

Tellurringe als Elektronenpaardonoren in Clusterverbindungen und Koordinationspolymeren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Chem. Anja Günther
geboren am 18. Mai 1983 in Hoyerswerda

Eingereicht am: 18.08.2011
Tag der Verteidigung: 08.11.2011

Die Dissertation wurde in der Zeit von September 2007 bis August 2011 an der Professur für Anorganische Chemie II der Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie angefertigt.

Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen während der Promotionsphase:

A. Günther, M. Ruck: „Das Koordinationspolymer $\infty[\text{RuTe}_9](\text{InCl}_4)_2$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2050.

A. Günther, A. Isaeva, A. I. Baranov, M. Ruck: „Neutral Tellurium Rings in the Coordination Polymers $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$, and $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ “, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6382-6388.

A. Günther, M. Heise, F. R. Wagner, M. Ruck: „An Ir-stabilized uncharged Te_{10} molecule with 3c-4e bonding“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**; *Angew. Chem.* **2011**, im Druck.

Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Ruck, *TU Dresden*, für die Betreuung und die Unterstützung in der Zeit als studentische Hilfskraft in seinem Arbeitskreis, über die Phase der Diplomarbeit, bis hin zur Promotion bedanken.

Dipl.-Chem. Christian „Bartschi“ Bartsch, Dipl.-Chem. Fabian „Fäb“ Nitsche und Dr. Anna Isaeva danke ich für die schöne Zeit in unserem herrlich begrünten Büro und den unzähligen wissenschaftlichen und nebensächlichen Besprechungen. Bei Dipl.-Chem. Alexander „Alex“ Gerisch für das große Interesse an den Datensätzen und den fachlichen Problembehandlungen bei unseren Inhalationspausen.

Für die wesentliche Unterstützung bei den präparativen Arbeiten sowie der physikalischen Charakterisierung möchte ich mich bedanken bei:

Jutta Krug und Gudrun Kadner für die Präparation und die stets immer gute Laune im Labor, in das man früh immer gern als erstes vorbei geschaut hat. Des Weiteren bei Michael Schiffmann und Michaela Münch, die gleichfalls eine sehr große Hilfe bei der erfolgreichen Präparation waren.

Ein ganz besonders großer Dank geht an Dr. Anna Isaeva, die mit Unterstützung von Dr. Alexei Baranov, *MPI-CPfS Dresden*, die umfangreichen quantenmechanischen Rechnungen für die Koordinationpolymere durchgeführt sowie interpretiert hat. Dr. Frank R. Wagner, *MPI-CPfS Dresden*, möchte ich gleichermaßen einen großen Dank für die intensiven, quantenmechanischen Rechnungen für die molekulare Clusterverbindung aussprechen.

Dr. Walter Schnelle, *MPI-CPfS Dresden*, für die Suszeptibilitäts- und Widerstandsmessungen, bei Dr. Stefan Hoffmann, *MPI-CPfS Dresden*, für die immer schnelle Durchführung der TG/MS- Messungen, bei Dr. Jörg Sichelschmidt, *MPI-CPfS Dresden*, für die Anfertigung des ESR-Spektrums sowie Frau Ellen Kern, *TU Dresden*, für die Durchführung der EDX-Messungen.

An alle Kollegen aus dem AK Ruck und AK Kaskel geht ein großer Dank für die schöne Zeit zusammen im Fritz-Foerster-Bau sowie in unserem neuen Quartier, dem Neubau.

Ein großer Dank geht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Für die außeruniversitäre „Unterstützung“ möchte ich mich bei Julia Grothe und Andrea Klausch für unsere sehr schönen wöchentlichen Mädelsabende bedanken sowie bei allen männlichen Teilnehmern, die einer Einladung gefolgt sind.

„Mach doch mal was mit Iridium“: Danke für alles in jeglicher Hinsicht!

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Einleitung	9
2	Verwendete Charakterisierungsmethoden	16
2.1	Röntgenographische Pulveruntersuchungen	16
2.2	Röntgenographische Einkristalluntersuchungen	16
2.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	17
2.4	Thermische Untersuchungen	17
2.5	Messung des spezifischen elektrischen Widerstands	17
2.6	Messung der magnetischen Suszeptibilität	18
2.7	ESR-Spektroskopie	18
2.8	Quantenchemische Rechnungen	18
3	Die binären Subhalogenide des Tellurs	20
3.1	Die quasi-binären Mischkristalle $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ und $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$.	22
3.1.1	Experimentelles	22
3.1.2	Ergebnisse und Diskussion der Kristallstrukturen	24
4	Molekulare Clusterverbindungen mit Te_{10}-Einheiten	28
4.1	$M_2\text{Te}_{14}X_{14}$ ($M = \text{Rh, Ir}$; $X = \text{Cl, Br}$) und $\text{Ru}_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12}$	28
4.1.1	Experimentelles	28
4.1.2	Ergebnisse und Diskussion der Kristallstrukturen	30
4.2	$(M_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$ ($M = \text{Rh, Ir}$) - inkommensurabel modulierte Kristallstrukturen	44
4.2.1	Experimentelles	44
4.2.2	Ergebnisse und Diskussion der Kristallstruktur	45
4.3	Die quaternäre Clusterverbindung $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$	52
4.3.1	Experimentelles	52
4.3.2	Ergebnisse und Diskussion der Kristallstruktur	53
5	Neutrale Te_6-Ringe in Koordinationspolymeren und Clusterverbindungen	58
5.1	Die Koordinationspolymere $M\text{Te}_6X_3$ ($M = \text{Rh, Ir}$; $X = \text{Cl, Br, I}$)	58
5.1.1	Experimentelles	58
5.1.2	Ergebnisse und Diskussion der Kristallstrukturen	60
5.2	Die molekulare Clusterverbindung $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$	66
5.2.1	Experimentelles	66
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion der Kristallstruktur	67

6	Das Koordinationspolymer $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ – ein Te_8-Ring mit neuartiger Konformation	71
6.1	Experimentelles	71
6.2	Ergebnisse und Diskussion der Kristallstruktur	73
7	Das Koordinationspolymer $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ – ein Te_9-Ring in einem tris-homocubananalogem $[\text{Ru}-(\text{Te}_9)-\text{Ru}]$-Käfig	83
7.1	Experimentelles	83
7.2	Ergebnisse und Diskussion der Kristallstruktur	85
8	Quantenchemische Rechnungen für die Koordinationspolymere $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$	94
9	Zusammenfassung und Ausblick	102
10	Literaturverzeichnis	105
11	Anhang	114

1 Motivation und Einleitung

Die Fähigkeit eine Vielzahl allotroper Modifikationen einzunehmen ist in der Gruppe der Chalkogene sehr stark ausgeprägt. Insbesondere das Element Schwefel zeigt dabei eine große strukturelle Bandbreite mit 21 allotropen Modifikationen, wovon bislang 17 Formen röntgenographisch charakterisiert wurden. Jedes Schwefelatom ist dabei in den vorliegenden Ringen oder Ketten im Einklang mit der $(8-N)$ -Regel an je zwei weitere Schwefelatome gebunden. Bei den schwereren Homologen Selen und Tellur zeigt sich hingegen eine abnehmende Tendenz zur Ausbildung allotroper Ringstrukturen. Während aus Selen-Lösungen, die durch Extraktion von Selen mit CS_2 hergestellt wurden, verschiedene Selen-Ringe (*cyclo- Se_n* ; $n = 6, 7, 8$) auskristallisieren [1], zeigt das Element Tellur lediglich eine thermodynamisch stabile Modifikation [2]. Dabei werden in der Schmelze durchaus zyklische Tellur-Einheiten vermutet, die jedoch eine geringe thermische Stabilität aufweisen, so dass lediglich die thermodynamisch stabile Form, das graue *catena*-Tellur, beim Abkühlen auskristallisiert [3]. Dieses kristallisiert isotyp zur thermodynamisch stabilen Form des Selens, dem α -Selen. Die trigonalen Kristallstrukturen sind aus helikalen, parallel angeordneten Ketten kovalent zweibindiger Atome aufgebaut, wobei drei Atome auf eine Windung kommen. Durch Anwendung von Druck hingegen konnten von Tellur bislang fünf weitere Modifikationen strukturell aufgeklärt werden. Nach der Druck-Koordinations-Regel zeigt sich bei steigendem Druck eine Zunahme der Dichte bei gleichzeitig steigender Koordinationszahl. Die ab einem Druck von 1,5 GPa zunächst vorliegende trigonale Struktur des Te-I' [4] besteht aus einer zweidimensionalen Schicht gefalteter Te_6 -Ringe, die in Sesselkonformation vorliegen. Durch weitere Druckerhöhung durchläuft die Struktur anschließend unterschiedlich stark gewellte Schichten aus Te_4 -Ringen (Te-II und Te-III [5]) bis hin zum Te-IV [6], bei dem eine Angleichung aller Abstände erreicht wird. Die druckinduzierte Umwandlung zur kubisch-innenzentrierten Form (Te-V [7]) mit der Koordinationszahl 8 erfolgt abschließend bei 27 GPa.

Im Gegensatz zu seinen leichteren Homologen bestätigt sich allerdings, auch ohne Anwendung von Druck, die strukturelle Komplexität des Elements Tellur in einer Vielzahl polykationischer sowie polyanionischer Verbindungen. Hierbei zeigt sich insbesondere die Fähigkeit mehr als zwei Bindungen einzugehen, gegenüber der strikt kovalenten Zweibindigkeit des Schwefels. Erst durch die zunehmende Möglichkeit der schwereren Chalkogene Mehrzentrenbindungen auszubilden resultiert eine Fülle an komplexen Strukturen und Bindungsverhältnissen, welche über das Spektrum unterschiedlich großer homonuklearer Ringe mit $2c2e$ -Bindungen hinausgeht. In dem Gebiet der polyanionischen Tellur-Verbindungen finden sich dazu eine Reihe eindrucksvoller Beispiele. Während die relativ simplen Motive oligomerer Te_n^{2-} ($n = 2-6, 8, 12, 13$) noch mit konventionellen $2c2e$ -

Bindungen zu beschreiben sind, weist die nahezu planare Te_5^{6-} -Einheit [8] (Abbildung 1 a) eine quadratisch Umgebung für das zentrale Telluratom auf. Die Bindungssituation für die linearen, sich orthogonal kreuzenden Te_3 -Einheiten ist auf Grundlage des Modells von *Rundle* und *Pimentel* [9, 10] als Drei-Zentren-Vier-Elektronen (3c-4e)-Bindung zu verstehen. Dabei erfolgt die Unterbringung der vier Elektronen in einem bindenden sowie einem nichtbindenden Orbital mit je zwei Elektronen, wobei das nichtbindende Orbital im Zentrum der dreiatomigen Anordnung eine Knotenebene aufweist. Die linearen Te_3 -Teilstücke, mit einem Winkel von 180° , sind somit als isoelektronisch zum hypervalenten XeF_2 und I_3^- zu verstehen.

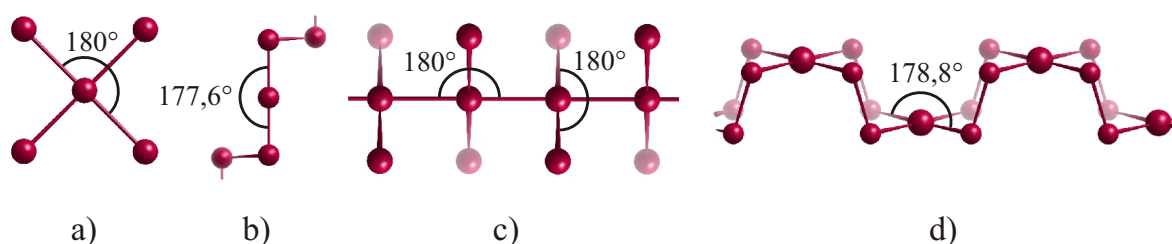


Abbildung 1: Ausgewählte polyanionische Tellur-Einheiten mit 3c4e-Bindungen. a) Te_5^{6-} in K_2SnTe_5 ; b) ${}^\infty[\text{Te}_3^{2-}]$ in Tl_2Te_3 [11]; c) ${}^\infty[\text{Te}_3^{3-}]$ bei 298 K in TlTe [12]; d) $\text{cis-}{}^\infty[\text{Te}_5^{2-}]$ in Cs_2Te_5 [13]. Diese wie alle folgenden Abbildungen von Struktureinheiten wurden mit dem Programm Diamond erstellt [14].

Weitere polyanionische Beispiele hypervalenter, sogenannter nichtklassischer, Motive existieren in eindimensionalen Ketten bzw. quasi-eindimensionalen Bändern sowie in Schichten und Netzwerken, welche ausschließlich von Tellur gebildet werden (ausgewählte Beispiele dazu in Abbildung 1). Eine Zusammenstellung der bislang strukturell charakterisierten Polytelluride findet sich in anschaulicher Weise in zahlreichen Übersichtsartikeln, auf die an dieser Stelle verwiesen werden soll [15–18].

