadurch ergibt sich für das Addukt $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ ein sandwichartiger Aufbau der Zusammensetzung $(\text{catena-CuCl})_2(\mu\text{-}\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)_2$, welcher in Abbildung 4.5 gezeigt ist. Diese Doppelschichten sind in der Ebene [0 1 1] aufgespannt und liegen in Richtung [1 0 0] übereinander.

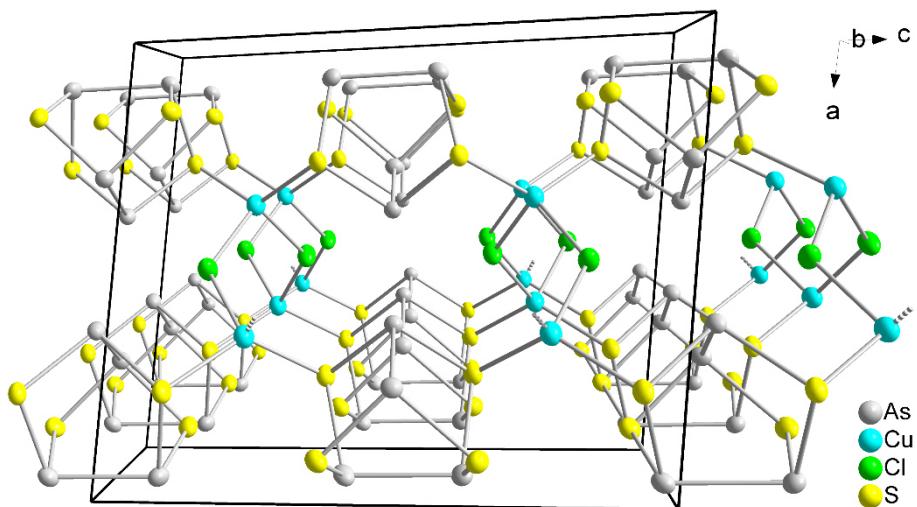


Abbildung 4.5: Ausschnitt einer Ebene $(\text{catena-CuCl})_2(\mu\text{-}\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)_2$ mit eingezeichneter Elementarzelle. Der Verlauf des $^1\text{CuCl}$ Stranges ist mit angedeutet.

Der schichtartige Aufbau der Struktur erklärt den experimentell gefundenen plättchenförmigen Habitus der Kristalle.

4.2.3 Thermische Analyse & Versuch der phasenreinen Darstellung

Bei Solvothermalsynthesen, in denen Kupfer(I)-chlorid mit α -As₄S₄ bei denselben Bedingungen, bei denen $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ aus CuCl und der γ -Modifikation des As₄S₄ entstanden ist, sowie bei höheren Temperaturen umgesetzt wurde, konnte keine Adduktbildung beobachtet werden. Somit muss zur Bildung von $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ unter den beschriebenen Bedingungen der β -As₄S₄ Käfig als Edukt zur Verfügung stehen. Dabei ist unter den nötigen Bedingungen die Umwandlung des β -As₄S₄ Käfigs in

4.2. Das Addukt $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$

dessen α -Modifikation eine starke Konkurrenzreaktion. Dies erklärt, warum auf solvothermalen Weg kein phasenreines Produkt gewonnen werden konnte. Ein Pulverdiffraktogramm einer solvothermalen Reaktion von Pararealgar mit CuCl ist im Anhang in Abbildung A 11 gezeigt.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde versucht, das Addukt $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ bei Raumtemperatur zu erhalten, um die erwähnte Phasenumwandlung zu vermeiden. Die folgenden Schritte wurden alle unter Schutzgas durchgeführt, um eine Oxidation des Cu^{1+} durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Dabei wurden CuCl und $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ in verschiedenen molaren Verhältnissen in einem Gemisch aus Acetonitril und Toluol ($V_{\text{MeCN}} = V_{\text{Toluol}}$) über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde abfiltriert und mehrfach mit Acetonitril nachgewaschen um etwaige Komplexe des Kupfer(I)-chlorids mit Acetonitril zu entfernen. Die erhaltenen bräunlichen Pulver wurden am Hochvakuum getrocknet und pulvverrörntgenographisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass ein molares Verhältnis von 1 : 2 (CuCl : $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ Käfig) ein Produkt mit dem höchsten Anteil an $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$, gemessen an dessen Hauptreflex im Pulverdiffraktogramm, liefert. Ein solches Diffraktogramm ist im Anhang in Abbildung A 12 gezeigt. Da $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ auch auf diese Weise nicht phasenrein gewonnen werden konnte, unterzog man das Pulver mit dem höchsten Gehalt an $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ einer DTA. Dabei wurde das in Abbildung 4.6 gezeigte Thermogramm erhalten.

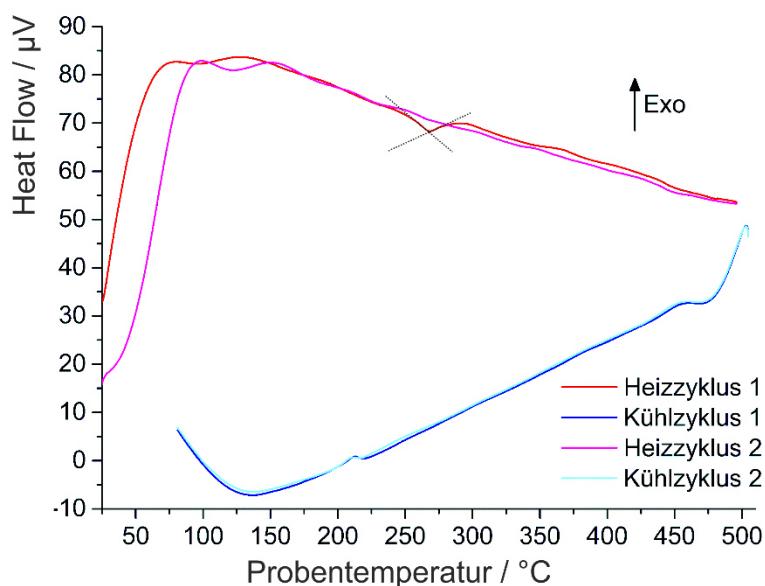


Abbildung 4.6: Thermogramm von $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$. Das Signal der Abkühlkurven ca. 50 °C unterhalb der maximalen Heiztemperatur ist gerätespezifisch.

Man erkennt, dass der Effekt bei 250 °C (Onset Point) beim ersten Aufheizen irreversibel ist. Die Ampulle enthielt im Anschluss wenig farblose Flüssigkeit. Es liegt deshalb nahe, dass sich $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ bei dieser Temperatur unter Bildung von AsCl_3 zersetzt. Der reversible Effekt bei 218°C (Onset Point) in den Abkühlkurven lässt sich keiner möglichen Nebenphase (wie z.B. AsCl_3) zuordnen. Es könnte sich möglicherweise um die Temperatur handeln bei der $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ kristallisiert. Dies lässt sich jedoch nicht hinreichend belegen.

Mit diesem Wissen wurde versucht auf dem Wege der Hochtemperatursynthese phasenreines $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ zu erhalten. Dabei wurden die Edukte CuCl und $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 eingewogen, homogenisiert und für 14 Tage auf maximal 200 °C erhitzt, um die bei der Thermoanalyse beobachtete Zersetzung zu vermeiden. Jedoch wurde trotzdem wieder farblose Flüssigkeit (vermutlich Arsentrichlorid) in den Ampullen gefunden. Nichtsdestotrotz wurden pulvverröntgenographische Untersuchungen an den so erhaltenen Produkten durchgeführt. Ein solches Diffraktogramm ist in Kapitel 4.2.4 gezeigt. Im gezeigten Pulverdiffraktogramm können zwar alle Reflexe mit den Gitterkonstanten von $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ indiziert werden, jedoch wurde, wie bereits erwähnt, auch in diesen Experimenten stets farblose Flüssigkeit gefunden, bei welcher es sich um AsCl_3 handeln muss. Daher scheint es bis dato unmöglich, das Addukt $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ phasenrein darzustellen.

4.2.4 Pulverdiffraktometrie

Das Produkt der Umsetzung von CuCl mit der α -Modifikation des As_4S_4 bei $200\text{ }^\circ\text{C}$, welche oben beschrieben ist, wurde homogenisiert, in eine Kapillare gefüllt und vermessen. Das erhaltene Diffraktogramm ist in Abbildung 4.7 gezeigt.

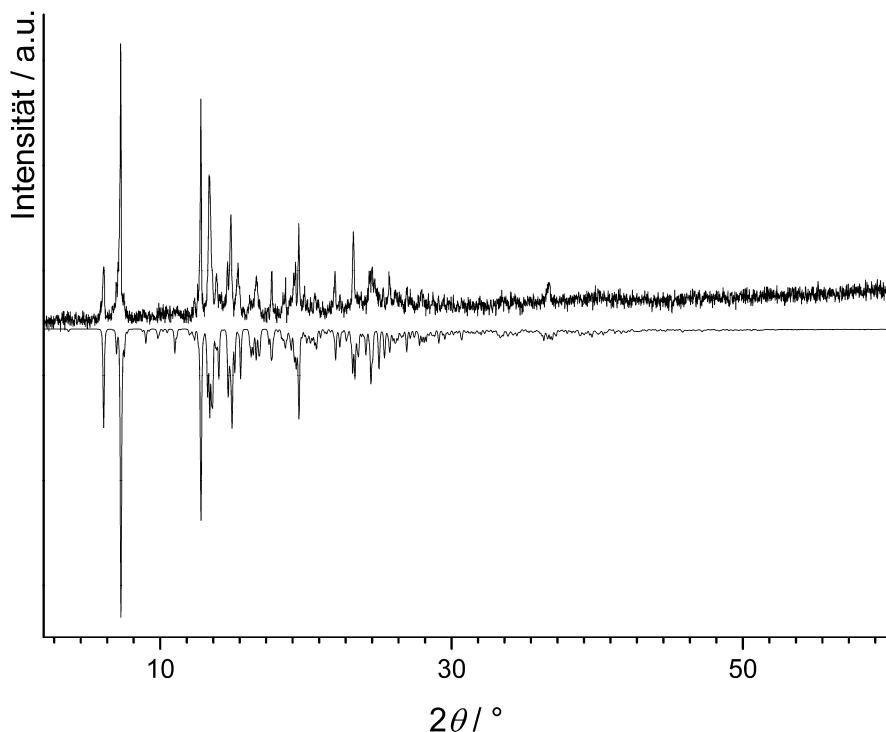


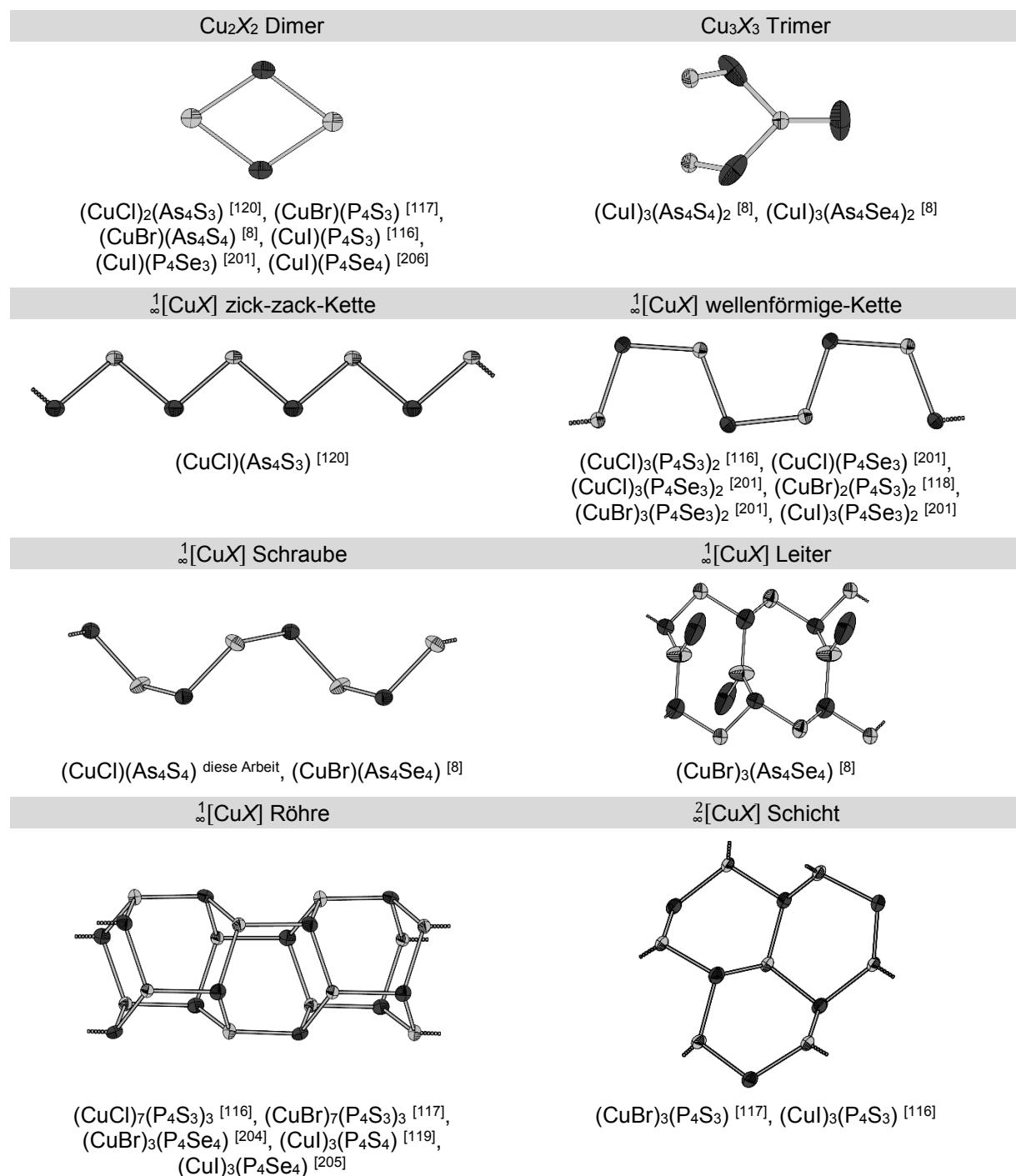
Abbildung 4.7: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Kapillare; $\text{MoK}_{\alpha 1}$) im Vergleich mit einem mit negativen Intensitäten abgebildetem, aus Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der beiden Diffraktogramme.

Die Gitterkonstanten im gezeigten Pulverdiffraktogramm wurden anhand von 21 Reflexen verfeinert, wobei 14 Reflexe einzeln und 0 Reflexe nicht indiziert werden konnten. Die Verfeinerung konvergierte mit einem Figure of Merit (F30) von 3,8 gegen die Gitterkonstanten $a = 11,064(7)\text{ \AA}$, $b = 6,462(5)\text{ \AA}$, $c = 13,40(2)\text{ \AA}$ und $\beta = 97,1(1)\text{ }^\circ$. Zu Details der Indizierung siehe Abbildung A 13 & Tabelle A 31 im Anhang. Die Abweichung zu den am Einkristall bestimmten Gitterparameter lässt sich durch die Temperaturdifferenz von 170 K erklären.

4.2.5 Vergleich mit Literaturdaten

Für Addukte von Kupfer(I)-halogeniden mit Pnicogenchalkogenid Käfigen existieren acht bekannte Verknüpfungsmuster der Kupfer(I)-halogenide. Diese sind in Tabelle 4.4, mit den entsprechenden Literaturstellen gekennzeichnet, aufgeführt.

Tabelle 4.4: Übersicht über die bekannten Verknüpfungsmuster der Kupfer(I)-halogenide in $(CuX)_m(Pn_4Q_x)_n$ Addukten unter Angabe der entsprechenden Verbindungen. (Cu = dunkelgrau, X = hellgrau)



4.2. Das Addukt ($\text{CuCl}(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$)

In $(\text{CuCl})(\text{As}_4\text{S}_4)$ liegt Kupfer(I)-chlorid als unendliche $^1[\text{CuCl}]$ Schraube vor. Das einzige Addukt des Typs $(\text{CuX})_m(Pn_4Q_x)_n$, in welchem dieses Verknüpfungsmuster noch auftritt, ist $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$.^[8] Weiterhin zeigen $(\text{CuCl})\text{Se}_2$, $(\text{CuBr})\text{Se}_2$ und $(\text{CuBr})\text{Se}_3$ dieses Verknüpfungsmuster für CuX , welches jeweils neben unendlichen Selenschrauben vorliegt.^[208-210] In Abbildung 4.8 sind diese $^1[\text{CuX}]$ Schrauben in Bezug auf deren Ganghöhe miteinander verglichen.

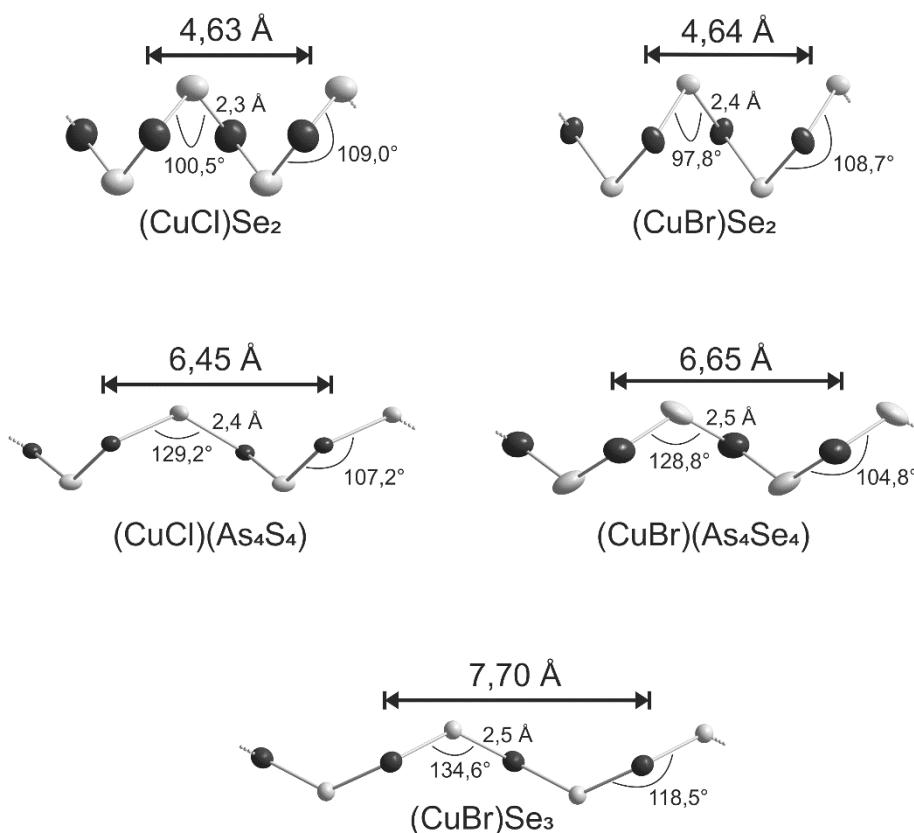


Abbildung 4.8: Vergleich von Ausschnitten aus $^1[\text{CuX}]$ Schrauben in Bezug auf deren Ganghöhen, gemessen am Abstand der übereinanderliegenden Kupferatome. Die relativen Größen der Stränge zueinander sind korrekt wiedergegeben. Kupferatome sind dunkelgrau und Halogenatome hellgrau abgebildet.

Aus dieser Betrachtung lässt sich erkennen, dass die $^1[\text{CuX}]$ Schrauben eine große strukturelle Flexibilität zeigen. Aus Abbildung 4.8 erkennt man, dass die Ganghöhen dieser Schrauben – gemessen am Abstand der jeweils übernächsten Kupferatome, was einer Translationsperiode entspricht – bei annähernd gleichem Abstand $d(\text{Cu-X})$ um mehr als 3 Å, und somit stark variieren.

4.3 Einschlusverbindungen

Einschlusverbindungen spielen eine wichtige Rolle in der Festkörperchemie. Das wohl wichtigste Beispiel dieser Verbindungsklasse sind die Zeolithe, welche jährlich im Millionen Tonnen Maßstab produziert werden.^[1] Weitere Verbindungstypen, die zu dieser Verbindungsklasse zählen, sind die Borazite^[211-215], welche natürlich vorkommen und durch auffallend schön ausgeprägte Kristalle bestechen. Weiterhin zählen Sodalith und Alkalijodoindate zu jenen.^[216, 217] Man kennt auch Einschlusverbindungen bei denen Pn_4Q_x Käfige ($Pn = P, As$; $Q = S, Se$) in Matrizen aus Übergangsmetallhalogeniden eingelagert sind. Solche Verbindungen sind $Cd_7I_{12}S \cdot (As_4S_x)$ ^[7] und $(ZnI_2)_6(ZnS)(P_4S_x)$ ^[9]. Weitere Einschlusverbindungen sind die als Clathrate bezeichneten Verbindungen, in welchen bei hohen Drücken Gasmoleküle in eine Matrix aus dreidimensional verknüpftem H_2O eingelagert sind. Als Clathrate werden auch Einschlusverbindungen bezeichnet, bei denen unter hohen Drücken kleine organische Moleküle eine Matrix um weitere Moleküle bilden.^[1] Ein wichtiges Beispiel hierbei ist die Harnstoff Extraktiv Kristallisation. Durch diese Methode ist es großtechnisch möglich, unter Zuhilfenahme des universal vorkommenden Harnstoffs Paraffin aus Rohprodukten der Erdölraffinerie abzutrennen.^[218]

4.3.1 Die Addukte $(CuI)_7(HgI_2)_3(Pn_4S_x)$ ($Pn = P, As$)

Aus Kapitel 4.1 geht hervor, dass man eine Fülle an Addukten von Kupfer(I)-Halogeniden mit Pnukogenchalcogeniden kennt, und mit den Quecksilberhalogeniden lediglich Cokristalle, in denen separierte Baueinheiten von HgI_2 und Pnukogenchalcogeniden vorliegen. Bislang waren keine Adduktverbindungen bekannt, in denen sowohl Kupfer(I)- als auch Quecksilber(II)-halogenide gemeinsam die Matrix bilden, die das Pnukogenchalcogenid umgibt.

4.3.1.1 Synthese

Zur Synthese von $(CuI)_7(HgI_2)_3(Pn_4S_x)$ ($Pn = P, As$) ist es notwendig, dass in der Ampulle ein gewisser Dampfdruck an HgI_2 herrscht. Deshalb musste ein Überschuss an HgI_2 eingesetzt werden. Der HgI_2 Überdruck ist für die zu Bildung des Produktes notwendig, siehe dazu Kapitel 4.3.1.6. Von $(CuI)_7(HgI_2)_3(P_4S_x)$ konnten große Kristalle

4.3. Einschlusverbindungen

durch Zusammenschmelzen von 0,6888 g rotem HgI_2 (1,5 mmol, 2 equiv.), 0,1444 g CuI (0,75 mmol, 1 equiv.) sowie 0,0939 g rotem Phosphor (3,0 mmol, 4 equiv.) und 0,0729 g Schwefel (2,27 mmol, 3 equiv.) erhalten werden. Die Synthesezeit betrug 7 Tage bei 500 °C mit anschließendem 17 stündigem Abkühlen auf Raumtemperatur. Zur weiteren Analyse wurden die in Abbildung 4.9 gezeigten Kristalle manuell abgetrennt und untersucht.

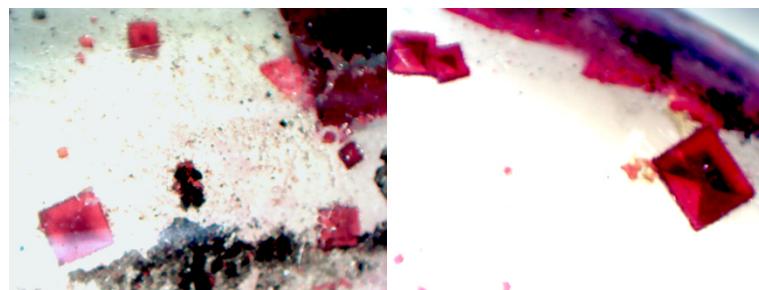


Abbildung 4.9: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle von $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ in noch verschlossenen Ampullen.

Von $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_x)$ konnten bei gleichen Synthesebedingungen lediglich einige wenige Kristalle gewonnen werden. Dazu wog man 0,5000 g rotes HgI_2 (1,1 mmol, 3 equiv.), 0,2096 g CuI (1,1 mmol, 3 equiv.) sowie 0,2199 g graues Arsen (2,93 mmol, 8 equiv.) und 0,0706 g Schwefel (2,2 mmol, 6 equiv.) ein. Da sich in den abreaktierten Proben nur einige wenige Kristalle von $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_x)$ befanden, war es bei dieser Einschlusverbindung nur möglich, die Kristallstruktur zu bestimmen.

4.3.1.2 Einkristallstrukturanalyse

Die isostrukturellen Einschlusverbindungen $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ und $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_x)$ kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $F\bar{4}3c$ mit dem Gitterparameter $a = 19,6621(5)$ Å für $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ und $a = 19,7716(5)$ Å für $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_x)$ ($T = -150$ °C). Die Verfeinerung für alle Daten von $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ konvergierte bei einem Goof von 1,82 gegen $R_1 = 3,82$ % und $wR_2 = 11,71$ %. Für alle Daten von $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_x)$ konvergierte die Verfeinerung gegen $R_1 = 3,72$ % und $wR_2 = 11,82\%$ mit einem Goof von 2,50.

Tabelle 4.5: Kristallographische Daten und Messparameter von $(CuI)_7(HgI_2)_3(P_4S_x)$ und $(CuI)_7(HgI_2)_3(As_4S_x)$.

chemische Zusammensetzung	„Cu ₇ Hg ₃ I ₁₃ P _{9,537} “	„As _{6,16} Cu ₇ Hg ₃ I ₁₃ “		
molare Masse	2991,8 g mol ⁻¹	3157,9 g mol ⁻¹		
Kristallfarbe	weinrot	dunkelrot		
Kristallsystem; Bravais Typ		kubisch; cF		
<i>a</i>	19,6621(5) Å	19,7716(5) Å		
<i>V</i> ; <i>Z</i>	7601,3(3) Å ³ , 8	7729,0(3) Å ³ , 8		
Absorptionskoeffizient $\mu(MoK\alpha)$	26,856 mm ⁻¹	31,192 mm ⁻¹		
ρ_{calc}	5,2172 g cm ⁻³	5,4177 cm ⁻³		
Diffaktometer	Rigaku Super Nova			
Strahlung	MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å			
Temperatur	123 K			
θ – Bereich	2,93 ° – 25,03 °	2,91 ° – 25,05 °		
<i>hkl</i> – Bereich	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23		
Anzahl Reflexe	16002	21004		
unabhängige Reflexe	575	583		
Absorptionskorrektur	gaussian, Scale3 Abspack [50]			
R_{σ} ; R_{int}	0,0067; 0,0259	0,0084; 0,0404		
Vollständigkeit bis $\theta = 25,05$ °		99,99 %		
Strukturlösung		Superflip [57]		
Strukturverfeinerung		JANA2006 [56]		
Raumgruppe	<i>F</i> $\bar{4}3c$ (No. 219)	<i>F</i> m $\bar{3}c$ (No. 226)	<i>F</i> $\bar{4}3c$ (No. 219)	<i>F</i> m $\bar{3}c$ (No. 226)
Zwillingsmatrix	-1 0 0 0 -1 0 0 0 -1		-1 0 0 0 -1 0 0 0 -1	
Zwillingsanteil	0,49(4)		0,48(4)	
Parameter*	40	20	42	26
Goof	1,82	2,96	2,50	4,13
R_1 ; wR_2 [$>3\sigma(I)$]	0,0373; 0,1158	0,0545; 0,1849	0,0359; 0,1170	0,0476; 0,1844
R_1 ; wR_2 [alle Reflexe]	0,0382; 0,1171	0,0552; 0,1854	0,0372; 0,1182	0,0479; 0,1848
Restelektronendichte: ρ_{max} ; ρ_{min}	1,59; -1,43 eÅ ⁻³	10,13; -1,66 eÅ ⁻³	2,65; -1,68 eÅ ⁻³	11,92; -2,89 eÅ ⁻³

* Die enthaltenen Pnicogenlagen wurden, soweit möglich, mit anharmonischen Schwingungstensoren dritter Ordnung beschrieben.

4.3. Einschlusverbindungen

In Tabelle 4.5 ist eine Übersicht über die kristallographischen Daten und Messparameter beider Verbindungen gegeben. Die Lage- sowie die isotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang unter Tabelle A 32 & Tabelle A 36. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle A 33 & Tabelle A 37 sowie die anharmonischen Auslenkungsparameter der Phosphor- bzw. Arsenatome in Tabelle A 34 & Tabelle A 38 gegeben. Dort ist außerdem eine Übersicht über die Bindungslängen und -winkel in Tabelle A 35 & Tabelle A 39 gegeben. Die im Anhang angegebenen Daten stammen von der Verfeinerung in der Raugruppe $F\bar{4}3c$. Dabei wurden die Besetzungsfaktoren a_i für alle Kupferatome frei verfeinert. Zur Beschreibung der Elektronendichte der eingelagerten Pn_4S_x Käfig dienten Pnictogenatome deren Besetzungsfaktoren a_i frei verfeinert wurden. Zur genaueren Beschreibung der Elektronendichte der eingelagerten Pn_4S_x Käfig wurden Schwingungstensoren dritter Ordnung eingeführt. Details werden im Folgenden diskutiert.

Die Verbindungen $(CuI)_7(HgI_2)_3(Pn_4S_x)$ ($Pn = P, As$) können sowohl in der Raumgruppe $Fm\bar{3}c$ als auch in der niedriger symmetrischen Raugruppe $F\bar{4}3c$ als Inversionszwillling verfeinert werden. In der Raumgruppe $Fm\bar{3}c$ erhält man sechs symmetrieeunabhängige Lagen mit den folgenden Wyckoffpositionen. (Die Besetzungsfaktoren der Kupfer- sowie Pnictogenlagen wurden dabei frei verfeinert).

Hg1	I1	I2	Cu1	Cu2	Pn1
24c	96i	8a	64g	64g	64g

Obwohl die in Tabelle 4.5 aufgeführte Restelektronendichte sehr hoch ist lässt sich keine siebte Atomlage einführen. Führt man nun einen Symmetrieabstieg nach $F\bar{4}3c$ aus, so erhält man den in Abbildung 4.10 gezeigten Bärnighausen Stammbaum.

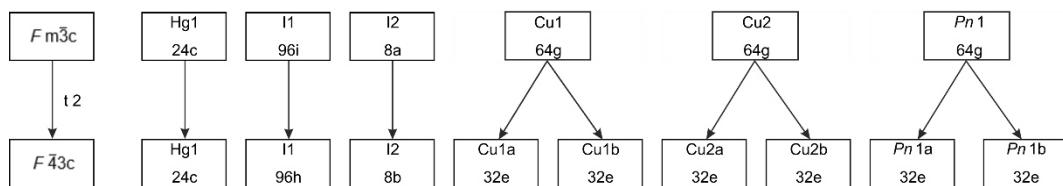


Abbildung 4.10: Vereinfachter Bärnighausen Stammbaum (ohne Lageparameter) für den Symmetrieabstieg von $Fm\bar{3}c$ nach $F\bar{4}3c$. Es sind lediglich die Wyckoffpositionen für die jeweilige Lage aufgeführt.

Führt man eine Verfeinerung in $F\bar{4}3c$ als Inversionszwilling durch, so finden sich (bei freier Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Kupfer- sowie Pnikogenlagen) neun symmetrieunabhängige Lagen. Für Quecksilber, Iod und Kupfer nehmen diese Atome Lagen mit den Wyckoffpositionen, die aus dem Symmetriebastieg nach $F\bar{4}3c$ aus Abbildung 4.10 erwartet werden ein. Für die Pnicogenatome finden sich zwei symmetrieunabhängige Lagen. Deren Wyckoffpositionen sind jedoch 32e und 48f. In $Fm\bar{3}c$ ist es jedoch nicht möglich auf der entsprechenden 48e Lage ein Atom zu lokalisieren. In $F\bar{4}3c$ findet sich wiederum keine zweite Position für ein Atom auf einer 32e Lage. Bei der Verfeinerung als Inversionszwilling in $F\bar{4}3c$ erhält man deutlich bessere R - und Goof-Werte, sowie signifikant niedrigere Werte für die Restelektronendichte ($\rho_{\max}; \rho_{\min}$) siehe Tabelle 4.5. Die Positionen der Pnicogenatome können somit zur Begründung der Notwendigkeit eines Symmetrieabstieges nach $F\bar{4}3c$ dienen.

Die Besetzungsfaktoren der Phosphoratome wurden frei verfeinert. Nach ebenfalls freier Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Kupferatome setzte man diese so durch sinnvolle Werte fest und schloss sie wieder von der Verfeinerung aus, dass sich eine Gesamtsumme von 7 Kupferatomen pro Formeleinheit ergibt. Da beide Verbindungen isostrukturell sind, wird der Aufbau der Matrix aus Kupfer, Quecksilber und Iod am Beispiel des $(CuI)_7(HgI_2)_3(P_4S_x)$ diskutiert.

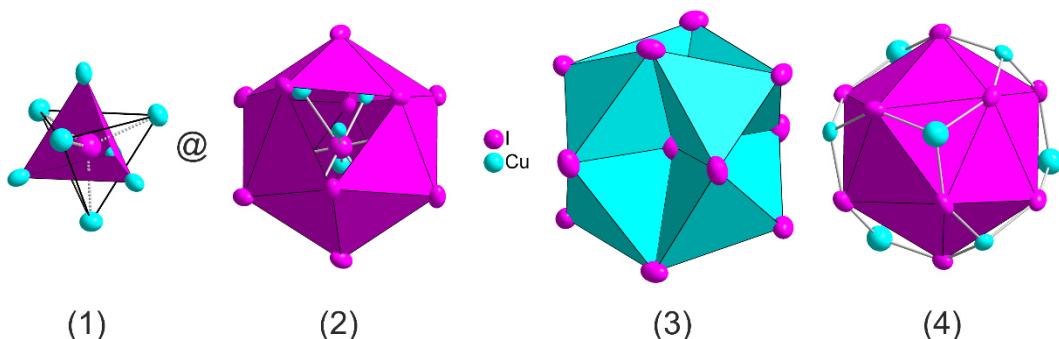


Abbildung 4.11: Grundbaueinheit der Metallhalogenidmatrix in den Addukten $(CuI)_7(HgI_2)_3(P_4S_x)$ und $(CuI)_7(HgI_2)_3(As_4S_x)$. Diese besteht aus einem fehlgeordneten ICu_4 Tetraeder (1) welcher durch einen I_{12} Ikosaeder umgeben ist (2). Die Kupferatome ihrerseits sind tetraedrisch durch Iodatome koordiniert. Durch die Fehlordnung bedingt sind 8 der 20 möglichen Tetraeder innerhalb eines Ikosaeders besetzt. Die Tetraeder sind jeweils über drei Kanten miteinander verknüpft (3). Der I_{12} Ikosaeder ist wiederum durch acht teilbesetzte Kupferlagen überkappt (4).

4.3. Einschlusverbindungen

Als Grundbaueinheit der Matrix beider Verbindungen dient ein fehlgeordneter ICu_4 Tetraeder, welcher seinerseits von einem Ikosaeder aus Iodatomen umgeben ist. Aus den I_{12} Ikosaedern wiederum ragen überkappende Kupferatome heraus. Diese Grundbaueinheit ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Acht der zwanzig Tetraederlücken innerhalb eines I_{12} Ikosaeders sind durch teilbesetzte Kupferlagen gefüllt. Im Zentrum befindet sich wiederum ein Iodatom. Acht der Flächen des I_{12} Ikosaeders sind mit teilbesetzten Kupferlagen überkappt. Die zwölf anderen Dreiecksflächen weisen jeweils eine gemeinsame Kante auf. Durch Ausbildung von HgI_4 Tetraedern über diese gemeinsamen Kanten sind die Ikosaeder dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Dabei ist jeder Ikosaeder über HgI_4 Tetraeder mit sechs weiteren Ikosaedern verknüpft. Dieses Verknüpfungsmuster ist in Abbildung 4.12 gezeigt.