In struktureller und bindungstheoretischer Hinsicht stehen die polykationischen Tellur-Verbindungen den polyanionischen Formen in nichts nach. Nach der anfänglichen Entdeckung intensiv gefärbter Tellur-Oleum-Lösungen zum Ende des 18. Jahrhunderts, lieferten *Bjerrum et al.* und *Gillespie et al.* den spektroskopischen Nachweis, dass Te_4^{2+} -Polykationen in solchen azidischen Medien existieren [19, 20]. Im Laufe der Jahrzehnte wurden weitere Synthesemöglichkeiten entwickelt, von denen sich die hier aufgelisteten als Erfolg versprechend erwiesen haben:

- die Synthese in anorganischen und organischen Lösungsmitteln
- die Hochtemperatursynthese in Salzschnmelzen
- mittels chemischen Gasphasentransport und
- die Synthese in ionischen Flüssigkeiten

Eine umfassende Zusammenstellung der bislang strukturell nachgewiesenen Tellur-Polykationen (eine Auswahl ist in Abbildung 2 gegeben) sowie eine Zusammenstellung der Präparationsmöglichkeiten ist in Referenz [21] gegeben.

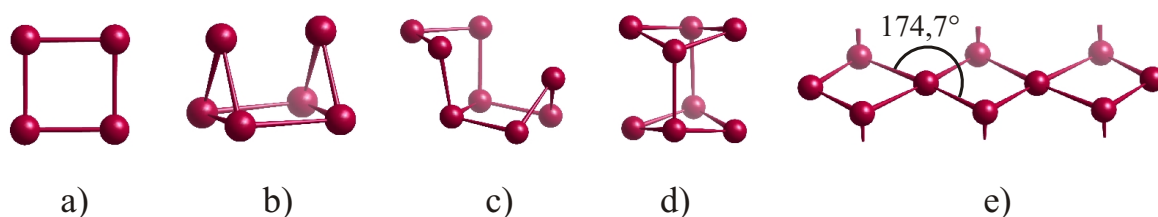


Abbildung 2: Eine Auswahl bekannter homonuklearer Tellur-Polykationen. a) Te_4^{2+} in $\text{Te}_4(\text{Ga}_2\text{X}_7)_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [22, 23], b) Te_6^{4+} in $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_4(\text{AsF}_3)_2$ [24], c) Te_8^{2+} in $\text{Te}_8(\text{HfCl}_6)$ [25], d) Te_8^{4+} in $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ [26], e) $\frac{1}{\infty}[\text{Te}_{10}^{2+}]$ in $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})(\text{Bi}_4\text{Cl}_{16})$ [27].

An dieser Stelle soll ausschließlich auf die Interpretation der linearen Teilstücke in den polymeren Formen $\frac{1}{\infty}[\text{Te}_7^{2+}]$ und $\frac{1}{\infty}[\text{Te}_{10}^{2+}]$ (Abbildung 2 e) hingewiesen werden. Diese sind analog zu den Ausführungen der vorgestellten polyanionischen Beispiele mit 3c4e-Bindungen zu verstehen. Im Gegensatz dazu sind die dreibindigen Telluratome der Te_n^{m+} -Polykationen in Abbildung 2 b, c und d als ein formales Te^+ isoelektronisch zum Element Bismut anzusehen. Diese Aussage wird auch durch die Existenz des kationischen Heterokubans $[\text{Bi}_4\text{Te}_4]^{4+}$ in $[\text{Bi}_4\text{Te}_4](\text{AlCl}_4)_4$ [28] untermauert, in dem die Ecken dieses Polykations alternierend durch Bismut- und Telluratome besetzt sind. Vergleichbare strukturelle und bindungsspezifische Aspekte beider Elemente finden sich allerdings bereits bei den binären Subhalogeniden wieder. Die Kristallstrukturen der subvalenten Verbindungen BiX ($X = \text{Br}, \text{I}$) [29, 30], Bi_{14}I_4 [31], Bi_{16}I_4 [32], Bi_{18}I_4 [33], α -, β - TeI [34, 35], Te_2X ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [34, 36] und Te_3Cl_2 [34] zeigen jeweils Motive der zugrundeliegenden Elementstruktur. Bezüglich der Bindungsverhältnisse sind exemplarisch die strangartig aufgebauten Kristallstrukturen der Monoiodide β - TeI und BiI in Abbildung 3 dargestellt. In beiden

Verbindungen sind die linearen Sequenzen der quadratisch umgebenen Tellur - bzw. Bismutatome mit 3c4e-Bindungen zu verstehen. Eine weitere Gemeinsamkeit der Elemente Bismut und Tellur ist die Ausbildung von zahlreichen polykationischen Formen. Neben den bereits vorgestellten Tellurpolykationen finden sich zum Beispiel Bismutpolykationen in den komplex aufgebauten Subhalogeniden Bi_6X_7 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [29,37] und $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ [38]. In den genannten binären Verbindungen sind jeweils isolierte Bi_9^{5+} Polykationen in einer salzartigen Matrix eingebettet.

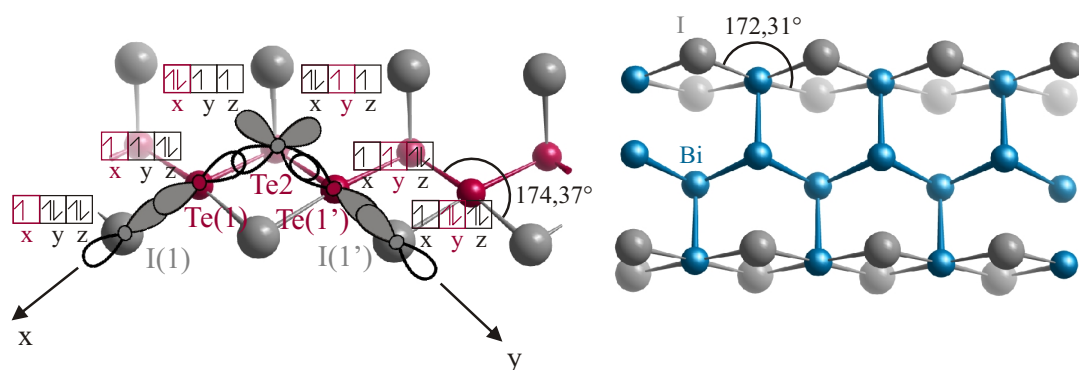


Abbildung 3: Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\beta\text{-TeI}$ und Deutung der quadratischen Umgebung der Te1-Atome mittels 3c4e-Bindungen. Die terminalen Iodatome sind mit den Te2-Atomen über 2c2e-Bindungen verknüpft. Rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von BiI . Die quadratisch umgebenen Bismutatome sind wie im $\beta\text{-TeI}$ über 3c4e-Bindungen mit den Iodatomen koordiniert. Kovalente 2c2e-Bindungen finden sich zwischen den Bismutatomen im homonuklearen Strang, wobei jedes an drei weitere Bismutatome gebunden ist.

Mit der Erweiterung des Systems in Richtung ternärer, subvalenter Bismutverbindungen erschließt sich eine Substanzklasse, die von geringfügig oxidierten über zwei- und ein-dimensionale Metalle bis hin zu bismutbasierten Clusterverbindungen ihre strukturelle Mannigfaltigkeit ausdrückt [39–55]. In diesen Verbindungen fungieren die Bismutatome typischerweise als Ein-Elektronen-Donoren gegenüber den Übergangsmetallatomen. Neben den intensiven Studien zum strukturellen Aufbau sowie den chemischen Eigenschaften der subvalenten Bismutverbindungen begründeten die vorgestellten Gemeinsamkeiten beider Elemente den konzeptionellen Ausgangspunkt für die Untersuchung von Verbindungen des Typs Tellur / elektronenreiches Übergangsmetall / Halogen. Die aufgestellte Hypothese war also, dass bei einer vergleichbaren Anordnung der Telluratome, diese als

Zwei-Elektronen-Donoren agieren, im Vergleich zu den Bismutatomen der ternären Subhalogeniden aufgrund der unterschiedlichen Stellung beider Elemente im PSE. Bereits die ersten Resultate, in der neuartige sowie bereits bekannte zyklische Tellureinheiten durch Koordination an elektronenreiche Übergangsmetalle stabilisiert werden konnten, bestätigen eine enge strukturelle Verwandtschaft zur Verbindungsklasse der Bismutsubhalogenide. Auf eine nähere Betrachtung zum strukturellen Zusammenhang ausgewählter Beispiel ternärer Bismutsubhalogenide zu den neuartigen tellurreichen Verbindungen wird im Zuge der Beschreibung und Diskussion der Kristallstrukturen an gegebener Stelle in dieser Arbeit eingegangen.

Einen unmittelbaren Bezug zu den Strukturen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden zeigen auch die tellurreichen Verbindungen $\text{Cs}_3\text{Te}_6(\text{Te}_8)_2$ [56], $\text{Cs}_4\text{Te}_{20}(\text{Te}_8)$ [57], $[\text{Te}_4\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$ [58], $(\text{AgI})_2\text{Te}_6$ [59] und $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6 = ([\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{TeCl}_3)_2)(\text{Te}_6)$ [60], in denen das Chalkogen in Form molekularer Einheiten vorliegt. Über die koordinative Wirkung von Übergangsmetallen zur Stabilisierung von zyklischen Tellur-Molekülen wurde erstmals 1996 in der tellurreichen Clusterverbindung $([\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{TeCl}_3)_2)(\text{Te}_6)$ berichtet. Die über eine klassische Festkörpersynthese erhaltenen Kristalle weisen eine orthorhombische Elementarzelle auf in der drei Struktureinheiten miteinander verknüpft sind.

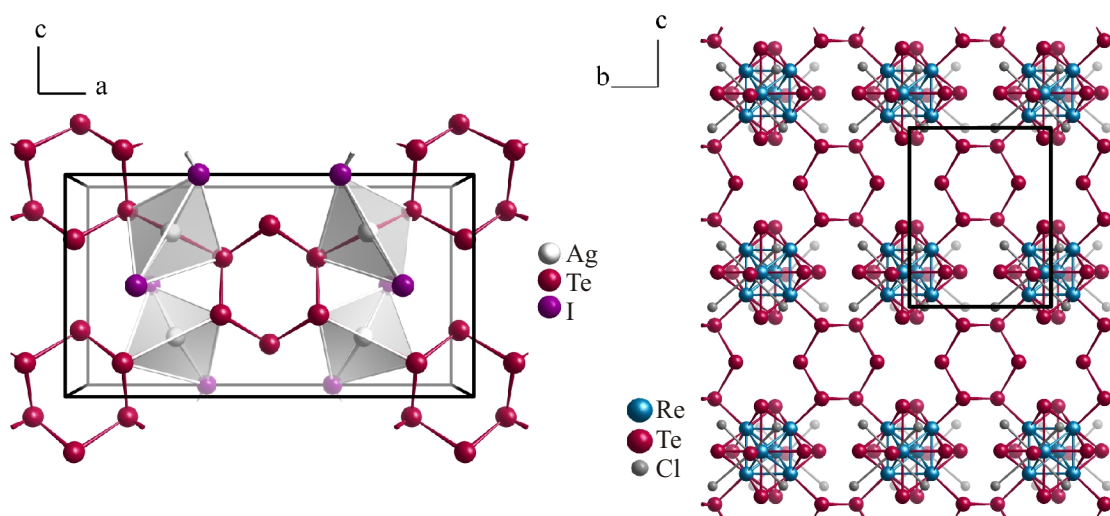


Abbildung 4: Links: Die Kristallstruktur von $(\text{AgI})_2\text{Te}_6$. Rechts: Ein Ausschnitt aus dem Netzwerk der Verbindung $([\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{TeCl}_3)_2)(\text{Te}_6)$. In beiden Verbindungen sind jeweils vier der sechs Atome eines homonuklearen Tellurrings mit weiteren Bauelementen koordiniert.

Der innere $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$ Cluster wird durch zwei $(\text{TeCl}_3)^-$ -Liganden an den gegenüberliegen-

den Ecken des Re_6 -Oktaeders verbrückt. Ein zweidimensionales Netzwerk entsteht zudem aus der Verbrückung der vier verbleibenden Rheniumatome mit vier Te_6 -Ringen in Sesselkonformation (Abbildung 4 rechts). Analog zur Clusterverbindung $([\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{TeCl}_3)_2)(\text{Te}_6)$ sind in $(\text{AgI})_2\text{Te}_6$ vier der sechs Telluratome des Ringes in Sesselkonformation an die Übergangsmetallatome gebunden und ermöglichen somit die Netzwerkbildung (Abbildung 4 links). Der mit vier $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Liganden koordinierte Te_4 -Ring in $[\text{Te}_4\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$ wurde hingegen durch die Reaktion $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ oder $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ in Tetrahydrofuran gewonnen. Mit der hydrothermalen Umsetzung von Tellur in konzentrierter HI-Lösung und GeO_2 als Mineralisator wurde eine weitere, jedoch einmalige, synthetische Route zur Stabilisierung von zyklischen Te_6 -Spezien aufgezeigt. Während die zyklischen Te_4 - und Te_6 -Ringe als Liganden in den genannten Verbindungen fungieren bzw. ligandenstabilisiert vorliegen, befinden sich in den Kristallstrukturen der binären Verbindungen $\text{Cs}_3\text{Te}_6(\text{Te}_8)_2$ und $\text{Cs}_4\text{Te}_{20}(\text{Te}_8)$ isolierte Te_8 -Ringe. Die über eine hydrothermale Herangehensweise synthetisierten Cäsiumtelluride enthalten die kronenförmigen Ringe zwischen einem anionischen Netzwerk von Telluratomen, wie in Abbildung 5 für $\text{Cs}_3\text{Te}_6(\text{Te}_8)_2$ dargestellt.