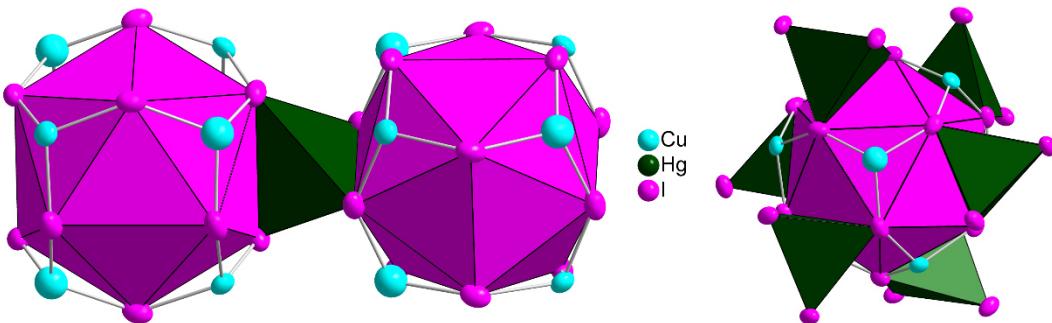


Abbildung 4.12: Links: Verknüpfungsmuster zweier Grundbaueinheiten aus Kupfer und Iod über HgI_4 Tetraeder. Rechts: Grundbaueinheit mit allen sechs verknüpfenden HgI_4 Tetraedern.

Tabelle 4.6: Ausgewählte Bindungslängen, sowie Besetzungs faktoren in $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{Pn}_4\text{S}_x)$.

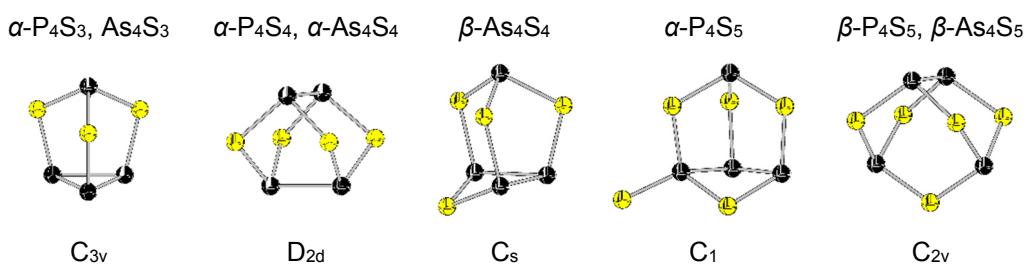
Zum Verständnis ist die asymmetrische Einheit mit angedeutetem I_{12} Ikosaeder abgebildet.

	Bindungslängen	$\text{Pn} = \text{P}$	$\text{Pn} = \text{As}$
$d(\text{I1-Cu1})$	2,68 Å	2,69 Å	
$d(\text{I1-Cu2})$	2,66 Å	2,69 Å	
$d(\text{I1-Cu3})$	2,65 Å	2,64 Å	
$d(\text{I1-Cu4})$	2,67 Å	2,67 Å	
$d(\text{I1-Hg1})$	2,78 Å	2,79 Å	
$d(\text{I2-Cu2})$	2,54 Å	2,64 Å	
$d(\text{I2-Cu3})$	2,54 Å	2,73 Å	
Besetzungs faktoren			
$a_i(\text{Cu1})$	0,37	0,12	
$a_i(\text{Cu2})$	0,51	0,76	
$a_i(\text{Cu3})$	0,47	0,67	
$a_i(\text{Cu4})$	0,41	0,21	

Ein ähnlicher iodozentrierter Ikosaeder aus Iod und Kupfer findet sich in $(\text{DabcoH}_x)_4(\text{Cu}_y\text{I}_{16})$ ($\text{DabcoH} = 1\text{-Azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan}$), in welchem 14 der möglichen Tetraederlücken in einem iodozentrierten I_{12} Oktaeder durch teilbesetzte Kupferlagen gefüllt sind. In diesem finden sich Abstände $d(\text{Cu}-\text{I})$ im Bereich 5,51-2,76 Å. [219] Die gefundenen Abstände $d(\text{Cu}-\text{I})$ in $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{Pn}_4\text{S}_x)$ decken sich gut mit diesen Werten. Siehe dazu Tabelle 4.6. In rotem HgI_2 ist Quecksilber tetraedrisch durch Iodatome mit einem Abstand von $d(\text{I}-\text{Hg}) = 2,79$ Å umgeben. [220] Die gefundenen Abstände $d(\text{I}-\text{Hg}) = 2,78$ bzw. 2,79 Å in $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{Pn}_4\text{S}_x)$ stimmen sehr gut mit dem Literaturwert überein. Beim Übergang von $\text{Pn} = \text{P}$ zu $\text{Pn} = \text{As}$ beobachtet man eine Erhöhung der Besetzungsfaktoren der Kupferatome innerhalb des I_{12} Ikosaeders (Cu_2 , Cu_3) bei gleichzeitiger Abnahme der Besetzungsfaktoren der überkappenden Kupferatome (Cu_1 , Cu_4).

Das starre Gerüst aus Kupfer-, Iod- und Quecksilberatomen lässt sich gut verfeinern, wodurch die bereits gezeigten Ikosaeder erhalten werden. Durch deren Verknüpfung über Quecksilberatome resultiert kubische Symmetrie für die Matrix aus Cu, I und Hg. Zwischen den verknüpften Ikosaedern befinden sich große Cavitäten, siehe Abbildung 4.14. In diese werden Pn_4S_x Käfige eingelagert. Tabelle 4.7 gibt einen Überblick über mögliche Käfige und deren Punktgruppen.

Tabelle 4.7: Überblick über Pn_4S_x Käfige ($x \leq 5$) und deren Punktgruppen (● Pn; ● S).



Dem geübten Betrachter erschließt sich schnell das resultierende Problem. In kubischer Symmetrie existieren vier orthogonal zueinander stehende dreizähligige Drehachsen. Jedoch weist keines der in Tabelle 4.7 gezeigten Moleküle, die zur Besetzung der Cavitäten in Frage kommen dieses Symmetrimerkmal auf. Durch die Diskrepanz der Molekülsymmetrien mit der Zellsymmetrie resultiert im Umkehrschluss starke Fehlordnung der Pn_4S_x Käfigmoleküle in $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{Pn}_4\text{S}_x)$. Ein ähnliches

4.3. Einschlusverbindungen

Problem wurde bereits in den Einschlusverbindungen $\text{Cd}_7\text{I}_{12}\text{S}\cdot(\text{As}_4\text{S}_x)$ und $(\text{ZnI}_2)_6(\text{ZnS})(\text{P}_4\text{S}_x)$ für die eingelagerten Käfigmoleküle beobachtet. [7, 9]

Da der Pn_4S_x ($\text{Pn} = \text{P, As}$) Käfig aus den oben genannten Gründen stark fehlgeordnet ist, reichte es nicht aus, ein Splitatommodell zu verfeinern. Um die Elektronendichte an diesen Stellen hinreichend zu beschreiben, wurden je zwei Chalkogenlagen mit freien Besetzungs faktoren verfeinert. Da eine Unterscheidung zwischen Pnicogen- und Schwefelatomen in diesem Fall nicht möglich ist, wurden lediglich Pnicogenatome (mit freien Besetzungs faktoren a_i) zur Beschreibung der Elektronendichte, die dem eingelagerten Käfig entspricht verwendet. Zur korrekten Beschreibung der Auslenkungsparameter dieser Atomlagen, führte man anharmonische Schwingungstensoren dritter Ordnung ein. Dabei wurden lediglich die Tensoren C_{ijk} berücksichtigt deren Wert $\geq 3\sigma$ ist. Alle anderen Tensoren C_{ijk} die dieses Kriterium nicht erfüllen wurden gleich Null gesetzt und von der Verfeinerung ausgeschlossen. Man erhält dadurch eine Elektronendichteverteilung des eingelagerten Käfigs. In der Einlagerungsverbindung $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ lässt sich eine Pnicogenlage anharmonisch verfeinern, in $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_x)$ beide Pnicogenlagen.

Die dadurch erhaltene Elektronendichteverteilung wurde in sogenannten *j.p.d.f. (joint probability density function)* Karten mit dem Programm *TecPlot* [221] visualisiert. Die *j.p.d.f.* Karten resultierende Elektronendichteverteilung, die die Pn_4S_x ($\text{Pn} = \text{P, As}$) Käfige beschreibt ist in Abbildung 4.13 gezeigt.

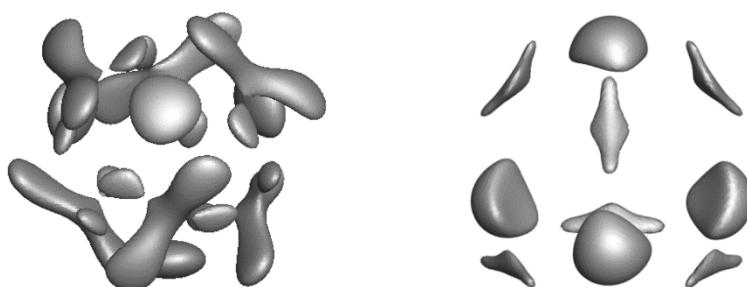


Abbildung 4.13: Die *j.p.d.f.* Karten der Elektronendichteverteilung der Pn_4S_x ($\text{Pn} = \text{P, As}$) Käfige in $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ (links) und $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_x)$ (rechts) mit 80 % Aufenthalts- wahrscheinlichkeit.

Aus den *j.p.d.f.* Karten der fehlgeordneten Käfige lässt sich eine tetraedrische Grundstruktur der Pnicogenatome vermuten, zwischen welchen sich Schwefelatome

befinden. Eine Aussage über die genaue Zusammensetzung der Käfigmoleküle zu treffen ist aus den röntgenographischen Untersuchungen nicht möglich. Aufgrund der Elektroneutralität sowohl der Matrix als auch der Käfigmoleküle kann weiterhin röntgenographisch nicht ermittelt werden, ob alle Cavitäten in der Matrix durch Pn_4S_x ($Pn = P, As$) Käfige besetzt sind.

Die in Abbildung 4.13 gezeigten *j.p.d.f.* Karten der Pn_4S_x ($Pn = P, As$) Käfige weisen, wie bereits erwähnt, vermutlich eine tetraedrische Grundstruktur aus dem jeweiligen Pnicogenatom auf. Aufgrund der dreizähligen Symmetrie im kubischen System ergeben sich also symmetriebedingt mindestens acht unterschiedliche Anordnungen der Käfige in den Cavitäten. In Abbildung 4.14 ist die $(CuI)_7(HgI_2)_3$ Matrix sowie die Einbettung der Käfigmoleküle in deren Lücken gezeigt.

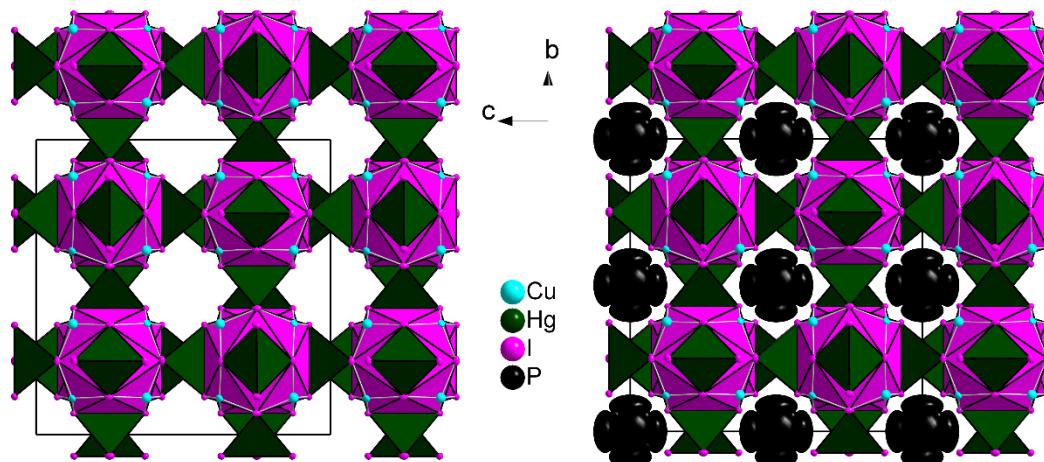


Abbildung 4.14: Aufgespannte Matrix der über tetraedrisch koordinierte Quecksilberatome verknüpften ikosaedrischen Baueinheiten. Links: Ungefüllte Matrix; Rechts: Mit der, die P_4S_x Käfigen beschreibenden Elektronendichte gefüllte Matrix. Die Elementarzelle ist jeweils mit eingezeichnet.

Die kürzeste Diagonale der Lücken der Matrix beträgt $d(Cu-Cu) = 8,4 \text{ \AA}$ im $(CuI)_7(HgI_2)_3(P_4S_x)$ sowie $d(Cu-Cu) = 8,6 \text{ \AA}$ im $(CuI)_7(HgI_2)_3(As_4S_5)$. Der Durchmesser der Käfigmoleküle beträgt gemessen am längsten Abstand der Pnicogenatome $d(P-P) = 3,4 \text{ \AA}$ im $(CuI)_7(HgI_2)_3(P_4S_x)$ sowie $d(As-As) = 4,0 \text{ \AA}$ im $(CuI)_7(HgI_2)_3(As_4S_x)$. (Die Abstände der Pnicogenatome zueinander können jedoch lediglich als Richtwerte gesehen werden, da eine exakte Lokalisation der Käfige nicht möglich ist.) Die Diskrepanz der Durchmesser der Lücken der Matrizen mit den Durchmessern der

4.3. Einschlusverbindungen

Pn_4S_x ($Pn = P, As$) Käfige ist vermutlich der Grund für die starke Fehlordnung dieser. Weiterhin ist eine Umwandlung der Modifikationen der Käfigmoleküle untereinander sowie die Besetzung der Cavitäten durch Pn_4S_x ($Pn = P, As$) Käfige mit unterschiedlicher Zusammensetzung denkbar. Im Falle des $(ZnI_2)_6(ZnS)(P_4S_x)$ konnte durch ^{31}P -NMR Spektroskopie eine Besetzung der Cavitäten innerhalb der Matrix aus Zink, Iod und Schwefel durch sowohl P_4S_3 als auch α - P_4S_4 Käfige festgestellt werden. [9]

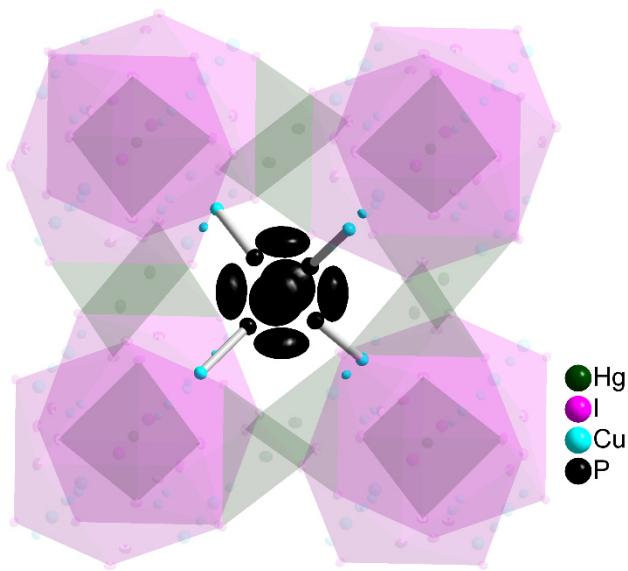


Abbildung 4.15: Umgebung die den P_4S_x Käfig beschreibenden Phosphoratome durch acht teilbesetzte Kupferlagen. Die zugehörigen ikosaedrischen Grundbaueinheiten der Matrix sind mit angedeutet. Dabei zeigen lediglich vier der Kupferatome (diese sind symmetriäquivalent) einen relevanten Bindungsabstand zum jeweiligen Käfigmolekül. Dieser beträgt $d(Cu-P) = 2,47 \text{ \AA}$ bzw. $d(Cu-As) = 2,50 \text{ \AA}$. Ob die Verknüpfung der Kupferatome über Phosphor- bzw. Arsenatome oder Schwefelatome stattfindet kann nicht belegt werden, da die Pnicogenatome ja lediglich zur Beschreibung der Elektronendichtevertteilung der Käfige dienen. In Analogie zu den in Tabelle 4.1 aufgelistete Addukten aus Kupfer(I)-iodid und Pnicogenchalkogeniden kann jedoch davon ausgegangen werden, dass im Falle $Pn = P$ die Verknüpfung über Phosphoratome und im Falle $Pn = As$ über Schwefelatome stattfindet. Der Übersicht halber sind die Schwingungsellipsoide lediglich mit 20 prozentiger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Werte für die Abstände $d(Cu-Pn)$ sind lediglich Richtwerte, da eine exakte Lokalisation der Käfige nicht möglich ist. In den in Tabelle 4.1 aufgelistete Addukten aus Kupfer(I)-iodid und Pnicogenchalkogeniden finden sich Abstände im Bereich $d(Cu-P_{\text{Käfig}}) = 2,22-2,30 \text{ \AA}$ in Addukten mit P_4S_x Käfigen sowie $d(Cu-S_{\text{Käfig}}) = 2,32-2,60$ in Addukten mit As_4S_x Käfigen.

Für die Anordnung der eingeschlossenen Käfige in den Cavitäten sind zwei Möglichkeiten denkbar. Zum einen, dass es für die interkalierten P_4S_3 Käfige keine eindeutige Vorzugsorientierung gibt, und diese somit innerhalb der Lücken – bis zu einem gewissen Grad – frei rotieren können. Zum anderen ist jeder Käfig durch acht teilbesetzte Kupferlagen (Cu_1 , Cu_4) umgeben (fehlgeordnete, tetraedrische Umgebung), siehe dazu Abbildung 4.15. Für eine tetraedrische Koordination der interkalierten Pn_4S_x ($Pn = P$, As) Käfige durch Kupferatome stehen somit mindestens zwei unterschiedliche Anordnungen der Käfige in der jeweiligen Matrix zur Verfügung. Außerdem ist denkbar, dass der jeweilige Käfig zusätzlich in Richtung eines der koordinierenden Kupferatome verschoben ist.

Die Struktur(-en) der eingelagerten Käfigmoleküle können röntgenographisch nicht endgültig aufgeklärt werden. Um eine Aussage über deren Struktur zu treffen müssen spektroskopische Methoden herangezogen werden.

4.3.1.3 Pulverdiffraktometrie

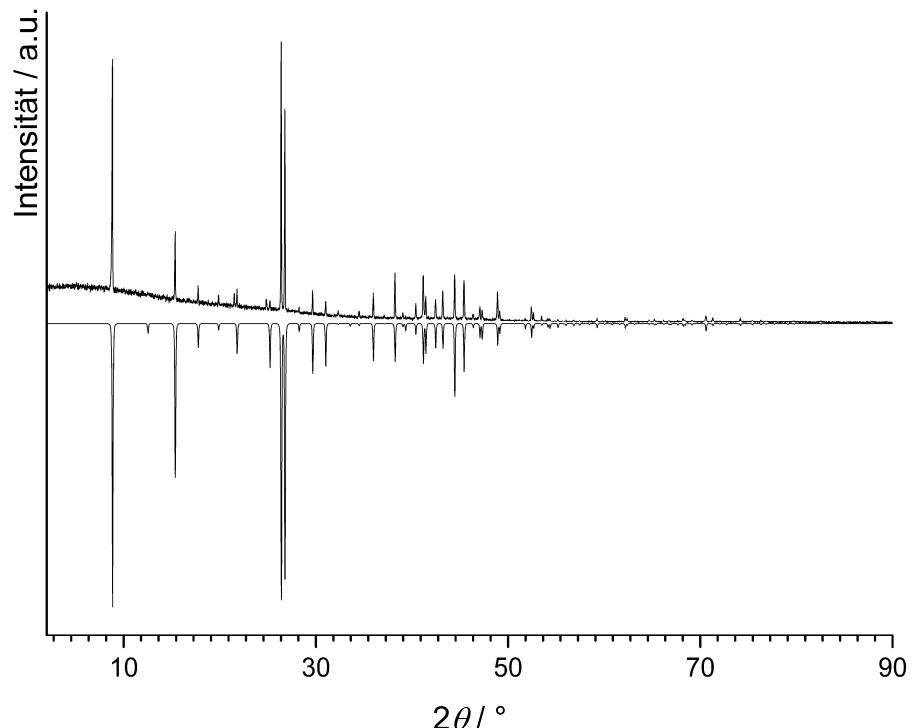


Abbildung 4.16: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Kapillare; $CuK_{\alpha 1}$) von $(CuI)_7(HgI_2)_3(P_4S_3)$ im Vergleich mit einem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm, welches mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

4.3. Einschlusverbindungen

Zur Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms wurden einige Kristalle von $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ separiert, verrieben, in eine Kapillare gefüllt und vermessen. Das erhaltene Diffraktogramm ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung des gemessenen und des berechneten Diffraktogramms.

Das gezeigte Diffraktogramm wurde anhand von 45 Reflexen verfeinert, wobei 42 Reflexe einzeln und 3 Reflexe nicht indiziert werden konnten. (Die drei Fremdreflexe weisen sehr kleine Intensitäten auf. Sie lassen sich nicht indizieren.) Details zur Indizierung finden sich im Anhang unter Abbildung A 14 und Tabelle A 40. Die Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms konvergierte mit einem Figure of Merit (F30) von 217,1 gegen die Zellkonstante $a = 19,950(1)$ Å. Die leichte Abweichung zu den am Einkristall bestimmten Gitterparameter lässt sich durch die Temperaturdifferenz von 170 K erklären.

4.3.1.4 UV-VIS Spektroskopie

Zur UV-VIS spektroskopischen Untersuchung von $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ wurden einige Kristalle mit BaSO_4 verrieben. Das nach Kubelka-Munk transformierte Spektrum ist in Abbildung 4.17 gezeigt. $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ weist eine Bandlücke von 2,11 eV auf, was einer Absorptionskante von 588 nm entspricht. Die ermittelte Bandlücke stimmt gut mit der orangen Farbe des Pulvers überein, das man durch Homogenisieren von $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ Kristallen erhält.

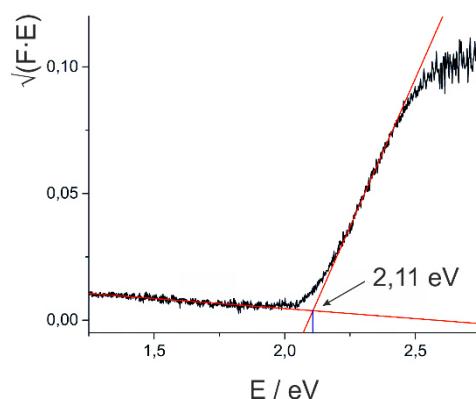


Abbildung 4.17: Nach Kubelka Munk transformiertes Festkörper-Remissionsspektrum. Die Auswertung des erhaltenen Absorptionsspektrums ergab eine optische Bandlücke von 2,11 eV.

4.3.1.5 Ramanspektroskopie

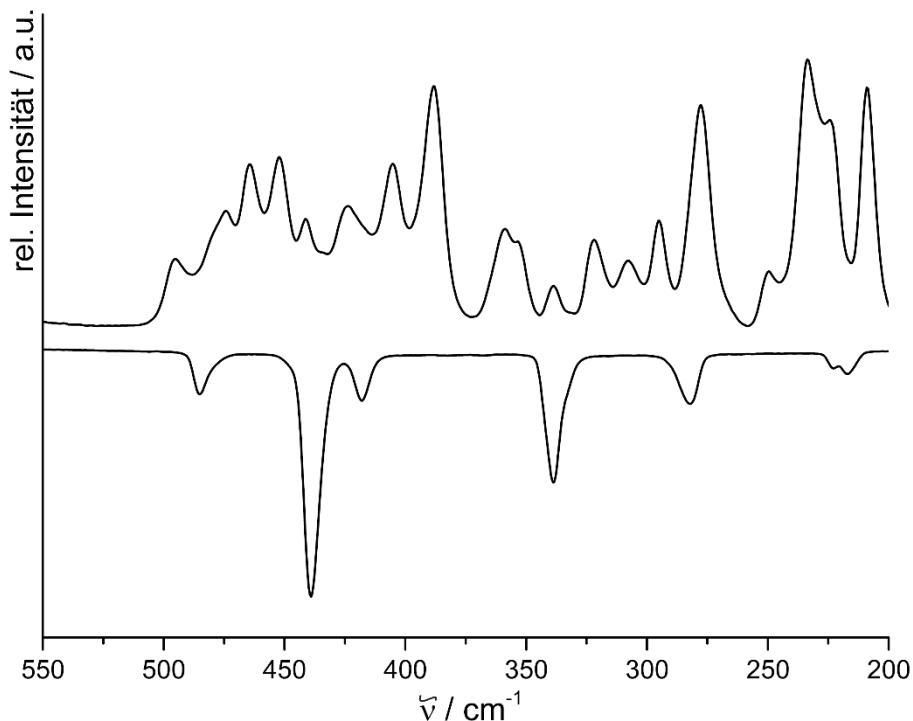


Abbildung 4.18: Ramanspektrum von $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ im Vergleich mit einem mit negativen Intensitäten dargestelltem Vergleichsspektrum von P_4S_3 .

Auch für die Ramanspektroskopie wurden einige Kristalle von $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ homogenisiert in Kapillaren eingefüllt und vermessen. Der Bereich unterhalb 200 cm^{-1} muss Gerüstschwingungen der Matrix aus Cu, I und Hg zugeordnet werden, und ist deshalb nicht mit angegeben. Die Schwingungen darüber sind sehr schwach und relativ schlecht aufgelöst. Eine eindeutige Zuordnung der Banden ist jedoch nicht möglich. Das erhaltene Spektrum überhalb 200 cm^{-1} ist in Abbildung 4.18 gezeigt. Eine mögliche Zuordnung der Ramanbanden in Tabelle 4.8 gegeben. Ein ähnliches Problem kennt man vom Ramanspektrum des $\text{Cd}_7\text{I}_{12}\text{S}\cdot(\text{As}_4\text{S}_x)$.^[7]

Die Zuordnung der Ramanbanden erfolgt über den Vergleich eines Spektrums von P_4S_3 sowie Literaturdaten.^[222-225] Aus dem Ramanspektrum liegt nahe, dass es sich beim interkalierten Käfig hauptsächlich um P_4S_3 handelt. Ein endgültiger Rückschluss auf die Form und Zusammensetzung des eingelagerten P_4S_x Käfigs lässt sich jedoch auch durch Ramanspektroskopie nicht ziehen.

4.3. Einschlusverbindungen

Tabelle 4.8: Zuordnung der Ramanbanden zu den möglichen Schwingungen. Die Zuordnung der sehr schwachen Banden jenseits von 200 Wellenzahlen gestaltet sich als sehr schwierig.

209 cm ⁻¹	w	
224 cm ⁻¹	w	P ₄ S ₃
234 cm ⁻¹	w	Cu-P
250 cm ⁻¹	vw	Cu-P
278 cm ⁻¹	w	P ₄ S ₃
295 cm ⁻¹	vw	Cu-P
308 cm ⁻¹	vw	
322 cm ⁻¹	vw	Cu-P
339 cm ⁻¹	vw	P ₄ S ₃
353 cm ⁻¹	vw	
359 cm ⁻¹	vw	
388 cm ⁻¹	w	P ₄ S ₃
405 cm ⁻¹	w	Cu-P
424 cm ⁻¹	w	P ₄ S ₃
441 cm ⁻¹	w	P ₄ S ₃
452 cm ⁻¹	w	P ₄ S ₃
464 cm ⁻¹	w	
474 cm ⁻¹	w	
496 cm ⁻¹	w	P ₄ S ₃

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach und sh = Schulter

4.3.1.6 Thermische Analyse

Wie bereits erwähnt, ist bei der Synthese der Verbindungen ein Überschuss an Quecksilber(II)-iodid nötig. Es hat sich gezeigt, dass beim Erhitzen von (CuI)₇(HgI₂)₃(P₄S_x) in einem ausreichend großen Gefäß ein Teil der Verbindung absublimiert. Dabei entsteht rotes und gelbes Sublimationsprodukt. Dies legte den Verdacht nahe, dass HgI₂ aus der Verbindung heraus sublimiert, da diese Verbindung in zwei Modifikationen vorliegt, welche rot und gelb sind. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde eine thermogravimetrische Untersuchung angestellt, deren Ergebnis in Abbildung 4.19 gezeigt ist.

Nach der Messung blieb ein schwarzes Pulver zurück, welches stark hygroskopische ist.

Es zeigt sich ein Massenverlust von 80 % (m_{Start} = 17,1218 mg, Δm = 14,037 mg) dessen Onset Point bei 100 °C liegt. Dieser hohe Massenverlust kann – mit der Annahme x = 3 für den P₄S_x Käfig – durch Zersetzung der Probe und absublimieren von sämtlichem enthaltenen Quecksilber, Iod und Schwefel erklärt werden.

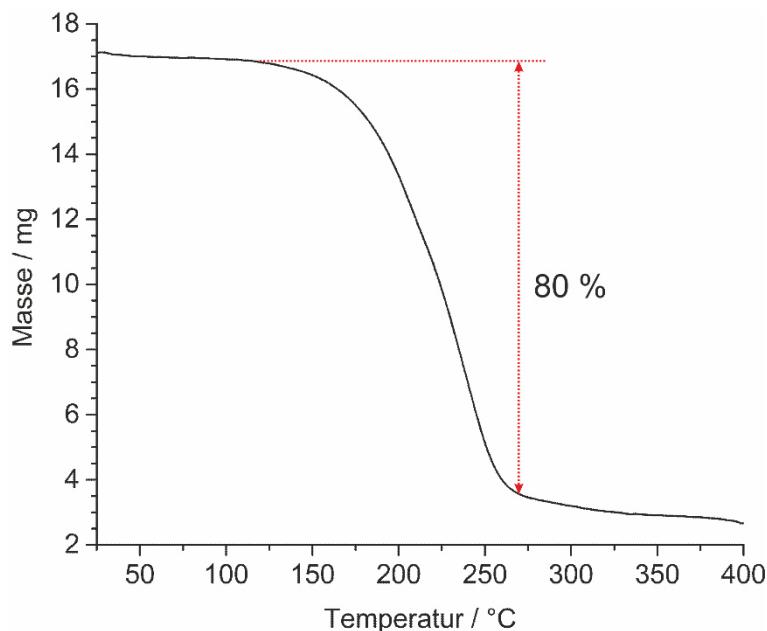


Abbildung 4.19: Thermogramm der thermogravimetrischen Untersuchung an $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$.

Es ist jedoch fraglich, ob eine Zersetzung in CuP_n , HgI_2 , I_2 und Schwefel stattfinden kann, wurde doch die Verbindung $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ durch Einwirken von elementarem Iod auf CuP_2 durch Möller und Jeitschko entdeckt:

“In Cu-P samples, where iodine was added to obtain better crystallized products, we had occasionally observed a new compound, $\text{Cu}_2\text{P}_3\text{I}_2$.” [4]

Allerdings kann durch diese Messung die Notwendigkeit des HgI_2 Überdrucks im Reaktionsgemisch eindeutig belegt werden, da die Verbindung anderenfalls bei der gewählten Synthesetemperatur sofort in ihre Bestandteile zerfallen würde.

Weiterhin wurden DTA Messungen in verschlossene Ampullen an verriebenen $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ Kristallen durchgeführt, wobei jedoch keine Effekte beobachtet werden konnten.

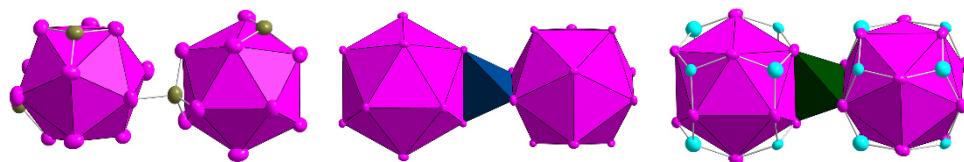
4.3. Einschlusverbindungen

4.3.2 Vergleichende Betrachtungen der Einschlusverbindungen

Der Aufbau der Einschlusverbindungen $\text{Cd}_7\text{I}_{12}\text{S}\cdot(\text{As}_4\text{S}_x)$ [7], $(\text{ZnI}_2)_6(\text{ZnS})(\text{P}_4\text{S}_x)$ [9] und $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{Pn}_4\text{S}_x)$ ($\text{Pn} = \text{P, As}$) wird in Tabelle 4.9 verglichen, und eine allgemeine systematische Schreibweise eingeführt, da diese sehr hohe strukturchemische Übereinstimmung zeigen. In all diesen Verbindungen liegen innerhalb der aus I_{12} Ikosaedern aufgespannten Matrizen fehlgeordnete Pn_4S_x Käfige ($\text{Pn} = \text{P, As}$) vor.

Tabelle 4.9: Vergleich der Einschlusverbindungen $\text{Cd}_7\text{I}_{12}\text{S}\cdot(\text{As}_4\text{S}_x)$, $(\text{ZnI}_2)_6(\text{ZnS})(\text{P}_4\text{S}_x)$ und $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{Pn}_4\text{S}_x)$ ($\text{Pn} = \text{P, As}$)

Verbindung	$\text{Cd}_7\text{I}_{12}\text{S}\cdot(\text{As}_4\text{S}_x)$	$(\text{ZnI}_2)_6(\text{ZnS})(\text{P}_4\text{S}_x)$	$(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{Pn}_4\text{S}_x)$; ($\text{Pn} = \text{P, As}$)
allgemeine Schreibweise	$(\text{CdI}_2)_6(\text{CdS})(\text{As}_4\text{S}_x)$	$(\text{ZnI}_2)_6(\text{ZnS})(\text{P}_4\text{S}_x)$	$(\text{CuI})_6(\text{CuI})(\text{HgI}_2)_3(\text{Pn}_4\text{S}_x)$
Grund- Baueinheit der Matrix	$(\text{SCd}_4)@\text{I}_{12}$	$(\text{SZn}_4)@\text{I}_{12}$	$(\text{ICu}_4)@\text{I}_{12}$
Verknüpfung zwischen zwei $(\text{EZ}_4)@\text{I}_{12}$ Ikosaedern	direkt, pro Ikosaeder dreimal Cd-I und dreimal I-Cd	sechs ZnI_4 Tetraeder	sechs HgI_4 Tetraeder
Struktur- beschreibende Summenformel	$[(\text{SCd}_4)@\text{I}_{12}][\text{Cd}_3][\text{As}_4\text{S}_x]$	$[(\text{SZn}_4)@\text{I}_{12}][\text{Zn}_{6/2}][\text{P}_4\text{S}_x]$	$[(\text{ICu}_4)@\text{I}_{12}][\text{Cu}_3]$ $[\text{Hg}_{6/2}][\text{Pn}_4\text{S}_x]$



Die Durchmesser der I_{12} Ikosaeder betragen im $(\text{ZnI}_2)_6(\text{ZnS})(\text{P}_4\text{S}_x)$ $d(\text{I}-\text{I}) = 8,1 \text{ \AA}$, im $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$ $d(\text{I}-\text{I}) = 8,4 \text{ \AA}$, im $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_x)$ $d(\text{I}-\text{I}) = 8,6 \text{ \AA}$ und im $\text{Cd}_7\text{I}_{12}\text{S}\cdot(\text{As}_4\text{S}_x)$ $d(\text{I}-\text{I}) = 8,6 \text{ \AA}$. Die Ikosaeder sind alle nahezu gleich groß, zeigen jedoch unterschiedliche Verknüpfungsmuster. Die weichen d^{10} Ionen zeigen also keinen Präferenzen für deren Koordination in diesen Einschlusverbindungen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit gelang es erstmals, molekulare Addukte mit As_4S_4 Käfigen zu synthetisieren. Mit TaCl_5 konnten zwei Addukte des Typs $(\text{TaCl}_5)_n(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$ ($n = 1, 2$) erhalten werden. Bemerkenswert ist, dass die Reaktion von Titan(IV)-chlorid mit As_4S_4 Käfigen zu einem Addukt führt, in welchem ein intakter Käfig vorliegt, da bei entsprechenden Reaktionen mit Phosphorhalkogeniden in einer vorangegangenen Arbeit stets eine Fragmentierung des Käfigs beobachtet wurde. Damit ist $(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ die erste Verbindung dieser Art.

Die literaturbekannten Cokristalle $(\text{M}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ konnten nun phasenreinen dargestellt werden, sowie dieses Konzept auf den neuen Cokristall $(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ ausgeweitet werden.

Mit $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ hingegen wurde bei Reaktionen mit P_4S_x interessanterweise weder ein Addukt, noch ein Cokristall gefunden. Stattdessen entsteht eine zweikernige Komplexverbindung mit einer Rhenium-Rhenium Dreifachbindung.

Da einige Halogenide der frühen Übergangsmetalle in Schwefelkohlenstoff schlechte Lösungseigenschaften zeigen, setzte man Tetrahydrofuran zur Erhöhung der Löslichkeit zu. Dadurch resultierten jedoch unbeabsichtigt THF Adduktverbindungen. Mit $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ erhielt man Einkristalle von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$. Diese Verbindung ist zwar schon lange literaturbekannt, die feste Phase dieser Verbindung wurde jedoch noch nie charakterisiert. Auf analogem Syntheseweg konnte auch die neue zweikernige Komplexverbindung $\text{W}_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$ isoliert werden. Diese weist wiederum eine Metall-Metall Bindung auf. Bei diesen Reaktionen unterstützt P_4S_3 vermutlich die Kristallisation ohne selbst aktiv an der Reaktion teil zu nehmen.

Mit $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ konnten bei den gewählten Bedingungen keine Addukte von As_4S_4 Käfigen erhalten werden. Es wäre interessant, in Zukunft die Reaktivität von molekularen As_4Se_x Käfigen in ähnlichen Experimenten zu untersuchen, auch wenn sich deren Synthese als sehr aufwendig gestaltet.

Im Weiteren ist es gelungen durch Solvothermalsynthese erstmals das Addukt $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$ zu erhalten. Ähnliche Addukte mit CuI und CuBr waren bereits bekannt. Diese Addukt jedoch wurde bis dato aufgrund seiner Empfindlichkeit bezüglich des Zerfalls in AsCl_3 noch nicht beobachtet. Auch hier ist es von Interesse, ob mit As_4Se_x ähnliche Reaktionen beobachtet werden können.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im letzten Teil der Arbeit konnten neue Einschlusverbindungen gewonnen werden, bei denen stark fehlgeordnete Pnukogenchalcogenide in eine Matrix aus durch HgI_4 Tetraeder verknüpfte $(\text{ICu}_4)@\text{I}_{12}$ Ikosaeder eingebettet sind. Zusammen mit den sehr ähnlichen Verbindung $\text{Cd}_7\text{I}_{12}\text{S}\cdot(\text{As}_4\text{S}_x)$ und $(\text{ZnI}_2)_6(\text{ZnS})(\text{P}_4\text{S}_x)$ konnte eine Strukturbeschreibende Summenformel entwickelt werden, welches die Natur dieser Einschlusverbindungen erklärt. Diese Summenformel muss in weiteren Arbeiten überprüft werden um eine allgemein gültige Schreibweise entwickeln zu können. Dabei wäre es ratsam, divalente Halogenide der Gruppe 10 wie CdI_2 und ZnI_2 mit Kupfer(I)-iodid entsprechender Reaktionen zu unterziehen. Es konnte gezeigt und erläutert werden, dass sich die Verbindungen $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{Pn}_4\text{S}_x)$ ($\text{Pn} = \text{P, As}$) nur unter HgI_2 Überdruck bilden können. Der extrem hohe Massenverlust in thermogravimetrischen Untersuchungen jedoch war nicht endgültig zu klären. Struktur und Dynamik der interkalierten Pn_4S_x Käfige sollte NMR-Festkörperspektroskopisch weiter untersucht werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann, N. Wiberg,
Lehrbuch der Anorganischen Chemie,
Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**.
- [2] L. Stryer, Ed.,
Biochemistry, 4th Revised Edition,
Spektrum, **1996**.
- [3] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert,
Fibrous red phosphorus,
Angew. Chem., Int. Ed. **2005**, 44, 7616-7619.
- [4] M. H. Möller, W. Jeitschko,
Preparation, properties, and crystal structure of the solid electrolytes copper phosphorus iodide
(Cu₂P₃I₂) and silver phosphorus iodide (Ag₂P₃I₂),
J. Solid State Chem. **1986**, 65, 178-189.
- [5] A. Pfitzner, E. Freudenthaler,
(CuI)₃P₁₂: a solid containing a new polymer of phosphorus predicted by theory,
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1995**, 34, 1647-1649.
- [6] A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert,
Phosphorus nanorods - two allotropic modifications of a long-known element,
Angew. Chem., Int. Ed. **2004**, 43, 4228-4231.
- [7] M. Bräu,
Gruppe 11 und 12 Halogenide als präparatives Hilfsmittel,
Dissertation, Universität Regensburg, **2007**.
- [8] T. Rödl,
Addukte der Gruppe 11 Halogenide mit Phosphor- und Arsenchalkogeniden,
Dissertation, Universität Regensburg, **2012**.
- [9] J. H. Hong,
The Host/Guest Clathrate System [(ZnI₂)₆(ZnQ)]/[Pn₄Q_x] (Pn = P, As ; Q = S, Se),
Dissertation, Universität Regensburg, **2004**.
- [10] A. Biegerl,
Der P₄Q₃-Käfig (Q = S, Se) als Baustein in Koordinationspolymeren und Metall-organischen
Gerüstverbindungen,
Dissertation, Universität Regensburg, **2010**.
- [11] P. Schwarz,
Studien zum Koordinationsverhalten von As₄S_n-Käfigmolekülen (n = 3, 4) im Grenzbereich
zwischen metallorganischer und Festkörperchemie,
Dissertation, Universität Regensburg, **2010**.
- [12] D. Hoppe,
Phospharchalkogenid-Molekülverbindungen,
Dissertation, Universität Regensburg, **2007**.

6. Literaturverzeichnis

- [13] H. Nowotnick, K. Stumpf, R. Blachnik, H. Reuter,
Phosphorus chalcogen molecules as complex ligands. Reactions with NbCl_5 ,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, 625, 693-697.
- [14] Y.-C. Leung, J. Waser,
The crystal structure of P_4S_3 ,
Acta Crystallogr. **1957**, 10, 574-582.
- [15] T. K. Chattopadhyay, W. May, H. G. von Schnering, G. S. Pawley,
X-ray and neutron diffraction study of the crystal structure of α -phosphorus sulfide (P_4S_3),
Z. Kristallogr. **1983**, 165, 47-64.
- [16] I. Raabe, S. Antonijevic, I. Krossing,
Dynamics and counterion-dependence of the structures of weakly bound Ag^+ - P_4S_3 complexes,
Chemistry **2007**, 13, 7510-7522.
- [17] H. Gruber, U. Müller,
 γ - P_4S_3 , a new modification of tetraphosphorus trisulfide,
Z. Kristallogr. **1997**, 212, 662-664.
- [18] H. J. Whitfield,
Crystal structure of tetraarsenic trisulfide,
J. Chem. Soc. A **1970**, 1800-1803.
- [19] H. J. Whitfield,
Crystal structure of the b-form of tetraarsenic trisulfide,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1737-1738.
- [20] A. Gavezzotti, F. Demartin, C. Castellano, I. Campostrini,
Polymorphism of As_4S_3 (tris-(μ_2 -sulfido)-tetra-arsenic): accurate structure refinement on natural
 α - and β -dimorphites and inferred room temperature thermodynamic properties,
Phys. Chem. Miner. **2013**, 40, 175-182.
- [21] A. M. Griffin, P. C. Minshall, G. M. Sheldrick,
Two new molecular phosphorus sulfides: α - P_4S_4 and β - P_4S_4 ; x-ray crystal structure of α - P_4S_4 ,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 809-810.
- [22] P. C. Minshall, G. M. Sheldrick,
 α -Tetraphosphorus tetrasulfide,
Acta Crystallogr., Sect. B **1978**, B34, 1326-1328.
- [23] C.-C. Chang, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman,
Synthesis of new phenylimido- and sulfido-tetraphosphorus ring and cage compounds,
Inorg. Chem. **1978**, 17, 2056-2062.
- [24] T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga,
The crystal structure of realgar,
Acta Crystallogr. **1952**, 5, 775-782.
- [25] E. J. Porter, G. M. Sheldrick,
Crystal structure of a new crystalline modification of tetraarsenic tetrasulfide (2,4,6,8-tetrathia-
1,3,5,7-tetraarsatricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octane,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1347-1349.

- [26] A. Kyono, M. Kimata, T. Hatta,
Light-induced degradation dynamics in realgar: In situ structural investigation using single-crystal X-ray diffraction study and X-ray photoelectron spectroscopy,
Am. Mineral. **2005**, *90*, 1563-1570.
- [27] P. Bonazzi, S. Menchetti, G. Pratesi,
The crystal structure of pararealgar, As_4S_4 ,
Am. Mineral. **1995**, *80*, 400-403.
- [28] S. van Houten, E. H. Wiebenga,
The crystal structure of P_4S_5 ,
Acta Cryst. **1957**, *10*, 156-160.
- [29] A. Vos, R. Olthof, F. van Bolhuis, R. Botterweg,
Refinement of the crystal structures of some phosphorus sulfides,
Acta Crystallogr. **1965**, *19*, 864-867.
- [30] A. M. Griffin, G. M. Sheldrick,
 β -Tetraphosphorus pentasulfide,
Acta Crystallogr., Sect. B **1975**, *B31*, 2738-2740.
- [31] H. J. Whitfield,
Crystal and molecular structure of tetraarsenic pentasulfide,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1740-1742.
- [32] L. Bindi, V. Popova, P. Bonazzi,
Uzonite, As_4S_5 , from the type locality: single-crystal X-ray study and effects of exposure to light,
Can. Mineral. **2003**, *41*, 1463-1468.
- [33] R. Blachnik, U. Peukert, A. Czediwoda,
Molecular composition of solidified phosphorus-sulfur melts and the crystal structure of β - P_4S_6 ,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1995**, *621*, 1637-1643.
- [34] T. Rödl, A. Pfitzner,
The Crystal and Molecular Structure of γ - P_4S_6 ,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2011**, *637*, 1507-1510.
- [35] A. Vos, E. H. Wiebenga,
The crystal structures of P_4S_{10} and P_4S_7 ,
Acta Crystallogr. **1955**, *8*, 217-223.
- [36] D. T. Dixon, F. W. B. Einstein, B. R. Penfold,
The molecular and crystal structure of sulfur-deficient tetraphosphorus heptasulfide (β - P_4S_7),
Acta Crystallogr. **1965**, *18*, 221-225.
- [37] W. Hilmer,
Structure of a phosphorus(III,V) sulfide of the approximate composition P_4S_9 ,
Acta Crystallogr., Sect. B **1969**, *25*, 1229-1232.
- [38] R. Boulouch,
Production of phosphorus sulphides in the cold,
Compt. rend. **1904**, *138*, 363-365.
- [39] G. Brauer,

6. Literaturverzeichnis

- Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie,
3. Auflage ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [40] R. Blachnik, J. Matthiesen, A. Müller, H. Nowotnick, H. Reuter,
Refinement of the crystal structure of 1,3,5,7-thioxo-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetraphosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane, tetraphosphorus decasulfide, P₄S₁₀,
Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct. **1998**, 213, 233-234.
- [41] H. Nowotnick, R. Blachnik,
Two new phosphorus sulfides,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, 625, 1966-1968.
- [42] J. J. Barieux, M. C. Demarcq,
NMR evidence for the existence of P₄S₈,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 176-177.
- [43] T. BJORHOLM, H. J. JAKOBSEN,
Multiphase characterization of phosphorus sulfides by multidimensional and magic angle spinning-³¹P NMR spectroscopy. Molecular transformations and exchange pathways at high temperatures,
J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 27-32.
- [44] T. RÖDL, R. WEIHRICH, J. WACK, J. SENKER, A. PFITZNER,
Rational Syntheses and Structural Characterization of Sulfur-Rich Phosphorus Polysulfides: α -P₂S₇ and β -P₂S₇,
Angew. Chem., Int. Ed. **2011**, 50, 10996-11000, S10996/10991-S10996/10995.
- [45] N. MORIMOTO,
The crystal structure of orpiment (As₂S₃) redefined,
Mineralog. J. (Japan) **1954**, 1, 160-169.
- [46] D. J. E. MULLEN, W. NOWACKI,
Sulfides and sulfo salts. 65. Refinement of the crystal structures of realgar, AsS, and orpiment, As₂S₃,
Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. **1972**, 136, 48-65.
- [47] A. R. KAMPF, R. T. DOWNS, R. M. HOUSLEY, R. A. JENKINS, J. HYRSI,
Anorpiment, As₂S₃, the triclinic dimorph of orpiment,
Mineral. Mag. **2011**, 75, 2857-2867.
- [48] A. RABENAU,
The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry,
Angew. Chem. **1985**, 97, 1017-1032.
- [49] STOE WinX^{POW}, Version 3.06, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2009**.
- [50] Rigaku XRD Products, CrysAlisPro, Version 171.38.42b, **2016**.
- [51] L. J. FARRUGIA,
WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography,
J. Appl. Crystallogr. **1999**, 32, 837-838.
- [52] L. J. FARRUGIA,
WinGX and ORTEP for Windows: an update,

- J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854.
- [53] G. M. Sheldrick,
SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination,
Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. **2015**, *71*, 3-8.
- [54] G. M. Sheldrick,
A short history of SHELX,
Acta Crystallogr A **2008**, *64*, 112-122.
- [55] XPREP - Data Preparation & Space Exploration, Ver. 5.2/NT, Bruker Analytical X-ray Systems, **1997**.
- [56] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus,
Jana2006, The crystallographic computing system,
Prag, **2006**.
- [57] L. Palatinus, G. Chapuis,
SUPERFLIP. A computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions,
J. Appl. Crystallogr. **2007**, *40*, 786-790.
- [58] A. L. Spek,
Single-crystal structure validation with the program PLATON,
J. Appl. Crystallogr. **2003**, *36*, 7-13.
- [59] Endeavour, Version 1.7g, Crystal Impact GbR, Bonn, **2010**.
- [60] OMEGA, Programm zur Steuerung der Spektralphotometer der OMEGA-Serie, Version 3.3, Bruins Instruments, Puchheim, **2004**.
- [61] E. Riedel,
Moderne Anorganische Chemie,
2 Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2003**.
- [62] OMNIC 9, Version 9.2.98, Thermo Fisher Scientific, Waltham, **2012**.
- [63] MiniScopeCtrl, Version 1.0.0.251, magnettech GmbH, Berlin, **2009**.
- [64] F. Neese,
The ORCA program system,
Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. **2012**, *2*, 73-78.
- [65] P. Hohenberg, W. Kohn,
Inhomogeneous Electron Gas,
Phys. Rev. **1964**, *136*, B864-B871.
- [66] W. Kohn, L. J. Sham,
Self-consistent equations including exchange and correlation effects,
1965, Univ. of California, 21 pp.
- [67] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof,
Generalized gradient approximation made simple,

6. Literaturverzeichnis

- Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [68] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof,
Generalized gradient approximation made simple. [Erratum to document cited in CA126:51093],
Phys. Rev. Lett. **1997**, *78*, 1396.
- [69] F. Weigend, R. Ahlrichs,
Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for
H to Rn: Design and assessment of accuracy,
Phys. Chem. Chem. Phys. **2005**, *7*, 3297-3305.
- [70] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs,
Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr,
J. Chem. Phys. **1994**, *100*, 5829-5835.
- [71] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs,
Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate
Coulomb potentials,
Theor. Chem. Acc. **1997**, *97*, 119-124.
- [72] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs,
Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms lithium to krypton,
J. Chem. Phys. **1992**, *97*, 2571-2577.
- [73] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs,
Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H-Kr,
J. Chem. Phys. **2003**, *119*, 12753-12762.
- [74] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg,
Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main
group elements: Application to PbH and PbO,
J. Chem. Phys. **2000**, *113*, 2563-2569.
- [75] P. A. M. Dirac,
Quantum mechanics of many-electron systems,
Proc. R. Soc. London, Ser. A **1929**, *123*, 714-733.
- [76] J. C. Slater,
A simplification of the Hartree-Fock method,
Phys. Rev. **1951**, *81*, 385-390.
- [77] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair,
Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations:
a critical analysis,
Can. J. Phys. **1980**, *58*, 1200-1211.
- [78] A. D. Becke,
Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,
Phys. Rev. A: Gen. Phys. **1988**, *38*, 3098-3100.
- [79] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr,
Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron
density,
Phys. Rev. B: Condens. Matter **1988**, *37*, 785-789.

- [80] A. D. Becke,
Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,
J. Chem. Phys. **1993**, *98*, 5648-5652.
- [81] S. Portmann, H. P. Luthi,
Molekul: an interactive molecular graphics tool,
Chimia **2000**, *54*, 766-769.
- [82] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler,
ELF: the electron localization function,
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1997**, *36*, 1808-1832.
- [83] A. Savin,
On the significance of ELF basins,
J. Chem. Sci. (Bangalore, India) **2005**, *117*, 473-475.
- [84] A. D. Becke, K. E. Edgecombe,
A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems,
J. Chem. Phys. **1990**, *92*, 5397-5403.
- [85] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. Von Schnering,
A new look at electron localization,
Angew. Chem. **1991**, *103*, 421-424 (See also Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1991, 1930(1994),
1409-1912).
- [86] B. Silvi, A. Savin,
Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions,
Nature (London) **1994**, *371*, 683-686.
- [87] T. F. Fässler, A. Savin,
Visualizing the chemical bond. The electron localization function. Visualizing the Pauli repulsion,
Chem. Unserer Zeit **1997**, *31*, 110-120.
- [88] J. K. Burdett, T. A. McCormick,
Electron Localization in Molecules and Solids: The Meaning of ELF,
J. Phys. Chem. A **1998**, *102*, 6366-6372.
- [89] V. Tsirelson, A. Stash,
Determination of the electron localization function from electron density,
Chem. Phys. Lett. **2002**, *351*, 142-148.
- [90] E. Chamorro, P. Fuentealba, A. Savin,
Electron probability distribution in AIM and ELF basins,
J. Comput. Chem. **2003**, *24*, 496-504.
- [91] B. Silvi,
How topological partitions of the electron distributions reveal delocalization,
Phys. Chem. Chem. Phys. **2004**, *6*, 256-260.
- [92] B. Silvi, I. Fourre, M. E. Alikhani,
The Topological Analysis of the Electron Localization Function. A Key for a Position Space
Representation of Chemical Bonds,
Monatsh. Chem. **2005**, *136*, 855-879.

6. Literaturverzeichnis

- [93] R. F. W. Bader,
The Quantum Mechanical Basis of Conceptual Chemistry,
Monatsh. Chem. **2005**, 136, 819-854.
- [94] J. Poater, M. Duran, M. Sola, B. Silvi,
Theoretical Evaluation of Electron Delocalization in Aromatic Molecules by Means of Atoms in
Molecules (AIM) and Electron Localization Function (ELF) Topological Approaches,
Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.) **2005**, 105, 3911-3947.
- [95] T. Lu, F. Chen,
Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer,
J. Comput. Chem. **2012**, 33, 580-592.
- [96] K. A. Becker, H. J. Forth, I. N. Stranski,
Evaporation processes of arsenolite and claudetite crystals,
Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **1960**, 64, 373-380.
- [97] A. Pfitzner,
The use of copper(I) halides as a preparative tool,
Chem. - Eur. J. **2000**, 6, 1891-1898.
- [98] R. W. G. Wyckoff, E. Ponsjak,
The crystal structures of the cuprous halides,
J. Am. Chem. Soc. **1922**, 44, 30-36.
- [99] M. Zoppi, G. Pratesi,
The dual behavior of the β -As₄S₄ altered by light,
Am. Mineral. **2012**, 97, 890-896.
- [100] P. Naumov, P. Makreski, G. Jovanovski,
Direct Atomic Scale Observation of Linkage Isomerization of As₄S₄ Clusters during the
Photoinduced Transition of Realgar to Pararealgar,
Inorg. Chem. **2007**, 46, 10624-10631.
- [101] P. Bonazzi, L. Bindi, G. Pratesi, S. Menchetti,
Light-induced changes in molecular arsenic sulfides: state of the art and new evidence by
single-crystal X-ray diffraction,
Am. Mineral. **2006**, 91, 1323-1330.
- [102] R. Blachnik, A. Hoppe,
Preparation and thermochemical study of compounds of the systems phosphorus-sulfur and
phosphorus-selenium,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1979**, 457, 91-104.
- [103] D. Britnell, G. W. A. Fowles, D. A. Rice,
Preparation of halide sulfides and halide selenides of molybdenum and tungsten,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 2191-2194.
- [104] M. G. B. Drew, R. Mandyczewsky,
Crystal and molecular structures of tungsten(VI) sulfide tetrachloride and tungsten(VI) sulfide
tetrabromide,
J. Chem. Soc. A **1970**, 2815-2818.
- [105] A. Lipka,
An x-ray structure redetermination of antimony trichloride,

- Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *B35*, 3020-3022.
- [106] D. Hoppe, A. Pfitzner,
Adduct compounds $(MCl_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Ch}_4)$ with $M = \text{Nb, Ta}$ and $Ch = \text{S, Se}$,
Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci. **2009**, *64*, 58-62.
- [107] D. Hoppe, D. Schemmel, M. Schütz, A. Pfitzner,
Nb and Ta adducts: connecting d^0 metal chlorides and phosphorus sulfide cages,
Chem. Eur. J. **2009**, *15*, 7129-7138.
- [108] L. L. Hawes,
A semibonded compound in the series $\text{SnI}_4\text{-S}_8$,
Nature (London, U. K.) **1962**, *196*, 766-767.
- [109] R. Laitinen, J. Steidel, R. Steudel,
The crystal structures and Raman spectra of 2 sulfur.tin tetraiodide ($2\text{S}_8\text{-SnI}_4$) and 2 sulfur
selenium.tin tetraiodide ($2\text{SnSe}_{8-n}\text{-SnI}_4$),
Acta Chem. Scand., Ser. A **1980**, *A34*, 687-693.
- [110] F. A. Cotton, P. A. Kibala, R. B. W. Sandor,
Structural characterization of tungsten hexachloride-cyclo-octasulfur,
Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **1989**, *C45*, 1287-1289.
- [111] J. Eicher, P. Klingelhoefer, U. Müller, K. Dehnicke,
Reaction of trithiazyl chloride with titanium tetrachloride. Crystal structure of $(\text{S}_4\text{N}_5)_2[\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}]$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1984**, *514*, 79-84.
- [112] A. Pfitzner, D. Hoppe,
 $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$: A co-crystal of $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ and P_4S_{10} ,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, *632*, 1771-1775.
- [113] D. L. Hughes, J. D. Lane, R. L. Richards,
Preparation and x-ray crystal structure of the adduct tetrachloro(sulfido)tungsten(VI)-
cyclooctasulfur(1/1),
J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1991**, 1627-1629.
- [114] U. Thewalt, K. Holl,
Metal complexes with tetrasulfur tetranitride ligands. The structures of two complexes of
composition $[\text{TiCl}_4(\text{S}_4\text{N}_4)]_2$,
Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. **1988**, *43*, 467-471.
- [115] A. E. van Arkel,
Crystal structure and physical properties,
Physica (The Hague) **1924**, *4*, 286-301.
- [116] A. Biegerl, E. Brunner, C. Gröger, M. Scheer, J. Wachter, M. Zabel,
The unexpected versatility of P_4S_3 as a building block in polymeric copper halide networks: 2,3-
P, 1,2,3-P and all-P coordination,
Chem. - Eur. J. **2007**, *13*, 9270-9276.
- [117] A. Biegerl, C. Gröger, H. R. Kalbitzer, J. Wachter, M. Zabel,
Investigation of the Coordination Behavior of P_4S_3 towards CuBr ,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2010**, *636*, 770-774.

6. Literaturverzeichnis

- [118] A. Biegerl, D. Piryazev, M. Scheer, J. Wachter, A. Virovets, M. Zabel,
 P_4S_3 and P,P' or N,N' Donors as Competitive Building Blocks in Copper(I) Coordination
Polymers,
Eur. J. Inorg. Chem. **2011**, 2011, 4248-4255.
- [119] S. Reiser, G. Brunklaus, J. H. Hong, J. C. C. Chan, H. Eckert, A. Pfitzner,
 $(CuI)_3P_4S_4$: preparation, structural, and NMR spectroscopic characterization of a copper(I)
halide adduct with β - P_4S_4 ,
Chem. - Eur. J. **2002**, 8, 4228-4233.
- [120] P. Schwarz, J. Wachter, M. Zabel,
Novel coordination modes for E_4S_3 cage molecules ($E = P, As$) in unprecedented quaternary
 $As_4S_3(CuCl)_n$ ($n = 1,2$) solid-state phases,
Eur. J. Inorg. Chem. **2008**, 5460-5463.
- [121] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss,
Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements,
Theor. Chim. Acta **1990**, 77, 123-141.
- [122] D. Schemmel,
Ab initio Investigations on H Bonded Molecular Clusters,
Dissertation, Universität Regensburg, **2010**.
- [123] J. Pipek, P. G. Mezey,
A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear
combination of atomic orbital wave functions,
J. Chem. Phys. **1989**, 90, 4916-4926.
- [124] S. B. Artemkina, N. G. Naumov, A. V. Virovets, S. G. Kozlova, V. E. Fedorov,
A new square niobium cluster $\{Nb_4(\mu_4-O)I_8\}^{2+}$. Crystal structure of a $[Nb_4O I_8][Mo_6I_{14}]^\infty$ polymer,
J. Struct. Chem. **2011**, 52, 389-394.
- [125] M. Anderson, L. Bosio, J. Bruneaux-Pouille, R. Fourme,
Toluene: crystal and molecular structure of the stable α -phase and of the amorphous state,
J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. **1977**, 74, 68-73.
- [126] O. V. Dolomanov, A. J. Blake, N. R. Champness, M. Schroeder,
OLEX: new software for visualization and analysis of extended crystal structures,
J. Appl. Crystallogr. **2003**, 36, 1283-1284.
- [127] D. Hoppe, A. Pfitzner,
Ring-shaped $[(TiCl_2)(1,3-P_2S_8)]_2$ Molecules Containing Uncommon $[P_2S_8]^{2-}$ Anions,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2009**, 635, 1986-1990.
- [128] W. Scheuermann, G. J. Ritter,
Raman spectra of cinnabar (HgS), realgar (As_4S_4), and orpiment(As_2S_3),
Z. Naturforsch. A **1969**, 24, 409-412.
- [129] A.-R. Allouche,
Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares,
J. Comput. Chem. **2011**, 32, 174-182.
- [130] M. R. Ryzhikov, V. A. Slepkov, S. G. Kozlova, S. P. Gabuda,
Evolution of chemical bonding and electron density rearrangements during $D_{3h} \rightarrow D_{3d}$ reaction
in monolayered TiS_2 : A QTAIM and ELF study,

- J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1641-1645.
- [131] H. F. Franzen, J. G. Smeggil,
Crystal structure of Ta₆S,
Acta Crystallogr., Sect. B **1970**, *26*, 125-129.
- [132] B. Harbrecht,
The triclinic modification of tantalum sulfide (Ta₆S),
J. Less-Common Met. **1988**, *138*, 225-234.
- [133] H. F. Franzen, J. G. Smeggil,
Crystal structure of ditantalum monosulfide,
Acta Crystallogr., Sect. B **1969**, *25*, 1736-1741.
- [134] S. J. Kim, K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks,
Single-crystal structure of tantalum sulfide (Ta₃S₂). Structure and bonding in the Ta₆S_n (*n* = 1,3,4,5) pentagonal-antiprismatic chain compounds,
Inorg. Chem. **1991**, *30*, 159-164.
- [135] V. K. Slovyanskikh, N. T. Kuznetsov, N. V. Gracheva,
Mixed niobium uranium sulfide (NbUS₃) and tantalum uranium sulfide (TaUS₃),
Zh. Neorg. Khim. **1984**, *29*, 1898-1900.
- [136] G. A. Scholz, R. F. Frindt,
Structure and staging of intercalated silver tantalum sulfide (Ag_xTaS₂) and silver titanium sulfide (Ag_xTiS₂),
Mater. Res. Bull. **1980**, *15*, 1703-1716.
- [137] L. E. Conroy, K. R. Pisharody,
Preparation and properties of single crystals of the 1S and 2S polymorphs of tantalum disulfide,
J. Solid State Chem. **1972**, *4*, 345-350.
- [138] J. Wulff, A. Meetsma, S. Van Smaalen, R. J. Haange, J. L. De Boer, G. A. Wiegers,
Structure, electrical transport, and magnetic properties of the misfit layer compound lead tantalum sulfide ((PbS)_{1.13}TaS₂),
J. Solid State Chem. **1990**, *84*, 118-129.
- [139] Y. Gotoh, M. Onoda, J. Akimoto, M. Goto, Y. Oosawa,
The layered composite crystal structure of the ternary sulfide, (SnS)_{1.15}TaS₂ "SnTaS₃",
Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **1993**, *32*, 760-762.
- [140] A. Meerschaut, L. Guemas, J. Rouxel,
Structural study on tantalum trisulfide,
C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C **1980**, *290*, 215-218.
- [141] J. P. Owens, H. F. Franzen,
Preparation and structure determination of titanium sulfide (Ti₈S₃),
Acta Crystallogr., Sect. B **1974**, *30*, 427-430.
- [142] J. P. Owens, B. R. Conard, H. F. Franzen,
The crystal structure of titanium sulfide,
Acta Crystallogr. **1967**, *23*, 77-82.
- [143] S. F. Bartram,

6. Literaturverzeichnis

Crystallography of titanium sulfides,
1958, Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., 136 pp.

- [144] H. Hahn, B. Harder,
The crystal structures of the titanium sulfides,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1956**, 288, 241-256.
- [145] M. Onoda, H. Wada,
The titanium-sulfur system: structures of $Ti_{6.9}S_9(18H)$ and $Ti_{8.2}S_{11}(33R)$ and the unit cells of 45R and 57R types of titanium sulfide,
J. Less-Common Met. **1987**, 132, 195-207.
- [146] M. Onoda, M. Saeki,
6R-type of titanium sulfide (Ti_2S_3) synthesized in a hydrogen sulfide-hydrogen atmosphere,
Chem. Lett. **1980**, 665-666.
- [147] M. Saeki,
Stability of 4H- and 12R-type titanium sulfide structures,
Nippon Kessho Gakkaishi **1985**, 27, 385-392.
- [148] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, A. H. Thompson,
Structure refinement of stoichiometric titanium disulfide,
Mater. Res. Bull. **1975**, 10, 1379-1382.
- [149] A. Dawson, A. Parkin, S. Parsons, C. R. Pulham, A. L. C. Young,
Titanium(IV) chloride at 150 K,
Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online **2002**, 58, i95-i97.
- [150] M. Somer, W. Bues, W. Brockner,
Vibrational spectra of tetraphosphorus decasulfide P_4S_{10} ,
in: Z. Naturforsch., A: Phys., Phys. Chem., Kosmophys. Tübingen; Walter de Gruyter Verlag,
1983, 38A, 163-166, Abb. 001.
- [151] M. Somer, W. Bues, W. Brockner,
Vibrational spectra of tetraphosphorus decasulfide P_4S_{10} ,
Z. Naturforsch., A: Phys., Phys. Chem., Kosmophys. **1983**, 38A, 163-166.
- [152] A. Pfitzner, D. Hoppe,
 $Nb_2Cl_{10}(P_4S_{10})_2$: A co-crystal of Nb_2Cl_{10} and P_4S_{10} ,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, 632, 1771-1775, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
Reproduced with permission.
- [153] F. A. Cotton, P. A. Kibala, R. B. W. Sandor,
Synthesis and structural characterization of a new polymorph of tungsten(VI) sulfide tetrachloride, $WSCl_4$,
Inorg. Chem. **1989**, 28, 2485-2487.
- [154] M. F. Groh, U. Müller, E. Ahmed, A. Rothenberger, M. Ruck,
Substitution of conventional high-temperature syntheses of inorganic compounds by near-room-temperature syntheses in ionic liquids,
Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci. **2013**, 68, 1108-1122.
- [155] A. Zalkin, D. E. Sands,
The crystal structure of $NbCl_5$,
Acta Crystallogr. **1958**, 11, 615-619.