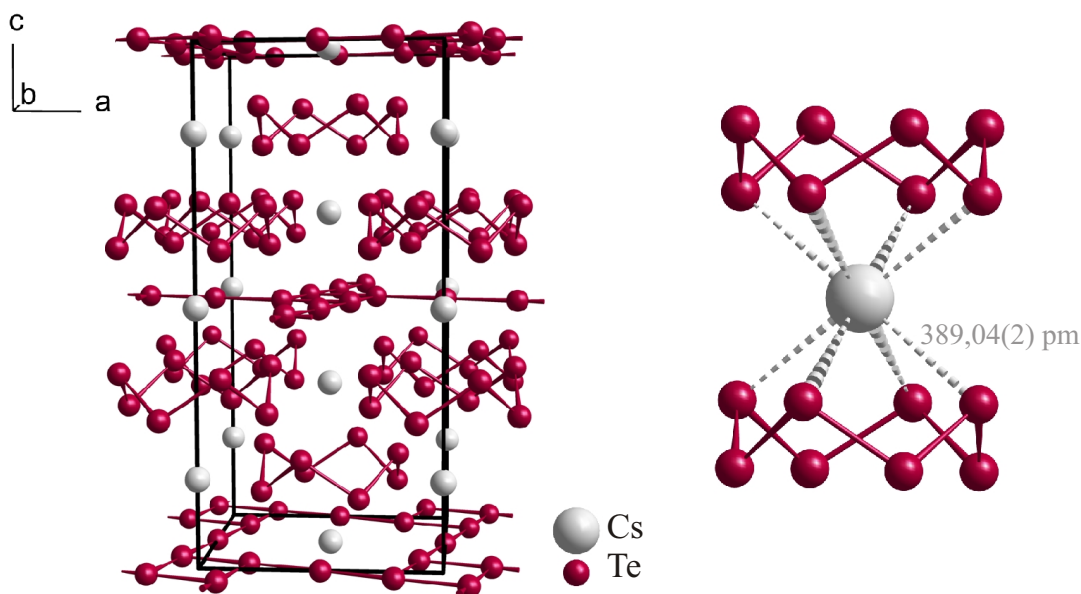


Abbildung 5: Links: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Cs}_3\text{Te}_6(\text{Te}_8)_2$. Rechts: Die Koordination zweier kronenförmiger Te_8 -Ringe über ein Cäsiumatom.

In der vorliegenden Arbeit wird nun eine Substanzklasse vorgestellt, in der vielfältige zyklische Tellureinheiten durch Koordination an elektronenreiche Übergangsmetalle in zahlrei-

chen Koordinationspolymeren und molekularen Clustern stabilisiert werden konnten. Als Syntheseroute wurde dabei einheitlich auf die Festkörperreaktion in Quarzglasampullen zurückgegriffen. Neben der Strukturaufklärung stand die Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen im Fokus der Arbeit. Dazu wurde an ausgewählten Verbindungen Widerstandsmessungen durchgeführt, das magnetische Verhalten sowie die thermischen Abbaureaktionen untersucht und begleitende quantenchemische Rechnungen durchgeführt.

Die Arbeit ist dabei wie folgt gegliedert: Im nächsten Kapitel wird kurz eine kleine Einführung zur Strukturchemie binärer, subvalenter Tellurhalogenide gegeben, an die sich die Beschreibung zur Darstellung und Charakterisierung zweier quasi-binärer Mischkristallverbindungen anschließt. In Kapitel 4 werden Clusterverbindungen mit Te_{10} -Fragmenten vorgestellt. Die Verbindungen der Zusammensetzung $M_2\text{Te}_{14}X_{14}$ zersetzen sich thermisch in Koordinationspolymere mit neutralen Te_6 -Ringen. Diese Verbindungen sowie eine molekulare Clusterverbindung mit einem hexazyklischen Tellurring werden in Kapitel 5 beschrieben. Kapitel 6 und 7 befassen sich mit Koordinationspolymeren, in denen zyklische Te_8 - bzw. Te_9 -Ringe stabilisiert werden konnten. Zum Abschluss wird in Kapitel 8 die quantenchemische Analyse zur chemischen Bindung in ausgewählten Koordinationspolymeren behandelt.

2 Verwendete Charakterisierungsmethoden

2.1 Röntgenographische Pulveruntersuchungen

Die verwendeten Ausgangssubstanzen sowie die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden zur Identifizierung und Reinheitskontrolle mit einem Pulverdiffraktometer X'Pert der Firma PANalytical ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) röntgenographisch untersucht. Zunächst wurden die zu untersuchenden Substanzen gemörsert und mittels ethanolischer Suspension auf einen Silicium-Flachbettprobenträger aufgebracht. Die Messungen wurden in Reflexionsgeometrie im Bereich von $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ mit variierender Messzeit durchgeführt. Die Auswertung hinsichtlich des Phasenbestands erfolgte mit dem Programmpaket WinXPow [61] durch Vergleich der gemessenen Diffraktogramme ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1,54051$) mit in den Datenbanken „Powder Diffraction File“ (PDF) und „Inorganic Crystal Structure Database“ (ICSD) hinterlegten Reflexdaten bzw. mit den berechneten Diffraktogrammen der eigenen Einkristalldaten.

2.2 Röntgenographische Einkristalluntersuchungen

Aus den erhaltenen kristallinen Produkten wurden unter einem Lichtmikroskop geeignete Kristalle ausgesucht und diese an die Spitzen von ausgezogenen Glasfäden geklebt. Für die Kristallstrukturanalyse erfolgte zunächst die Aufnahme von Reflexintensitäten der Einkristalle entweder mit den Bildplattendiffraktometern IPDS-I und IPDS-II der Firma Stoe & Cie oder dem Vierkreisdiffraktometer Kappa mit APEX II CCD-Detektor von Bruker AXS. Die anschließende Datenreduktion wurde mit den Programmen X-RED32 [62] (IPDS-I und IPDS-II) bzw. SAINT V7.60A [63] (Kappa APEX II) vorgenommen. Für die mit den Bildplattendiffraktometern erhaltenen Datensätze wurde die Beschreibung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt mit dem Programm X-Shape [64] optimiert sowie einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen (X-RED32 [62]). Für die Messungen am CCD Diffraktometer wurde das Programm SADABS V2008/1 [65] für die numerische Absorptionskorrektur verwendet. Die Strukturlösung und -verfeinerung der Strukturen erfolgte mit Hilfe des Programmpakets SHELX-97 [66]. Mit dem Programmpaket Jana2006 [67] erfolgte die Absorptionskorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung für die Datensätze der modulierten Verbindungen.

2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur qualitativen Analyse wurden EDX-Untersuchungen an Bruchflächen geeigneter Kristalle mit einem Digital Scanning Microscope 982 Gemini der Firma Zeiss durchgeführt. Aufgrund der starken Überlagerung charakteristischer Linien, insbesondere bei Verbindungen in denen neben Tellur auch Iod enthalten ist, konnte die Methode nicht zur quantitativen Analyse herangezogen werden.

2.4 Thermische Untersuchungen

Mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry - DSC) wurden für einzelne Proben die Schmelztemperatur, die Zersetzungstemperatur sowie weitere mögliche Effekte wie Phasenübergänge bestimmt (Tabelle 18 auf Seite 114). Dafür wurde eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz in eine kleine Quarzglasampulle eingeschlossen und zusammen mit einem leeren Referenzbehälter einem einheitlichen Temperaturprogramm ausgesetzt. Im Vergleich zum leeren Referenzbehälter kommt es infolge der Wärmekapazität der Probe durch exotherme oder endotherme Prozesse zu einer Temperaturdifferenz, wobei als Messgröße der Wärmestrom verwendet wird. Thermogravimetrische Messungen, teils gekoppelt mit einem Massenspektrometer, wurden benutzt, um die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen (Tabelle 18 auf Seite 114). Die Probe wurden dazu in einem Al_2O_3 -Tiegel gegeben und dieser in einem Ofen auf Temperaturen bis zu $750\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon-Atmosphäre, um eine Oxidation zu vermeiden, erhitzt. Die Mikrowaage, in der sich der Probenhalter befindet, registriert die Masseänderungen während des Aufheizvorgangs, während ein Thermoelement den Temperaturverlauf misst. Beim Auftreten mehrerer Abbaustufen wurde das Experiment in einzelnen Schritten wiederholt, indem die Probe bis zu der jeweiligen Temperatur einer beendeten Abbaustufe erhitzt wurde. Die Rückstände der jeweiligen Gesamtmessung (DSC, TG) bzw. der einzelnen Abbaustufen wurden anschließend röntgenographisch untersucht.

2.5 Messung des spezifischen elektrischen Widerstands

Das Verhalten des spezifischen elektrischen Widerstands wurde an ausgewählten Verbindungen mittels Vierpunktmessung nach der van-der-Pauw-Methode durchgeführt (Tabelle 18 auf Seite 114). Die Widerstandsmessungen der Pulverpresslinge erfolgten im Temperaturbereich von $4\text{-}330\text{ K}$. Zur Bestimmung der elektrischen Bandlücke E_g wird folgende Beziehung für den spezifischen elektrischen Widerstand einer halbleitenden Probe als Grundlage herangezogen:

$$\rho \sim \exp\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (1)$$

Durch Logarithmieren der Gleichung und der Auftragung von $\ln\rho$ gegen T^{-1} ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur. Im Arrhenius-Plot ist demnach der Anstieg der Regressionsgerade m gleichzusetzen mit:

$$m = \frac{E_g}{2k_B} \quad (2)$$

Nach Einsetzen der Werte für m und k_B kann die elektrische Bandlücke E_g direkt ermittelt werden.

2.6 Messung der magnetischen Suszeptibilität

An ausgewählten Pulverproben wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität in einem Bereich von 1,8 bis 400 K mit einem SQUID Magnetometer MPMS-XL 7, Quantum Design, bei äußeren Magnetfeldern von 1 bis 70 kOe gemessen.

2.7 ESR-Spektroskopie

Die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie ist eine Methode, bei der ungepaarte Elektronen und somit Radikaleigenschaften im untersuchten System nachgewiesen werden können. Dazu wurden ausgesuchte Kristalle der Verbindung $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$ zu einem Pulver gemörsert und mit Paraffin in einem Glasröhrchen fixiert. Die Probe wurde mit einem Bruker EleXSys E500 bei 293 K und 9,39 GHz untersucht und ein ESR-Spektrum aufgenommen.

2.8 Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen wurden einerseits für die molekulare Clusterverbindung $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ und andererseits für die Festkörperstrukturen der Koordinationspolymere $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ durchgeführt. Anhand des iridiumhaltigen Clusters wurden DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) [68, 69] mit dem Programm GAUSSIAN [70] durchgeführt. Dabei ging es hauptsächlich um einen genaueren Einblick in die chemische Bindung des ungewöhnlichen Tellurfragments, wobei insbesondere die lineare Te_3 -Einheit im direkten Vergleich zum I_3^- Molekül näher untersucht werden sollte. Dazu wurde eine topologische Analyse der Elektronendichte (ρ) sowie

des Elektronenlokalisierbarkeitsindikators ELI-D (\mathcal{Y}_D^σ) [71, 72] mit dem Programm DGrid 4.6 [73] für $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ und I_3^- vorgenommen. Auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird nach der Diskussion zur Kristallstruktur in Kapitel 4.1 eingegangen.

Bei den ternären Koordinationspolymeren sollte hingegen der koordinierende Einfluss der Übergangsmetallatome auf die Tellurringe untersucht werden. Zum Vergleich dienten dafür nichtkoordinierende, isolierte Tellurringe (Te_6 , Te_8 und Te_9), deren Grundzustände mit optimierter Geometrie zunächst ermittelt wurden. Mit dem Programm TB-LMTO-ASA (tight-binding linear muffin-tin orbital method in the atomic sphere approximation) [74], welches zusätzlich ein ELI-Modul enthielt, wurden dazu skalar-relativistische DFT-Rechnungen durchgeführt. Mit diesem Programm wurden auch die Bandstrukturen und Zustandsdichten für $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ berechnet. Die DFT-Rechnungen für die isolierten Te_6 -, Te_8 - und Te_9 -Moleküle konnten unter Verwendung des Software-Pakets ADF (Amsterdam Density Functional) [75] ausgeführt werden. Die dabei verwendeten Parameter und Basissätze sind in [76] sowie den dazugehörigen Supporting Informations hinterlegt. Um einen Einblick in die chemische Bindung zu erhalten, wurde auch hier eine topologische Analyse der Elektronendichte (ρ) und des Elektronenlokalisierbarkeitsindikators ELI-D (\mathcal{Y}_D^σ) an den koordinierten und isolierten Tellurringe vorgenommen. Durch Integration der Elektronendichte in den Basins im Sinne der QTAIM (quantum theory of atoms in molecules) nach Bader [77] gelangt man zu den entsprechenden Populationen und Atomladungen. Für die ELI-D Topologie wurde in ähnlicher Weise mit dem Programm DGrid 4.6 vorgegangen. Die Zusammenstellung dieser Ergebnisse wird in einem eigenständigen Kapitel beschrieben.