- [156] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, R. B. W. Sandor,
Structure of the second polymorph of niobium pentachloride,
Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **1991**, C47, 2435-2437.
- [157] S. Rabe, U. Müller,
Crystal structure of tantalum pentachloride, $(\text{TaCl}_5)_2$,
Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct. **2000**, 215, 1-2.
- [158] J. Mukiza, T. I. A. Gerber, E. Hosten, F. Taherkhani, M. Nahali,
A $(\mu\text{-O})(\mu\text{-Br})\text{Re}^{\text{IV}}_2$ metal-metal triple bond complex with a bridging tridentate ligand: Synthesis, structure and DFT study,
Inorg. Chem. Commun. **2014**, 49, 5-7.
- [159] G. Lente, X. Shan, I. A. Guzei, J. H. Espenson,
Syntheses and Structures of Rhenium(IV) and Rhenium(V) Complexes with Ethanedithiolato Ligands,
Inorg. Chem. **2000**, 39, 3572-3576.
- [160] A. I. Baranov, G. V. Khvorykh, S. I. Troyanov,
Synthesis and crystal structure of $(\text{PCl}_4)[\text{Re}_2\text{Cl}_9]$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, 625, 1240-1242.
- [161] H. G. Hauck, P. Klingelhöfer, U. Müller, K. Dehnicke,
Chemistry of chlorothionitrene complexes of rhenium. Crystal structure of $[\text{N}(\text{SCI})_2]^+[\text{Re}_2\text{Cl}_9]$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1984**, 510, 180-188.
- [162] S. Rabe, U. Müller,
The crystal structure of $\text{SCI}_3[\text{Re}_2\text{Cl}_9]$ and its relation to the RuBr_3 type,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 830-832.
- [163] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, Z. Mester,
Chemistry of rhenium(IV) chloride. II. Structure of one of the polymorphs (β) and evidence for a new polymorph (γ),
J. Amer. Chem. Soc. **1973**, 95, 1159-1163.
- [164] N. E. Brese, M. O'Keeffe,
Bond-valence parameters for solids,
Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **1991**, B47, 192-197.
- [165] V. Derstroff, J. Ensling, V. Ksenofontov, P. Gutlich, W. Tremel,
 $\text{K}_3\text{Cr}_2(\text{PS}_4)_3$: a new chromium thiophosphate with a one-dimensional $[\text{Cr}_2(\text{PS}_4)_3]^{3-}$ anion chain,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2002**, 628, 1346-1354.
- [166] K. Saito, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki,
Theoretical Study of Rhenium Dinuclear Complexes: Re-Re Bonding Nature and Electronic Structure,
J. Phys. Chem. A **2006**, 110, 9710-9717.
- [167] L. E. Manzer,
Preparation of the paramagnetic alkyls bis(cyclopentadienyl)dimethylniobium and bis(methylcyclopentadienyl)dimethyltantalum and some six- and eight-coordinate phosphine derivatives of niobium(IV),
Inorg. Chem. **1977**, 16, 525-528.
- [168] P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, P. R. Marshall, R. A. Walton,

6. Literaturverzeichnis

- Tungsten(V) oxytrichloride and oxytribromide. II. Reactions with donor molecules and the related behavior of molybdenum(V) oxytribromide,
J. Chem. Soc., A **1968**, 1634-1638.
- [169] R. J. Kern,
Tetrahydrofuran complexes of transition metal chlorides,
J. Inorg. Nucl. Chem. **1962**, 24, 1105-1109.
- [170] F. Calderazzo, I. P. Mavani, D. Vitali, I. Bernal, J. D. Korp, J. L. Atwood,
Studies on organometallic compounds with hetero multiple bridges. V. Crystal and molecular structure of the parent rhenium complex $\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{THF})_2$ and substituted products of tricarbonylrhenium(I) derived from it,
J. Organomet. Chem. **1978**, 160, 207-222.
- [171] K. Feenan, G. W. A. Fowles,
Reactions of molybdenum(V) chloride and molybdenum(V) oxotrichloride with some oxygen and sulfur donor molecules,
Inorg. Chem. **1965**, 4, 310-313.
- [172] T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, M. Papenberg, R. Wieschollek, D. Wingbermühle,
Organomolybdenum and organotungsten reagents. III. Chemoselective, nonbasic carbonyl methylenation reagents from $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ and MoOCl_4 : formation, thermolability, and structure,
Chem. Ber. **1993**, 126, 79-87.
- [173] T. Kauffmann, J. Baune, P. Fiegenbaum, U. Hansmersmann, C. Neiteler, M. Papenberg, R. Wieschollek,
Organo molybdenum and organotungsten reagents. IV. About the chemoselectivity of the carbonyl methylenating reagent from 2 $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ and 4 CH_3Li ,
Chem. Ber. **1993**, 126, 89-96.
- [174] T. Kauffmann, B. Ennen, J. Sander, R. Wieschollek,
Transition metal-activated organic compounds. Part 13. Carbonylolefinations with organomolybdenum compounds,
Angew. Chem. **1983**, 95, 237-238.
- [175] P. M. Boorman, C. D. Garner, F. E. Mabbs,
Formation of equilibria between five- and six-coordinate chlorooxomolybdenum(V) complexes in dichloromethane,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1299-1306.
- [176] L. Favero, F. Marchetti, G. Pampaloni, S. Zacchini,
The interaction of molybdenum pentachloride with O- and S-heterocycles,
Dalton Trans. **2014**, 43, 495-504.
- [177] C. Vitzthumecker, F. Robinson, A. Pfitzner,
Structural Characterization of $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$, the pre-reagent for Kauffmann Olefination Reactions,
Monatsh. Chem. **2017**, doi:10.1007/s00706-00016-01881-00709.
- [178] H. D. Flack,
On enantiomorph-polarity estimation,
Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **1983**, A39, 876-881.
- [179] B. Odom, D. Hanneke, B. D'Urso, G. Gabrielse,

- New Measurement of the Electron Magnetic Moment Using a One-Electron Quantum Cyclotron, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 030801/030801-030801/030804.
- [180] R. Chauvin, C. Lepetit, B. Silvi, E. Alikhani, *Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry*, Springer International Publishing, Schweiz, **2016**.
- [181] V. L. Kolesnichenko, V. B. Rybakov, L. A. Aslanov, S. V. Volkov, Synthesis, structure and reactivity of binuclear metal-metal bonded molybdenum(V) and tungsten(V) thioselenohalides: molecular structure of $\text{Mo}_2(\mu\text{-S}_2)_2\text{Cl}_6(\text{SeCl}_2)_2$ and $\text{W}_2(\mu\text{-S}_2)_2\text{Cl}_6(\text{SeCl}_2)_2$, *J. Cluster Sci.* **1997**, 8, 27-45.
- [182] A. V. Virovets, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, V. E. Fedorov, Y. V. Mironov, V. P. Fedin, Preparation, vibrational spectra and x-ray structural study of bis(tetraethyl)ammonium octabromobis(disulfido)ditungstate(2-), *Koord. Khim.* **1990**, 16, 198-202.
- [183] D. J. Bergs, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, K. A. Stahl, Preparation and characterization of the heptachlorobis(tetrahydrofuran)ditungstate and octachloro(tetrahydrofuran)ditungstate anions: $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2]$ and $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{THF})]$, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2950-2954.
- [184] M. N. Sokolov, A. L. Gushchin, D. Y. Naumov, O. A. Gerasko, V. P. Fedin, Cluster Oxalate Complexes $[\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Q}_2)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ and $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Q})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$): Mechanochemical Synthesis and Crystal Structure, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2431-2436.
- [185] A. L. Gushchin, K. A. Kovalenko, M. N. Sokolov, D. Y. Naumov, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, V. P. Fedin, Reactivity of triangular oxalate cluster complexes $[\text{M}_3\text{Q}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo or W}$; $\text{Q} = \text{S or Se}$), *Russ. Chem. Bull.* **2007**, 56, 1707-1711.
- [186] M. N. Sokolov, A. L. Gushchin, K. A. Kovalenko, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, J. Sanchiz, V. P. Fedin, Triangular Oxalate Clusters $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_2)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ as Building Blocks for Coordination Polymers and Nanosized Complexes, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2115-2123.
- [187] O. A. Geras'ko, A. V. Virovets, D. N. Dybtsev, V. Klegg, V. P. Fedin, Crystal structure of a supramolecular cluster adduct with cucurbituril, $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{W}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2(\text{C}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}\text{H}_{36}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Russ. J. Coord. Chem.* **2000**, 26, 478-481.
- [188] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, K. G. Myakishev, O. A. Geras'ko, V. E. Fedorov, J. Macicek, Mechanochemical synthesis of soluble complexes containing $\text{M}_3\text{S}_7^{4+}$ and $\text{M}_3\text{Se}_7^{4+}$ fragments from polymeric $\text{M}_3\text{Y}_7\text{Br}_4$ ($\text{M} = \text{molybdenum, tungsten}$; $\text{Y} = \text{sulfur, selenium}$). The crystal structure of $(\text{PPN})_2\text{W}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$, *Polyhedron* **1991**, 10, 1311-1317.
- [189] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, O. A. Geras'ko, B. A. Kolesov, V. E. Fedorov, A. V. Mironov, D. S. Yufit, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, Triangular $\text{W}_3\text{S}_7^{4+}$ and $\text{W}_3\text{S}_4^{4+}$ tungsten complexes, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 175, 217-229.

6. Literaturverzeichnis

- [190] C. G. Young, T. O. Kocaba, X. F. Yan, E. R. T. Tiekkink, L. Wei, H. H. Murray, III, C. L. Coyle, E. I. Stiefel,
Bridging Disulfido Complexes of Molybdenum and Tungsten Formed by Reductive Sulfurization of Oxo-Molybdenum(VI) Complexes and Reductive Desulfurization of Thio(disulfido)-Tungsten(VI) Complexes,
Inorg. Chem. **1994**, 33, 6252-6260.
- [191] E. C. Brown, I. Bar-Nahum, J. T. York, N. W. Aboeella, W. B. Tolman,
Ligand Structural Effects on Cu₂S₂ Bonding and Reactivity in Side-On Disulfido-Bridged Dicopper Complexes,
Inorg. Chem. **2007**, 46, 486-496.
- [192] E. C. Brown, N. W. Aboeella, A. M. Reynolds, G. Aullon, S. Alvarez, W. B. Tolman,
A New Class of (μ - η^2 : η^2 -Disulfido)dicopper Complexes: Synthesis, Characterization, and Disulfido Exchange,
Inorg. Chem. **2004**, 43, 3335-3337.
- [193] U. P. Chaudhuri, D. R. Powell, R. P. Houser,
New examples of μ - η^2 : η^2 -disulfido dicopper(II,II) complexes with bis(tetramethylguanidine) ligands,
Inorg. Chim. Acta **2009**, 362, 2371-2378.
- [194] J. D. H. Donnay,
The lattice of rhombohedral sulfur,
Acta Crystallogr. **1955**, 8, 245.
- [195] M. Elliott,
Interatomic distances in FeS₂, CoS₂, and NiS₂,
J. Chem. Phys. **1960**, 33, 903-905.
- [196] X. Zhang, D. Meng, X. Li, L. Meng, Z. Sun,
Nature of the M-M bonding (M = Cr, Mo, and W) in [CpM(CO)₃]₂: Covalent single bond or noncovalent interaction?,
J. Organomet. Chem. **2014**, 769, 106-111.
- [197] A. Pfitzner, E. Freudenthaler,
(CuI)₂P₁₄. A novel phosphorus polymer in a copper halide matrix,
Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. **1997**, 52, 199-202.
- [198] E. Freudenthaler,
Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit polymeren Phosphor- bzw. Phosphorchalkogenid-Teilstrukturen,
Dissertation, Universität Siegen, **1997**.
- [199] A. Pfitzner, E. Freudenthaler,
Crystal structure of tricopper(I) pentadecaphosphide diiodide, Cu₃P₁₅I₂,
Z. Kristallogr. **1995**, 210, 59.
- [200] E. Freudenthaler, A. Pfitzner,
Crystal structure of Cu₁₂P₂₀Br₁₀, a polyphosphide containing a new phosphorus polymer,
Z. Kristallogr. **1997**, 212, 103-109.
- [201] A. Biegerl, C. Gröger, H. R. Kalbitzer, A. Pfitzner, J. Wachter, R. Weihrich, M. Zabel,
Structures, spectroscopic studies and solid-state thermal transformations of coordination polymers from P₄Se₃ and CuX (X=Cl, Br, I),

- J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1719-1725.
- [202] S. Nilges, T. Nilges, H. Häuseler, A. Pfitzner,
 $(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$: preparation, structural, and vibrational spectroscopic characterization of an adduct of P_8Se_3 cages to Cu_2Br_2 rhombs,
J. Mol. Struct. **2004**, *706*, 89-94.
- [203] A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges,
 $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$: an adduct of D_3 -symmetrical P_8Se_3 Cage molecules with Cu_2I_2 rhomboids,
Angew. Chem., Int. Ed. **2000**, *39*, 4160-4162.
- [204] S. Reiser, T. Nilges, A. Pfitzner,
 $(\text{CuBr})_3\text{P}_4\text{Se}_4$: a low symmetric variant of the $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ structure type,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, *629*, 563-568.
- [205] A. Pfitzner, S. Reiser,
 $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$: β - P_4Se_4 Cages between Columns of Copper Iodide,
Inorg. Chem. **1999**, *38*, 2451-2454.
- [206] A. Pfitzner, S. Reiser, H.-J. Deiseroth,
 $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$: an adduct of polymeric P_4Se_4 with CuI ,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, *625*, 2196-2201.
- [207] M. F. Bräu, A. Pfitzner,
 $\text{HgI}_2 \cdot \text{As}_4\text{S}_4$: an adduct from HgI_2 molecules and undistorted As_4S_4 cages,
Angew. Chem., Int. Ed. **2006**, *45*, 4464-4471.
- [208] W. Milius, A. Rabenau,
The crystal structure of copper selenide chloride (CuSe_2Cl) ,
Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. **1988**, *43*, 243-244.
- [209] A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth,
 CuBrSe_2 . A metastable compound in the system CuBr/Se ,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, *625*, 201-206.
- [210] H. M. Händler, P. M. Carkner,
The crystal structure of copper bromide triselenide, CuBrSe_3 ,
J. Solid State Chem. **1979**, *29*, 35-39.
- [211] O. Crottaz, F. Kubel, H. Schmid,
High temperature single crystal x-ray diffraction: structure of cubic manganese iodine and manganese bromine boracites,
J. Solid State Chem. **1995**, *120*, 60-63.
- [212] F. Kubel,
Powder diffraction refinement of cubic and rhombohedral iron iodine boracite,
Ferroelectrics **1994**, *160*, 61-65.
- [213] G. Berset, W. Depmeier, R. Boutellier, H. Schmid,
Structure of boracite $\text{Cu}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$,
Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **1985**, *C41*, 1694-1696.
- [214] W. J. Becker, G. Will,
X-ray and neutron-diffraction studies on α -Ni-I-boracite,

6. Literaturverzeichnis

- Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphys., Kristallchem.* **1970**, *131*, 139-146.
- [215] R. J. Nelmes, F. R. Thornley,
Structural studies of boracites. Cubic phase of chromium chlorine boracite, $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$,
J. Phys. C **1974**, *7*, 3855-3874.
- [216] K. L. Moran, T. E. Gier, W. T. A. Harrison, G. D. Stucky, H. Eckert, K. Eichele, R. E. Wasylishen,
Synthesis and characterization of mixed ZnSe/GaP semiconductor species included in the
sodalite structure,
J. Am. Chem. Soc. **1993**, *115*, 10553-10558.
- [217] R. Burnus, G. Meyer,
Synthesis and crystal structures of the alkali tetraiodoindates(III), AlInI_4 (A = Li, K, Rb, Cs),
Z. Anorg. Allg. Chem. **1991**, *602*, 31-37.
- [218] R. Rigamonti, V. Riccio,
Separation of fat acids and triglycerides with urea addition compounds,
Fette Seifen **1952**, *54*, 193-197.
- [219] S. Maderlehner,
Halogenocuprate(I),
Dissertation, Universität Regensburg, **2015**.
- [220] G. A. Jeffrey, M. Vlasse,
Crystal structures of the red, yellow, and orange forms of mercuric iodide,
Inorg. Chem. **1967**, *6*, 396-399.
- [221] Tecplot, Inc.,
Tecplot, Version 360, 2010, Bellevue, WA, U.S.A.,
2010.
- [222] G. R. Burns, J. R. Rollo, R. W. G. Syme,
Raman spectra of single crystals of α -phosphorus sulfide (P_4S_3),
J. Raman Spectrosc. **1988**, *19*, 345-351.
- [223] O. Sala, M. L. A. Temperini,
Resonance Raman effect of solid copper thiophosphate,
Chem. Phys. Lett. **1975**, *36*, 652-654.
- [224] T. Fukumoto, K. Tabuchi, S. Nakashima, A. Mituishi,
Temperature dependence of Raman linewidth and shift in cuprous iodide,
Opt. Commun. **1974**, *10*, 78-80.
- [225] D. M. Adams, M. A. Hooper,
Single-crystal Raman spectrum of red mercury(II) iodide,
Aust. J. Chem. **1971**, *24*, 885-886.

7 Anhang

7.1 Fotos der montierten Kristalle



$(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)$



$[(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)]_2(\text{C}_7\text{H}_8)$



$(\text{TiCl}_4)(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$



$(\text{W}_2\text{S}_2\text{Cl}_8)(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$



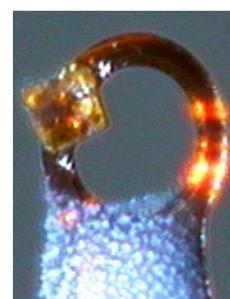
$\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{P}\text{S}_2\text{Cl}_2]_2$



$\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$



$\text{W}_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$



$(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$



$(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$



$(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_x)$

7.2 Anhang zu Kapitel 2.3

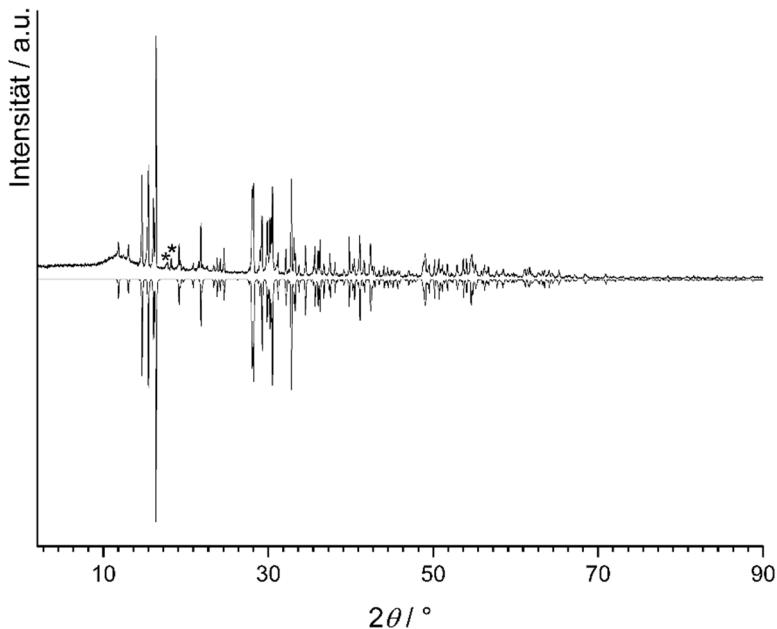


Abbildung A 1: Gemessenes (Flachbettträger; $\text{CuK}_{\alpha 1}$) (oben) und mit negativer Intensität dargestelltes, aus Einkristalldaten [46] berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von α -Realgar. Die beiden mit * markierten Reflexe bei $\sim 18^\circ 2\theta$ können der beta Modifikation des Realgars zugeordnet werden. [101]

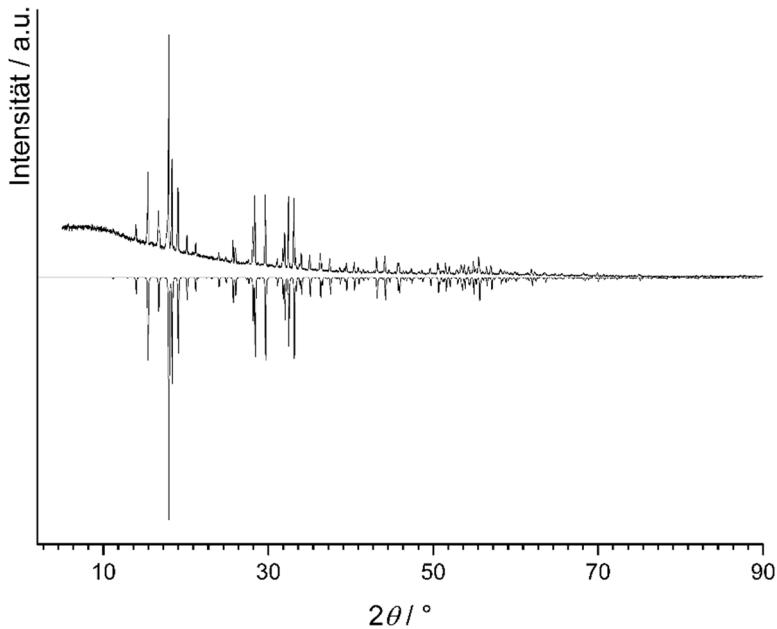


Abbildung A 2: Gemessenes (Flachbettträger; $\text{CuK}_{\alpha 1}$) (oben) und mit negativer Intensität dargestelltes, aus Einkristalldaten [15] berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von P_4S_3 .

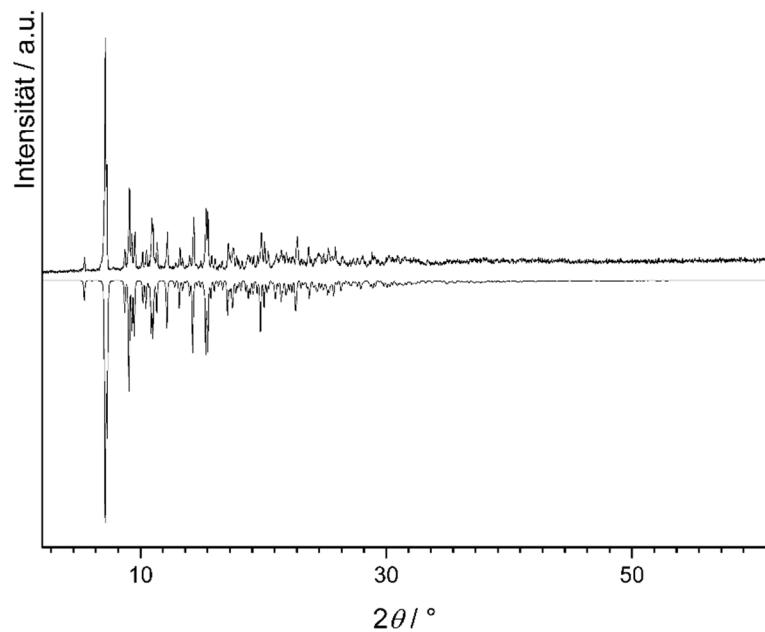


Abbildung A 3: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Kapillare; MoK_{α1}) von WSc₄ (oben) im Vergleich mit einem aus Einkristalldaten [104] berechneten Diffraktogramm, dargestellt mit negativer Intensität (unten).

7.3 Anhang zu Kapitel 3.2

Tabelle A 1: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $(TaCl_5)(\beta\text{-As}_4S_4)$.

Atom	Wyckoff	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Ta1	4e	0.33355(2)	0.66374(2)	0.61609(2)	0.01132(4)
As1	4e	0.13104(2)	0.36497(2)	0.59908(2)	0.01233(6)
As2	4e	0.06885(2)	0.37971(2)	0.38045(2)	0.01295(6)
As3	4e	0.27919(2)	0.36570(2)	0.39834(2)	0.01349(6)
As4	4e	0.14969(2)	0.06211(2)	0.44828(2)	0.01428(6)
Cl1	4e	0.15438(5)	0.66825(6)	0.47093(5)	0.0154(1)
Cl2	4e	0.42200(5)	0.64778(6)	0.46773(6)	0.0189(1)
Cl3	4e	0.23469(5)	0.63375(6)	0.75545(5)	0.0169(1)
Cl4	4e	0.50357(5)	0.62983(6)	0.75457(6)	0.0200(1)
Cl5	4e	0.34111(6)	0.88062(7)	0.63168(6)	0.0268(2)
S1	4e	0.31728(5)	0.41199(6)	0.59760(5)	0.0120(1)
S2	4e	0.14503(6)	0.15338(6)	0.61929(5)	0.0156(1)
S3	4e	0.01212(5)	0.18061(6)	0.33412(5)	0.0149(1)
S4	4e	0.30307(5)	0.15516(6)	0.40923(6)	0.0164(1)

Tabelle A 2: Anisotrope Auslenkungsparameter in $(TaCl_5)(\beta\text{-As}_4S_4)$.

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Ta1	0.01014(6)	0.01059(6)	0.01227(6)	0.00035(4)	0.00149(4)	0.00002(4)
As1	0.0137(1)	0.0126(1)	0.0120(1)	-0.0015(1)	0.0059(1)	-0.0001(1)
As2	0.0122(1)	0.0136(1)	0.0123(1)	0.0003(1)	0.0022(1)	0.0015(1)
As3	0.0136(1)	0.0157(1)	0.0125(1)	-0.002(1)	0.0057(1)	-0.0015(1)
As4	0.0168(1)	0.0121(1)	0.0142(1)	-0.0016(1)	0.0047(1)	0.0006(1)
Cl1	0.0119(3)	0.0182(3)	0.0143(3)	0.0019(2)	0.0006(2)	0.0006(2)
Cl2	0.0159(3)	0.0237(3)	0.0186(3)	0.0041(3)	0.0075(3)	-0.0007(3)
Cl3	0.0198(3)	0.0181(3)	0.0140(3)	-0.0014(2)	0.0065(2)	0.0012(2)
Cl4	0.0144(3)	0.0229(3)	0.0185(3)	-0.0002(3)	-0.0026(2)	0.0028(3)
Cl5	0.0287(4)	0.0116(3)	0.0328(4)	0.0005(3)	-0.0036(3)	-0.0007(3)
S1	0.0119(3)	0.0120(3)	0.0120(3)	-0.0007(2)	0.0029(2)	0.0007(2)
S2	0.0221(3)	0.0136(3)	0.0120(3)	0.0008(2)	0.0058(3)	-0.0003(3)
S3	0.0131(3)	0.0168(3)	0.0138(3)	-0.0025(3)	0.0022(2)	-0.0009(2)
S4	0.0142(3)	0.0162(3)	0.0198(3)	-0.0039(3)	0.0065(3)	0.0015(2)

Tabelle A 3: Bindungslängen und -winkel in $(TaCl_5)(\beta\text{-As}_4S_4)$.

Bindungslängen / Å			Bindungswinkel / °		
Ta1	Cl5	2.2717(7)	Cl5	Ta1	Cl4 95.00(2)
Ta1	Cl4	2.2878(6)	Cl5	Ta1	Cl2 96.74(3)
Ta1	Cl2	2.3165(6)	Cl4	Ta1	Cl2 91.30(2)
Ta1	Cl3	2.3257(6)	Cl5	Ta1	Cl3 95.33(3)
Ta1	Cl1	2.3779(6)	Cl4	Ta1	Cl3 90.32(2)
Ta1	S1	2.6404(6)	Cl2	Ta1	Cl3 167.63(2)
As1	S2	2.2237(7)	Cl5	Ta1	Cl1 92.75(2)
As1	S1	2.3212(6)	Cl4	Ta1	Cl1 172.23(2)
As1	As2	2.5102(3)	Cl2	Ta1	Cl1 88.32(2)
As2	S3	2.2116(7)	Cl3	Ta1	Cl1 88.43(2)
As2	As3	2.5102(4)	Cl5	Ta1	S1 178.05(2)
As3	S4	2.2163(7)	Cl4	Ta1	S1 86.45(2)
As3	S1	2.3419(6)	Cl2	Ta1	S1 84.52(2)

As4	S3	2.2181(7)	Cl3	Ta1	S1	83.34(2)
As4	S4	2.2620(7)	Cl1	Ta1	S1	85.79(2)
As4	S2	2.2657(7)	S2	As1	S1	99.52(2)
			S2	As1	As2	99.52(2)
			S1	As1	As2	89.60(2)
			S3	As2	As3	101.90(2)
			S3	As2	As1	100.68(2)
			As3	As2	As1	84.34(1)
			S4	As3	S1	99.17(2)
			S4	As3	As2	100.17(2)
			S1	As3	As2	89.136(2)
			S3	As4	S4	99.11(3)
			S3	As4	S2	96.63(2)
			S4	As4	S2	103.41(3)
			As1	S1	As3	92.56(2)
			As1	S1	Ta1	105.10(2)
			As3	S1	Ta1	106.22(2)
			As1	S2	As4	109.91(3)
			As2	S3	As4	103.94(3)
			As3	S4	As4	109.64(3)

Tabelle A 4: Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren a_i in $[(TaCl_5)_2(\beta\text{-As}_4\text{S}_4)\text{J}_2(\text{C}_7\text{H}_8)]$.

Atom	Wyckoff	a_i	x	y	z	U_{iso} / Å ²
Ta2	2i	1	0.44550(2)	0.23869(1)	0.34286(2)	0.01727(7)
As4	2i	1	0.02200(4)	0.44753(3)	0.27490(3)	0.0184(2)
As3	2i	1	-0.31286(4)	0.37431(3)	0.52241(3)	0.0186(2)
As1	2i	1	0.05239(4)	0.20613(3)	0.56154(3)	0.0157(1)
As2	2i	1	-0.13061(4)	0.18959(3)	0.46846(3)	0.0188(2)
Cl9	2i	1	0.4401(1)	0.19019(8)	0.53586(8)	0.0220(4)
Cl10	2i	1	0.6901(1)	0.12408(9)	0.29004(9)	0.0294(4)
Cl8	2i	1	0.5236(1)	0.41758(8)	0.30704(8)	0.0256(4)
Cl7	2i	1	0.3163(1)	0.08224(8)	0.39415(8)	0.0235(4)
Cl6	2i	1	0.3874(1)	0.32337(9)	0.16547(8)	0.0276(4)
S3	2i	1	-0.0264(1)	0.27558(8)	0.28525(8)	0.0210(4)
S4	2i	1	-0.2124(1)	0.52558(8)	0.37665(8)	0.0192(4)
S1	2i	1	-0.1591(1)	0.32961(7)	0.64872(7)	0.0170(4)
S2	2i	1	0.15504(9)	0.36429(7)	0.41918(7)	0.0155(3)
Ta1	2i	1	-0.26293(2)	0.16973(1)	0.85477(1)	0.02039(7)
Cl4	2i	1	-0.0064(1)	0.1474(1)	0.85980(9)	0.0360(5)
Cl3	2i	1	-0.1613(1)	0.02013(8)	0.76149(9)	0.0376(5)
Cl2	2i	1	-0.3433(1)	0.34393(9)	0.90816(9)	0.0385(5)
Cl5	2i	1	-0.3442(2)	0.0398(1)	1.03269(9)	0.0373(5)
Cl1	2i	1	-0.4898(2)	0.2241(1)	0.7919(1)	0.0424(5)
C1a	2i	0.5	0.148386	0.303703	0.981367	0.072(10)
C2a	2i	0.5	0.063858	0.429048	0.992046	0.045(7)
C3a	2i	0.5	-0.099325	0.460419	1.030.771	0.041(7)
C4a	2i	0.5	-0.174436	0.576448	1.042.062	0.042(7)
C5a	2i	0.5	-0.088303	0.660615	101.641	0.044(7)
C6a	2i	0.5	0.072749	0.631317	0.976676	0.056(9)
C7a	2i	0.5	0.147772	0.516066	0.965227	0.046(8)
H1a	2i	0.5	0.076626	0.24909	1.027.507	0.038
H2a	2i	0.5	0.245096	0.279796	1.006.077	0.038
H3a	2i	0.5	0.177357	0.30235	0.904158	0.038
H4a	2i	0.5	-0.155749	0.400626	1.047.973	0.038
H5a	2i	0.5	-0.291021	0.599836	1.071.721	0.038
H6a	2i	0.5	-0.137997	0.7421	101.935	0.038
H7a	2i	0.5	0.131084	0.691825	0.956106	0.038
H8a	2i	0.5	0.264343	0.492545	0.938113	0.038

Tabelle A 5: Anisotrope Auslenkungsparameter in $[(TaCl_5)_2(\beta\text{-As}_4S_4)]_2(C_7H_8)$.

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Ta2	0.01372(8)	0.01639(8)	0.02224(9)	-0.00172(6)	-0.00552(6)	-0.00717(7)
As4	0.0182(2)	0.0170(2)	0.01666(19)	-0.0023(1)	-0.0057(2)	-0.0024(2)
As3	0.0137(2)	0.0192(2)	0.0207(2)	-0.0006(1)	-0.0051(1)	-0.0061(2)
As1	0.0154(2)	0.0132(2)	0.0169(2)	-0.0017(1)	-0.0056(1)	-0.0032(2)
As2	0.0190(2)	0.0165(2)	0.0238(2)	-0.0050(2)	-0.0069(2)	-0.0072(2)
Cl9	0.0208(4)	0.0203(4)	0.0253(5)	-0.0003(4)	-0.0112(4)	-0.0067(4)
Cl10	0.0174(4)	0.0306(5)	0.0412(6)	0.0017(4)	-0.0064(4)	-0.0191(5)
Cl8	0.0222(4)	0.0217(4)	0.0331(5)	-0.0089(4)	-0.0059(4)	-0.0068(4)
Cl7	0.0214(4)	0.0163(4)	0.0362(5)	-0.0025(4)	-0.0096(4)	-0.0110(4)
Cl6	0.0234(4)	0.0356(5)	0.0202(5)	-0.0026(4)	-0.0045(4)	-0.0093(4)
S3	0.0222(4)	0.0233(5)	0.0206(5)	-0.0027(4)	-0.0076(4)	-0.0102(4)
S4	0.0187(4)	0.0151(4)	0.0207(5)	0.0015(3)	-0.0077(4)	-0.0046(4)
S1	0.0184(4)	0.0137(4)	0.0173(5)	-0.0022(3)	-0.0047(3)	-0.0043(4)
S2	0.0145(4)	0.0134(4)	0.0187(5)	-0.0025(3)	-0.0056(3)	-0.0045(4)
Ta1	0.02166(8)	0.01826(8)	0.01861(9)	-0.00520(6)	-0.00583(6)	-0.00202(7)
Cl4	0.0277(5)	0.0466(6)	0.0323(6)	-0.0078(5)	-0.0149(4)	-0.0054(5)
Cl3	0.0614(7)	0.0193(5)	0.0326(6)	-0.0128(5)	-0.0096(5)	-0.0074(4)
Cl2	0.0521(6)	0.0282(5)	0.0252(6)	-0.0059(5)	0.0036(5)	-0.0122(5)
Cl5	0.0427(6)	0.0362(6)	0.0244(6)	-0.0176(5)	-0.0090(5)	0.0063(5)
Cl1	0.0284(5)	0.0512(7)	0.0365(6)	-0.0191(5)	-0.0153(5)	0.0112(5)
C1a	0.082(9)	0.077(8)	0.049(17)	0.028(7)	-0.028(9)	-0.039(9)
C2a	0.045(6)	0.064(6)	0.027(13)	0.007(5)	-0.021(7)	-0.021(7)
C3a	0.041(6)	0.051(6)	0.034(13)	-0.006(5)	-0.008(6)	-0.022(6)
C4a	0.032(6)	0.056(5)	0.026(12)	0.006(4)	-0.011(6)	-0.012(6)
C5a	0.054(7)	0.041(5)	0.033(13)	0.011(5)	-0.025(7)	-0.013(6)
C6a	0.072(6)	0.082(6)	0.018(17)	-0.051(5)	-0.026(7)	0.018(7)
C7a	0.030(7)	0.075(6)	0.013(14)	0.012(5)	-0.014(7)	-0.007(7)

Tabelle A 6: Bindungslängen und -winkel in $[(TaCl_5)_2(\beta\text{-As}_4S_4)]_2(C_7H_8)$.

Bindungslängen / Å			Bindungswinkel / °			
Ta2	Cl9	2.331(1)	Cl9	Ta2	Cl10	97.62(3)
Ta2	Cl10	2.2681(8)	Cl9	Ta2	Cl8	87.14(4)
Ta2	Cl8	2.335(1)	Cl9	Ta2	Cl7	90.01(4)
Ta2	Cl7	2.327(1)	Cl9	Ta2	Cl6	164.36(3)
Ta2	Cl6	2.301(0)	Cl9	Ta2	S2	79.10(3)
Ta2	S2	2.6830(8)	Cl10	Ta2	Cl8	97.06(4)
As4	S3	2.220(2)	Cl10	Ta2	Cl7	94.71(4)
As4	S4	2.2407(9)	Cl10	Ta2	Cl6	97.90(4)
As4	S2	2.311(1)	Cl10	Ta2	S2	176.34(3)
As3	As2	2.5130(5)	Cl8	Ta2	Cl7	168.16(3)
As3	S4	2.2275(9)	Cl8	Ta2	Cl6	89.06(4)
As3	S1	2.331(1)	Cl8	Ta2	S2	84.45(3)
As1	As2	2.4959(7)	Cl7	Ta2	Cl6	90.61(4)
As1	S1	2.2930(9)	Cl7	Ta2	S2	83.72(3)
As1	S2	2.2732(8)	Cl6	Ta2	S2	85.44(3)
As2	S3	2.1917(9)	S3	As4	S4	99.71(4)
S1	Ta1	2.6802(8)	S3	As4	S2	98.41(4)
Ta1	Cl4	2.3204(12)	S4	As4	S2	97.67(4)
Ta1	Cl3	2.3488(12)	As2	As3	S4	100.56(3)
Ta1	Cl2	2.3013(12)	As2	As3	S1	86.19(3)
Ta1	Cl5	2.2549(9)	S4	As3	S1	99.87(4)
Ta1	Cl1	2.316(1)	As2	As1	S1	87.42(3)
C1a	C2a	1.5021(1)	As2	As1	S2	99.86(3)
C1a	C3a	2.5239(2)	S1	As1	S2	95.17(3)
C1a	C7a	2.5004(1)	As3	As2	As1	85.95(2)

C1a	H1a	0.96833(7)	As3	As2	S3	101.06(3)
C1a	H2a	0.97089(6)	As1	As2	S3	101.52(4)
C1a	H3a	0.95407(7)	As4	S3	As2	105.29(5)
C1a	H4a	2.6458(2)	As4	S4	As3	110.10(4)
C1a	H8a	2.6268(1)	As3	S1	As1	95.18(4)
C2a	C3a	1.3882(1)	As3	S1	Ta1	111.45(4)
C2a	C4a	2.4135(2)	As1	S1	Ta1	102.56(3)
C2a	C5a	2.7897(2)	Ta2	S2	As4	109.21(4)
C2a	C6a	2.4101(1)	Ta2	S2	As1	99.56(3)
C2a	C7a	1.37852(7)	As4	S2	As1	109.77(5)
C2a	H1a	2.0153(1)	S1	Ta1	Cl4	79.15(3)
C2a	H2a	2.0176(2)	S1	Ta1	Cl3	86.32(3)
			S1	Ta1	Cl2	81.58(3)
			S1	Ta1	Cl5	176.69(5)
			S1	Ta1	Cl1	83.85(3)
			Cl4	Ta1	Cl3	87.46(5)
			Cl4	Ta1	Cl2	90.34(5)
			Cl4	Ta1	Cl5	98.54(4)
			Cl4	Ta1	Cl1	162.65(3)
			Cl3	Ta1	Cl2	167.90(3)
			Cl3	Ta1	Cl5	95.98(4)
			Cl3	Ta1	Cl1	88.07(5)
			Cl2	Ta1	Cl5	96.11(4)
			Cl2	Ta1	Cl1	90.54(5)
			Cl5	Ta1	Cl1	98.59(4)
C2a	C1a	H1a	107.354(4)			
C2a	C1a	H2a	107.390(3)			
C2a	C1a	H3a	113.235(3)			
H1a	C1a	H2a	114.073(4)			
H1a	C1a	H3a	107.477(3)			
H2a	C1a	H3a	107.461(4)			
C1a	C2a	C3a	121.629(3)			
C1a	C2a	C7a	120.397(3)			
C3a	C2a	C7a	117.964(3)			
C2a	C3a	C4a	120.452(3)			
C2a	C3a	H4a	117.310(3)			
C4a	C3a	H4a	122.235(3)			
C3a	C4a	C5a	120.466(3)			
C3a	C4a	H5a	121.622(3)			
C5a	C4a	H5a	117.869(3)			
C4a	C5a	C6a	119.630(3)			
C4a	C5a	H6a	121.625(3)			
C6a	C5a	H6a	118.542(3)			
C5a	C6a	C7a	120.024(3)			
C5a	C6a	H7a	118.898(3)			
C7a	C6a	H7a	121.069(3)			
C2a	C7a	C6a	121.445(3)			
C2a	C7a	H8a	117.326(3)			
C6a	C7a	H8a	121.226(3)			

Tabelle A 7: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $(TiCl_4)(\alpha\text{-As}_4S_4)$.

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{iso} / Å ²
As1	4e	0.63240(2)	0.18708(2)	0.67699(2)	0.01450(7)
As2	4e	0.31044(2)	0.12971(2)	0.63146(2)	0.01527(7)
As3	4e	0.58261(2)	-0.06032(2)	0.67771(2)	0.01698(7)
As4	4e	0.44517(2)	0.11459(2)	0.84631(2)	0.01693(7)
Ti	4e	0.47537(4)	0.47171(4)	0.72809(3)	0.0155(1)
S1	4e	0.43715(5)	0.27180(6)	0.57696(5)	0.0144(1)
S2	4e	0.37896(5)	-0.05169(6)	0.56634(5)	0.0174(1)
S3	4e	0.60339(5)	0.25504(6)	0.84185(5)	0.0156(1)
S4	4e	0.55211(5)	-0.07092(6)	0.84754(5)	0.0199(1)
Cl1	4e	0.63883(5)	0.51395(6)	0.66524(5)	0.0195(1)
Cl2	4e	0.30730(5)	0.38491(6)	0.76962(5)	0.0222(1)
Cl3	4e	0.55591(6)	0.58285(6)	0.89334(5)	0.0252(1)
Cl4	4e	0.35071(6)	0.61425(6)	0.60370(5)	0.0243(1)

Tabelle A 8: Anisotrope Auslenkungsparameter in $(TiCl_4)(\alpha\text{-As}_4S_4)$.

Atom	U_{11} / Å ²	U_{22} / Å ²	U_{33} / Å ²	U_{23} / Å ²	U_{13} / Å ²	U_{12} / Å ²
As1	0.0144(1)	0.0139(1)	0.0163(1)	-0.00033(9)	0.00680(9)	-0.00023(9)
As2	0.0141(1)	0.0147(1)	0.0177(1)	0.00047(9)	0.00651(9)	-0.00132(9)
As3	0.0196(1)	0.0129(1)	0.0188(1)	-0.00051(9)	0.0071(1)	0.0019(1)
As4	0.0204(1)	0.0168(2)	0.0159(1)	0.00162(9)	0.0092(1)	-0.0008(1)
Ti	0.0170(2)	0.0121(2)	0.0183(2)	-0.0007(2)	0.0075(2)	-0.0001(2)
S1	0.0152(3)	0.0131(3)	0.0153(3)	0.0012(2)	0.0059(2)	-0.0002(2)
S2	0.0190(3)	0.0152(3)	0.0186(3)	-0.0022(2)	0.0075(2)	-0.0029(2)
S3	0.0171(3)	0.0149(3)	0.0148(3)	-0.0011(2)	0.0056(2)	-0.0007(2)
S4	0.0251(3)	0.0158(3)	0.0190(3)	0.0045(2)	0.0081(2)	0.0019(3)
Cl1	0.0181(3)	0.0184(3)	0.0227(3)	0.0017(2)	0.0081(2)	-0.0036(2)
Cl2	0.0223(3)	0.0183(3)	0.0322(3)	-0.0012(2)	0.0174(3)	0.0015(2)
Cl3	0.0339(3)	0.0196(3)	0.0212(3)	-0.0049(2)	0.0085(2)	-0.0016(3)
Cl4	0.0243(3)	0.0191(3)	0.0280(3)	0.0052(2)	0.0074(2)	0.0063(2)

Tabelle A 9: Bindungslängen und -winkel in $(TiCl_4)(\alpha\text{-As}_4S_4)$.

Bindungslängen / Å			Bindungswinkel / °			
As1 S3	2.2729(6)		S3	As1	S1	87.25(2)
As1 S1	2.2909(6)		S3	As1	As3	100.596(17)
As1 As3	2.5302(3)		S1	As1	As3	100.637(17)
As2 S2	2.2272(6)		S2	As2	S1	93.41(2)
As2 S1	2.2848(6)		S2	As2	As4	99.589(18)
As2 As4	2.5545(3)		S1	As2	As4	97.462(16)
As3 S4	2.2410(6)		S4	As3	S2	96.10(2)
As3 S2	2.2428(6)		S4	As3	As1	99.081(18)
As4 S4	2.2108(6)		S2	As3	As1	98.356(17)
As4 S3	2.2975(6)		S4	As4	S3	94.28(2)
Ti Cl4	2.2024(7)		S4	As4	As2	100.660(18)
Ti Cl3	2.2133(7)		S3	As4	As2	97.437(16)
Ti Cl1	2.2931(7)		Cl4	Ti	Cl3	105.93(3)
Ti Cl2	2.3160(7)		Cl4	Ti	Cl1	92.74(3)
Ti S1	2.6559(7)		Cl3	Ti	Cl1	95.50(3)
Ti S3	2.7043(7)		Cl4	Ti	Cl2	90.80(3)
			Cl3	Ti	Cl2	95.21(3)
			Cl1	Ti	Cl2	167.33(3)
			Cl4	Ti	S1	95.13(2)
			Cl3	Ti	S1	158.88(3)

Cl1	Ti	S1	81.56(2)
Cl2	Ti	S1	86.02(2)
Cl4	Ti	S3	166.78(3)
Cl3	Ti	S3	87.10(2)
Cl1	Ti	S3	88.16(2)
Cl2	Ti	S3	85.65(2)
S1	Ti	S3	71.942(19)
As2	S1	As1	101.98(2)
As2	S1	Ti	102.91(2)
As1	S1	Ti	90.61(2)
As2	S2	As3	103.23(2)
As1	S3	As4	101.65(2)
As1	S3	Ti	89.78(2)
As4	S3	Ti	102.38(2)
As4	S4	As3	102.72(2)

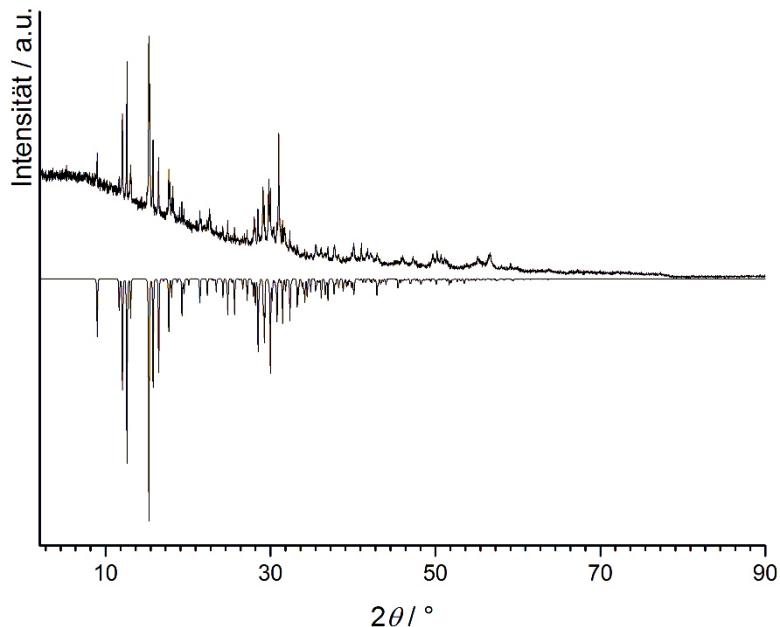


Abbildung A 4: Vollständiges Pulverdiffraktogramm (Flachbettträger; $CuK_{\alpha 1}$) von $(TiCl_4)(\alpha\text{-}As_4S_4)$. Man erkennt deutlich, dass das gemessene Diffraktogramm ab $30^{\circ}2\theta$ nicht mehr mit dem aus Einkristalldaten berechneten übereinstimmt. Dies ist auf die Zersetzung des $(TiCl_4)(\alpha\text{-}As_4S_4)$ zurückzuführen, welche durch Farbveränderung des Produktes während der Messung ab genau diesem Winkel beobachtet werden konnte.

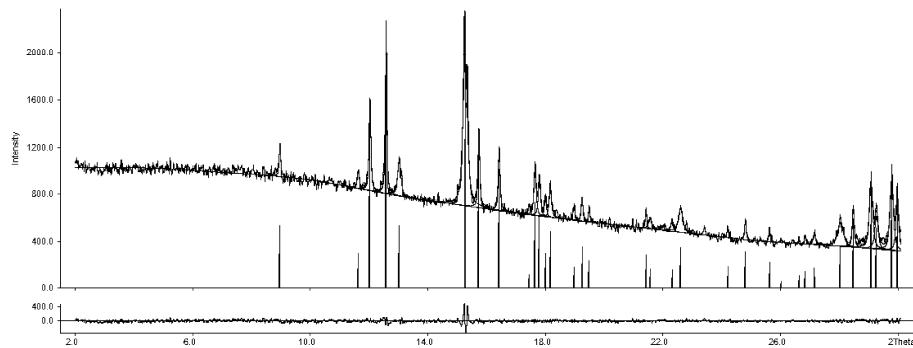


Abbildung A 5: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(TiCl_4)(\alpha\text{-As}_4S_4)$ bis $30^\circ 2\theta$.

Tabelle A 10: Verfeinerung des Ausschnitts des Pulverdiffraktogramms von $(TiCl_4)(\alpha\text{-As}_4S_4)$ bis $30^\circ 2\theta$.

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 33

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : -0.0110 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B P

Spacegroup : P 21/n (No. 14)

Initial cell parameters :

Cell_A : 11.5320

Cell_B : 10.0290

Cell_C : 12.4260

Cell_Beta : 110.880

Refined cell parameters :

Cell_A : 11.532(6)

Cell_B : 10.029(6)

Cell_C : 12.426(9)

Cell_Beta : 110.88(3)

Cell_Volume: 1342.7(20)

Number of single indexed lines : 22

Number of unindexed lines : 8

2Theta zeropoint : -0.011(10)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	8.980	-1	0	1	8.982	-0.0025	22.9	9.8396	9.8369
2	11.648	0	1	1	11.651	-0.0026	12.9	7.5911	7.5894
3	12.045	1	1	0	12.046	-0.0014	61.7	7.3418	7.3409
4	12.595	-1	1	1	12.595	0.0000	96.7	7.0226	7.0226
5	13.042	1	0	1	13.040	0.0022	22.9	6.7827	6.7839
6	15.285	0	0	2	15.250	0.0348	100.0	5.7921	5.8052
7	15.752	1	1	1	15.759	-0.0064	51.1	5.6213	5.6190
8	16.442	2	0	0	16.441	0.0010	43.1	5.3871	5.3874
9	17.463	--- not indexed ---					5.0	5.0742	

10	17.664	0	1	2	17.639	0.0256	31.3	5.0169	5.0242
		0	2	0	17.674	-0.0093			5.0143
11	17.811	-2	1	1	17.818	-0.0073	25.7	4.9759	4.9739
12	18.016	-2	0	2	18.021	-0.0052	12.8	4.9199	4.9185
13	18.181				--- not indexed ---		20.8	4.8754	
14	18.988				--- not indexed ---		7.5	4.6702	
15	19.261	0	2	1	19.266	-0.0044	15.6	4.6044	4.6033
16	19.504	1	2	0	19.511	-0.0061	10.1	4.5476	4.5461
17	21.437	-1	0	3	21.435	0.0022	12.3	4.1417	4.1421
18	21.577				--- not indexed ---		7.0	4.1153	
19	22.324	2	1	1	22.334	-0.0099	6.9	3.9792	3.9775
20	22.617				--- not indexed ---		15.2	3.9282	
21	24.217	2	2	0	24.229	-0.0118	7.8	3.6722	3.6705
22	24.821	-3	1	1	24.813	0.0078	13.8	3.5843	3.5854
23	25.637	-3	1	2	25.636	0.0008	9.5	3.4719	3.4720
24	26.032				--- not indexed ---		2.8	3.4202	
25	26.643	1	2	2	26.640	0.0033	4.9	3.3431	3.3435
26	26.856						6.1	3.3171	
27	27.166	-3	0	3	27.174	-0.0076	7.3	3.2799	3.2790
		2	2	1	27.178	-0.0122			3.2784
28	28.057				--- not indexed ---		15.7	3.1778	
29	28.492	3	0	1	28.488	0.0035	25.1	3.1302	3.1306
30	29.093	0	2	3	29.124	-0.0309	42.3	3.0669	3.0637
31	29.280	-2	0	4	29.267	0.0132	21.8	3.0477	3.0490
		-3	2	1	29.275	0.0058			3.0483
32	29.798	1	3	1	29.771	0.0273	45.1	2.9959	2.9986
33	29.990	-3	2	2	29.985	0.0058	34.4	2.9771	2.9777

Average delta(2Theta) = 0.008

Maximum delta(2Theta) = 0.035 (peak 6) = 4.4 * average

Figure of Merit F(25) = 56.9 (0.008, 55)

Durbin-Watson serial correlation = 1.978 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00010826

7.4 Anhang zu Kapitel 3.3

Tabelle A 11: Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren in $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$. Die Besetzungsfaktoren a_i der Wolframatome wurden frei verfeinert und ergeben sich zu $a_i(W1) = 0.851(7)$ sowie $a_i(W2) = 0.149(7)$.

Atom	Wyckoff	a_i	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
W1	2i	0.851(7)	0.0732(2)	0.64236(4)	0.33487(4)	0.0094(1)
W2	2i	0.149(7)	0.026(1)	0.6379(2)	0.3252(3)	0.014(1)
Cl1	2i	1	0.14888(8)	0.51955(7)	0.52935(7)	0.0139(2)
Cl2	2i	1	0.21476(8)	0.44539(7)	0.25735(7)	0.0149(2)
Cl3	2i	1	0.87108(8)	0.78954(7)	0.45701(7)	0.0150(2)
Cl4	2i	1	0.23709(9)	0.75127(8)	0.25012(8)	0.0220(2)
S1	2i	1	0.93378(8)	0.06459(7)	0.14594(7)	0.0112(2)
S2	2i	1	0.56041(8)	0.43843(7)	0.35275(7)	0.0105(2)
S3	2i	1	0.94112(8)	0.38079(7)	0.14876(7)	0.0111(2)
S4	2i	1	0.64207(8)	0.35045(7)	0.06519(7)	0.0109(2)
S5	2i	1	0.85300(8)	0.14999(7)	0.43355(7)	0.0109(2)
S6	2i	1	0.93227(9)	0.71333(8)	0.18564(7)	0.0158(2)
S7	2i	1	0.55171(8)	0.12260(7)	0.35131(7)	0.0112(2)
S8	2i	1	0.65111(9)	0.64809(8)	0.07435(7)	0.0150(2)
S9	2i	1	0.48879(9)	0.21120(8)	0.62200(7)	0.0152(2)
S10	2i	1	0.64209(9)	0.04357(8)	0.07044(8)	0.0167(2)
S11	2i	1	0.21200(9)	0.09820(8)	0.23017(8)	0.0167(2)
P1	2i	1	0.69831(9)	0.45833(7)	0.15876(7)	0.0094(2)
P2	2i	1	0.69037(9)	0.14262(8)	0.15717(7)	0.0098(2)
P3	2i	1	0.61026(9)	0.23025(7)	0.44353(7)	0.0092(2)
P4	2i	1	0.99065(9)	0.17233(7)	0.23919(7)	0.0099(2)

Tabelle A 12: Anisotrope Auslenkungsparameter in $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$.

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
W1	0.0093(3)	0.01034(9)	0.0087(1)	-0.00176(6)	-0.0028(1)	-0.0029(1)
W2	0.015(2)	0.0107(5)	0.0112(6)	-0.0029(4)	0.0008(8)	-0.0035(6)
Cl1	0.0119(3)	0.0162(4)	0.0154(4)	-0.0049(3)	-0.0058(3)	-0.0028(3)
Cl2	0.0141(4)	0.0150(4)	0.0141(3)	-0.0064(3)	-0.0019(3)	-0.0020(3)
Cl3	0.0143(4)	0.0133(3)	0.0156(4)	-0.0051(3)	-0.0033(3)	-0.0012(3)
Cl4	0.0224(4)	0.0221(4)	0.0212(4)	-0.0044(3)	-0.0064(3)	-0.0062(3)
S1	0.0102(3)	0.0114(3)	0.0120(4)	-0.0051(3)	-0.0031(3)	-0.0009(3)
S2	0.0106(3)	0.0095(3)	0.0096(3)	-0.0026(3)	-0.0017(3)	-0.0016(3)
S3	0.0086(3)	0.0109(3)	0.0125(3)	-0.0002(3)	-0.0029(3)	-0.0034(3)
S4	0.0122(4)	0.0115(3)	0.0093(3)	-0.0014(3)	-0.0049(3)	-0.0027(3)
S5	0.0113(4)	0.0119(3)	0.0092(3)	-0.0016(3)	-0.0041(3)	-0.0022(3)
S6	0.0170(4)	0.0168(4)	0.0142(4)	-0.0026(3)	-0.0058(3)	-0.0048(3)
S7	0.0125(4)	0.0134(4)	0.0091(3)	-0.0028(3)	-0.0009(3)	-0.0069(3)
S8	0.0162(4)	0.0106(4)	0.0157(4)	0.0008(3)	-0.0061(3)	-0.0027(3)
S9	0.0171(4)	0.0180(4)	0.0084(3)	-0.0028(3)	-0.0002(3)	-0.0061(3)
S10	0.0195(4)	0.0182(4)	0.0169(4)	-0.0071(3)	-0.0068(3)	-0.0057(3)
S11	0.0107(4)	0.0180(4)	0.0204(4)	-0.0051(3)	-0.0058(3)	-0.0007(3)
P1	0.0089(4)	0.0092(4)	0.0091(4)	-0.0009(3)	-0.0028(3)	-0.0022(3)
P2	0.0096(4)	0.0109(4)	0.0092(4)	-0.0029(3)	-0.0026(3)	-0.0028(3)
P3	0.0102(4)	0.0099(4)	0.0073(3)	-0.0019(3)	-0.0019(3)	-0.0031(3)
P4	0.0086(4)	0.0100(4)	0.0104(4)	-0.0024(3)	-0.0032(3)	-0.0013(3)

Tabelle A 13: Bindungslängen und -winkel in $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$.

Bindungslängen / Å			Bindungswinkel / °		
W1	W2	0.51(1)	W2	W1	Cl4
W1	Cl4	2.051(2)	W2	W1	Cl2
W1	Cl2	2.2898(8)	Cl4	W1	Cl2
W1	Cl3	2.2919(8)	W2	W1	Cl3
W1	S6	2.303(2)	Cl4	W1	Cl3
W1	Cl1	2.395(1)	Cl2	W1	Cl3
W2	S6	1.908(9)	W2	W1	S6
W2	Cl3	2.279(2)	Cl4	W1	S6
W2	Cl2	2.299(3)	Cl2	W1	S6
W2	Cl4	2.46(1)	Cl3	W1	S6
W2	Cl1	2.570(7)	W2	W1	Cl1
W2	Cl1	2.708(9)	Cl4	W1	Cl1
Cl1	W2	2.570(7)	Cl2	W1	Cl1
Cl3	W2	2.279(2)	Cl3	W1	Cl1
Cl3	W1	2.2919(8)	S6	W1	Cl1
S1	P2	2.097(1)	W1	W2	S6
S1	P4	2.098(1)	W1	W2	Cl3
S2	P1	2.094(1)	S6	W2	Cl3
S2	P3	2.096(1)	W1	W2	Cl2
S3	P1	2.094(1)	S6	W2	Cl2
S3	P4	2.097(1)	Cl3	W2	Cl2
S4	P2	2.096(1)	W1	W2	Cl4
S4	P1	2.098(1)	S6	W2	Cl4
S5	P3	2.094(1)	Cl3	W2	Cl4
S5	P4	2.097(1)	Cl2	W2	Cl4
S6	W2	1.908(9)	W1	W2	Cl1
S6	W1	2.303(2)	S6	W2	Cl1
S7	P2	2.098(1)	Cl3	W2	Cl1
S7	P3	2.098(1)	Cl2	W2	Cl1
S8	P1	1.915(1)	Cl4	W2	Cl1
S9	P3	1.914(1)	W1	W2	Cl1
S10	P2	1.914(1)	S6	W2	Cl1
S11	P4	1.910(1)	Cl3	W2	Cl1
P4	S11	1.910(1)	Cl2	W2	Cl1
			Cl4	W2	Cl1
			Cl1	W2	Cl1
			W1	Cl1	W2
			W1	Cl1	W2
			W2	Cl1	W2
			W1	Cl2	W2
			W2	Cl3	W1
			W1	Cl4	W2
			P2	S1	P4
			P1	S2	P3
			P1	S3	P4
			P2	S4	P1
			P3	S5	P4
			W2	S6	W1
			P2	S7	P3
			S8	P1	S3
			S8	P1	S2
			S3	P1	S2
			S8	P1	S4
			S3	P1	S4
			S2	P1	S4
			S10	P2	S4
			S10	P2	S1
			S4	P2	S1
			S10	P2	S7

	S4	P2	S7	109.55(4)
	S1	P2	S7	110.28(4)
	S9	P3	S5	108.43(4)
	S9	P3	S2	109.48(5)
	S5	P3	S2	109.68(4)
	S9	P3	S7	109.92(5)
	S5	P3	S7	109.71(4)
	S2	P3	S7	109.59(4)
	S11	P4	S5	109.61(4)
	S11	P4	S3	109.84(5)
	S5	P4	S3	109.67(4)
	S11	P4	S1	109.12(5)
	S5	P4	S1	108.84(4)
	S3	P4	S1	109.74(4)

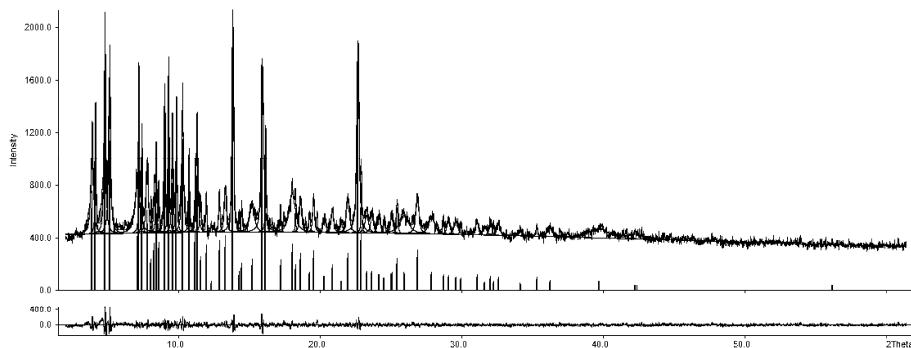


Abbildung A 6: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$.

Tabelle A 14: Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $(W_2S_2Cl_8)(P_4S_{10})_2$. „Initial cell parameters“ und „Refined cell parameters“ traten alternierten in weiteren Verfeinerungszyklen auf, stimmen im Rahmen der Fehler jedoch überein.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 67

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : -0.0511 (refineable)

Symmetry : Triclinic P

Spacegroup : P -1 (No. 2)

Initial cell parameters :

Cell_A : 9.4590

Cell_B : 10.7680

Cell_C : 11.4180

Cell_Alpha : 71.730

Cell_Beta : 68.040

Cell_Gamma : 68.040

Refined cell parameters :

Cell_A : 9.447(14)

Cell_B : 10.764(11)
 Cell_C : 11.420(14)
 Cell_Alpha : 71.72(10)
 Cell_Beta : 68.02(8)
 Cell_Gamma : 68.07(10)
 Cell_Volume: 978.4(32)

Number of single indexed lines : 19

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.054(9)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	3.937	0	0	1	3.919	0.0179	36.2	10.3242	10.3712
2	4.175	0	1	0	4.157	0.0188	53.0	9.7355	9.7794
3	4.836	1	0	0	4.850	-0.0138	74.5	8.4059	8.3819
4	5.164	1	1	1	5.173	-0.0089	67.4	7.8727	7.8593
5	7.087	-1	0	1	7.072	0.0146	19.9	5.7381	5.7500
6	7.239	-1	1	0	7.250	-0.0114	67.8	5.6178	5.6090
7	7.448	1	1	2	7.430	0.0176	41.9	5.4606	5.4735
8	7.823	0	0	2	7.843	-0.0205	28.9	5.1992	5.1856
9	8.092	0	1	2	8.101	-0.0093	11.4	5.0264	5.0206
10	8.339	0	2	0	8.319	0.0202	17.4	4.8779	4.8897
		1	2	0	8.323	0.0160			4.8873
11	8.459	0	2	1	8.450	0.0092	34.4	4.8088	4.8140
12	8.636	2	1	1	8.637	-0.0005	17.8	4.7102	4.7099
13	9.059	1	2	2	9.068	-0.0085	63.3	4.4907	4.4865
14	9.340	2	0	1	9.349	-0.0091	72.5	4.3562	4.3519
15	9.615	2	1	2	9.590	0.0254	47.3	4.2316	4.2427
		0	-1	2	9.595	0.0200			4.2404
16	9.898	0	-2	1	9.891	0.0064	57.3	4.1110	4.1137
17	10.325	2	2	2	10.356	-0.0305	54.7	3.9412	3.9296
		-1	0	2	10.364	-0.0381			3.9268
18	10.782	-1	2	0	10.787	-0.0055	34.5	3.7748	3.7729
		2	2	0	10.797	-0.0152			3.7695
19	11.223	-1	-1	2	11.235	-0.0121	22.1	3.6269	3.6230
20	11.350	1	3	1	11.345	0.0049	51.3	3.5865	3.5880
		1	0	3	11.351	-0.0012			3.5861
21	11.588	1	-2	1	11.572	0.0164	12.9	3.5130	3.5179
		2	-1	1	11.617	-0.0289			3.5043
		1	2	3	11.620	-0.0320			3.5033
		-2	1	0	11.628	-0.0395			3.5011
22	11.996	1	3	2	12.002	-0.0057	16.9	3.3940	3.3924
		1	3	0	12.013	-0.0167			3.3893
23	12.365	2	3	1	12.376	-0.0108	3.4	3.2931	3.2902
24	12.920	2	0	3	12.899	0.0210	18.2	3.1522	3.1573
		-2	1	1	12.900	0.0202			3.1572
		-2	-2	1	12.948	-0.0282			3.1454
25	13.338	1	-1	3	13.340	-0.0020	20.1	3.0537	3.0533
		0	3	2	13.347	-0.0089			3.0517
26	13.871	0	-3	1	13.837	0.0343	100.0	2.9370	2.9442
		2	3	3	13.874	-0.0025			2.9365
27	14.335	1	1	4	14.321	0.0133	7.0	2.8425	2.8451
		-1	1	3	14.328	0.0070			2.8438
28	14.506	3	2	3	14.503	0.0033	10.1	2.8091	2.8097
		-2	2	0	14.530	-0.0239			2.8045
		3	2	0	14.542	-0.0359			2.8022
29	15.235	1	4	1	15.239	-0.0041	11.5	2.6753	2.6746
30	15.967	3	-1	1	15.947	0.0201	74.0	2.5535	2.5567

7.4. Anhang zu Kapitel 3.3

		1	4	0	15.956	0.0113		2.5553
		2	-2	2	15.969	-0.0024		2.5531
31	16.196	-3	0	1	16.185	0.0111	40.2	2.5177
		1	-2	3	16.192	0.0037		2.5182
		3	3	0	16.226	-0.0302		2.5130
32	17.245	3	3	4	17.244	0.0008	11.2	2.3656
33	18.062	2	2	5	18.057	0.0053	17.3	2.2593
		4	3	2	18.078	-0.0159		2.2574
		3	0	4	18.079	-0.0170		2.2572
		-2	-3	2	18.087	-0.0246		2.2563
		1	1	5	18.091	-0.0284		2.2558
34	18.294	1	2	5	18.291	0.0031	9.6	2.2309
		4	1	3	18.295	-0.0008		2.2308
		2	-3	1	18.318	-0.0237		2.2281
35	18.650	-1	-1	4	18.668	-0.0179	13.8	2.1887
		3	-2	1	18.690	-0.0392		2.1841
36	19.304	1	5	1	19.274	0.0302	6.9	2.1152
		0	1	5	19.280	0.0241		2.1179
		2	5	1	19.296	0.0081		2.1161
		1	-2	4	19.327	-0.0227		2.1128
		1	5	2	19.328	-0.0242		2.1126
37	19.573	1	-3	3	19.543	0.0299	14.9	2.0864
		3	1	5	19.544	0.0296		2.0895
		-3	1	2	19.558	0.0156		2.0881
		4	3	4	19.593	-0.0192		2.0844
		3	3	5	19.596	-0.0228		2.0840
38	20.354	2	5	0	20.320	0.0343	5.4	2.0072
		4	4	1	20.345	0.0088		2.0081
39	20.905	0	5	0	20.894	0.0112	9.4	1.9548
		3	4	5	20.927	-0.0220		1.9528
40	21.555	-1	1	5	21.549	0.0060	3.0	1.8966
41	22.002	5	3	2	22.006	-0.0039	13.9	1.8585
		-2	-5	1	22.022	-0.0197		1.8568
		4	5	3	22.041	-0.0385		1.8553
42	22.710	3	1	6	22.671	0.0385	85.1	1.8013
		-1	5	1	22.673	0.0371		1.8042
		5	3	1	22.675	0.0345		1.8040
		1	0	6	22.726	-0.0162		1.8000
		-4	-1	2	22.728	-0.0187		1.7998
		4	5	4	22.733	-0.0230		1.7995
		1	-2	5	22.738	-0.0282		1.7991
		5	2	4	22.749	-0.0397		1.7982
43	22.943	0	-2	5	22.929	0.0133	23.3	1.7833
		3	5	5	22.967	-0.0241		1.7814
44	23.324	4	-1	4	23.286	0.0381	6.9	1.7545
		1	6	2	23.293	0.0312		1.7568
		4	-2	2	23.356	-0.0316		1.7521
		4	0	5	23.360	-0.0357		1.7518
		3	6	2	23.361	-0.0364		1.7518
		5	0	2	23.361	-0.0366		1.7518
		2	4	6	23.362	-0.0380		1.7517
45	23.693	0	0	6	23.679	0.0136	7.0	1.7276
		-1	3	5	23.721	-0.0278		1.7256
46	24.192	1	6	0	24.155	0.0361	6.0	1.6925
		2	6	0	24.160	0.0317		1.6947
		5	3	5	24.162	0.0300		1.6945
		-2	3	4	24.162	0.0298		1.6945
		3	6	4	24.199	-0.0070		1.6920
		-4	1	2	24.206	-0.0145		1.6915
		1	-1	6	24.226	-0.0347		1.6901
47	24.566	-2	-3	4	24.529	0.0373	4.8	1.6670
		4	4	6	24.550	0.0168		1.6681

		4	1	6	24.551	0.0151		1.6680
		2	-1	6	24.558	0.0086		1.6676
48	25.103	1	6	4	25.063	0.0393	6.7	1.6320
		5	5	4	25.072	0.0304		1.6339
		1	-5	2	25.078	0.0250		1.6336
		5	1	5	25.101	0.0016		1.6321
		2	2	7	25.124	-0.0217		1.6306
		0	6	0	25.135	-0.0324		1.6299
49	25.480	3	-4	1	25.446	0.0340	12.1	1.6082
		-4	-1	3	25.459	0.0211		1.6095
		3	2	7	25.460	0.0197		1.6094
		2	3	7	25.468	0.0122		1.6089
		0	-3	5	25.469	0.0116		1.6089
		2	1	7	25.486	-0.0057		1.6078
		-2	2	5	25.487	-0.0069		1.6078
50	25.958	-3	-5	2	25.937	0.0207	6.9	1.5791
		-4	-2	3	25.955	0.0022		1.5792
		4	5	6	25.962	-0.0043		1.5788
		4	0	6	25.965	-0.0071		1.5787
		-4	2	2	25.966	-0.0087		1.5786
		4	-3	1	25.969	-0.0115		1.5784
		-5	1	0	25.982	-0.0244		1.5776
		3	-3	4	25.991	-0.0338		1.5771
		-3	-4	3	25.996	-0.0381		1.5768
51	26.905	2	-2	6	26.866	0.0389	15.0	1.5245
		0	6	4	26.880	0.0247		1.5258
		2	7	3	26.884	0.0213		1.5257
		6	2	1	26.899	0.0056		1.5248
		-3	-6	1	26.901	0.0042		1.5247
		5	6	3	26.914	-0.0093		1.5240
		3	7	3	26.927	-0.0217		1.5233
		6	1	3	26.931	-0.0265		1.5230
		-2	-5	3	26.932	-0.0268		1.5230
		-4	3	1	26.934	-0.0288		1.5229
52	27.926	6	4	1	27.912	0.0134	6.8	1.4698
		4	6	6	27.956	-0.0302		1.4682
		6	5	3	27.958	-0.0320		1.4681
		4	-1	6	27.960	-0.0338		1.4680
53	28.747	5	0	6	28.720	0.0261	5.9	1.4287
		-1	4	6	28.726	0.0207		1.4297
		0	6	5	28.727	0.0197		1.4296
		0	-5	4	28.745	0.0019		1.4288
		5	4	7	28.752	-0.0058		1.4284
54	29.096	2	3	8	29.058	0.0388	5.8	1.4119
		-3	-2	5	29.058	0.0386		1.4137
		0	-3	6	29.063	0.0336		1.4135
		-2	4	5	29.072	0.0238		1.4130
		-4	-2	4	29.073	0.0233		1.4130
		-3	-6	2	29.109	-0.0131		1.4112
		3	-1	7	29.114	-0.0177		1.4110
		-5	-5	1	29.126	-0.0292		1.4105
55	29.631	-2	6	0	29.592	0.0397	5.1	1.3869
		5	7	3	29.608	0.0230		1.3880
		3	1	8	29.612	0.0191		1.3878
		1	2	8	29.617	0.0144		1.3876
		5	6	0	29.617	0.0139		1.3876
		2	-3	6	29.619	0.0119		1.3875
		-2	-7	1	29.652	-0.0206		1.3860
		-1	-7	1	29.659	-0.0280		1.3856
		5	5	7	29.660	-0.0287		1.3856
		4	3	8	29.668	-0.0370		1.3852
56	29.969	0	-6	3	29.978	-0.0098	4.6	1.3717
								1.3712