3 Die binären Subhalogenide des Tellurs

In diesem Kapitel wird eine kurze Einführung in die Strukturchemie binärer Tellursubhalogenide gegeben, um die Überleitung zum darauffolgenden Abschnitt, in dem über die subvalenten Mischkristallverbindungen $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$ und $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ berichtet wird, zu erleichtern.

Der strukturelle Aufbau der binären Subhalogenide des Tellurs, auf die bereits im 1. Kapitel kurz eingegangen wurde, kann durch Modifikation der Elementstruktur abgeleitet werden. Ausgehend von der helikalen Tellurkette des trigonalen Tellurs mit jeweils zweibindigen Telluratomen ($\text{Te}^{\pm 0}$) ist diese in der Kristallstruktur von Te_3Cl_2 als Tellurkette mit 2_1 -Schraubensymmetrie vorzufinden. Wie in Abbildung 6 auf der nächsten Seite zu erkennen, ist dabei jedes dritte Telluratom zusätzlich mit zwei Chloratomen axial koordiniert. Neben den ausschließlich homonuklear zweibindigen $\text{Te}^{\pm 0}$ in Te_3Cl_2 zeigt sich für die Telluratome mit Bindungen zu den Chloratomen und dem verbleibenden freien Elektronenpaar eine trigonal-bipyramidale Koordination, eine Anordnung, die für ein Te^{2+} spricht. Die Umstrukturierung der Stränge zu dieser subvalenten Verbindung hat gleichzeitig eine Differenzierung der Bindungslängen und -winkel zur Folge. Betragen die interatomaren Te–Te-Abstände bzw. Winkel im hexagonalen Tellur einheitlich 283,45(7) pm bzw. 103,14(0)°, finden sich in Te_3Cl_2 drei unterschiedliche Te–Te-Abstände im Bereich von 266,93(2)–286,12(4) pm und Winkel von 92,74(1)–103,56(1)°. Die Umgestaltung der Elementstruktur führt weitergehend in den Kristallstrukturen von β -TeI (291,01(2) pm; 91,87(1)°; Abbildung 3 auf Seite 12) und Te_2X ($X = \text{Br, I}$ α -Modifikation)¹ zu ebenen Zickzackketten als bestimmendes Strukturelement. Anhand der Summenformel kann man allerdings schon erahnen, dass in den Verbindungen Te_2X im Vergleich zum β -TeI die Zickzackkette hier als kondensierte Doppelkette vorliegt. Die abwechselnde quadratisch-planare und trigonal-pyramidale Koordinationssphäre der Telluratome wird zusätzlich durch kovalent gebundene Halogenatome vervollständigt. Verhalten sich die dreibindigen Telluratome in Te_2X wie ein Pseudoelement der 15. Gruppe und sind somit als Te^+ isoelektronisch zum Bismut anzusehen, weisen die anderen Telluratome eine quadratisch-planare Koordination auf, die nach *Gillespie* [78] einem $\text{Te}^{\pm 0}$ entspricht. Doch nicht nur quasi-eindimensionale Stränge sind als strukturdirigierendes Motiv in den Tellursubhalogeniden realisiert. Ein „Aufbrechen“ der Ketten zum molekularen Te_4I_4 -Ring wird erstmals in der Kristallstruktur von α -TeI beobachtet. Hierbei finden sich, wie in der gemischtvalenten Verbindung β -TeI, quadratisch-planar umgebene $\text{Te}^{\pm 0}$ - und Te^{2+} -Atome,

¹Über die Verbindung Te_2Cl liegt keine veröffentlichte röntgenographische Strukturbestimmung vor; jedoch wurde in Referenz [34] neben den Gitterparametern für Te_2Cl auch eine Synthesvorschrift hinterlegt; in Kapitel 3.1 wird darauf gesondert eingegangen.

welche zusätzlich terminale Iodatome tragen. Der Vergleich von β -TeI, Te_2X und α -TeI zur Kettenstruktur des elementaren Tellurs macht deutlich, dass bei fortschreitender Umformung der Stränge sich die Winkel zwischen den Telluratomen drastisch verändern, während die Te-Te-Abstände im Mittel nur rund 2-8 pm länger werden. Der vollständige Verlust der typischen Kettenstruktur zeigt sich abschließend in den alternierenden Schichten von β - Te_2I , die aus Te_2 -Hanteln bzw. I_2 -Hanteln gebildet werden. Das charakteristische Vorhandensein von mindestens zwei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen für die Telluratome in den strangbildenden Strukturen sowie im α -TeI konnte zudem auch mit ^{125}Te -Mößbauerspektroskopie experimentell bestätigt werden [79, 80].

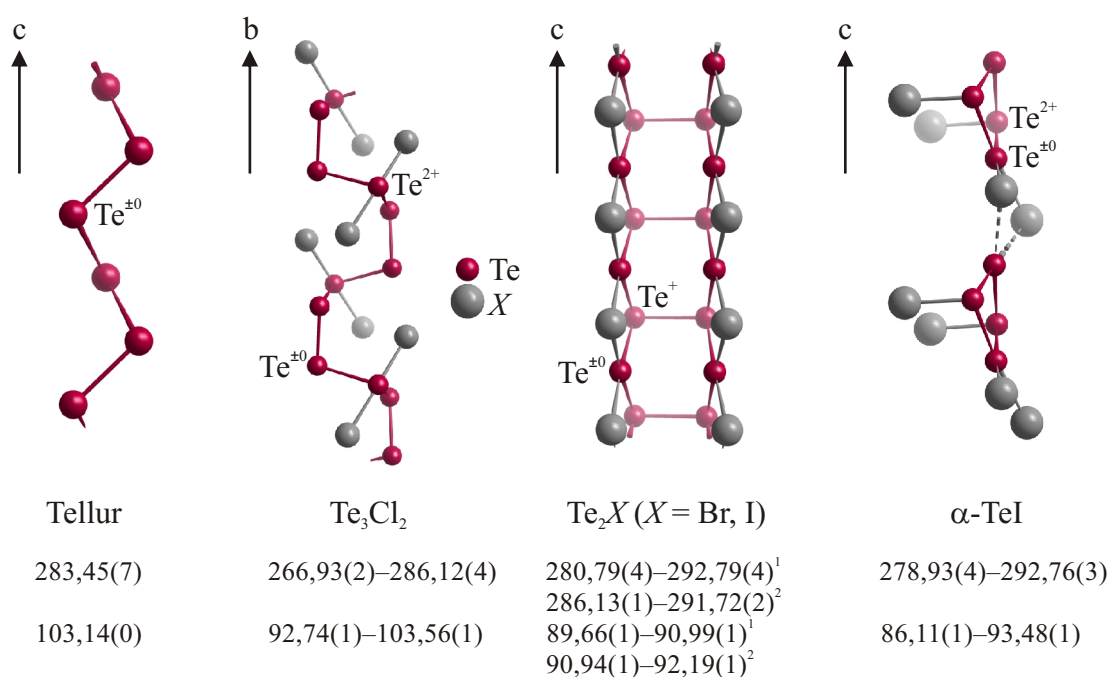


Abbildung 6: Ein Vergleich der Struktur motive ausgewählter binärer Tellursubhalogenide zur Kettenstruktur des elementaren Tellurs unter der Angabe von Bindungslängen (in [pm]) und Winkel (in [°]) zwischen den Telluratomen. ¹ Angaben für Te_2Br , ² Angaben für Te_2I .

Darüber hinaus gelang, nach Berichten von *Sevchik* und *Kniep*, die Synthese einer kristallinen wie auch glasartigen Mischkristallreihe mit der generellen Zusammensetzung $\text{Te}_2\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 0,75$) [81]. Die Präparation erfolgte ausgehend von den Elementen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, entsprechend dem Existenzbereich von x . Die zunächst zur Schmelze erhitzten Proben wurden durch anschließendes Abschrecken als glasartige Verbindungen erhalten.

3.1 Die quasi-binären Mischkristalle $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ und $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$

3.1.1 Experimentelles

Synthesen der Verbindungen $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ und $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$

Anfängliche Untersuchungen zu den Systemen Platin/Tellur/Halogen lieferte in unterschiedlichen Ansätzen die Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ und $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$. Die gezielte Darstellung der Verbindung $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ erfolgte anschließend aus einem Eduktgemisch von Tellur (99,999 %, Fluka), TeBr_4 (99,9 %, Strem, zweifach sublimiert) und TeCl_4 (99,9 %, Strem, zweifach sublimiert). Durch Vorlage von Tellur, Br_2 (>99,0 %, Sigma-Aldrich, in kleine Quarzglasampullen abgefüllt) und I_2 (Merck, zweimal sublimiert über BaO_2) gelang auch die Synthese der Verbindung $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$. Die Einwaage der zum Teil feuchtigkeits- und luftempfindlichen Edukte erfolgte, wie auch für alle anderen präparativen Arbeitsschritte, in einem Handschuhkasten der Firma MBraun ($p(\text{O}_2)/p_0 < 1$ ppm, $p(\text{H}_2\text{O})/p_0 < 1$ ppm) in Quarzglasampullen ($l = 120$ mm, $d = 15$ mm), welche anschließend unter dynamischen Vakuum abgeschmolzen wurden. Die Quarzglasampullen wurden mit 25 K/h auf 220 °C² bzw. 230 °C³ erhitzt, dort 1 Woche belassen und innerhalb eines Tages abgekühlt. Die Pulverdiffraktogramme (Abbildung 60 auf Seite 116 und Abbildung 62 auf Seite 117) zeigen, dass die Proben noch geringe Mengen an nicht umgesetzten Tellur als Nebenphase enthalten und dass infolge der anisotropen Kristallform starke Textureffekte auftreten. Bei der Reflexzuordnung ist eindeutig zu erkennen, dass die Reflexe hkl , welche mit der Wachstumsrichtung b korrelieren, stark an Intensität gegenüber den anderen Reflexen verlieren. Versuche zur Darstellung von Te_2Cl sowie der Verbindungsreihe mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Te}_2\text{Cl}_{1-x}\text{I}_x$ anhand verschiedener Eduktkombinationen und -zusammensetzungen führten nicht zum gewünschten Ziel. Die stark unterschiedlichen Ionenradien von Chlor und Iod sind dabei wahrscheinlich der limitierende Faktor für eine erfolgreiche Synthese. Auch die in Referenz [81] berichtete Mischkristallreihe $\text{Te}_2\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ mit $0 \leq x \leq 0,75$ konnte durch Veränderung der Ausgangszusammensetzung für die hier vorgestellten Systeme nicht nachvollzogen werden.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Untersuchung mittels EDX an nadelförmigen Kristallen bestätigte in den entsprechenden Mischkristallverbindungen eindeutig den Einbau von Chlor und Brom neben Tellur

²Synthesetemperatur für $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$

³Synthesetemperatur für $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$

bzw. Iod und Brom neben Tellur (Abbildung 61 auf Seite 116 und Abbildung 63 auf Seite 117).

Röntgenographische Kristallstrukturbestimmung

Die Reflexintensitäten geeigneter Einkristalle der Verbindungen wurden bei Raumtemperatur mit dem Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Firma Stoe) gesammelt. Die optische Beschreibung der Kristallgestalt erfolgte zunächst mittels Video-Mikroskop und wurde anhand von Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert [64]. Anschließend wurden die Daten einer numerischen Absorptionskorrektur [62] unterzogen und die Struktur mit Direkten Methoden und nachfolgenden Fourier-Synthesen gelöst. Für die jeweiligen Halogenpositionen wurden gleiche Auslenkungsparameter eingeführt. Die Besetzungsfaktoren der einzelnen Halogenpositionen sind für $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ in Tabelle 21 auf Seite 134 und für $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$ in Tabelle 24 auf Seite 136 hinterlegt. Abschliessend wurden für alle Atome anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt und die Strukturverfeinerung konvergierte für beide Verbindungen mit Gütewerten von unter 6%. Die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturbestimmung sind im Anhang in den Tabellen 20 auf Seite 133 bis Tabelle 25 auf Seite 136 für beide Verbindungen aufgelistet.