7.4. Anhang zu Kapitel 3.3

		1	3	8	30.002	-0.0338			1.3702
		3	-5	2	30.003	-0.0345			1.3701
57	31.118	-2	6	3	31.082	0.0366	5.9	1.3222	1.3237
		-1	7	2	31.091	0.0270			1.3233
		-4	-5	3	31.097	0.0215			1.3231
		6	4	7	31.098	0.0207			1.3230
		3	-3	6	31.107	0.0118			1.3227
		5	6	7	31.131	-0.0125			1.3216
		-4	-6	2	31.134	-0.0156			1.3215
		5	-2	5	31.145	-0.0271			1.3210
		0	2	8	31.147	-0.0283			1.3210
58	31.688	7	5	4	31.657	0.0311	3.4	1.2990	1.3002
		-3	1	6	31.657	0.0310			1.3002
		3	-4	5	31.669	0.0186			1.2997
		-3	-5	4	31.674	0.0139			1.2996
		-3	-6	3	31.689	-0.0007			1.2990
		7	3	1	31.695	-0.0066			1.2987
		7	5	3	31.708	-0.0199			1.2982
		7	1	2	31.710	-0.0220			1.2981
		0	3	8	31.710	-0.0225			1.2981
		0	-5	5	31.711	-0.0230			1.2981
59	32.077	-4	-7	1	32.038	0.0387	5.3	1.2836	1.2852
		-1	-5	5	32.048	0.0296			1.2848
		6	7	3	32.048	0.0289			1.2848
		-6	-1	2	32.054	0.0232			1.2845
		-2	0	7	32.067	0.0106			1.2841
		1	-7	1	32.073	0.0042			1.2838
		5	5	8	32.075	0.0026			1.2837
		4	0	8	32.103	-0.0257			1.2826
		7	5	5	32.113	-0.0363			1.2822
60	32.285	-4	1	5	32.253	0.0322	3.6	1.2756	1.2768
		-5	-4	3	32.255	0.0302			1.2768
		4	7	7	32.259	0.0259			1.2766
		4	-4	4	32.260	0.0253			1.2766
		7	5	2	32.264	0.0207			1.2764
		-4	3	4	32.306	-0.0212			1.2748
61	32.627	6	1	7	32.589	0.0382	5.2	1.2626	1.2640
		6	-2	3	32.594	0.0327			1.2638
		1	8	0	32.610	0.0174			1.2632
		3	8	0	32.619	0.0084			1.2629
		3	2	9	32.628	-0.0006			1.2626
		6	7	2	32.633	-0.0060			1.2623
		5	8	4	32.648	-0.0210			1.2618
		5	8	3	32.658	-0.0313			1.2614
62	34.169	7	6	6	34.138	0.0314	3.0	1.2072	1.2082
		-2	5	6	34.138	0.0311			1.2082
		5	8	1	34.139	0.0302			1.2082
		4	1	9	34.144	0.0254			1.2080
		7	3	7	34.147	0.0229			1.2080
		-3	-3	6	34.155	0.0142			1.2077
		6	0	7	34.161	0.0080			1.2074
		4	-4	5	34.174	-0.0046			1.2070
		5	3	9	34.183	-0.0135			1.2067
		7	1	6	34.188	-0.0189			1.2065
63	35.342	-1	4	8	35.305	0.0371	4.9	1.1683	1.1695
		6	-3	3	35.350	-0.0078			1.1681
		3	6	9	35.360	-0.0177			1.1678
		-1	-6	5	35.368	-0.0265			1.1675
		6	8	2	35.373	-0.0310			1.1673
64	36.260	-3	-8	2	36.221	0.0387	3.7	1.1397	1.1409
		-1	6	7	36.224	0.0354			1.1408
		5	9	5	36.231	0.0289			1.1406

		6	-3	4	36.255	0.0047		1.1399
		7	5	8	36.264	-0.0038		1.1396
		0	-8	2	36.267	-0.0077		1.1395
		4	-2	8	36.269	-0.0088		1.1395
65	39.721	8	-1	2	39.681	0.0399	3.5	1.0439
		2	-6	6	39.686	0.0352		1.0448
		6	2	10	39.687	0.0345		1.0448
		8	1	7	39.689	0.0324		1.0447
		7	0	8	39.693	0.0288		1.0446
		-2	7	6	39.695	0.0259		1.0446
		2	10	1	39.699	0.0227		1.0445
		2	-1	10	39.703	0.0188		1.0444
		-6	2	4	39.716	0.0051		1.0440
		1	7	9	39.739	-0.0174		1.0435
		-3	-4	7	39.739	-0.0175		1.0435
		7	-3	3	39.754	-0.0322		1.0431
		-5	5	3	39.758	-0.0363		1.0430
		9	4	3	39.758	-0.0371		1.0430
66	42.408	0	-9	3	42.368	0.0394	1.9	0.9805
		7	-4	2	42.374	0.0341		0.9813
		6	-4	6	42.376	0.0318		0.9812
		-6	-6	4	42.384	0.0238		0.9811
		6	0	10	42.388	0.0196		0.9810
		-5	-6	5	42.391	0.0172		0.9809
		-7	2	3	42.393	0.0145		0.9809
		-4	4	7	42.418	-0.0102		0.9803
		7	-4	1	42.442	-0.0338		0.9798
67	56.198	-2	8	11	56.161	0.0368	1.4	0.7530
		6	6	15	56.169	0.0286		0.7533
		-10	2	2	56.179	0.0182		0.7532
		11	3	11	56.185	0.0121		0.7531
		4	9	14	56.188	0.0097		0.7531
		9	-5	5	56.194	0.0037		0.7530
		-5	-12	3	56.197	0.0007		0.7530
		-1	-4	12	56.199	-0.0016		0.7530
		-7	8	0	56.203	-0.0051		0.7529
		4	6	15	56.203	-0.0052		0.7529
		0	-6	11	56.210	-0.0120		0.7528
		-7	-4	8	56.214	-0.0169		0.7528
		3	14	2	56.216	-0.0185		0.7528
		-6	-10	5	56.228	-0.0302		0.7526
		-2	-9	8	56.230	-0.0324		0.7526
		5	-9	5	56.237	-0.0395		0.7525

Average delta(2Theta) = 0.009

Maximum delta(2Theta) = 0.031 (peak 44) = 3.3 * average

Figure of Merit F(30) = 22.1 (0.011, 125)

Durbin-Watson serial correlation = 1.976 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00054258

7.4. Anhang zu Kapitel 3.3

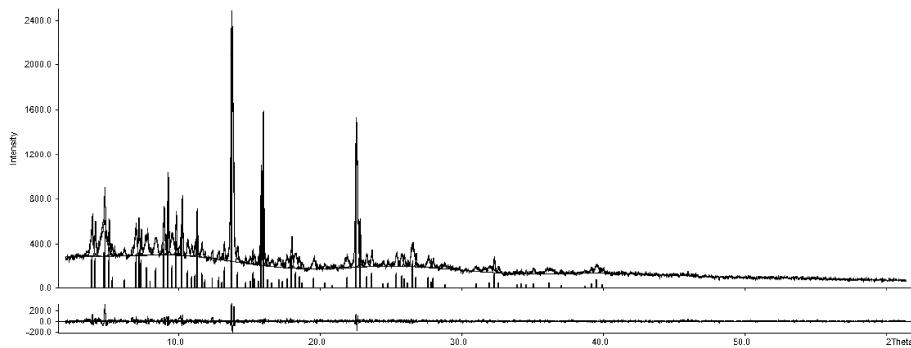


Abbildung A 7: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$.

Tabelle A 15: Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 79

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0249 (refineable)

Symmetry : Triclinic P

Spacegroup : P -1 (No. 2)

Initial cell parameters :

Cell_A : 9.5100

Cell_B : 10.8900

Cell_C : 11.4700

Cell_Alpha : 71.500

Cell_Beta : 68.700

Cell_Gamma : 67.520

Refined cell parameters :

Cell_A : 9.51(5)

Cell_B : 10.89(3)

Cell_C : 11.47(4)

Cell_Alpha : 71.50(13)

Cell_Beta : 68.7(3)

Cell_Gamma : 67.52(21)

Cell_Volume: 1000.0(79)

Number of single indexed lines : 17

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.025(21)

Final 2Theta window : 0.0500

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-cal	c	Int.	d[obs]	d[calc]
1	3.899	0	0	1	3.888	0.0112	11.6	10.4247	10.4549	
2	4.143	0	1	0	4.131	0.0120	11.0	9.8117	9.8402	
3	4.810	1	0	0	4.815	-0.0047	20.9	8.4518	8.4435	
4	5.126	1	1	1	5.132	-0.0059	11.6	7.9312	7.9222	
5	5.324	1	0	1	5.286	0.0381	4.2	7.6364	7.6913	
		1	1	0	5.313	0.0104			7.6513	

6	6.187	0	-1	1	6.233	-0.0464	3.2	6.5719	6.5230
7	7.003	-1	0	1	6.978	0.0246	12.1	5.8070	5.8275
8	7.218	-1	1	0	7.232	-0.0146	14.1	5.6344	5.6230
9	7.389	1	1	2	7.397	-0.0080	10.3	5.5038	5.4979
10	7.695	1	2	1	7.676	0.0199	7.6	5.2850	5.2987
11	8.011	1	-1	1	7.984	0.0272	2.8	5.0772	5.0945
		0	1	2	8.019	-0.0082			5.0720
12	8.412	0	2	1	8.376	0.0351	7.5	4.8358	4.8560
		-1	1	1	8.437	-0.0254			4.8212
13	8.992	1	2	2	8.981	0.0108	16.3	4.5241	4.5295
14	9.276	2	1	0	9.268	0.0085	30.8	4.3859	4.3900
15	9.578	0	-1	2	9.540	0.0384	8.2	4.2480	4.2650
		2	1	2	9.572	0.0059			4.2506
16	9.853	0	-2	1	9.842	0.0106	17.3	4.1297	4.1341
17	10.271	-1	0	2	10.227	0.0431	21.4	3.9622	3.9789
		1	-1	2	10.273	-0.0027			3.9612
		2	2	2	10.274	-0.0030			3.9611
		-1	-2	1	10.316	-0.0456			3.9448
18	10.679	2	2	0	10.638	0.0409	6.6	3.8110	3.8256
		1	1	3	10.654	0.0250			3.8200
19	10.956	-1	1	2	10.976	-0.0192	4.5	3.7149	3.7084
20	11.191	1	3	1	11.218	-0.0278	5.1	3.6374	3.6284
21	11.329	-1	2	1	11.314	0.0151	19.4	3.5931	3.5979
		1	0	3	11.336	-0.0070			3.5909
		-2	-1	1	11.340	-0.0110			3.5896
		-2	0	1	11.354	-0.0251			3.5852
22	11.662	2	-1	1	11.630	0.0317	5.5	3.4910	3.5005
		0	0	3	11.682	-0.0202			3.4850
23	11.891	1	3	2	11.874	0.0176	3.3	3.4238	3.4288
		1	3	0	11.881	0.0105			3.4268
24	12.388	2	3	2	12.403	-0.0145	4.0	3.2869	3.2831
		0	3	0	12.414	-0.0260			3.2801
25	12.841	-2	1	1	12.791	0.0500	4.0	3.1716	3.1839
		0	2	3	12.846	-0.0053			3.1703
26	13.102	-1	2	2	13.066	0.0365	2.3	3.1085	3.1171
27	13.250	0	3	2	13.223	0.0278	7.7	3.0739	3.0804
		2	3	0	13.224	0.0259			3.0799
		3	1	2	13.240	0.0104			3.0763
		-1	-2	2	13.263	-0.0126			3.0710
		3	2	1	13.273	-0.0231			3.0686
28	13.792	2	3	3	13.749	0.0430	100.0	2.9538	2.9630
		0	-3	1	13.765	0.0265			2.9595
		3	1	0	13.800	-0.0085			2.9520
		-1	0	3	13.826	-0.0344			2.9465
29	14.179	-1	1	3	14.155	0.0240	6.0	2.8735	2.8783
		-2	-1	2	14.209	-0.0300			2.8674
30	14.750	-1	-1	3	14.711	0.0387	2.3	2.7629	2.7702
		2	-2	1	14.759	-0.0096			2.7612
31	15.088	1	4	1	15.083	0.0049	2.7	2.7013	2.7022
		2	-1	3	15.128	-0.0403			2.6942
32	15.255	-2	-3	1	15.206	0.0482	5.8	2.6720	2.6804
		-2	2	1	15.259	-0.0045			2.6712
		0	1	4	15.284	-0.0296			2.6668
33	15.386	1	4	2	15.362	0.0244	3.7	2.6493	2.6535
		2	4	2	15.386	0.0001			2.6493
34	15.690	0	-2	3	15.673	0.0169	2.6	2.5983	2.6011
35	15.870	3	0	3	15.903	-0.0324	38.4	2.5690	2.5638
		2	0	4	15.912	-0.0418			2.5623
36	16.002	2	3	4	15.965	0.0376	62.3	2.5479	2.5539
		0	-3	2	15.984	0.0181			2.5508
		3	3	0	15.986	0.0160			2.5504
		-1	3	2	15.989	0.0138			2.5501

7.4. Anhang zu Kapitel 3.3

		2	-2	2	16.006	-0.0041		2.5472
		-3	0	1	16.011	-0.0085		2.5465
37	16.327	2	4	3	16.289	0.0385	3.2	2.4975
		-3	-2	1	16.307	0.0201		2.5005
38	16.621	0	4	0	16.578	0.0435	2.1	2.4536
		1	4	3	16.586	0.0357		2.4589
		3	-1	2	16.586	0.0352		2.4588
		-1	-2	3	16.621	0.0002		2.4537
39	17.124	-2	0	3	17.117	0.0077	3.3	2.3821
		3	3	4	17.140	-0.0157		2.3799
		1	-3	2	17.162	-0.0375		2.3769
40	17.382	-1	-4	1	17.390	-0.0077	2.5	2.3470
		3	4	3	17.395	-0.0126		2.3453
		-3	1	1	17.420	-0.0379		2.3420
41	17.714	-2	1	3	17.733	-0.0186	3.7	2.3034
42	18.012	-3	-3	1	17.963	0.0486	11.8	2.2656
		2	2	5	17.977	0.0344		2.2699
		1	1	5	17.988	0.0232		2.2685
		2	4	4	18.019	-0.0071		2.2647
		2	-2	3	18.038	-0.0259		2.2624
43	18.271	-3	0	2	18.273	-0.0020	5.9	2.2337
		4	1	3	18.283	-0.0115		2.2323
		4	3	3	18.296	-0.0247		2.2307
		-2	-4	1	18.296	-0.0247		2.2307
		2	-3	1	18.315	-0.0437		2.2284
44	18.545	4	1	0	18.511	0.0345	4.5	2.2010
		1	4	4	18.574	-0.0288		2.1976
45	18.746	4	0	2	18.745	0.0015	2.0	2.1776
		3	4	4	18.748	-0.0018		2.1774
		2	3	5	18.753	-0.0070		2.1768
		-3	2	0	18.760	-0.0135		2.1760
		1	0	5	18.769	-0.0226		2.1750
		0	-3	3	18.775	-0.0283		2.1743
46	19.580	3	1	5	19.554	0.0264	3.8	2.0857
		0	2	5	19.576	0.0047		2.0862
		4	3	0	19.590	-0.0095		2.0847
		-2	3	2	19.595	-0.0143		2.0842
47	20.347	0	5	1	20.312	0.0343	1.9	2.0079
		0	4	4	20.313	0.0341		2.0112
		-3	-4	1	20.357	-0.0100		2.0069
		2	4	5	20.373	-0.0260		2.0054
		1	-1	5	20.391	-0.0448		2.0035
48	20.904	3	0	5	20.873	0.0313	0.9	1.9549
		-1	4	3	20.886	0.0186		1.9566
		3	-2	3	20.887	0.0173		1.9565
		0	3	5	20.889	0.0154		1.9563
		-2	1	4	20.895	0.0095		1.9558
		-2	-3	3	20.902	0.0020		1.9551
49	21.897	5	3	3	21.888	0.0085	4.1	1.8673
		-3	-2	3	21.899	-0.0025		1.8671
		3	-3	1	21.907	-0.0103		1.8665
		2	3	6	21.907	-0.0106		1.8664
		0	-5	1	21.923	-0.0262		1.8651
		0	-3	4	21.929	-0.0327		1.8646
50	22.586	2	6	2	22.546	0.0395	60.3	1.8111
		-1	5	1	22.548	0.0379		1.8141
		1	3	6	22.569	0.0171		1.8124
		-1	-3	4	22.587	-0.0018		1.8109
		1	0	6	22.618	-0.0328		1.8085
51	22.839	5	4	3	22.793	0.0466	18.3	1.7912
		-4	-2	2	22.793	0.0464		1.7948
		-3	-4	2	22.801	0.0385		1.7942

		-4	0	2	22.821	0.0178		1.7926
		5	4	2	22.856	-0.0171		1.7899
		2	6	3	22.884	-0.0446		1.7878
52	23.307	2	-4	2	23.265	0.0421	4.4	1.7557
		-3	-5	1	23.272	0.0352		1.7584
		-4	-4	1	23.280	0.0275		1.7578
		-4	2	0	23.290	0.0174		1.7570
		0	5	4	23.295	0.0123		1.7567
		3	4	6	23.295	0.0119		1.7566
		5	0	2	23.313	-0.0056		1.7553
		5	1	0	23.316	-0.0087		1.7551
		-1	-5	2	23.338	-0.0308		1.7535
53	23.671	1	6	3	23.627	0.0432	5.7	1.7292
		3	6	1	23.630	0.0411		1.7321
		5	3	0	23.674	-0.0029		1.7290
		-3	3	2	23.680	-0.0095		1.7285
		0	-5	2	23.692	-0.0211		1.7276
54	24.464	4	4	6	24.417	0.0469	1.6	1.6739
		4	6	3	24.443	0.0203		1.6753
		0	6	1	24.460	0.0034		1.6742
55	24.803	1	6	4	24.809	-0.0061	2.1	1.6514
		3	6	0	24.818	-0.0150		1.6504
		5	5	4	24.830	-0.0274		1.6496
		-5	-2	1	24.841	-0.0386		1.6489
56	25.410	3	2	7	25.396	0.0140	5.5	1.6126
		2	1	7	25.398	0.0123		1.6133
		5	5	1	25.415	-0.0047		1.6123
		3	-4	1	25.431	-0.0209		1.6112
		3	3	7	25.451	-0.0411		1.6100
		2	6	5	25.454	-0.0436		1.6098
		-1	-4	4	25.460	-0.0498		1.6095
57	25.780	-4	2	2	25.744	0.0354	4.8	1.5898
		4	5	6	25.766	0.0136		1.5906
58	25.976	6	3	3	25.931	0.0447	3.6	1.5780
		-3	2	4	25.944	0.0318		1.5799
		4	-3	1	25.949	0.0263		1.5796
		0	-5	3	25.953	0.0223		1.5793
		4	-2	4	25.995	-0.0189		1.5769
59	26.226	3	4	7	26.189	0.0367	1.5	1.5632
		-1	-1	6	26.193	0.0324		1.5651
		-2	5	2	26.201	0.0250		1.5647
		-4	1	3	26.231	-0.0050		1.5629
		1	-2	6	26.249	-0.0229		1.5619
		3	-4	2	26.249	-0.0232		1.5619
60	26.552	4	3	7	26.519	0.0325	10.1	1.5444
		1	0	7	26.524	0.0274		1.5459
		1	6	5	26.536	0.0158		1.5453
		0	-2	6	26.542	0.0095		1.5449
		2	-3	5	26.546	0.0061		1.5447
		-3	-6	1	26.551	0.0009		1.5444
		5	6	3	26.578	-0.0265		1.5429
		2	7	3	26.592	-0.0401		1.5421
		-1	6	1	26.598	-0.0468		1.5417
		-3	4	2	26.600	-0.0485		1.5416
61	26.783	6	1	2	26.734	0.0494	4.0	1.5313
		6	3	1	26.782	0.0012		1.5313
		-4	3	1	26.794	-0.0102		1.5307
		5	5	0	26.801	-0.0178		1.5303
		-5	-4	1	26.802	-0.0185		1.5302
		6	4	4	26.804	-0.0203		1.5301
62	27.670	6	5	3	27.652	0.0178	4.0	1.4831
		5	-2	2	27.672	-0.0022		1.4830

7.4. Anhang zu Kapitel 3.3

		5	6	5	27.696	-0.0258			1.4818
		4	6	6	27.700	-0.0304			1.4815
		6	4	5	27.704	-0.0344			1.4813
		-1	-2	6	27.715	-0.0454			1.4807
63	27.862	6	2	5	27.815	0.0466	2.4	1.4731	1.4755
		4	7	4	27.841	0.0206			1.4742
		6	5	4	27.847	0.0156			1.4739
		2	7	0	27.847	0.0154			1.4739
		-2	0	6	27.859	0.0035			1.4733
		-3	1	5	27.869	-0.0066			1.4727
		2	5	7	27.872	-0.0102			1.4726
		-2	1	6	27.881	-0.0186			1.4721
64	28.010	-4	-5	2	27.965	0.0448	3.8	1.4655	1.4678
		1	-1	7	27.966	0.0444			1.4677
		-5	2	0	27.981	0.0288			1.4669
		6	5	2	28.023	-0.0127			1.4648
		6	0	2	28.030	-0.0203			1.4644
		0	5	6	28.045	-0.0348			1.4637
		4	-1	6	28.047	-0.0368			1.4636
		6	3	0	28.052	-0.0418			1.4633
		-4	3	2	28.060	-0.0496			1.4629
65	28.838	5	2	7	28.799	0.0393	1.3	1.4242	1.4261
		5	0	6	28.805	0.0335			1.4258
		6	1	5	28.812	0.0268			1.4255
		2	-5	3	28.812	0.0266			1.4255
		3	3	8	28.812	0.0261			1.4255
		1	-3	6	28.838	0.0008			1.4242
		-3	5	0	28.854	-0.0153			1.4235
		-3	2	5	28.860	-0.0215			1.4232
		2	3	8	28.868	-0.0293			1.4228
		-4	1	4	28.882	-0.0437			1.4221
		3	2	8	28.884	-0.0451			1.4220
66	31.030	6	3	7	30.988	0.0423	1.7	1.3258	1.3276
		6	4	7	31.001	0.0289			1.3270
		2	8	4	31.008	0.0217			1.3267
		4	-3	5	31.015	0.0154			1.3265
		-3	0	6	31.019	0.0109			1.3263
		-1	6	5	31.027	0.0031			1.3260
		-5	-6	1	31.032	-0.0019			1.3258
		4	8	4	31.058	-0.0283			1.3247
67	31.978	-6	1	1	31.935	0.0428	1.9	1.2875	1.2892
		-4	-2	5	31.943	0.0351			1.2889
		1	-7	1	31.945	0.0330			1.2888
		5	7	0	31.949	0.0293			1.2887
		4	7	7	31.952	0.0263			1.2885
		-6	-3	2	31.972	0.0066			1.2878
		-4	3	4	31.973	0.0051			1.2877
		4	8	1	32.013	-0.0346			1.2862
68	32.316	-3	-2	6	32.282	0.0344	5.3	1.2744	1.2757
		0	-6	4	32.291	0.0258			1.2754
		6	6	0	32.295	0.0215			1.2752
		-2	6	4	32.299	0.0170			1.2750
		-4	4	3	32.305	0.0112			1.2748
		-2	-1	7	32.328	-0.0113			1.2740
		4	-4	4	32.336	-0.0199			1.2736
		3	3	9	32.344	-0.0279			1.2733
		1	8	0	32.345	-0.0288			1.2733
		-6	0	2	32.345	-0.0291			1.2733
		-5	2	3	32.349	-0.0330			1.2731
69	32.630	3	-1	8	32.581	0.0488	1.9	1.2625	1.2643
		0	-3	7	32.586	0.0441			1.2641
		7	2	0	32.614	0.0165			1.2631

		5	1	8	32.621	0.0087		1.2628	
		6	-2	3	32.623	0.0072		1.2627	
		7	3	0	32.633	-0.0030		1.2624	
		7	6	4	32.641	-0.0107		1.2621	
		-5	3	2	32.642	-0.0118		1.2620	
		0	-1	8	32.647	-0.0169		1.2618	
		-4	5	0	32.647	-0.0173		1.2618	
		6	1	7	32.655	-0.0253		1.2615	
		-3	6	0	32.671	-0.0405		1.2609	
70	33.914	-4	5	2	33.870	0.0448	1.4	1.2160	1.2175
		7	6	6	33.873	0.0418			1.2174
		2	-2	8	33.909	0.0056			1.2162
		3	-6	2	33.912	0.0026			1.2161
		1	7	7	33.914	0.0001			1.2160
		7	4	7	33.937	-0.0229			1.2152
71	34.221	6	-1	6	34.181	0.0400	1.6	1.2054	1.2068
		7	0	0	34.198	0.0234			1.2062
		-7	-2	1	34.213	0.0082			1.2057
		-4	4	4	34.224	-0.0030			1.2053
		7	1	6	34.229	-0.0079			1.2051
		2	5	9	34.230	-0.0092			1.2051
		2	-7	1	34.235	-0.0135			1.2049
		3	7	8	34.245	-0.0235			1.2046
		6	8	3	34.258	-0.0372			1.2041
		4	-4	5	34.262	-0.0411			1.2040
		6	0	7	34.263	-0.0417			1.2040
		1	4	9	34.263	-0.0420			1.2040
		-1	7	5	34.271	-0.0496			1.2037
72	34.566	4	8	7	34.520	0.0459	1.4	1.1938	1.1953
		-6	0	3	34.526	0.0392			1.1951
		4	9	4	34.528	0.0374			1.1950
		2	9	2	34.541	0.0243			1.1946
		0	-8	1	34.580	-0.0147			1.1933
		-3	-7	3	34.595	-0.0291			1.1928
		-2	4	7	34.595	-0.0297			1.1928
		7	7	3	34.601	-0.0349			1.1926
73	35.089	3	9	1	35.040	0.0491	1.8	1.1765	1.1781
		5	8	0	35.045	0.0437			1.1779
		1	-5	6	35.054	0.0351			1.1776
		0	-6	5	35.059	0.0300			1.1775
		4	9	5	35.059	0.0297			1.1775
		3	6	9	35.064	0.0250			1.1773
		2	9	1	35.080	0.0092			1.1768
		-3	-1	7	35.100	-0.0113			1.1761
		-1	-6	5	35.103	-0.0139			1.1760
		-1	-5	6	35.117	-0.0284			1.1756
		6	1	8	35.126	-0.0371			1.1753
		5	8	7	35.130	-0.0406			1.1752
		-3	4	6	35.137	-0.0479			1.1749
74	36.191	-4	-6	4	36.142	0.0494	1.9	1.1418	1.1433
		0	-7	4	36.145	0.0462			1.1432
		7	3	8	36.148	0.0436			1.1431
		3	9	6	36.154	0.0374			1.1429
		6	5	9	36.172	0.0198			1.1424
		3	-1	9	36.174	0.0169			1.1423
		5	-3	6	36.175	0.0159			1.1423
		3	9	0	36.176	0.0153			1.1423
		-2	-5	6	36.189	0.0021			1.1419
		-7	-2	2	36.198	-0.0066			1.1416
		1	-8	1	36.221	-0.0297			1.1409
		-1	7	6	36.237	-0.0455			1.1404
		-4	-7	3	36.239	-0.0474			1.1404

7.4. Anhang zu Kapitel 3.3

75	37.041	-6	-5	3	37.002	0.0391	0.9	1.1165	1.1176
		0	9	2	37.004	0.0372			1.1176
		3	5	10	37.008	0.0339			1.1175
		2	1	10	37.014	0.0271			1.1173
		3	1	10	37.018	0.0235			1.1172
		1	9	5	37.020	0.0216			1.1171
		5	9	1	37.024	0.0173			1.1170
		-6	0	4	37.033	0.0085			1.1167
		2	-6	5	37.035	0.0066			1.1167
		8	2	6	37.053	-0.0113			1.1162
		-3	7	2	37.057	-0.0159			1.1160
		3	-7	1	37.073	-0.0313			1.1156
		7	-2	1	37.078	-0.0365			1.1154
		8	6	6	37.080	-0.0386			1.1154
		-4	-8	2	37.080	-0.0388			1.1154
		8	5	1	37.081	-0.0390			1.1154
76	38.725	-1	6	8	38.679	0.0467	0.8	1.0697	1.0709
		4	10	2	38.685	0.0405			1.0708
		1	-4	8	38.692	0.0328			1.0706
		-5	-6	4	38.696	0.0287			1.0705
		-7	-1	3	38.700	0.0253			1.0704
		2	-7	4	38.701	0.0242			1.0703
		6	4	10	38.709	0.0163			1.0701
		-6	-7	2	38.721	0.0040			1.0698
		7	8	1	38.728	-0.0024			1.0696
		3	10	5	38.731	-0.0055			1.0695
		2	10	2	38.736	-0.0105			1.0694
		6	-2	7	38.745	-0.0196			1.0692
		-6	4	1	38.759	-0.0340			1.0688
		-7	2	1	38.760	-0.0344			1.0688
		8	0	5	38.763	-0.0376			1.0687
		6	-1	8	38.764	-0.0387			1.0687
		0	-7	5	38.765	-0.0394			1.0686
		0	2	10	38.765	-0.0399			1.0686
77	39.180	5	-5	4	39.142	0.0374	1.7	1.0578	1.0587
		5	-1	9	39.149	0.0307			1.0586
		-2	-7	5	39.154	0.0254			1.0584
		-1	9	2	39.155	0.0249			1.0584
		1	-8	3	39.169	0.0108			1.0580
		2	-4	8	39.174	0.0057			1.0579
		7	9	5	39.179	0.0008			1.0578
		-3	7	4	39.183	-0.0037			1.0577
		4	9	8	39.188	-0.0084			1.0575
		1	8	8	39.197	-0.0171			1.0573
		3	8	9	39.197	-0.0176			1.0573
		-1	9	1	39.212	-0.0324			1.0569
		3	-7	3	39.218	-0.0381			1.0568
		0	6	9	39.218	-0.0385			1.0568
		9	4	4	39.226	-0.0462			1.0566
		-6	-8	1	39.226	-0.0466			1.0565
		-2	-9	2	39.227	-0.0477			1.0565
78	39.557	-1	9	3	39.514	0.0431	3.3	1.0481	1.0492
		-6	-1	5	39.518	0.0392			1.0491
		4	7	10	39.528	0.0293			1.0488
		1	-7	5	39.531	0.0258			1.0487
		2	-8	2	39.534	0.0233			1.0487
		9	3	3	39.538	0.0189			1.0485
		-2	0	9	39.549	0.0075			1.0483
		8	8	5	39.550	0.0069			1.0482
		4	10	1	39.550	0.0067			1.0482
		8	8	4	39.551	0.0061			1.0482
		8	-1	3	39.551	0.0056			1.0482

		7	-3	1	39.556	0.0015		1.0481
		8	-1	2	39.560	-0.0034		1.0480
		2	-1	10	39.564	-0.0070		1.0479
		-1	-2	9	39.565	-0.0084		1.0479
		-7	-4	3	39.577	-0.0201		1.0476
		8	6	8	39.579	-0.0220		1.0475
		3	9	8	39.584	-0.0273		1.0474
		4	-2	9	39.586	-0.0291		1.0473
		-2	5	8	39.591	-0.0337		1.0472
		6	6	10	39.594	-0.0369		1.0471
79	39.946	8	0	6	39.910	0.0356	1.5	1.0383
		-2	-8	4	39.911	0.0350		1.0391
		-3	6	6	39.915	0.0307		1.0390
		-7	-6	2	39.917	0.0286		1.0390
		3	4	11	39.935	0.0111		1.0386
		4	4	11	39.937	0.0086		1.0385
		8	7	1	39.938	0.0075		1.0385
		4	-5	6	39.947	-0.0010		1.0382
		8	-1	4	39.955	-0.0088		1.0381
		4	3	11	39.961	-0.0156		1.0379
		8	8	6	39.962	-0.0158		1.0379
		8	8	3	39.964	-0.0182		1.0378
		8	-1	1	39.982	-0.0358		1.0374
		7	7	9	39.984	-0.0386		1.0373
		6	8	9	39.986	-0.0397		1.0373
		2	-3	9	39.989	-0.0430		1.0372

Average delta(2Theta) = 0.010

Maximum delta(2Theta) = 0.046 (peak 6) = 4.7 * average

Figure of Merit F(30) = 20.1 (0.015, 100)

Durbin-Watson serial correlation = 2.271

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00098137

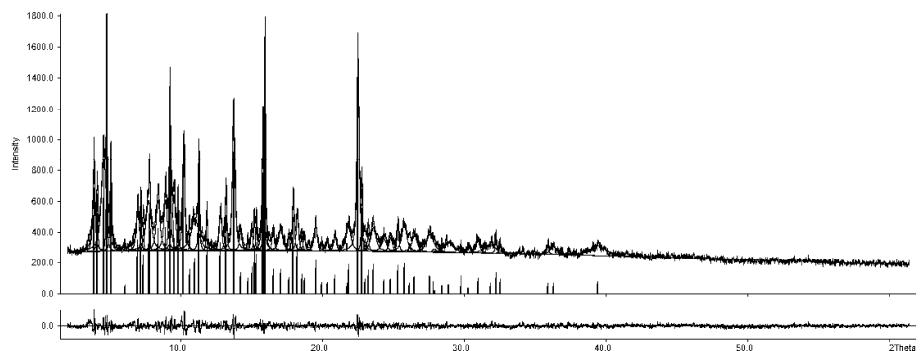


Abbildung A 8: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$.