3.1.2 Ergebnisse und Diskussion der Kristallstrukturen

Die Subhalogenide $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ und $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$ kristallisieren isotyp zueinander (Raumgruppe $Pnma$) und zeigen den gleichen strukturellen Aufbau wie die binären Verbindungen Te_2X ($X = \text{Br}, \text{I}$; Raumgruppe $Pnam$, Nichtstandardaufstellung). In den Mischkristallverbindungen verlaufen entlang der kristallographischen b -Achse stark gewellte Bänder aus Telluratomen, die durch die Koordination zweier Zickzackketten erreicht wird (Abbildung 7 links). Wie bereits zu den Strukturen der binären Tellursubhalogeniden beschrieben zeigen die Ketten kovalent gebundener Telluratome eine enge strukturelle Beziehung zu den Spiralketten der Elementstruktur auf. Eine alternative Betrachtungsweise zum Aufbau dieser quasibinären Subhalogenide bietet die Beschreibung der unendlichen Tellurstränge als Bänder aus kondensierten, sechsgliedrigen Tellur-Ringen, die in Bootkonformation vorliegen. Bereits *Kniep, Mootz* und *Rabenau* [34] konnten darüber hinaus eine bemerkenswerte Verwandtschaft zwischen dem Verknüpfungsmuster des Tellurgerüsts und der Anordnung des größten Teils der Phosphoratome im Hittorfischen (violetten) Phosphor [82] feststellen (Abbildung 7 rechts).

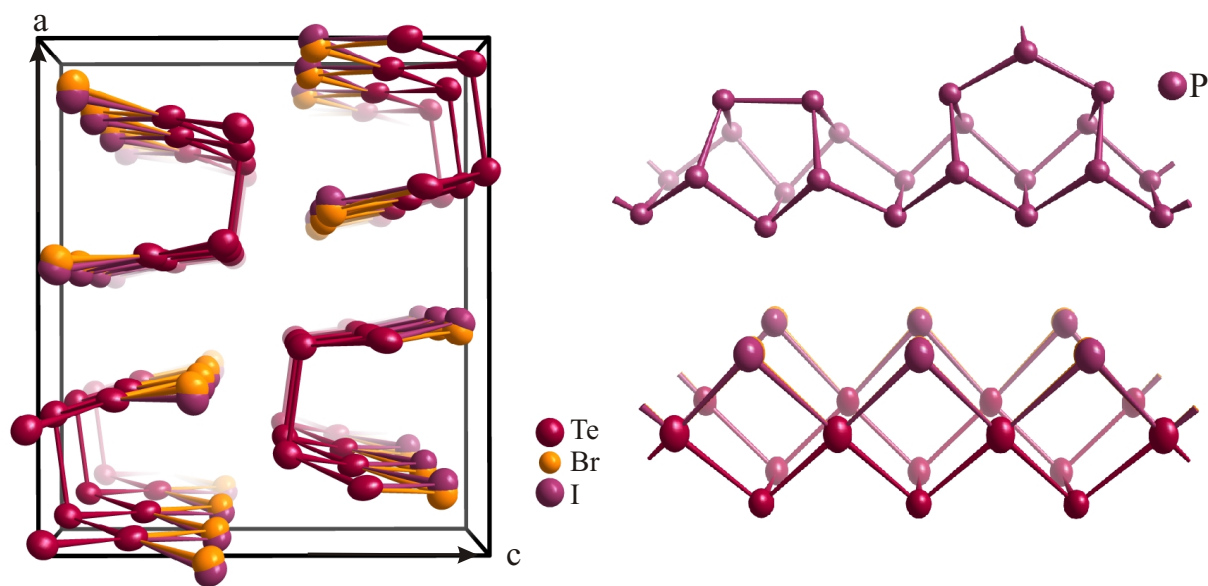


Abbildung 7: Links: Anordnung der halogenverbrückten Tellur-Doppelketten in der Elementarzelle von $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$ entlang der b -Achse; Rechts: Vergleich des Verknüpfungsmusters einer Röhre im violetten Phosphors (oben) und der Stränge im Subhalogenid $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$ (unten). Wie auch in allen folgenden Abbildungen von Struktureinheiten umfassen die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

Der Aufbau einer fünfeckigen Röhre des violetten Phosphors kann in Analogie zu den Tellursträngen der beiden Mischkristallverbindungen als Kette kondensierter Sechsringe beschrieben werden. Zusätzlich werden jeweils zwei Phosphorringe alternierend mit P_2 - bzw. P_3 -Fragmenten miteinander koordiniert. Dieses Verknüpfungsmuster findet man bei den Mischkristallverbindungen allerdings nicht. Hier erfolgt die Verbrückung jedes zweiten Telluratoms (Te1 und Te4) durch die Halogenatome entlang der einzelnen Tellur-Zickketten. Die beiden, gedanklich einzelnen Tellur-Halogen-Ketten, werden dann an den Atomen Te2 und Te3 zusammengeführt (Abbildung 8). Daraus ergibt sich einerseits eine nahezu quadratisch-planare Umgebung für Te1 und Te4, während die beiden anderen kristallographisch unabhängigen Tellurpositionen Te2 und Te3 mit einer trigonal-pyramidalen Koordinationssphäre ausschließlich homonukleare Bindungen eingehen.

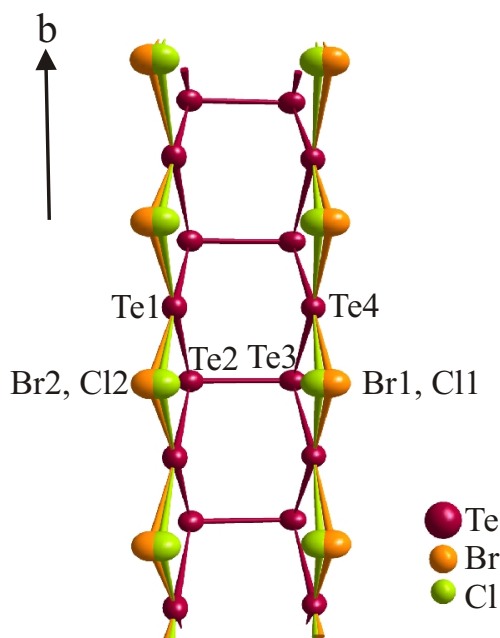


Abbildung 8: Repräsentativer Ausschnitt der makromolekularen Baueinheit in $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$.

Diese Bindungsgeometrie um die Telluratome ist in den meisten binären Tellursubhalogeniden, wie auch in polyanionischen und polykationischen Baugruppen anzutreffen. Ein interessanter Vergleich zeigt sich dabei im Aufbau der polymeren Polykationen ${}_{\infty}[\text{Te}_7^{2+}]$ und ${}_{\infty}[\text{Te}_{10}^{2+}]$ (Abbildung 2 e), in denen analog zu den Mischkristallverbindungen eine alternierende Abfolge quadratisch-planarer und trigonal-pyramidal umgebender Telluratome vorliegt. Wie im vorherigen Abschnitt bereits über die binären Tellursubhalogenide

Te_2X berichtet wurde, verhalten sich die dreibindigen Telluratome (Te^+) wie ein Pseudoelement der 15. Gruppe, während die quadratisch-planare Umgebung der Te1- und Te4-Atome einem $\text{Te}^{\pm 0}$ entsprechen.

Tabelle 1: Vergleich der interatomaren Abstände (in [pm]) und ausgewählter Winkel (in [°]) in den Tellursubhalogeniden $\alpha\text{-Te}_2\text{I}$, Te_2Br , $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$ und $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$. Operationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: (*i*): *x*, *y*, $-1+z$ für die Verbindungen $\alpha\text{-Te}_2\text{I}$ und Te_2Br sowie (*i*): *x*, $1+y$, *z* für die Mischkristallverbindungen.

	$\alpha\text{-Te}_2\text{I}$	Te_2Br	$\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$	$\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$
Te1–Te2	289,15(2)	284,05(4)	286,6(1)	284,8(1)
Te2–Te3	291,72(2)	292,16(6)	292,0(1)	292,9(1)
Te3–Te4	286,13(1)	280,79(4)	283,8(1)	282,1(1)
Te1–Cl1				289,1(1)
Te1–Br1		290,37(5)	296,5(1)	290,4(1)
Te1–I1	308,44(2)		303,6(1)	
Te4–Cl2				297,6(1)
Te4–Br2		301,52(5)	306,3(1)	300,7(1)
Te4–I2	317,85(2)		304,2(1)	
Te2–Te1–Te2 ⁱ	90,94(1)	89,66(1)	90,02(2)	89,40(3)
Te3–Te4–Te3 ⁱ	92,19(1)	90,99(1)	91,15(2)	90,53(3)
Cl1–Te1–Te2				91,4(8)
Br1–Te1–Te2		91,54(2)	91,8(2)	91,6(1)
I1–Te1–Te2	92,57(4)		93,0(1)	
Cl1–Te1–Te2 ⁱ				177,6(8)
Br1–Te1–Te2 ⁱ		177,65(2)	177,6(2)	177,2(1)
I1–Te1–Te2 ⁱ	176,12(1)		175,5(1)	
Cl2–Te4–Te3				91,6(4)
Br2–Te4–Te3		92,58(1)	92,9(1)	92,7(1)
I2–Te4–Te3	93,19(4)		92,1(2)	
Cl2–Te4–Te3 ⁱ				169,6(5)
Br2–Te4–Te3 ⁱ		172,90(2)	174,6(1)	174,1(1)
I2–Te4–Te3 ⁱ	171,98(1)		171,0(2)	

Die gefundenen Winkel in den quasi-binären Kristallstrukturen von $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ und $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$ bestätigen mit Werten von rund 90° bzw. 180° die Aussage einer

annähernd planaren Umgebung der Telluratome (Tabelle 1). Zum Vergleich der interatomaren Te–X-Abstände ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind in Tabelle 1 zusätzlich die entsprechenden Werten für die nicht-mischbesetzten Tellursubhalogenide Te_2X ($X = \text{Br}, \text{I}$) hinterlegt. Wie die aufgelisteten Bindungslängen in Tabelle 1 auf der vorherigen Seite zunächst zeigen, stimmen die Abstände zwischen den Telluratomen innerhalb der Zickzackketten bis auf kleine Abweichungen mit denen in Te_2X ($X = \text{Br}, \text{I}$) überein. Dagegen ist der Abstand zwischen Te_2 und Te_3 gegenüber den zusätzlich heteronuklear gebundenen Telluratomen rund 5–10 pm länger. Diese Differenzierung in den interatomaren Te–Te-Abständen kann allerdings auch in den binären Verbindungen nachvollzogen werden. Die Abstände Te–Br/Cl in $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ unterscheiden sich nur maginal von denen in der binären Verbindung Te_2Br . Im Gegensatz dazu sind in $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$ diese heteronuklearen Abstände schon rund 3–13 pm länger als zur reinen Bromverbindung. Der höhere Anteil von Iod in der gemischten Halogenpositionen bewirkt hier die etwas längeren Abstände, die allerdings noch rund 12 pm kürzer sind als jene in $\alpha\text{-Te}_2\text{I}$.

4 Molekulare Clusterverbindungen mit Te_{10} -Einheiten

4.1 $M_2\text{Te}_{14}X_{14}$ ($M = \text{Rh, Ir}$; $X = \text{Cl, Br}$) und $\text{Ru}_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12}$

4.1.1 Experimentelles

Präparation

Zur phasenreinen Synthese der Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $[M_2(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$ wurden Rhodium (aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, siehe Tabelle 17 auf Seite 114) bzw. Iridium (99,9 %, Chempur), Tellur (>99,999 %, Fluka) und Tellurtetrachlorid bzw. -bromid (jeweils 99,9 %, Strem, zweifach sublimiert) im stöchiometrischen Verhältnis der Zielverbindung in Quarzglasampullen ($l = 120$ mm, $d = 15$ mm) unter inerten Bedingungen eingewogen. Zusätzlich wurden für $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ sowie für die rhodiumhaltigen Verbindungen mit einem 40 %-igen Überschuss an TeX_4 gearbeitet. Für die Synthese von $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeBr}_4)_2(\text{TeBr}_3)_2$ wurde zusätzlich zum stöchiometrischen Eduktgemenge noch 100 μl Br_2 (>99,0 %, Sigma-Aldrich), welches in einer kleinen Quarzampulle eingeschlossen war, dazugegeben. Zur phasenreinen Darstellung von $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$ wurde zu einem stöchiometrischen Gemenge von Ruthenium (99 %, Riedel de Haën), Tellur und TeI_4 (stöchiometrisch synthetisiert aus Tellur and I_2 bei 500 °C) zusätzlich 200 mg I_2 eingewogen. Die thermischen Umsetzungen erfolgten in Röhrenöfen bei 250 °C⁴ bzw. 300 °C⁵, indem die Ampullen mit 25 K/h auf die Reaktionstemperatur erhitzt wurden, bei dieser Temperatur sieben Tage belassen und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Nach dem Öffnen der Ampullen wurde überschüssiges TeX_4 durch Waschen mit absolutem Ethanol entfernt. Die erhaltenen schwarzen glänzenden Kristalle sind luftstabil. Der röntgenographische Nachweis zur phasenreinen Synthese der Verbindungen ist im Anhang in den Abbildung 64 auf Seite 118 bis Abbildung 67 auf Seite 119 gegeben.