7.4. Anhang zu Kapitel 3.3

Tabelle A 16: Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 68

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : -0.0172 (refineable)

Symmetry : Triclinic P

Spacegroup : P -1 (No. 2)

Initial cell parameters :

Cell_A : 9.5990

Cell_B : 10.9460

Cell_C : 11.5040

Cell_Alpha : 71.290

Cell_Beta : 68.300

Cell_Gamma : 67.280

Refined cell parameters :

Cell_A : 9.599(8)

Cell_B : 10.946(8)

Cell_C : 11.504(7)

Cell_Alpha : 71.29(7)

Cell_Beta : 68.30(5)

Cell_Gamma : 67.28(5)

Cell_Volume: 1013.4(14)

Number of single indexed lines : 26

Number of unindexed lines : 2

2Theta zeropoint : -0.017(6)

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	3.877	0	0	1	3.888	-0.0105	38.4	10.4837	10.4553
2	4.120	0	1	0	4.116	0.0047	29.3	9.8652	9.8765
3	4.584				--- not indexed ---		49.0	8.8681	
4	4.787	1	0	0	4.784	0.0032	97.0	8.4915	8.4972
5	5.075	1	1	1	5.085	-0.0098	48.5	8.0098	7.9944
6	6.058				--- not indexed ---		3.6	6.7111	
7	6.972	-1	0	1	6.964	0.0072	19.8	5.8328	5.8389
8	7.196	-1	1	0	7.200	-0.0043	24.7	5.6515	5.6481
9	7.362	1	1	2	7.358	0.0044	14.6	5.5239	5.5272
10	7.738	-1	-1	1	7.755	-0.0179	24.5	5.2563	5.2442
11	7.806	0	0	2	7.780	0.0258	23.0	5.2104	5.2277
12	8.403	-1	1	1	8.416	-0.0128	23.9	4.8407	4.8334
13	8.932	1	2	2	8.931	0.0011	24.3	4.5545	4.5551
14	9.246	2	0	1	9.267	-0.0205	75.7	4.4001	4.3904
15	9.519	0	-1	2	9.532	-0.0135	26.6	4.2743	4.2683
16	9.818	0	-2	1	9.816	0.0021	24.1	4.1442	4.1451
17	10.212	-1	0	2	10.223	-0.0110	53.8	3.9849	3.9806
		1	-1	2	10.240	-0.0279			3.9741
18	10.620	1	1	3	10.622	-0.0014	9.2	3.8321	3.8316
19	10.972	-1	1	2	10.964	0.0079	13.4	3.7097	3.7124
20	11.283	-1	2	1	11.279	0.0041	47.6	3.6076	3.6089
		-2	-1	1	11.295	-0.0120			3.6038
		1	0	3	11.309	-0.0252			3.5995

		-2	0	1	11.311	-0.0278		3.5987
21	11.853	1	3	0	11.826	0.0272	20.0	3.4347
22	12.809	0	2	3	12.826	-0.0177	18.8	3.1794
		3	1	1	12.832	-0.0236		3.1736
23	13.192	0	-1	3	13.176	0.0156	28.4	3.0875
		3	2	2	13.178	0.0140		3.0908
		0	3	2	13.180	0.0117		3.0903
24	13.739	0	-3	1	13.723	0.0159	71.1	2.9651
25	14.224	1	1	4	14.219	0.0050	8.1	2.8644
		3	2	0	14.242	-0.0179		2.8608
26	14.739	2	1	4	14.736	0.0023	5.9	2.7650
		2	2	4	14.746	-0.0073		2.7636
		-1	3	1	14.765	-0.0259		2.7601
27	15.013	1	4	1	15.009	0.0036	10.0	2.7148
28	15.203	-2	2	1	15.205	-0.0018	15.6	2.6810
29	15.346	2	4	1	15.352	-0.0058	14.9	2.6561
30	15.819	3	-1	1	15.832	-0.0133	61.5	2.5772
		2	0	4	15.848	-0.0286		2.5726
31	15.952	2	-2	2	15.934	0.0180	100.0	2.5559
		-3	0	1	15.937	0.0148		2.5582
		-1	3	2	15.946	0.0059		2.5568
		0	-3	2	15.948	0.0043		2.5566
32	16.521	1	4	3	16.512	0.0089	9.0	2.4684
		0	4	0	16.516	0.0046		2.4691
33	17.060	4	2	2	17.038	0.0219	9.2	2.3910
34	17.635	4	2	3	17.636	-0.0002	6.3	2.3136
		-1	1	4	17.642	-0.0063		2.3128
35	17.946	2	4	4	17.917	0.0295	27.8	2.2738
		-1	3	3	17.926	0.0206		2.2764
		1	1	5	17.963	-0.0166		2.2717
		2	-2	3	17.967	-0.0208		2.2712
		3	-1	3	17.975	-0.0291		2.2702
36	18.230	-3	0	2	18.217	0.0135	18.3	2.2387
		-2	-4	1	18.223	0.0075		2.2396
		2	-3	1	18.237	-0.0069		2.2378
37	18.541	-1	4	1	18.537	0.0040	7.3	2.2015
		-1	4	0	18.565	-0.0237		2.1987
38	18.716	2	5	2	18.718	-0.0017	6.1	2.1810
		0	-3	3	18.743	-0.0264		2.1780
		1	0	5	18.746	-0.0296		2.1776
39	19.525	4	0	3	19.496	0.0288	12.5	2.0916
		0	0	5	19.529	-0.0047		2.0911
		-2	3	2	19.539	-0.0143		2.0900
		-3	2	1	19.552	-0.0275		2.0886
40	19.958	2	5	0	19.979	-0.0206	4.5	2.0466
41	20.347	1	-1	5	20.366	-0.0188	4.5	2.0079
		4	-1	1	20.373	-0.0260		2.0054
42	20.892	-2	-3	3	20.867	0.0254	7.1	1.9560
		-4	1	0	20.871	0.0217		1.9580
		-2	1	4	20.881	0.0114		1.9571
43	21.715	-3	3	0	21.716	-0.0011	4.0	1.8828
44	21.849	2	3	6	21.831	0.0179	11.0	1.8714
		5	1	2	21.846	0.0027		1.8716
		0	-5	1	21.849	-0.0003		1.8713
		-3	-2	3	21.853	-0.0043		1.8710
45	22.515	5	2	4	22.489	0.0262	94.5	1.8167
		1	3	6	22.525	-0.0105		1.8159
46	22.780	2	6	3	22.755	0.0244	31.5	1.7958
		2	6	1	22.772	0.0083		1.7965
		0	-2	5	22.775	0.0050		1.7962
		3	-1	5	22.794	-0.0138		1.7948
47	23.006	-1	5	2	22.977	0.0294	5.5	1.7784

7.4. Anhang zu Kapitel 3.3

		0	1	6	22.979	0.0277			1.7805
		3	6	3	23.007	-0.0003			1.7784
48	23.224	4	-1	4	23.218	0.0065	8.8	1.7619	1.7624
		0	2	6	23.221	0.0029			1.7621
		0	5	4	23.226	-0.0021			1.7618
		4	-2	2	23.241	-0.0166			1.7607
49	23.590	4	3	6	23.576	0.0143	10.9	1.7350	1.7360
		-3	3	2	23.603	-0.0133			1.7340
		4	5	0	23.618	-0.0280			1.7330
50	24.362	0	6	1	24.365	-0.0029	5.2	1.6808	1.6806
		4	6	2	24.377	-0.0149			1.6798
		5	5	2	24.378	-0.0154			1.6797
51	24.802	5	0	4	24.777	0.0248	5.5	1.6515	1.6531
		3	5	6	24.809	-0.0072			1.6510
52	25.329	0	-3	5	25.301	0.0288	10.7	1.6176	1.6194
		3	-4	1	25.319	0.0105			1.6183
		2	6	5	25.329	0.0001			1.6176
		3	3	7	25.339	-0.0094			1.6170
		2	1	7	25.343	-0.0135			1.6168
		-5	-3	1	25.348	-0.0185			1.6164
		4	-1	5	25.356	-0.0269			1.6159
		3	-2	5	25.359	-0.0297			1.6157
53	25.771	-1	-5	3	25.778	-0.0071	11.1	1.5903	1.5899
		3	-1	6	25.794	-0.0235			1.5889
54	26.149	3	-4	2	26.134	0.0156	4.1	1.5677	1.5686
		6	3	4	26.138	0.0116			1.5684
		-4	1	3	26.157	-0.0074			1.5673
55	26.480	2	7	3	26.450	0.0298	6.6	1.5485	1.5502
		5	0	5	26.466	0.0145			1.5493
		4	6	0	26.471	0.0090			1.5490
		2	-3	5	26.474	0.0065			1.5489
		3	7	2	26.481	-0.0012			1.5484
		6	4	2	26.483	-0.0027			1.5483
		-1	6	1	26.502	-0.0217			1.5472
		1	0	7	26.503	-0.0230			1.5472
		6	1	2	26.508	-0.0280			1.5469
56	27.539	4	7	2	27.546	-0.0075	6.8	1.4900	1.4896
		6	2	5	27.561	-0.0217			1.4889
		5	6	1	27.566	-0.0273			1.4886
57	27.800	6	5	2	27.771	0.0291	4.7	1.4763	1.4778
		2	5	7	27.774	0.0257			1.4777
		6	0	2	27.811	-0.0112			1.4757
		-5	2	0	27.827	-0.0274			1.4749
58	28.421	5	4	7	28.425	-0.0048	3.1	1.4447	1.4445
59	28.921	-1	1	7	28.921	-0.0001	2.9	1.4202	1.4202
60	29.774	0	-6	3	29.746	0.0277	6.7	1.3804	1.3817
		-3	5	2	29.751	0.0229			1.3815
		-2	3	6	29.753	0.0210			1.3814
		-1	-3	6	29.755	0.0184			1.3813
		5	7	5	29.767	0.0071			1.3808
		6	6	5	29.775	-0.0010			1.3804
		-2	6	2	29.782	-0.0081			1.3801
61	30.323	2	8	3	30.309	0.0142	2.3	1.3560	1.3566
		-5	-3	3	30.310	0.0130			1.3566
		7	2	3	30.310	0.0126			1.3566
		-5	2	2	30.314	0.0085			1.3564
		5	7	1	30.336	-0.0133			1.3554
		7	4	4	30.340	-0.0173			1.3553
		5	-3	2	30.344	-0.0213			1.3551
		3	5	8	30.349	-0.0266			1.3549
62	30.964	-1	6	5	30.951	0.0138	5.9	1.3286	1.3292
		7	4	5	30.959	0.0052			1.3288

		-1	7	0	30.975	-0.0102			1.3282
		4	8	2	30.989	-0.0242			1.3276
63	31.851	1	-7	1	31.832	0.0193	4.0	1.2925	1.2933
		1	-1	8	31.844	0.0068			1.2928
		7	1	1	31.861	-0.0106			1.2921
64	32.230	-4	4	3	32.205	0.0253	7.9	1.2777	1.2787
		-2	6	4	32.212	0.0180			1.2784
		0	-6	4	32.215	0.0148			1.2783
		1	8	0	32.215	0.0148			1.2783
		-1	-4	6	32.237	-0.0068			1.2775
		-5	2	3	32.240	-0.0099			1.2773
		3	3	9	32.244	-0.0135			1.2772
65	32.529	2	3	9	32.499	0.0297	5.6	1.2663	1.2674
		-4	5	0	32.506	0.0226			1.2671
		-5	3	2	32.511	0.0176			1.2670
		7	5	6	32.537	-0.0084			1.2660
		-3	6	0	32.542	-0.0130			1.2658
		5	7	7	32.549	-0.0205			1.2655
66	35.901	-1	-4	7	35.875	0.0260	4.1	1.1507	1.1515
		8	6	4	35.892	0.0099			1.1510
		-7	-5	1	35.895	0.0060			1.1509
		1	9	4	35.902	-0.0002			1.1507
		2	9	0	35.906	-0.0041			1.1506
		6	5	9	35.907	-0.0055			1.1505
		3	3	10	35.916	-0.0142			1.1503
		4	-3	7	35.926	-0.0246			1.1500
		-6	3	1	35.930	-0.0284			1.1498
67	36.288	-2	-1	8	36.267	0.0206	4.0	1.1389	1.1395
		4	4	10	36.268	0.0197			1.1395
		-1	8	4	36.285	0.0035			1.1390
		4	8	8	36.291	-0.0030			1.1388
		-7	-1	2	36.300	-0.0119			1.1385
		2	3	10	36.303	-0.0145			1.1384
		2	-3	8	36.308	-0.0200			1.1383
		-2	6	6	36.310	-0.0214			1.1382
		-6	-7	1	36.311	-0.0228			1.1382
		-5	3	4	36.311	-0.0230			1.1382
68	39.447	1	-7	5	39.429	0.0178	4.6	1.0509	1.0513
		7	-1	7	39.450	-0.0031			1.0508
		4	-2	9	39.457	-0.0096			1.0506
		4	-6	4	39.461	-0.0136			1.0505
		3	10	6	39.466	-0.0186			1.0504
		-3	-9	2	39.468	-0.0203			1.0503

Average delta(2Theta) = 0.008

Maximum delta(2Theta) = 0.027 (peak 21) = 3.5 * average

Figure of Merit F(30) = 22.5 (0.009, 145)

Durbin-Watson serial correlation = 1.603

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00052447

7.5 Anhang zu Kapitel 3.4

Tabelle A 17: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$.

Atom	Wyckoff	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Re1	2i	0.52031(3)	0.92412(2)	0.61171(2)	0.01338(9)
Cl1	2i	0.7596(2)	0.5676(2)	0.9421(2)	0.0322(4)
Cl2	2i	0.4113(3)	0.8015(2)	1.0561(2)	0.0373(4)
S2	2i	0.3595(2)	0.7065(2)	0.4104(1)	0.0199(3)
S1	2i	0.2569(2)	0.9008(1)	0.4990(1)	0.0155(3)
S3	2i	0.7596(2)	0.8978(2)	0.7784(1)	0.0200(3)
S4	2i	0.8559(2)	0.5757(2)	0.2907(2)	0.0241(3)
S5	2i	0.3495(2)	0.7270(2)	0.7839(1)	0.0203(3)
S6	2i	0.7569(2)	0.9257(2)	0.2565(1)	0.0186(3)
S7	2i	0.7976(2)	0.7267(2)	0.5422(1)	0.0185(3)
P1	2i	0.5674(2)	0.7518(2)	0.8850(1)	0.0180(3)
P2	2i	0.6913(2)	0.7388(2)	0.3762(2)	0.0177(3)

Tabelle A 18: Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$.

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Re1	0.0114(1)	0.0132(1)	0.0156(1)	0.00018(9)	-0.00500(9)	-0.00236(8)
Cl1	0.0263(8)	0.0254(8)	0.039(1)	0.0088(7)	-0.0123(7)	0.0008(6)
Cl2	0.0401(9)	0.051(1)	0.0239(9)	-0.0164(8)	0.0021(7)	-0.0123(8)
S2	0.0177(7)	0.0216(8)	0.0219(8)	-0.0029(6)	-0.0045(6)	-0.0070(6)
S1	0.0122(6)	0.0160(7)	0.0183(7)	-0.0010(6)	-0.0048(5)	-0.0027(5)
S3	0.0199(7)	0.0220(8)	0.0200(8)	0.0013(6)	-0.0103(6)	-0.0058(6)
S4	0.0266(8)	0.0179(8)	0.0264(9)	-0.0080(7)	-0.0024(6)	0.0023(6)
S5	0.0214(7)	0.0206(8)	0.0198(8)	0.0039(6)	-0.0080(6)	-0.0097(6)
S6	0.0165(6)	0.0178(7)	0.0198(8)	-0.0015(6)	-0.0014(6)	-0.0033(6)
S7	0.0156(6)	0.0183(7)	0.0212(8)	-0.0023(6)	-0.0068(6)	0.0013(6)
P1	0.0180(7)	0.0169(8)	0.0180(8)	-0.0009(6)	-0.0042(6)	-0.0012(6)
P2	0.0152(7)	0.0168(8)	0.0210(8)	-0.0028(6)	-0.0044(6)	-0.0017(6)

Tabelle A 19: Bindungslängen und -winkel in $\text{Re}_2[\mu\text{-P}(\text{S}_2)\text{S}_3]_2[\text{PS}_2\text{Cl}_2]_2$.

Bindungslängen / \AA			Bindungswinkel / $^\circ$			
Re1	S1	2.300(1)		S1	Re1	S1
Re1	S1	2.303(1)		S1	Re1	S6
Re1	S6	2.444(1)		S1	Re1	S6
Re1	S7	2.449(1)		S1	Re1	S7
Re1	S3	2.515(1)		S1	Re1	S7
Re1	S5	2.526(1)		S6	Re1	S7
Re1	Re1	2.5616(4)		S1	Re1	S3
Cl1	P1	2.006(2)		S1	Re1	S3
Cl2	P1	1.996(2)		S6	Re1	S3
S2	P2	2.063(2)		S7	Re1	S3
S2	S1	2.210(2)		S1	Re1	S5
S1	Re1	2.303(1)		S1	Re1	S5
S3	P1	1.984(2)		S6	Re1	S5
S4	P2	1.997(2)		S7	Re1	S5
S5	P1	1.982(2)		S3	Re1	S5
S6	P2	2.006(2)		S1	Re1	Re1
S6	Re1	2.444(1)		S1	Re1	Re1

S7	P2	2.010(2)	S6	Re1	Re1	97.84(3)
S7	Re1	Re1	S7	Re1	Re1	98.97(3)
S3	Re1	Re1	S3	Re1	Re1	138.94(3)
S5	Re1	Re1	S5	Re1	Re1	141.47(3)
P2	S2	S1	P2	S2	S1	90.54(7)
S2	S1	Re1	S2	S1	Re1	110.30(6)
S2	S1	Re1	Re1	S1	Re1	109.46(7)
P1	S3	Re1	P1	S3	Re1	85.85(6)
P1	S5	Re1	P1	S5	Re1	85.57(6)
P2	S6	Re1	P2	S6	Re1	94.64(7)
P2	S7	Re1	P2	S7	Re1	94.62(6)
S5	P1	S3	S5	P1	S3	108.89(9)
S5	P1	Cl2	S5	P1	Cl2	111.11(9)
S3	P1	Cl2	S3	P1	Cl2	112.94(9)
S5	P1	Cl1	S5	P1	Cl1	113.18(9)
S3	P1	Cl1	S3	P1	Cl1	109.76(9)
Cl2	P1	Cl1	Cl2	P1	Cl1	100.9(1)
S4	P2	S6	S4	P2	S6	108.75(9)
S4	P2	S7	S4	P2	S7	109.14(8)
S6	P2	S7	S6	P2	S7	109.38(9)
S4	P2	S2	S4	P2	S2	103.97(8)
S6	P2	S2	S6	P2	S2	113.58(8)
S7	P2	S2	S7	P2	S2	111.79(9)

7.6 Anhang zu Kapitel 3.5

Tabelle A 20: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$.

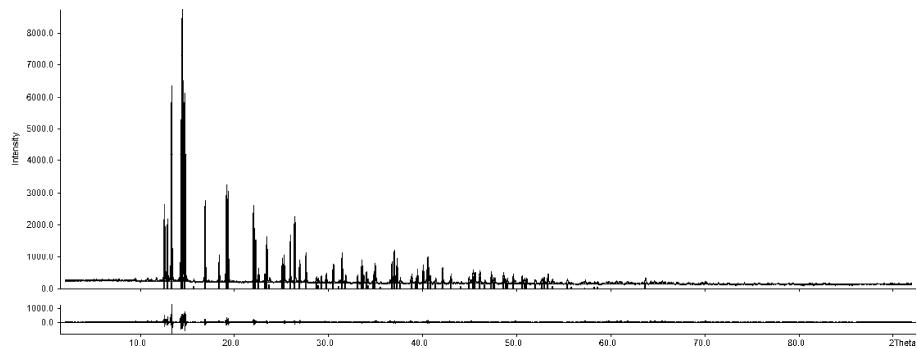
Atom	Wyckoff	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Mo1	4a	0.09623(3)	0.50670(2)	0.07258(2)	0.0172(1)
Cl1	4a	0.1646(1)	0.62801(6)	0.20125(6)	0.0210(2)
Cl2	4a	0.0668(1)	0.35609(7)	-0.03278(6)	0.0280(2)
Cl3	4a	-0.1512(1)	0.45279(8)	0.15367(6)	0.0284(2)
O1	4a	0.0181(3)	0.6028(2)	-0.0032(2)	0.0265(7)
O2	4a	0.3527(3)	0.5270(2)	0.0181(2)	0.0191(6)
O3	4a	0.2484(3)	0.3880(2)	0.1671(2)	0.0175(7)
C21	4a	0.4200(4)	0.6360(3)	-0.0043(3)	0.0248(9)
C31	4a	0.3888(4)	0.4163(3)	0.2331(2)	0.0221(9)
C23	4a	0.5993(4)	0.5034(2)	-0.0802(2)	0.028(1)
C32	4a	0.4802(5)	0.3108(3)	0.2541(3)	0.030(1)
C33	4a	0.3316(6)	0.2288(3)	0.2552(3)	0.034(2)
C34	4a	0.2158(5)	0.2696(3)	0.1735(3)	0.025(1)
C22	4a	0.5994(5)	0.6179(3)	-0.0351(3)	0.036(1)
C24	4a	0.4707(5)	0.4421(3)	-0.0197(3)	0.027(1)
H1c21	4a	0.418349	0.680089	0.053632	0.0297
H2c21	4a	0.356107	0.667036	-0.057453	0.0297
H1c31	4a	0.342577	0.445429	0.2926	0.0265
H2c31	4a	0.465985	0.465779	0.20084	0.0265
H1c23	4a	0.559507	0.507619	-0.146452	0.0334
H2c23	4a	0.710737	0.470902	-0.07237	0.0334
H1c32	4a	0.53142	0.314292	0.317742	0.0358
H2c32	4a	0.556412	0.293895	0.201116	0.0358
H1c33	4a	0.374181	0.157393	0.239132	0.0408
H2c33	4a	0.271812	0.233866	0.316348	0.0408
H1c34	4a	0.248273	0.235233	0.11326	0.0302
H2c34	4a	0.097842	0.257285	0.190853	0.0302
H1c22	4a	0.672925	0.618653	0.021191	0.0434
H2c22	4a	0.63003	0.670711	-0.083937	0.0434
H1c24	4a	0.408003	0.392346	-0.060533	0.0318
H2c24	4a	0.528203	0.407294	0.033955	0.0318

Tabelle A 21: Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$.

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Mo1	0.0133(2)	0.0182(2)	0.0201(2)	0.0004(1)	-0.0023(9)	-0.0022(1)
Cl1	0.0242(4)	0.0156(4)	0.0233(4)	0.0014(3)	-0.0007(3)	-0.0052(3)
Cl2	0.0286(4)	0.0292(4)	0.0261(4)	-0.0068(4)	-0.0055(4)	-0.0100(3)
Cl3	0.0173(3)	0.0383(5)	0.0297(4)	-0.0039(3)	0.0026(3)	0.0018(4)
O1	0.030(1)	0.026(1)	0.024(1)	0.001(1)	-0.002(1)	-0.001(1)
O2	0.019(1)	0.014(1)	0.023(0)	0.0027(9)	0.0037(9)	-0.0008(8)
O3	0.018(2)	0.013(1)	0.022(1)	-0.0025(8)	-0.001(1)	0.0007(8)
C21	0.026(2)	0.014(2)	0.034(2)	-0.004(1)	0.004(2)	0.005(1)
C31	0.023(2)	0.016(2)	0.027(2)	-0.001(1)	-0.008(2)	-0.003(1)
C23	0.026(2)	0.032(2)	0.026(2)	-0.001(2)	0.005(1)	-0.004(2)
C32	0.037(2)	0.025(2)	0.027(2)	0.013(2)	-0.007(2)	0.001(1)
C33	0.048(2)	0.020(2)	0.034(2)	0.007(2)	0.008(2)	0.005(2)
C34	0.026(1)	0.011(6)	0.039(2)	-0.008(1)	0.009(2)	0.005(1)
C22	0.034(2)	0.023(2)	0.052(2)	-0.002(2)	0.008(2)	0.003(2)
C24	0.024(2)	0.019(2)	0.037(2)	0.006(1)	0.011(2)	-0.005(2)

Tabelle A 22: Bindungslängen und -winkel in $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$.

Bindungslängen / Å			Bindungswinkel / °		
Mo1	Cl1	2.3646(8)	Cl1	Mo1	Cl2
Mo1	Cl2	2.3513(9)	Cl1	Mo1	Cl3
Mo1	Cl3	2.3191(9)	Cl1	Mo1	O1
Mo1	O1	1.682(2)	Cl1	Mo1	O2
Mo1	O2	2.146(2)	Cl2	Mo1	Cl3
Mo1	O3	2.277(2)	Cl2	Mo1	O1
O2	C21	1.465(4)	Cl2	Mo1	O2
O2	C24	1.479(4)	Cl3	Mo1	O1
O3	C31	1.460(4)	Cl3	Mo1	O2
O3	C34	1.473(4)	O1	Mo1	O2
C21	C22	1.475(5)	Mo1	O2	C21
C31	C32	1.501(5)	Mo1	O2	C24
C23	C22	1.531(5)	C21	O2	C24
C23	C24	1.501(5)	C31	O3	C34
C32	C33	1.531(5)	O2	C21	C22
C33	C34	1.522(5)	O3	C31	C32
			C22	C23	C24
			C31	C32	C33
			C32	C33	C34
			O3	C34	C33
			C21	C22	C23
			O2	C24	C23

Abbildung A 9: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$.

7.6. Anhang zu Kapitel 3.5

Tabelle A 23: Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$.

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 78

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : -0.0232 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P

Spacegroup : P 21 21 21 (No. 19)

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.8604

Cell_B : 12.3015

Cell_C : 14.0419

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.8604(9)

Cell_B : 12.3015(13)

Cell_C : 14.0419(16)

Cell_Volume: 1357.8(4)

Number of single indexed lines : 57

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.023(3)

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.598	0	0	2	12.598	0.0007	25.5	7.0206	7.0210
2	12.894	1	0	1	12.897	-0.0022	22.3	6.8600	6.8589
3	13.353	1	1	0	13.357	-0.0039	69.3	6.6256	6.6237
4	14.390	0	2	0	14.389	0.0017	62.5	6.1501	6.1508
5	14.516	0	1	2	14.515	0.0018	100.0	6.0970	6.0977
6	14.774	1	1	1	14.776	-0.0017	69.1	5.9913	5.9906
7	15.721	0	2	1	15.717	0.0042	0.8	5.6325	5.6340
8	16.920	1	0	2	16.919	0.0010	30.2	5.2360	5.2363
9	18.398	1	1	2	18.400	-0.0017	9.8	4.8184	4.8180
10	19.168	0	2	2	19.168	-0.0008	34.6	4.6267	4.6265
11	19.365	1	2	1	19.368	-0.0030	33.3	4.5799	4.5792
12	22.085	1	0	3	22.085	-0.0001	28.0	4.0216	4.0216
13	22.277	1	2	2	22.279	-0.0018	15.5	3.9874	3.9871
14	22.604	2	0	0	22.606	-0.0021	5.1	3.9305	3.9302
15	23.250	1	1	3	23.251	-0.0009	2.8	3.8227	3.8225
16	23.485	2	0	1	23.487	-0.0019	16.4	3.7850	3.7847
17	23.751	2	1	0	23.747	0.0037	1.6	3.7432	3.7438
18	25.128	0	3	2	25.130	-0.0018	8.5	3.5411	3.5408
19	25.296	1	3	1	25.285	0.0112	9.0	3.5180	3.5195
20	25.961	2	0	2	25.960	0.0008	17.7	3.4293	3.4294
21	26.456	1	2	3	26.459	-0.0025	23.8	3.3663	3.3660
22	26.951	2	1	2	26.969	-0.0173	7.8	3.3056	3.3035
23	27.623	1	3	2	27.608	0.0148	11.5	3.2267	3.2284
		2	2	1	27.652	-0.0291			3.2234
24	28.760	1	1	4	28.759	0.0014	2.2	3.1016	3.1018
25	28.934	0	3	3	28.925	0.0093	1.3	3.0834	3.0843
26	29.268	0	2	4	29.269	-0.0008	2.5	3.0489	3.0489
27	29.799	2	2	2	29.804	-0.0056	3.4	2.9959	2.9953
28	30.553	2	1	3	30.553	0.0007	7.0	2.9236	2.9236

29	31.143	1	3	3	31.124	0.0184	0.8	2.8696	2.8712
30	31.457	1	2	4	31.447	0.0108	11.0	2.8416	2.8425
31	31.855	1	4	1	31.864	-0.0095	2.8	2.8070	2.8062
32	33.110	2	2	3	33.109	0.0009	3.2	2.7034	2.7035
33	33.579	0	3	4	33.579	-0.0001	8.1	2.6667	2.6667
34	33.767	1	4	2	33.773	-0.0065	2.7	2.6523	2.6518
35	34.052	2	3	2	34.053	-0.0014	4.1	2.6308	2.6307
36	34.221	2	0	4	34.221	0.0000	1.3	2.6181	2.6181
37	34.804	3	0	1	34.803	0.0012	3.0	2.5756	2.5757
38	34.996	3	1	0	34.986	0.0101	6.5	2.5619	2.5626
		2	1	4	35.012	-0.0161			2.5608
39	35.580	3	1	1	35.583	-0.0026	0.6	2.5212	2.5210
40	36.756	1	4	3	36.760	-0.0035	7.5	2.4432	2.4429
41	37.010	2	3	3	37.020	-0.0102	11.9	2.4270	2.4264
42	37.321	2	2	4	37.297	0.0240	8.6	2.4075	2.4090
		3	1	2	37.324	-0.0030			2.4073
43	37.654	2	4	1	37.657	-0.0029	1.9	2.3869	2.3868
44	38.862	0	3	5	38.835	0.0274	3.0	2.3155	2.3170
		1	5	1	38.856	0.0061			2.3158
45	39.348	2	4	2	39.320	0.0285	1.8	2.2880	2.2896
46	39.488	3	2	2	39.494	-0.0055	4.8	2.2802	2.2799
47	40.096	3	1	3	40.082	0.0144	6.7	2.2470	2.2478
		2	1	5	40.105	-0.0089			2.2465
48	40.582	1	3	5	40.558	0.0237	9.5	2.2213	2.2225
49	40.850	3	3	0	40.838	0.0121	2.6	2.2073	2.2079
		2	3	4	40.861	-0.0108			2.2067
		1	1	6	40.863	-0.0121			2.2066
50	41.411	0	5	3	41.429	-0.0175	1.8	2.1787	2.1778
51	42.151	3	2	3	42.132	0.0187	5.9	2.1421	2.1430
		2	2	5	42.154	-0.0037			2.1419
52	43.040	3	0	4	43.043	-0.0032	3.4	2.0999	2.0998
		1	5	3	43.065	-0.0254			2.0987
53	44.124	0	6	0	44.136	-0.0121	0.8	2.0508	2.0503
54	44.963	0	5	4	44.956	0.0075	2.3	2.0144	2.0148
55	45.403	3	3	3	45.381	0.0220	4.6	1.9960	1.9969
		2	3	5	45.402	0.0008			1.9960
56	45.619	3	2	4	45.615	0.0036	3.9	1.9870	1.9871
57	46.109	0	6	2	46.083	0.0260	4.7	1.9670	1.9681
		1	3	6	46.089	0.0207			1.9678
58	46.637	4	0	1	46.633	0.0041	1.4	1.9460	1.9461
59	47.335	1	1	7	47.309	0.0252	4.2	1.9189	1.9199
		3	4	2	47.344	-0.0098			1.9185
60	47.584	1	6	2	47.592	-0.0081	1.8	1.9094	1.9091
61	47.705	2	5	3	47.705	0.0007	1.8	1.9049	1.9049
62	48.627	4	2	0	48.599	0.0273	3.9	1.8709	1.8719
		4	1	2	48.641	-0.0146			1.8704
63	48.860	0	4	6	48.863	-0.0037	1.7	1.8625	1.8624
64	49.055	4	2	1	49.058	-0.0025	1.7	1.8556	1.8555
65	49.665	3	4	3	49.647	0.0176	3.3	1.8342	1.8348
		2	4	5	49.667	-0.0021			1.8341
66	50.598	2	6	1	50.592	0.0062	2.8	1.8025	1.8027
		0	3	7	50.616	-0.0182			1.8019
67	50.889	3	5	0	50.870	0.0194	1.9	1.7929	1.7935
		2	5	4	50.889	-0.0000			1.7929
		4	1	3	50.900	-0.0107			1.7925
68	51.085	2	0	7	51.078	0.0067	1.9	1.7865	1.7867
69	52.006	1	3	7	52.026	-0.0198	1.4	1.7570	1.7564
70	52.722	3	3	5	52.693	0.0297	1.7	1.7348	1.7357
		3	4	4	52.745	-0.0227			1.7341
71	52.952	3	1	6	52.942	0.0101	2.3	1.7278	1.7281
		1	6	4	52.974	-0.0217			1.7272
72	53.349	2	2	7	53.352	-0.0037	3.4	1.7159	1.7158

7.6. Anhang zu Kapitel 3.5

		1	7	0	53.378	-0.0293		1.7150
73	53.816	1	7	1	53.807	0.0091	1.0	1.7021
74	55.419	4	3	3	55.393	0.0255	1.8	1.6566
		0	6	5	55.443	-0.0246		1.6559
		4	4	0	55.444	-0.0251		1.6559
75	55.845	0	7	3	55.835	0.0091	0.5	1.6450
		4	4	1	55.862	-0.0169		1.6445
76	58.325	1	3	8	58.330	-0.0055	0.6	1.5808
77	58.625	3	6	2	58.618	0.0078	0.7	1.5734
78	63.710	5	3	1	63.690	0.0203	2.1	1.4595
		3	7	0	63.713	-0.0022		1.4595
		2	7	4	63.729	-0.0189		1.4591
		4	5	3	63.739	-0.0282		1.4589

Average delta(2Theta) = 0.006

Maximum delta(2Theta) = 0.029 (peak 45) = 4.4 * average

Figure of Merit F(30) = 152.6 (0.004, 46)

Durbin-Watson serial correlation = 2.206 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 6.4571e-005

Tabelle A 24: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $W_2(\mu\text{-}S_2)(\mu\text{-}S)Cl_6(\text{THF})_2$.

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{iso} / Å ²
W1	8f	0.50050(2)	0.56011(2)	0.31341(2)	0.01549(7)
Cl2	8f	0.7899(1)	0.5910(1)	0.34963(5)	0.0238(2)
Cl3	8f	0.5053(1)	0.4078(1)	0.39473(5)	0.0238(2)
Cl1	8f	0.2112(1)	0.5889(1)	0.31487(5)	0.0216(2)
S2	8f	0.3764(1)	0.3978(1)	0.24283(5)	0.0208(2)
S1	4e	0.5000	0.7332(1)	0.2500	0.0165(3)
O1	8f	0.5008(3)	0.7000(3)	0.3867(1)	0.0203(6)
C1	8f	0.5665(5)	0.8294(4)	0.3843(2)	0.0218(9)
H1A	8f	0.4891	0.8832	0.3561	0.026
H1B	8f	0.6755	0.8288	0.3701	0.026
C2	8f	0.5832(6)	0.8760(4)	0.4502(2)	0.026(1)
H2A	8f	0.5706	0.9689	0.4516	0.031
H2B	8f	0.6917	0.8519	0.4744	0.031
C3	8f	0.4418(6)	0.8094(4)	0.4742(2)	0.028(1)
H3A	8f	0.4616	0.8055	0.5200	0.033
H3B	8f	0.3349	0.8526	0.4600	0.033
C4	8f	0.4436(6)	0.6790(4)	0.4462(2)	0.025(1)
H4A	8f	0.5204	0.6225	0.4731	0.030
H4B	8f	0.3313	0.6412	0.4398	0.030

Tabelle A 25: Anisotrope Auslenkungsparameter in $W_2(\mu\text{-}S_2)(\mu\text{-}S)Cl_6(\text{THF})_2$.

Atom	U_{11} / Å ²	U_{22} / Å ²	U_{33} / Å ²	U_{23} / Å ²	U_{13} / Å ²	U_{12} / Å ²
W1	0.0153(1)	0.0109(1)	0.0207(1)	0.00116(6)	0.00436(7)	-0.00010(6)
Cl2	0.0155(5)	0.0207(5)	0.0339(6)	-0.0018(4)	0.0002(4)	0.0011(4)
Cl3	0.0277(6)	0.0167(5)	0.0271(6)	0.0062(4)	0.0043(4)	-0.0001(4)
Cl1	0.0162(5)	0.0195(5)	0.0306(6)	0.0045(4)	0.0083(4)	0.0003(4)
S2	0.0207(5)	0.0135(5)	0.0282(6)	-0.0003(4)	0.0039(4)	-0.0035(4)
S1	0.0183(7)	0.0108(6)	0.0216(7)	0.000	0.0070(6)	0.000
O1	0.023(2)	0.017(2)	0.024(2)	-0.001(1)	0.011(1)	-0.005(1)
C1	0.028(2)	0.010(2)	0.029(2)	-0.002(2)	0.009(2)	-0.004(2)
C2	0.029(2)	0.021(2)	0.027(3)	-0.003(2)	0.002(2)	-0.002(2)

C3	0.037(3)	0.025(2)	0.022(2)	-0.002(2)	0.009(2)	0.002(2)
C4	0.032(2)	0.027(2)	0.019(2)	0.002(2)	0.010(2)	-0.001(2)

Tabelle A 26: Bindungslängen und -winkel in $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})Cl_6(\text{THF})_2$.