Röntgenographische Kristallstrukturbestimmung

Die Datensammlung von Reflexintensitäten geeigneter Einkristalle der Verbindungen wurden mit dem Vierkreisdiffraktometer Kappa APEX II (CCD-Detektor) vorgenommen. Die Integration erfolgte mit dem Bruker Software-Paket *SAINTE* [63]. Die Strukturlösung mit direkten Methoden [66, 83] erfolgte nach einer numerischen Absorptionskorrektur (Programm *SADABS* [65]) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Zum Abschluss der Strukturverfeinerung [66, 83] wurden für alle Atome anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt. Die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen

⁴Synthesetemperatur für $[\text{Rh}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$

⁵Synthesetemperatur für $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$ ($X = \text{Cl, Br}$) und $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$

der Verbindungen sowie die Lage- und Auslenkungsparameter sind im Anhang ab Tabelle 26 auf Seite 137 bis Tabelle 37 auf Seite 148 hinterlegt.

4.1.2 Ergebnisse und Diskussion der Kristallstrukturen

Die isotypen Clusterverbindungen $[M(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$ mit $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ und $X = \text{Cl}, \text{Br}$ sowie $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$ kristallisieren im triklinen Raumgruppentyp $P\bar{1}$. Dabei sind die inversionssymmetrischen Cluster, wie in Abbildung 9 zu sehen, schichtartig in der bc -Ebene der Elementarzelle angeordnet. Zunächst einmal lässt sich der Aufbau der molekularen Baueinheiten allgemein als Übergangsmetallstabilisierte Te_{10} -Einheit beschreiben, wobei jedes Übergangsmetallatom zusätzlich zwei terminale Halogenidoliganden koordiniert (Abbildung 9 rechts). Die oktaedrischen Koordinationspolyeder um die elektronenreichen Übergangsmetallatomen sind zudem kantenverknüpft.

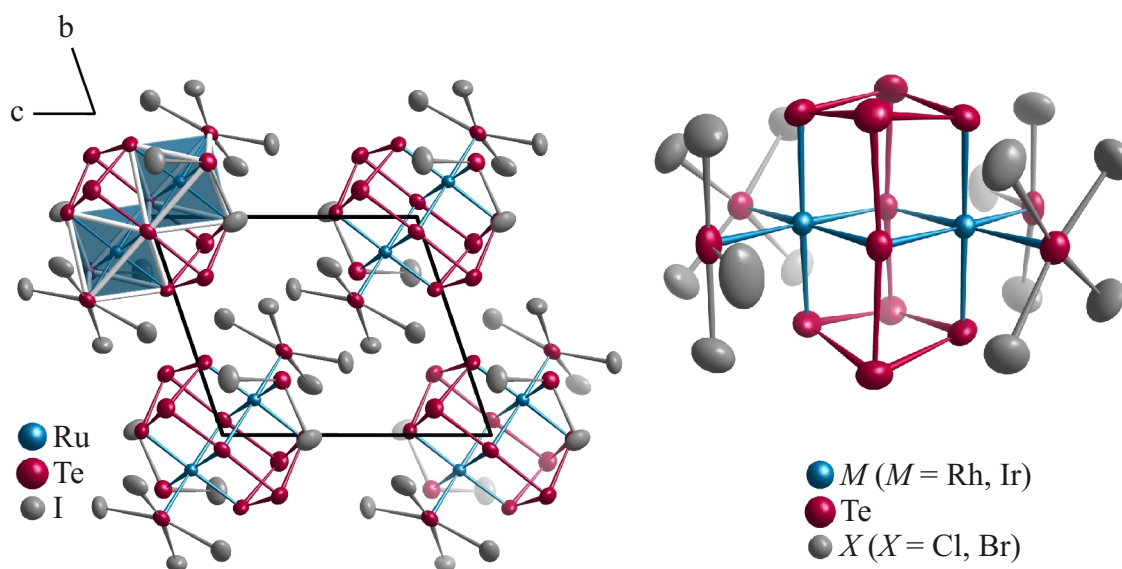


Abbildung 9: links: Die Anordnung der molekularen Cluster $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$ in der bc -Ebene. Für alle hier beschriebenen Verbindungen ist diese Anordnung der Cluster analog. rechts: Der molekulare Cluster mit der Zusammensetzung $[M(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$ mit $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ $X = \text{Cl}, \text{Br}$.

Die zentrale tricyclo[5.1.1.1^{3,5}]-Einheit des molekularen Clusters konnte dabei im Gegensatz zu den literaturbekannten „Doppeldecker“-artigen Strukturen, wie $(\text{Thex}_2M_2Q_2)Q_2$ ($\text{Thex} = 1,1,2$ -trimethylpropyl; $M = \text{Si}, \text{Ge}$; $Q = \text{S}, \text{Se}$) [84], hier als rein homonukleares Fragment nachgewiesen werden. Wie auch in $\text{P}_4(\text{N}-i\text{C}_3\text{H}_7)_6$ [85] und $(t\text{BuGe})_4\text{S}_6$ [86] sind die inneren Gerüste der „Doppeldecker“-artigen Strukturen dabei aus zwei übereinanderliegenden Vierringen aufgebaut, die über eine gewinkelte Brücke verknüpft sind. Beim Erwärmen, dieser mit organischen Resten substituierten Ringe, erfolgt eine Umwandlung in das

thermodynamisch stabile adamantanartige Isomer. Im Te_{10} -Fragment der ternären Clusterverbindungen hingegen finden sich zwei nahezu linear umgebene Telluratome ($\text{Te}5$), welche schlussendlich die zwei übereinanderliegenden Te_4 -Ringe ($\text{Te}1$ - $\text{Te}4$) verbinden. Des Weiteren ist auch das würfelförmige Polykation Te_8^{4+} (tricyclo[3.1.1.1^{3,4}]-Einheit) [26] aus zwei Vierringen aufgebaut, die allerdings über eine lange Te - Te -Bindung direkt miteinander verknüpft sind und nicht über eine „Tellurbrücke“. Aufgrund des ähnlichen strukturellen Aufbaus kann für die Telluratome der Vierringe des Te_8^{4+} -Polykation und der Te_{10} -Einheit, welches hier vorläufig als eigenständiges Molekül betrachtet wird, eine analoge Bindungssituation abgeleitet werden. Zunächst einmal sind die Te - Te -Abstände der gefalteten, viergliedrigen Ringe in den ternären Verbindungen mit 277,90(5)–283,6(1) pm (Tabelle 2 auf der nächsten Seite) etwas länger als die entsprechenden Abstände im polykationischen Te_8^{4+} (274,33(1)–278,55(1) pm). Wie in Referenz [26] beschrieben, sind die dreibindigen Telluratome nach dem Zintl-Klemm-Konzept formal positiv geladen und als Pseudoelement der 15. Hauptgruppe isoelektronisch zu Bismut [87]. Die zweibindigen Telluratome $\text{Te}1$ und $\text{Te}4$, die nur homonukleare Bindungen innerhalb des Te_{10} -Fragments eingehen, zeigen den gleichen Bindungsmodus wie die Telluratome ($\text{Te}^{\pm 0}$) in der Elementmodifikation.

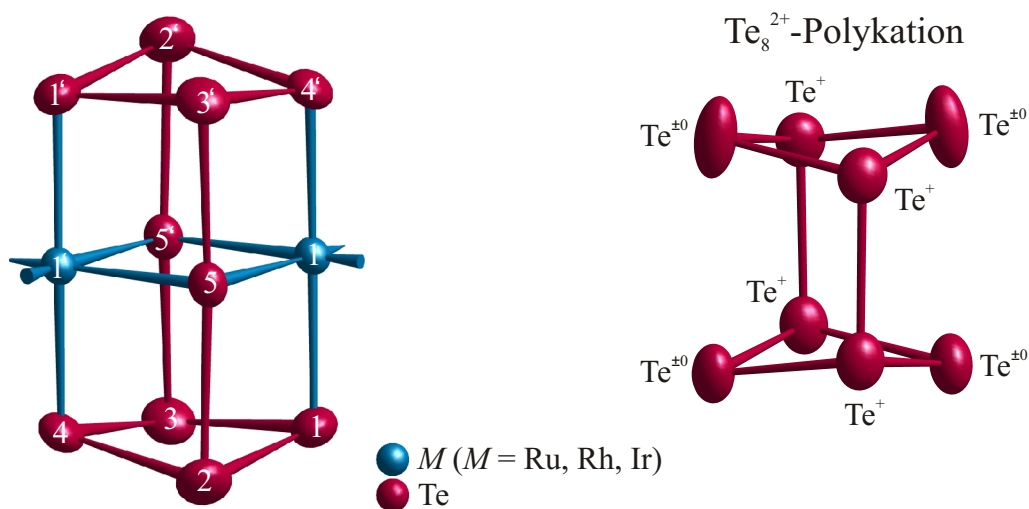


Abbildung 10: Vergleich der Struktur der übergangsmetallstabilisierten homonuklearen tricyclo[5.1.1.1^{3,5}]-Einheit mit dem bikonkaven, polykationischen Te_8^{2+} .

Tabelle 2: Ausgewählte interatomare Abstände (in [pm]) und Winkel (in [°]) für die Verbindungen $[M(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$ ($M = \text{Ir}, \text{Rh}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) und $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$. Operationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): $-x, -y, -z$.

	$M = \text{Rh}$ $X = \text{Cl}$	$M = \text{Ir}$ $X = \text{Cl}$	$M = \text{Ir}$ $X = \text{Br}$	$M = \text{Ru}$ $X = \text{I}$
$M\text{-Te1}$	268,73(2)	267,56(4)	268,2(1)	266,3(1)
$M\text{-Te4}^i$	264,03(2)	263,99(4)	265,8(1)	261,8(1)
$M\text{-Te5}$	266,25(2)	267,50(4)	267,7(1)	271,3(1)
$M\text{-Te5}^i$	267,92(2)	269,08(4)	269,3(1)	272,5(1)
$M\text{-Te6}$	268,06(2)	266,84(4)	268,9(1)	261,1(1)
$M\text{-Te7}$	265,38(2)	263,56(4)	265,3(1)	259,8(1)
Te1-Te2	279,84(2)	280,55(5)	281,0(2)	282,1(1)
Te1-Te3	281,01(2)	282,00(5)	282,8(1)	280,3(1)
Te2-Te4	277,94(2)	277,90(5)	279,3(1)	279,1(1)
Te3-Te4	279,10(2)	279,88(5)	283,6(1)	283,1(1)
Te2-Te5	305,48(2)	307,21(5)	308,4(1)	307,4(1)
Te5-Te3^i	294,08(2)	293,72(5)	292,9(1)	297,2(1)
Te6-X1	275,44(7)	275,9(1)	290,6(2)	290,8(1)
Te6-X2	250,75(6)	251,5(1)	267,5(2)	296,4(1)
Te6-X3	244,23(7)	244,0(1)	260,6(2)	315,4(1)
Te6-X4	261,57(6)	261,9(1)	278,2(2)	307,0(1)
Te7-X5	256,37(7)	257,3(1)	279,5(2)	286,7(1)
Te7-X6	233,88(6)	233,8(2)	251,0(2)	284,4(1)
Te7-X7	255,16(7)	254,7(2)	269,2(2)	–
$X1\cdots\text{Te3}^i$	307,18(6)	304,4(1)	310,7(2)	344,44(1)
$X1\cdots\text{Te4}^i$	316,90(6)	318,7(2)	337,6(2)	–
$X4\cdots\text{Te1}$	325,55(6)	326,9(2)	336,9(2)	–
$X4\cdots\text{Te2}$	332,59(7)	332,0(2)	334,7(2)	337,71(1)
$X5\cdots\text{Te4}^i$	294,16(6)	292,5(1)	299,1(2)	–
$X7\cdots\text{Te1}$	293,31(7)	293,6(2)	307,8(2)	–
Te2-Te5-Te3^i	172,29(1)	172,78(1)	171,78(4)	174,56(3)
$X1\text{-Te6-X3}$	171,22(2)	170,9(1)	169,9(1)	168,09(3)
$X4\text{-Te6-X2}$	171,19(2)	170,8(1)	168,1(1)	162,86(3)
$X7\text{-Te7-X5}$	164,33(2)	163,6(1)	162,2(1)	–

Während allerdings im Te_8^{4+} -Polykation die gefalteten Vierringe jeweils rund 10° von der Planarität abweichen und als bikonkav zu beschreiben sind, findet sich in den molekularen Clustern eine bikonvexe Anordnung (Abbildung 10 auf Seite 31). Diese resultiert aus der starken Bindung der Übergangsmetallatome an die Ringatome Te1 und Te4. Wie stark die koordinative Bindung ist, belegt der Vergleich der M -Te-Bindungslängen ($M = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$), wie sie in den molekularen Clusterverbindungen gefunden werden (siehe Tabelle 2 auf der vorherigen Seite), mit denen in den entsprechenden binären Verbindungen M - Te_2 (RuTe_2 (Markasit-Strukturtyp): $\text{Ru-Te} = 263,52(6)$ pm [88]; RhTe_2 : $\text{Rh-Te} = 264,89(3)$ pm [89]; IrTe_2 : $\text{Ir-Te} = 265,05(2)$ pm [90]). Darüber hinaus kann auch eine kaum verzerrt oktaedrische Umgebung der Übergangsmetallatome durch die Telluratome anhand der Te-M-Te -Winkel, welche nur geringfügig von 90° abweichen, festgestellt werden. Unter der Annahme, dass die Telluratome ihren Donoreigenschaften gegenüber den Übergangsmetallen mit jeweils zwei Elektronen nachgehen, kann die 18-Elektronenregel für ein M^{+III} ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) bzw. für ein Ru^{+II} mit den verbleibenden Valenzelektronen der Übergangsmetalle und den 6×2 Elektronen der Telluratome erfüllt werden.

Kann also für die Te_4 -Ringe ein Bezug zu polykationischen Formen gegeben werden, stellt das nahezu lineare $[\text{Te}_2\text{-Te}_5\text{-Te}_3']$ bzw. $[\text{Te}_2'\text{-Te}_5'\text{-Te}_3]$ -Fragment der Te_{10} -Einheit ein weit verbreitetes Motiv der Tellurpolyanionen dar. Diese dreiatomigen Strukturen, aber auch größere Baueinheiten, sind eng verwandt mit denen der Polyiodide, die als Assoziate von I_2 -Molekülen mit I^- zu beschreiben sind. Bislang konnte allerdings über ein dem „kleinsten“ Polyiodid I_3^- isoelektronisches Telluranalogon (Te_3^{4-} -Ion) in isolierter Form noch nicht berichtet werden.

In der homonuklearen Te_{10} -Einheit fällt zunächst jedoch auf, dass die linearen Teilstücke unsymmetrisch mit Te-Te -Bindungslängen von $292,9(1)$ – $297,2(1)$ pm ($\text{Te}_5\text{-Te}_3'$; $\text{Te}_3\text{-Te}_5$) und $305,48(2)$ – $308,4(1)$ pm ($\text{Te}_5\text{-Te}_2$; $\text{Te}_5'\text{-Te}_2'$) sind. Aus einem Bindungslänge-Bindungsstärke-Vergleich [91] erhält man dabei für die kürzere Bindung eine Bindungswert von 0,43 ($\text{Te}_2\text{-Te}_5$) und für die längere Bindung ($\text{Te}_5\text{-Te}_3^i$) einen Wert von 0,62. Dass diese Asymmetrie dabei nicht ungewöhnlich ist, beweisen unter anderem die Verbindungen $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2(\text{TePh})_3]$ ($\text{Tp}^{\text{Me,Me}} = \text{Hydrotris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borat}$) [92] und $[(\text{Mes}_2\text{Te})_2\text{TeMes}][\text{SbF}_6]$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$) [93], bei denen die Telluratome der linearen Te_3 -Baugruppen mit rein organischen Liganden koordiniert sind. Hierbei ist anzumerken, dass in der antimonghaltigen Verbindung ein formal kationisches Triiodidanalogen, das Pentamesityltritellur-Ion, mit Te-Te -Abständen von 297,9 pm und 304,9 pm enthalten ist, während in der samariumhaltigen Verbindung ein anionisches Triiodidanalogen (Te-Te : 293,9(2) pm und 311,3(1) pm) stabilisiert werden konnte. Isolierte Triiodid-Ionen konnten hingegen sowohl mit einer asymmetrischen Anordnung in CsI_3 (I-I : 283 pm; 303 pm) [94], Cs_2I_8 (I-I : 286 pm; 300 pm) [95] und NH_4I_3 (I-I : 280 pm; 311 pm) [96], als auch

mit symmetrischer Struktur in $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsI}_3$ (I–I: 290 pm) [97] strukturell nachgewiesen werden. Eine interessante Kombination beider Arten von Triiodid-Ionen ist zudem in der Kristallstruktur von Me_4AsI_3 [98] verwirklicht, in der zwei unterschiedlich isolierte I_3^- -Einheiten mit symmetrischer Struktur (292,0(2) und 292,3(1) pm) und zusätzlich ein Triiodid-Ion mit unterschiedlich langen I–I-Abständen (290,8(2) und 294,8(2) pm) vorzufinden sind. Im Gegensatz zum gewinkelten, hypervalenten Zintl-Anion Te_3^{2-} (Te–Te–Te: $104,38(1)^\circ$) [99, 100] zeigen sowohl die Te_3 -Sequenz im Te_{10} -Fragment der molekularen Clusterverbindungen wie auch das Pentamesityltritellur-Ion (Te–Te–Te: $159,51(3)^\circ$) und das anionische Triphenyltritellurid-Ion (Te–Te–Te: $172,92(3)^\circ$) eine lediglich leicht abgewinkelte Struktur und sind dementsprechend mit den nahezu linearen, hypervalenten Einheiten der Polytelluride, wie in den ${}^\infty[\text{Te}_3^{2-}]$ - oder Te_5^{6-} -Baugruppen, bzw. die der Polyiodide in Einklang zu bringen. Für die homonukleare tricyclo[5.1.1.1^{3,5}]-Einheit ergibt sich, mit den bereits geschlussfolgerten Analogien zum Te_8^{4+} Polykation ein neutrales Te_{10} -Molekül aus den formal vier zweibindigen Te^0 Atomen (Te1, Te1', Te4 und Te4'), den vier dreibindigen Te^{+1} (Te2, Te2', Te3 und Te3') und den zwei zentralen Te^{2-} (Te5 und Te5') der linearen Te_3 -Sequenzen, welche isoelektronisch zum Edelgas Xenon sind.

Eine alternative Betrachtungsweise hinsichtlich der formalen Ladungszuordnung geht vom MO-Modell einer $3c4e$ -Bindung aus. Dabei resultiert jeweils eine Teilbindung zwischen den zentralen Atomen der linearen Einheit und dem terminalen Atom aus der Überlagerung zweier mesomerer Grenzstrukturen (Abbildung 11). Nach diesem Ansatz und unter Einbeziehung der $(8-N)$ -Regel ergibt sich wiederum ein neutrales Te_{10} -Fragment mit den ausschließlich homonuklearen, zweibindigen Atomen Te1, Te1', Te4 und Te4' ($\text{Te}^{\pm 0}$), den vier 2,5-bindigen Atomen Te2, Te2', Te3 und Te3' ($\text{Te}^{+0,5}$) und den jeweils zweimal 0,5-bindigen Atomen Te5 und Te5' (Te^-). Weitere Einblicke in die chemische Bindung werden im Anschluss an die Diskussion zur Kristallstruktur anhand quantenchemischer Rechnungen gegeben.

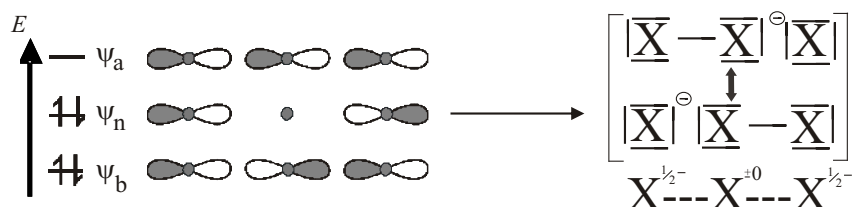


Abbildung 11: Molekülorbitalschema einer $3c4e$ -Bindung und die Überlagerung zweier mesomerer Grenzstrukturen einer dreiatomigen linearen Anordnung, wie sie im I_3^- gefunden wird.

Zum Ladungsausgleich der $[M_2(\text{Te}_{10})]^{6+}$ - ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) bzw. $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})]^{4+}$ -Fragmente binden an jedes Übergangsmetallatom zusätzlich noch je zwei Halogenidotellurat-Liganden, die sowohl zur oktaedrischen Umgebung der Übergangsmetallatome beitragen als auch das innere Gerüst „umklammern“. So findet man in den rhodium- und iridiumhaltigen Verbindungen $(\text{TeX}_4)^{2-}$ - neben $(\text{TeX}_3)^-$ -Liganden ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) und in der rutheniumhaltigen Verbindung $(\text{TeI}_4)^{2-}$ - neben neutralen (TeI_2) -Liganden (Abbildung 12 auf der nächsten Seite). Interessanterweise konnten diese vielfältigen Liganden, insbesondere (TeX_2) -Gruppen, bereits in einer ganzen Reihe von tellurreichen Rheniumkomplexen nachgewiesen werden, wobei die Stabilisierung ebenfalls durch die Koordination an ein Übergangsmetallatom erfolgt [101]. Die leicht gewinkelten $[X\text{-Te-X}]$ -Einheiten in den nahezu quadratisch-planaren $(\text{TeX}_4)^{2-}$ -Liganden ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und T-förmigen $(\text{TeX}_3)^-$ -Liganden ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) der molekularen Clusterverbindungen sind wie die homonuklearen dreiatomigen Tellureinheiten der Te₁₀-Moleküle mit 3c4e-Bindungen zu verstehen. Die anderen Te-X-Kontakte sowie die in den (TeI_2) -Gruppen gehen 2c2e-Bindungen ein (Tabelle 2 auf Seite 32; Abbildung 12 auf der nächsten Seite).

Die unterschiedliche Bindungssituation wird dabei wiederum durch die Differenzierung der interatomaren Te-X-Abstände wiedergegeben. Wie zu erwarten, sind die Abstände zwischen einem Halogen- und einem Telluratom, die eine 2c2e-Bindung eingehen, bedeutend kürzer als zwischen denjenigen, die einen Beitrag zur Mehrzentrenbindung leisten (Tabelle 2 auf Seite 32). Im konkreten Fall, der als Beispiel herausgegriffenen T-förmigen $(\text{TeCl}_3)^-$ -Liganden, ist der interatomare Abstand Te7-Cl6 mit rund 233,8 pm etwa 20 pm kürzer, als die in der linearen $[\text{Cl}5\text{-Te}7\text{-Cl}7]$ -Einheit (254–257 pm). In der Struktur von $[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2$ [60] finden sich zwar auch $(\text{TeCl}_3)^-$ -Liganden mit kürzeren (238,8(1) pm und 243,3(1) pm) und längeren Te-X-Abständen (281,6(1) pm), wobei die Chloratome der längeren Bindung aber eine zusätzliche heteronukleare Wechselwirkung zum (TeCl_3) -Liganden des benachbarten Clusters aufnehmen.

In $[M_2(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$ und $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$ interagieren die Halogenatome der längeren Bindungen zunächst ausschließlich mit Telluratomen des inneren Gerüsts. In $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$, zum Beispiel, beträgt der kürzeste Abstand zwischen einem Tellur- und einem Chloratom benachbarter Cluster 343,37(3) pm. Jeweils ein Beispiel, in denen eine quadratisch-planare Umgebung für Telluratome durch Brom- oder Chloratome vorliegen, finden sich in den Kristallstrukturen von $\text{TeCl}_4 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ [102] und der molekularen Struktur von $\text{Ph}_3\text{PO}(\text{CH}_2)_4\text{TeBr}_4$ [103]. In den beiden, ebenfalls leicht gewinkelten, Liganden schwanken die Bindungslängen jedoch nur geringfügig um den jeweiligen Mittelwert ($d(\text{Te-Cl}) = 248 \pm 3$ pm; $d(\text{Te-Br}) = 268,5 \pm 2$ pm), wobei anzumerken ist, dass die Bromatome keine sekundären Wechselwirkungen eingehen, wie diese in den molekularen Clusterverbindungen vorliegt. Die beiden konstitutionell unterschiedli-

chen Liganden in $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$ weisen in Abhängigkeit der Bindungssituation ebenfalls kürzere Te–I-Abstände in der (TeI_2) - (284,4(1) pm und 286,7(1) pm) als in der $(\text{TeI}_4)^{2-}$ -Gruppierung (290,8(1)–315,4(1) pm) auf, wobei diese auch hier im Durchschnitt allgemein länger sind als in $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{TeI}_2)]\text{I}_2$ (Te–I: 275,64(2)–278,56(2) pm) [104] bzw. in $[\text{TeI}_4][\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}$ (289,4(8)–306,4(8) pm) [105].

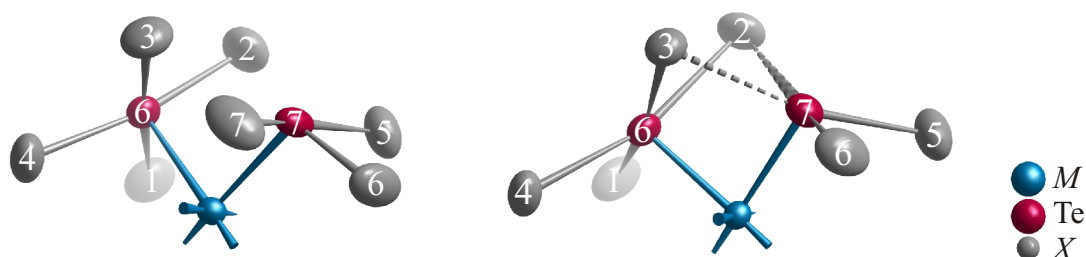


Abbildung 12: Links: Die an die Übergangsmetallatome koordinierten $(\text{TeX}_4)^{2-}$ - und $(\text{TeX}_3)^-$ -Liganden in $[\text{M}(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)(\text{TeX}_3)$ mit $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ und $X = \text{Cl}, \text{Br}$ (oben). Rechts: Die $(\text{TeI}_4)^{2-}$ - und neutralen (TeI_2) -Liganden in der Clusterverbindung $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$. Die Te–I-Abstände betragen 322,07(1) pm zwischen Te7 und I3 und 332,58(1) pm zwischen Te7 und Te2.