Bindungslängen / Å			Bindungswinkel / °		
W1 O1	2.182(3)		O1 W1 S1	84.39(8)	
W1 S1	2.298(1)		O1 W1 Cl1	77.68(8)	
W1 Cl1	2.390(1)		S1 W1 Cl1	90.09(3)	
W1 Cl2	2.392(1)		O1 W1 Cl2	77.33(8)	
W1 Cl3	2.397(1)		S1 W1 Cl2	89.76(3)	
W1 S2	2.420(1)		Cl1 W1 Cl2	154.90(4)	
W1 S2	2.425(1)		O1 W1 Cl3	85.03(8)	
W1 W1	2.7742(3)		S1 W1 Cl3	169.38(3)	
S2 S2	1.993(2)		Cl1 W1 Cl3	88.44(4)	
S2 W1	2.425(1)		Cl2 W1 Cl3	87.13(4)	
S1 W1	2.298(1)		O1 W1 S2	154.29(8)	
O1 C4	1.471(5)		S1 W1 S2	102.77(3)	
O1 C1	1.475(5)		Cl1 W1 S2	77.65(4)	
C1 C2	1.509(6)		Cl2 W1 S2	126.72(4)	
C2 C3	1.518(6)		Cl3 W1 S2	87.18(4)	
C3 C4	1.512(6)		O1 W1 S2	154.50(8)	
			S1 W1 S2	102.62(3)	
			Cl1 W1 S2	126.17(4)	
			Cl2 W1 S2	78.21(4)	
			Cl3 W1 S2	86.68(4)	
			S2 W1 S2	48.59(5)	
			O1 W1 W1	137.25(7)	
			S1 W1 W1	52.87(2)	
			Cl1 W1 W1	99.86(3)	
			Cl2 W1 W1	100.00(3)	
			Cl3 W1 W1	137.71(3)	
			S2 W1 W1	55.16(3)	
			S2 W1 W1	54.99(3)	
			S2 S2 W1	65.84(4)	
			S2 S2 W1	65.58(4)	
			W1 S2 W1	69.85(3)	
			W1 S1 W1	74.27(4)	
			C4 O1 C1	110.0(3)	
			C4 O1 W1	125.8(2)	
			C1 O1 W1	124.2(2)	
			O1 C1 C2	104.3(3)	
			C1 C2 C3	102.9(3)	
			C4 C3 C2	103.1(3)	
			O1 C4 C3	104.2(3)	

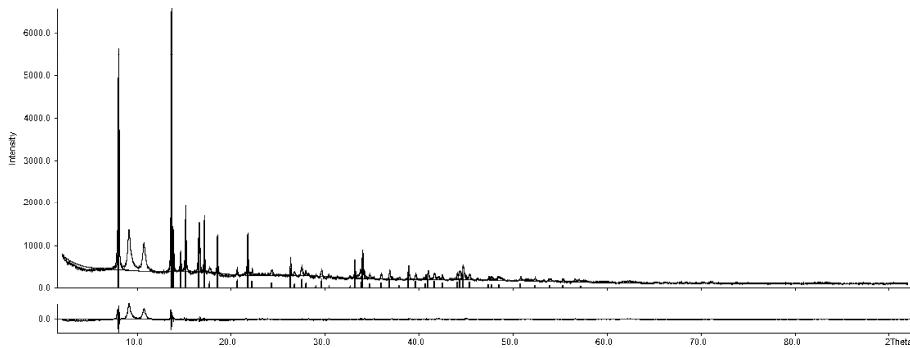


Abbildung A 10: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$.

Tabelle A 27: Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $W_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})\text{Cl}_6(\text{THF})_2$.

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 46

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : -0.0130 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B_C

Spacegroup : C 2/c (No. 15)

Initial cell parameters :

Cell_A : 8.2253

Cell_B : 10.6370

Cell_C : 22.0840

Cell_Beta : 97.330

Refined cell parameters :

Cell_A : 8.2253(22)

Cell_B : 10.637(4)

Cell_C : 22.084(8)

Cell_Beta : 97.330(25)

Cell_Volume: 1916.4(13)

Number of single indexed lines : 28

Number of unindexed lines : 3

2Theta zeropoint : -0.013(8)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	8.041	0	0	2	8.066	-0.0257	77.8	10.9868	10.9519
2	13.665	1	1	0	13.668	-0.0028	100.0	6.4747	6.4734
3	13.868	-1	1	1	13.856	0.0122	11.8	6.3806	6.3862
4	14.634	1	1	1	14.645	-0.0107	8.8	6.0483	6.0439
5	15.169	-1	1	2	15.165	0.0041	25.2	5.8360	5.8376
6	16.605	1	1	2	16.585	0.0202	19.6	5.3345	5.3409
7	17.154	0	2	1	17.143	0.0116	21.6	5.1649	5.1683
8	17.738	---	not	indexed -	--	--	2.8	4.9961	
9	18.540	0	2	2	18.531	0.0086	15.9	4.7820	4.7842
10	20.649	0	2	3	20.645	0.0047	3.3	4.2979	4.2989

11	21.769	2	0	0	21.771	-0.0020	15.9	4.0794	4.0790
12	22.254	-2	0	2	22.247	0.0069	2.0	3.9915	3.9928
		1	1	4	22.282	-0.0286			3.9865
13	24.346	0	0	6	24.363	-0.0167	1.1	3.6531	3.6506
14	26.333	0	2	5	26.336	-0.0032	7.3	3.3818	3.3814
15	26.764	-1	1	6	26.773	-0.0081	1.8	3.3282	3.3272
16	27.519	-1	3	1	27.502	0.0174	3.7	3.2386	3.2406
		2	2	0	27.536	-0.0163			3.2367
17	27.950	-2	2	2	27.919	0.0308	2.0	3.1896	3.1931
		1	3	1	27.920	0.0306			3.1931
18	29.033	-2	2	3	28.999	0.0339	1.2	3.0731	3.0766
		1	3	2	29.015	0.0176			3.0749
19	29.636	0	2	6	29.657	-0.0216	3.4	3.0120	3.0098
20	30.451	-1	1	7	30.420	0.0315	1.1	2.9331	2.9361
21	32.642	-2	2	5	32.666	-0.0237	1.1	2.7411	2.7391
		0	0	8	32.680	-0.0381			2.7380
22	33.172	0	2	7	33.192	-0.0196	7.3	2.6985	2.6970
23	33.896	0	4	1	33.931	-0.0350	2.7	2.6425	2.6399
24	34.002	-3	1	2	33.972	0.0297	8.9	2.6345	2.6367
		3	1	0	34.000	0.0017			2.6346
25	34.773	3	1	1	34.767	0.0055	1.8	2.5779	2.5783
26	35.982	3	1	2	36.004	-0.0226	2.2	2.4940	2.4924
		-1	3	6	36.012	-0.0301			2.4919
27	36.882	1	1	8	36.887	-0.0051	3.5	2.4351	2.4348
		0	2	8	36.895	-0.0125			2.4343
28	37.916	-2	2	7	37.885	0.0310	0.8	2.3711	2.3729
		1	3	6	37.949	-0.0329			2.3691
29	38.902	-1	3	7	38.883	0.0191	5.0	2.3132	2.3143
30	39.644	0	4	5	39.615	0.0291	2.0	2.2716	2.2732
31	40.724	-2	4	2	40.734	-0.0102	1.2	2.2138	2.2133
		0	2	9	40.739	-0.0150			2.2130
32	40.979	2	4	1	40.975	0.0040	3.1	2.2006	2.2009
		1	3	7	41.000	-0.0214			2.1996
33	41.647	---	not	indexed	-	--	2.0	2.1669	
34	42.491	3	3	1	42.475	0.0158	1.6	2.1258	2.1265
35	44.079	-4	0	2	44.080	-0.0014	1.9	2.0528	2.0527
36	44.339	-2	0	10	44.339	0.0004	2.8	2.0413	2.0414
37	44.707	0	4	7	44.685	0.0217	4.8	2.0254	2.0263
		0	2	10	44.708	-0.0018			2.0253
38	45.384	-1	5	3	45.349	0.0347	2.0	1.9967	1.9982
		-1	3	9	45.358	0.0257			1.9978
		-4	0	4	45.393	-0.0087			1.9964
39	47.440	-4	2	2	47.436	0.0036	1.1	1.9149	1.9150
40	47.742	4	2	0	47.720	0.0220	1.1	1.9035	1.9043
		3	1	7	47.759	-0.0173			1.9028
		1	3	9	47.765	-0.0232			1.9026
41	48.537	---	not	indexed	-	--	1.1	1.8742	
42	50.832	0	4	9	50.815	0.0176	1.4	1.7948	1.7954
43	52.337	-4	0	8	52.365	-0.0282	1.0	1.7467	1.7458
		-1	5	7	52.366	-0.0288			1.7458
44	53.952	3	3	7	53.961	-0.0090	0.9	1.6981	1.6979
45	55.333	-4	2	8	55.342	-0.0092	0.9	1.6590	1.6587
46	57.237	-3	5	5	57.256	-0.0187	0.7	1.6082	1.6077

Average delta(2Theta) = 0.014

Maximum delta(2Theta) = 0.035 (peak 23) = 2.5 * average

Figure of Merit F(30) = 22.1 (0.015, 89)

Durbin-Watson serial correlation = 1.928 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00013436

7.7 Anhang zu Kapitel 4.2

Tabelle A 28: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in (CuCl)(α -As₄S₄).

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{iso} / Å ²
As1	4e	0.61035(3)	0.78842(6)	0.51290(3)	0.0102(1)
As2	4e	0.70229(3)	0.42446(6)	0.52337(3)	0.0105(1)
As3	4e	0.91058(4)	0.78477(6)	0.45237(3)	0.01223(1)
As4	4e	0.90795(4)	0.78393(6)	0.64451(3)	0.0130(1)
Cu1	4e	0.62854(5)	0.74720(7)	0.76554(4)	0.0150(2)
Cl1	4e	0.49833(9)	0.9962(2)	0.82594(8)	0.0169(2)
S1	4e	0.72486(8)	0.9342(2)	0.40301(8)	0.0116(2)
S2	4e	0.72219(9)	0.9336(2)	0.64967(8)	0.0119(2)
S3	4e	0.84372(9)	0.4637(2)	0.41590(8)	0.0123(2)
S4	4e	0.84260(9)	0.4615(2)	0.66209(8)	0.0132(2)

Tabelle A 29: Anisotrope Auslenkungsparameter in (CuCl)(α -As₄S₄).

Atom	U_{11} / Å ²	U_{22} / Å ²	U_{33} / Å ²	U_{23} / Å ²	U_{13} / Å ²	U_{12} / Å ²
As1	0.0096(2)	0.0115(2)	0.0097(3)	0.0001(2)	0.0014(2)	0.0012(2)
As2	0.0101(2)	0.0099(2)	0.0116(2)	0.0004(2)	0.0016(2)	-0.0004(2)
As3	0.0112(2)	0.0130(2)	0.0131(3)	-0.0006(2)	0.0035(2)	-0.0019(2)
As4	0.0110(2)	0.0159(2)	0.0116(3)	-0.0018(2)	-0.0001(2)	-0.0017(2)
Cu1	0.0152(3)	0.0176(3)	0.0121(3)	0.0007(2)	0.0022(2)	-0.0001(2)
Cl1	0.0171(5)	0.0214(5)	0.0122(6)	0.0021(4)	0.0021(4)	0.0074(4)
S1	0.0138(5)	0.0111(5)	0.0099(6)	0.0015(4)	0.0017(4)	0.0005(4)
S2	0.0139(5)	0.0119(5)	0.0101(6)	-0.0014(4)	0.0022(4)	0.0005(4)
S3	0.0123(5)	0.0122(5)	0.0129(6)	-0.0018(4)	0.0031(4)	0.0002(4)
S4	0.0125(5)	0.0150(5)	0.0118(6)	0.0022(4)	0.0004(4)	0.0018(4)

Tabelle A 30: Bindungslängen und -winkel in $(\text{CuCl})(\alpha\text{-As}_4\text{S}_4)$.

Bindungslängen / Å			Bindungswinkel / °			
As1 S2	2.260(1)		S2	As1	S1	93.35(4)
As1 S1	2.263(1)		S2	As1	As2	99.63(3)
As1 As2	2.5518(5)		S1	As1	As2	99.49(3)
As2 S4	2.256(1)		S4	As2	S3	92.96(4)
As2 S3	2.269(1)		S4	As2	As1	99.83(3)
As3 S3	2.228(1)		S3	As2	As1	99.49(3)
As3 S1	2.278(1)		S3	As3	S1	94.12(4)
As3 As4	2.5639(6)		S3	As3	As4	99.65(3)
As4 S4	2.222(1)		S1	As3	As4	99.09(3)
As4 S2	2.273(1)		S4	As4	S2	95.02(4)
Cu1 S1	2.307(1)		S4	As4	As3	98.91(3)
Cu1 S2	2.307(1)		S2	As4	As3	99.28(3)
Cu1 Cl1	2.366(1)		S1	S1	S2	126.55(4)
			S1	S1	Cl1	108.00(4)
			S2	S1	Cl1	102.78(4)
			S1	S1	Cl1	103.82(4)
			S2	S1	Cl1	107.35(4)
			Cl1	S1	Cl1	107.19(3)
			S1	Cl1	Cu1	129.22(5)
			As1	S1	As3	101.30(4)
			As1	S1	Cu1	93.79(4)
			As3	S1	Cu1	108.31(4)
			As1	S2	As4	101.26(4)
			As1	S2	Cu1	94.53(4)
			As4	S2	Cu1	106.60(4)
			As3	S3	As2	101.60(4)
			As4	S4	As2	102.05(4)

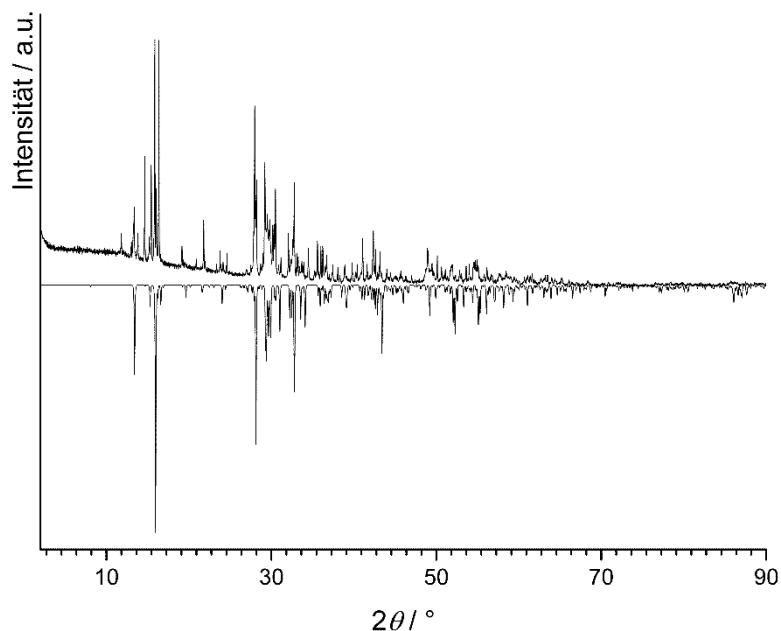


Abbildung A 11: Pulverdiffraktogramm (Flachbettträger; $\text{CuK}_{\alpha 1}$) der solvothermalen Umsetzung (MeCN/Toluol) von CuCl mit der γ -Modifikation des As_4S_4 im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 2 bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Man erkennt aus dem Vergleich mit dem mit negativen Intensitäten abgebildeten, aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm enthaltenen Nebenphasen.

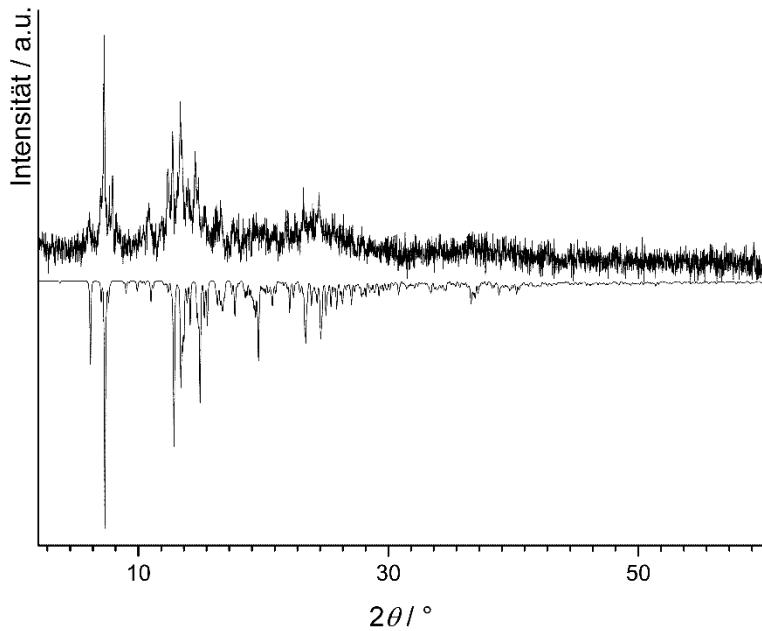


Abbildung A 12: Pulverdiffraktogramm (Kapillare; MoK α 1) der Umsetzung von CuCl mit γ -Modifikation des As₄S₄ im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 2 in MeCN/Toluol bei Raumtemperatur. Man erkennt aus dem Vergleich mit dem mit negativen Intensitäten abgebildeten, aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm um 10° 2 θ Reflexe von Nebenphasen.

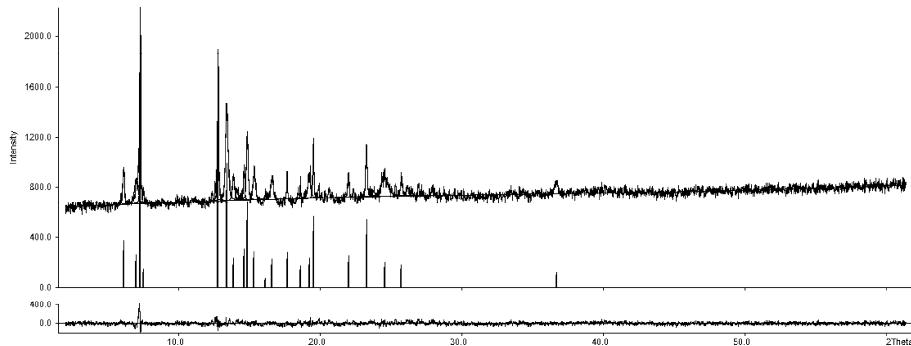


Abbildung A 13: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von (CuCl)(α -As₄S₄).

Tabelle A 31: Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms von (CuCl)(α -As₄S₄).

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 21

2Theta window : 0.026

2Theta zeropoint : -0.0066 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B P
Spacegroup : P 21/c (No. 14)

Initial cell parameters :

Cell_A : 11.0640
 Cell_B : 6.4620
 Cell_C : 13.4010
 Cell_Beta : 97.110

Refined cell parameters :

Cell_A : 11.064(7)
 Cell_B : 6.462(5)
 Cell_C : 13.401(20)
 Cell_Beta : 97.11(10)
 Cell_Volume: 950.8(24)

Number of single indexed lines : 14

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.007(10)

Final 2Theta window : 0.0260

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	6.118	0	0	2	6.115	0.0025	17.2	6.6462	6.6489
2	7.011	0	1	1	6.996	0.0147	11.8	5.8002	5.8124
3	7.296	1	1	0	7.302	-0.0059	100.0	5.5736	5.5691
4	7.520	1	0	2	7.533	-0.0130	6.9	5.4081	5.3988
5	12.786	3	1	0	12.789	-0.0024	66.8	3.1850	3.1844
6	13.400	-1	2	1	13.388	0.0113	45.1	3.0398	3.0424
7	13.877	-1	1	4	13.872	0.0051	10.5	2.9358	2.9369
8	14.618	2	2	0	14.634	-0.0160	14.3	2.7876	2.7846
9	14.844	4	0	0	14.849	-0.0050	31.1	2.7455	2.7446
10	15.340	-4	0	2	15.350	-0.0097	13.3	2.6572	2.6555
11	16.154	4	1	0	16.141	0.0132	3.5	2.5242	2.5262
12	16.600	0	1	5	16.582	0.0182	10.3	2.4568	2.4594
		-4	1	2	16.604	-0.0035			2.4562
13	17.658	-4	1	3	17.655	0.0026	13.1	2.3106	2.3110
		-1	2	4	17.681	-0.0227			2.3077
14	18.599	5	0	0	18.590	0.0091	7.9	2.1946	2.1957
15	19.220	0	3	1	19.202	0.0181	10.5	2.1244	2.1264
		1	0	6	19.241	-0.0209			2.1221
16	19.516	4	1	3	19.497	0.0194	25.9	2.0925	2.0945
		4	2	0	19.522	-0.0061			2.0918
		-5	1	1	19.523	-0.0067			2.0918
17	21.996	-2	3	3	21.998	-0.0025	11.4	1.8590	1.8588
18	23.263	6	1	0	23.243	0.0204	24.5	1.7590	1.7605
		3	3	2	23.255	0.0080			1.7596
19	24.551	-5	2	4	24.564	-0.0131	9.1	1.6681	1.6672
		-5	0	6	24.576	-0.0256			1.6664
20	25.739	6	2	0	25.741	-0.0015	8.4	1.5923	1.5922
21	36.669	-6	1	10	36.661	0.0081	5.6	1.1274	1.1277
		3	2	10	36.672	-0.0024			1.1274

Average delta(2Theta) = 0.008

Maximum delta(2Theta) = 0.018 (peak 15) = 2.3 * average

Figure of Merit F(21) = 3.8 (0.008, 696)

Durbin-Watson serial correlation = 2.171 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00042885

7.8 Anhang zu Kapitel 4.3

Tabelle A 32: Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungs faktoren a_i in $(CuI)_7(HgI_2)_3(P_4S_x)$.

Atom	Wyckoff	a_i	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Hg1	24c	1	0.25	0.25	0	0.0417(3)
I1	96h	1	0.37132(3)	0.2492(1)	-0.07305(3)	0.0308(3)
I2	8b	1	0.25	0.25	-0.25	0.0456(4)
Cu1	32e	0.37(2)	0.3755(5)	0.3755(5)	-0.1245(5)	0.054(6)
Cu2	32e	0.51(2)	0.3245(3)	0.3245(3)	-0.1755(3)	0.032(2)
Cu3	32e	0.465	0.3246(4)	0.1754(4)	-0.1754(4)	0.023(1)
Cu4	32e	0.41	0.3767(3)	0.1233(3)	-0.1233(3)	0.024(3)
P1	32e	0.71(6)	0.4423(3)	0.4423(3)	-0.0577(3)	0.050(3)
P2	48f	1.11(8)	0.402(1)	0.5	0	0.50(3)

Tabelle A 33: Anisotrope Auslenkungsparameter in $(CuI)_7(HgI_2)_3(P_4S_x)$.

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Hg1	0.0359(5)	0.0359(5)	0.0534(7)	0	0	0
I1	0.0251(4)	0.0436(5)	0.0237(5)	-0.004(1)	0.0025(2)	-0.0054(9)
I2	0.0456(7)	0.0456(7)	0.0456(7)	0	0	0
Cu1	0.05(1)	0.05(1)	0.05(1)	0.007(5)	0.007(5)	0.007(5)
Cu2	0.032(3)	0.032(3)	0.032(3)	-0.006(2)	-0.006(2)	-0.006(2)
Cu3	0.023(2)	0.023(2)	0.023(2)	-0.009(3)	0.009(3)	-0.009(3)
Cu4	0.024(4)	0.024(4)	0.024(4)	0.006(3)	-0.006(3)	0.006(3)
P1	0.050(6)	0.050(6)	0.050(6)	-0.016(3)	-0.016(3)	-0.016(3)
P2	0.16(2)	0.61(5)	0.72(7)	0	0	0.01(3)

Tabelle A 34: Anharmonische Auslenkungsparameter 3. Ordnung $C_{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$ in $(CuI)_7(HgI_2)_3(P_4S_x)$. Werte mit $C_{ijk} < 3\sigma$ wurden gleich Null gesetzt und von der Verfeinerung ausgeschlossen.

Atom / C_{ijk}	P2
C_{111}	0
C_{112}	0
C_{113}	0
C_{122}	0.12(2)
C_{123}	-0.060(16)
C_{133}	-0.120(18)
C_{222}	0
C_{223}	0
C_{233}	0
C_{333}	0

Tabelle A 35: Bindungslängen und -winkel in $(CuI)_7(HgI_2)_3(P_4S_x)$.

Bindungslängen / Å			Bindungswinkel / °				
Hg1	I1	2.7845(6)	(viermal)	I1	Hg1	I1	117.89(2)
I1	Cu1	2.68(1)		I1	Hg1	I1	105.43(5)
I1	Cu2	2.663(6)		Hg1	I1	Cu1	102.5(2)
I1	Cu3	2.646(7)		Hg1	I1	Cu2	95.2(1)
I1	Cu4	2.669(6)		Hg1	I1	Cu3	95.6(2)
I2	Cu2	2.538(6)	(viermal)	Hg1	I1	Cu4	103.3(1)
I2	Cu3	2.541(7)	(viermal)	Cu1	I1	Cu2	37.9(2)
Cu1	Cu2	1.74(1)		Cu1	I1	Cu3	103.4(3)
Cu1	P1	2.27(1)		Cu1	I1	Cu4	135.9(2)
Cu3	Cu4	1.775(9)		Cu2	I1	Cu3	67.1(2)
P1	P2	1.788(12)	(dreimal)	Cu2	I1	Cu4	104.5(2)
				Cu3	I1	Cu4	39.0(2)
				Cu2	I2	Cu2	109.5(2)
				Cu2	I2	Cu3	70.5(2)
				Cu2	I2	Cu3	180.0(5)
				Cu3	I2	Cu3	109.5(2)
				I1	Cu1	I1	109.4(3)
				I1	Cu1	Cu2	70.5(4)
				I1	Cu1	P1	109.5(4)
				I1	Cu1	P1	109.5(4)
				Cu2	Cu1	P1	180.0(5)
				I1	Cu2	I1	110.6(2)
				I1	Cu2	I2	108.4(2)
				I1	Cu2	Cu1	71.6(4)
				I2	Cu2	Cu1	180.0(5)
				I1	Cu3	I1	110.1(3)
				I1	Cu3	I2	108.8(3)
				I1	Cu3	Cu4	71.2(3)
				I2	Cu3	Cu4	180.0(5)
				I1	Cu4	I1	108.7(2)
				I1	Cu4	Cu3	69.8(3)
				Cu1	P1	P2	118.6(8)
				P2	P1	P2	99.0(7)
				P1	P2	P1	127(1)

Tabelle A 36: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $(CuI)_7(HgI_2)_3(As_4S_x)$.

Atom	Wyckoff	a_i	x	y	z	U_{iso} / Å ²
Hg1	24c	1	0.25	0	0	0.0531(3)
I1	96h	1	0.32122(4)	0.12202(4)	0.00107(9)	0.0419(3)
I2	8b	1	0.5	0	0	0.0454(4)
Cu1	32e	0.76(2)	0.4228(2)	0.0772(2)	-0.0772(2)	0.034(1)
Cu2	32e	0.12(2)	0.3769(1)	0.1230(1)	-0.1230(1)	0.07(1)
Cu3	32e	0.21(2)	0.3751(3)	0.1249(3)	0.1249(3)	0.023(4)
Cu4	32e	0.67(2)	0.4204(2)	0.0796(2)	0.0796(2)	0.027(1)
As1	32e	0.52(3)	0.1965(6)	0.1965(6)	0.1965(6)	0.130(6)
As2	48f	0.68(3)	0.25	0.1493(7)	0.25	0.43(2)

Tabelle A 37: Anisotrope Auslenkungsparameter in $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_x)$.

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Hg1	0.0645(8)	0.0474(5)	0.0474(5)	0	0	0
I1	0.0297(4)	0.0317(5)	0.0644(6)	0.0001(2)	-0.0053(9)	0.0073(8)
I2	0.0454(7)	0.0454(7)	0.0454(7)	0	0	0
Cu1	0.034(2)	0.034(2)	0.034(2)	-0.001(2)	0.001(2)	-0.001(2)
Cu2	0.07(2)	0.07(2)	0.07(2)	-0.06(2)	0.06(2)	-0.06(2)
Cu3	0.023(6)	0.023(6)	0.023(6)	0.007(3)	0.007(3)	-0.007(3)
Cu4	0.027(2)	0.027(2)	0.027(2)	-0.011(2)	-0.011(2)	0.011(2)
As1	0.13(1)	0.13(1)	0.13(1)	-0.029(4)	-0.029(4)	-0.029(4)
As2	0.59(3)	0.084(7)	0.62(4)	0	0.11(2)	0

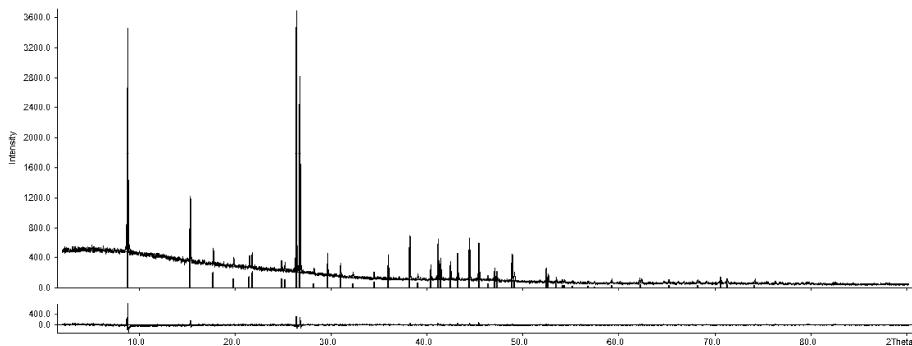
Tabelle A 38: Anharmonische Auslenkungsparameter 3. Ordnung $C_{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$ in $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_x)$. Werte mit $C_{ijk} < 3\sigma$ wurden gleich Null gesetzt und von der Verfeinerung ausgeschlossen.

Atom / C_{ijk}	As1	As2
C_{111}	0.0060(13)	0
C_{112}	0.0025(6)	0
C_{113}	0	0
C_{122}	0	0
C_{123}	-0.0057(10)	-0.055(4)
C_{133}	= C_{112}	0
C_{222}	= C_{111}	-0.0027(7)
C_{223}	= C_{112}	0
C_{233}	0	0
C_{333}	= C_{111}	0

Tabelle A 39: Bindungslängen und -winkel in $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_x)$.

Bindungslängen / \AA			Bindungswinkel / $^\circ$				
Hg1	I1	2.7934(7)	(viermal)	I1	Hg1	I1	119.46(2)
I1	Cu2	2.686(4)		I1	Hg1	I1	104.72(5)
I1	Cu3	2.638(5)		Hg1	I1	Cu2	95.02(9)
I1	Cu4	2.670(7)		Hg1	I1	Cu3	96.0(1)
I1	Cu1	2.690(2)		Hg1	I1	Cu4	103.1(2)
I2	Cu2	2.643(4)	(viermal)	Hg1	I1	Cu1	101.89(4)
I2	Cu3	2.725(5)	(viermal)	Cu2	I1	Cu3	71.2(1)
Cu2	Cu1	1.570(4)		Cu2	I1	Cu4	103.7(2)
Cu3	Cu4	1.551(8)		Cu2	I1	Cu1	33.95(8)
As1	As2	1.76(1)	(dreimal)	Cu3	I1	Cu4	34.0(2)
As1	Cu1	2.52(1)		Cu3	I1	Cu1	103.5(1)
				Cu4	I1	Cu1	132.2(2)
				Cu2	I2	Cu2	109.5(1)
				Cu2	I2	Cu3	70.5(1)
				Cu2	I2	Cu3	180.0(5)
				I1	Cu2	I1	112.0(1)
				I1	Cu2	I2	106.9(1)
				I1	Cu2	Cu1	73.2(1)
				I1	Cu3	I1	112.8(2)
				I1	Cu3	I2	105.9(2)
				I1	Cu3	Cu4	74.1(3)
				I2	Cu3	Cu4	180.0(5)
				I1	Cu4	I1	110.8(2)
				I1	Cu4	Cu3	71.9(3)

	As2	As1	As2	105.9(7)
	As2	As1	Cu1	112.8(7)
	As1	As2	As1	116.1(9)
	I1	Cu1	I1	111.73(3)
	I1	Cu1	Cu2	72.9(1)
	I1	Cu1	As1	107.1(3)
	Cu2	Cu1	As1	180.0(5)

Abbildung A 14: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$.Tabelle A 40: Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $(\text{CuI})_7(\text{HgI}_2)_3(\text{P}_4\text{S}_x)$.

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 45

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : -0.0196 (refineable)

Symmetry : Cubic F

Spacegroup : F -4 3 c (No. 219)

Initial cell parameters :

Cell_A : 19.9503

Refined cell parameters :

Cell_A : 19.9503(11)

Cell_Volume: 7940.5(8)

Number of single indexed lines : 42

Number of unindexed lines : 3

2Theta zeropoint : -0.020(3)

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	8.848	2	0	0	8.858	-0.0097	82.6	9.9861	9.9752
2	15.371	2	2	2	15.373	-0.0017	24.4	5.7598	5.7592
3	17.767	4	0	0	17.769	-0.0016	6.1	4.9880	4.9876
4	19.885	4	2	0	19.887	-0.0018	3.6	4.4614	4.4610

5	21.526				--- not indexed ---		4.6	4.1249	
6	21.808	4	2	2	21.807	0.0009	6.1	4.0722	4.0723
7	24.870				--- not indexed ---		3.6	3.5772	
8	25.236	4	4	0	25.232	0.0035	3.2	3.5263	3.5268
9	26.408	5	3	1	26.409	-0.0009	100.0	3.3723	3.3722
10	26.789	6	0	0	26.790	-0.0008	75.9	3.3252	3.3251
11	28.267	6	2	0	28.269	-0.0014	1.8	3.1546	3.1544
12	29.675	6	2	2	29.679	-0.0043	8.1	3.0080	3.0076
13	31.033	4	4	4	31.032	0.0015	5.2	2.8794	2.8796
14	32.340	6	4	0	32.333	0.0073	1.6	2.7660	2.7666
15	34.511	7	3	1	34.504	0.0072	2.4	2.5968	2.5973
16	35.994	8	0	0	35.984	0.0094	9.0	2.4932	2.4938
17	38.248	6	6	0	38.249	-0.0008	17.0	2.3512	2.3512
18	39.074	7	5	1	39.070	0.0043	2.0	2.3034	2.3037
19	40.414	8	4	0	40.406	0.0083	4.8	2.2301	2.2305
20	41.192	7	5	3	41.190	0.0015	16.1	2.1898	2.1898
21	41.452	8	4	2	41.449	0.0030	7.7	2.1766	2.1768
22	42.474	6	6	4	42.471	0.0032	7.0	2.1266	2.1267
23	43.224	9	3	1	43.225	-0.0011	9.8	2.0914	2.0914
24	44.459	8	4	4	44.458	0.0013	16.0	2.0361	2.0362
25	45.433	10	0	0	45.425	0.0074	15.1	1.9947	1.9950
26	46.371	10	2	0	46.377	-0.0055	1.7	1.9565	1.9563
27	47.075	9	5	1	47.081	-0.0056	4.3	1.9289	1.9287
28	47.317	10	2	2	47.313	0.0035	3.4	1.9196	1.9197
29	48.915	9	5	3	48.920	-0.0043	10.1	1.8605	1.8604
30	49.144	10	4	0	49.146	-0.0018	3.0	1.8524	1.8523
31	52.447	11	3	1	52.453	-0.0061	5.1	1.7433	1.7431
32	52.671	8	8	2	52.668	0.0024	2.6	1.7364	1.7365
33	53.501	10	6	0	53.523	-0.0214	1.8	1.7114	1.7107
34	54.163	9	7	3	54.158	0.0056	0.9	1.6920	1.6922
35	54.361	10	6	2	54.368	-0.0072	0.9	1.6863	1.6861
36	55.202	12	0	0	55.204	-0.0023	0.8	1.6626	1.6625
37	56.847	12	2	2	56.852	-0.0054	0.6	1.6183	1.6182
38	57.470	11	5	3	57.462	0.0073	0.5	1.6023	1.6024
39	59.272	10	8	0	59.268	0.0036	1.2	1.5578	1.5579
40	62.281				--- not indexed ---		1.2	1.4895	
41	65.244	13	5	1	65.254	-0.0104	1.0	1.4289	1.4287
42	68.250	11	9	3	68.230	0.0196	1.1	1.3731	1.3734
43	70.607	12	8	4	70.602	0.0049	2.4	1.3329	1.3330
44	71.317	14	4	4	71.325	-0.0083	1.4	1.3214	1.3212
45	74.184	12	10	0	74.187	-0.0030	0.9	1.2772	1.2772

Average delta(2Theta) = 0.005

Maximum delta(2Theta) = 0.021 (peak 33) = 4.3 * average

Figure of Merit F(30) = 217.1 (0.004, 37)

Durbin-Watson serial correlation = 2.355 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 5.0998e-005