Für weiterführende Arbeiten sind die Untersuchungen zur Löslichkeit der Clusterverbindung $\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$ ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) in organischen Lösungsmitteln ein interessanter Ausgangspunkt. Durch Zugabe von KCN, KSCN oder polysulfidhaltigen Verbindungen findet eine Substitutionsreaktion statt, wobei die terminalen Halogenidotellurat-Liganden durch neue verbrückende Liganden ersetzt werden [106]. Zur Übertragung dieser Reaktionen auf die ternären molekularen Clusterverbindung müsste also zunächst ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, in die sich die Verbindungen unzersetzt überführen lassen.

Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$

Quantenchemische Rechnungen (DFT/B3PW91 [68,69]) wurden an einem isolierten Molekül mit der Zusammensetzung $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ durchgeführt, um die chemische Bindung, insbesondere des linearen dreiatomigen Tellurfragments, näher zu untersuchen. Dazu wurde eine topologische Analyse der Elektronendichte, mit der die QTAIM Basins erhalten werden [77], sowie des Elektronenlokalisierungsindikators ELI-D [71, 72, 107, 108] durchgeführt. Mit letzteren werden die Basins für die Bindungen sowie für die freien Elektronenpaare erhalten. Die dabei verwendeten Parameter und Basissätze sind in [109] sowie

den dazugehörigen Supporting Informations hinterlegt.

Zunächst einmal bestätigen die gefundenen sechs lokalen ELI-D Maxima, Attraktoren genannt, in der Valenzregion zwischen den Iridium- und den Telluratomen die beschriebene Bindung (Abbildung 13). Allerdings zeigt sich schon anhand der Lage der ELI-D Attraktoren auf der Verbindungsachse Ir–Te, dass diese Bindung einen polaren, dativen Charakter trägt. Die polare Bindung wird auch dadurch gekennzeichnet, dass der Populationsanteil der Basins der freien Elektronenpaare am Telluratom in den QTAIM Basins der Iridiumatome rund 20-23 % beträgt. Die dreiwertigen Iridiumkationen bekommen jeweils 2,4 Elektronen pro Telluratom bereitgestellt.

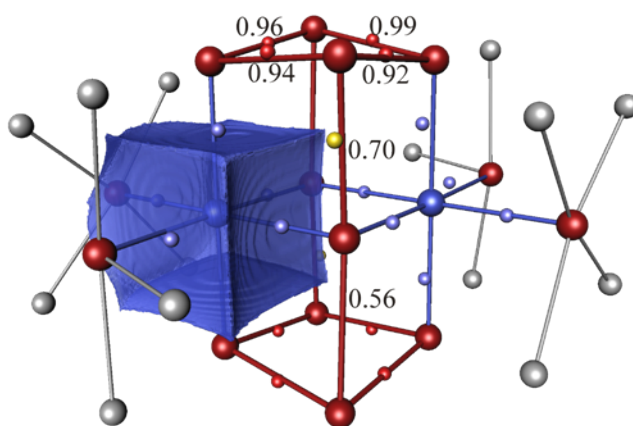


Abbildung 13: Das Modell der chemischen Bindung in $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$. Die ELI-D Attraktoren für Te–Ir (blau), Te–Te (gelb und rot) sowie das QTAIM Basin für das Iridiumatom (transparent blau), welches keinen der Te–Ir ELI-D Attraktoren enthält. Die Werte für den Delokalisierungsindex der Te–Te-Bindungen sind für jede homonukleare Bindung gegeben.

Die Rechnung bestätigt die Aussage, dass die Telluratome als Zwei-Elektronen-Donoren gegenüber den elektronenreichen Übergangsmetallen fungieren. Um nun auch die Oxidationszahl (ELIBON [110]) für die Iridiumatome zu berechnen, wurde lediglich die Population der inneren Schalen betrachtet, da die freien Elektronenpaare für die koordinative Bindung zwischen Iridium und Tellur ausschließlich von den Telluratomen bereitgestellt werden. Mit den 15 Elektronen, die in der fünften Schale der Übergangsmetallatome gefunden wurden, ergibt sich nach ELIBON ein Wert von +2, der erfahrungsgemäß immer etwas zu klein berechnet wird und somit in Übereinstimmung mit einem Ir^{3+} steht. Nach Berechnung der effektiven Ladung für die am Übergangsmetall koordinierenden Telluratome ergibt sich, beginnend mit dem elektronenreichsten Atom, die Abfolge: Te_5 (Q_{eff}

= +0,37) > Te1 und Te4 ($Q_{\text{eff}} = +0,44$ und +0,51) > Te7 und Te6 ($Q_{\text{eff}} = +1,10$ und +1,11), welche zusätzlich noch die Chloratome in den Liganden binden und somit unter diesen Atomen die elektronenärmsten sind. Bei der Betrachtung aller Telluratome zeigt sich jedoch, dass die Atome Te2 und Te3, die nicht an das Übergangsmetall koordinieren, mit einer effektiven Ladung Q_{eff} von +0,10 und +0,19 im Vergleich zu den anderen die elektronenärmsten sind.

Das vorrangige Ziel der quantenchemischen Rechnungen war allerdings die beschriebene 3c4e-Bindung in der linearen Te_3 -Sequenz zu bestätigen. Wie in Abbildung 13 zunächst zu sehen, sind die 2c2e-Bindungen innerhalb der Te_4 -Ringe der zyklischen Te_{10} -Einheit eindeutig durch ELI-D Attraktoren wiedergegeben, während die 3c4e-Bindung im linearen Te_3 -Fragment für die reine ELI-D Bindungsanalyse bei dem verwendeten Niveau der DFT-Rechnungen ein Problem darstellt. Interessanterweise zeigt sich auch im symmetrischen I_3^- -Anion, dessen Bindungssituation ebenfalls mit einer 3c4e-Bindung beschrieben wird, nah am terminalen Iodatome nur ein kleines Maximum des ELI-D. Zusätzlich wurde mit verschiedenen Geometrien und unter der Verwendung unterschiedlicher DFT-Funktionale das Verhalten der ELI-D Topologie für die Mehrzentrenbindung im I_3^- untersucht [109]. Dabei konnte gezeigt werden, dass bereits bei einer leicht asymmetrischen Verzerrungen des Ions die Attraktoren kaum noch nachzuweisen sind. Die gleiche Situation bestätigt sich auch in der linearen Te_3 -Einheit des molekularen Clusters, bei dem ein Maximum des ELI-D nur für die kürzere Bindung (Te2–Te5) zu beobachten ist. Symmetrische Bindungslängen zwischen den Telluratomen der Te_3 -Einheit erhält man hingegen aus einer Geometrieoptimierung der experimentellen C_i -symmetrischen Struktur. Im optimierten D_{2h} -symmetrischen Cluster sind die TeCl_4 -Liganden, wie in Abbildung 14 auf der nächsten Seite zu sehen, um 45° entlang der Achse Ir–Te6 gedreht. Nach Relaxation dieser Struktur verkürzen sich die Te–Te-Abstände der linearen Einheit auf 299 pm, wobei aber keine Maxima der ELI-D beobachtet werden können. Ein Grund dafür, dass kein ELI-D Maximum gefunden wird, kann an der zu geringen Korrelation in dem definierten Bereich liegen.

Zum Nachweis einer kovalenten Bindung kann alternativ auch der Delokalisierungsindex (DI) herangezogen werden. Der Vorteil bei der Berechnung des DI, der aus Integralen über makroskopische räumliche Bereiche (den QTAIM Atomen) erhalten wird, liegt in der Minimierung der lokalen Korrelationsdefekte. Anhand einer DFT/B3LYP-Studie zum Nachweis der 3c4e-Bindung im symmetrischen Cl_3^- Anion wurde dabei ein Wert von 0,79 zwischen dem terminalen und dem zentralen Chloratom erhalten [111]. Für das Te_3 -Fragment des molekularen Clusters berechnet sich der DI zu 0,70 für die kürzere Bindung Te2–Te5 und rund 0,6 für die längere Bindung Te5–Te3'. Für die geometrieoptimierte, relaxierte Struktur ergibt sich für die symmetrische 3c4e-Bindung im Vergleich ein DI von

$\delta(\text{Te2-Te5}) = 0,65$. Die erhaltenen Werte sind zwar etwas geringer als im symmetrischen Cl₃⁻ Anion, jedoch zeigt der Vergleich zu den DI-Werten zwischen den Telluratomen der Te₄-Ringe (0,92-0,99), dass diese, unter Beachtung der unterschiedlichen Bindungssituation, nicht erheblich abweichen.

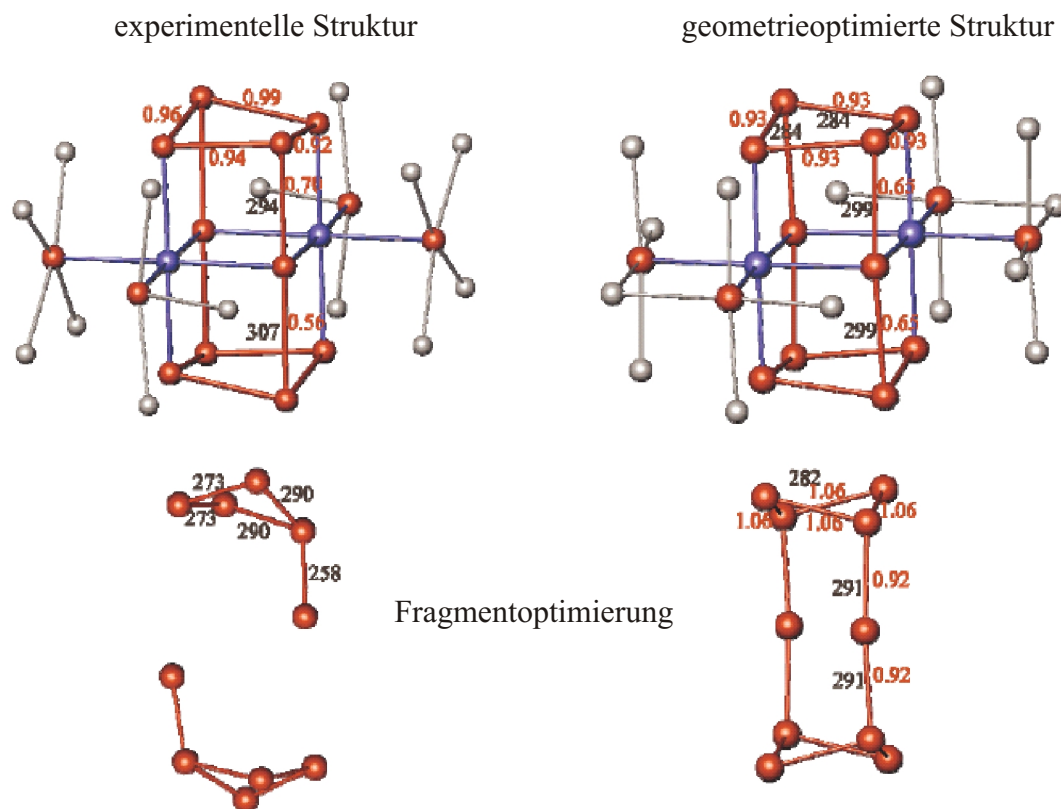


Abbildung 14: Vergleich der experimentellen C_i -symmetrischen Clusterverbindung (links oben) mit der geometrieoptimierten D_{2h} -symmetrischen Struktur (rechts oben) sowie die Ergebnisse der Fragmentoptimierung der experimentellen (links unten) und optimierten Struktur (rechts unten). Zusätzlich sind ausgewählte Te-Te-Abstände in pm (schwarz) sowie die entsprechenden Werte des Delokalierungsindex (rot) gegeben.

Wie bereits in der Diskussion zur Kristallstruktur hingewiesen, ist das innere homonukleare Gerüst aufgrund der starken Bindung an die Übergangsmetalle in dieser molekularen Clustereinheit stabilisiert. Diese Aussage wird nach einer Optimierung des Te₁₀-Fragments der experimentell ermittelten Struktur, bei der die 3c4e-Bindung aufgebrochen wird und zwei neutrale Te₅ Moleküle erhalten werden, bestätigt (Abbildung 14). Führt man die gleiche Fragmentoptimierung des D_{2h} -symmetrischen Clusters durch, bleibt das

Te₁₀-Fragment erhalten, jedoch mit verkürzten Bindungslängen von 291 pm und mit einer im Gegensatz zur experimentellen Struktur bikonkaven Form. Zusammenfassend können die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen sowohl die Donoreigenschaft der Telluratome als auch die 3c4e-Bindung anhand des Delokalisierungsindex in der ternären Clusterverbindung belegen, wobei die Übergangsmetallatome die entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der homonuklearen Einheit und somit auch bei der Geometrie des Te₁₀-Fragments einnehmen.

Thermogravimetrische Analyse

Die thermische Zersetzung der molekularen Clusterverbindungen im offenen System wurde exemplarisch, wie auch die weiteren physikalischen Eigenschaftsuntersuchungen, an der Verbindung [Ir₂(Te₁₀)](TeCl₄)₂(TeCl₃)₂ durchgeführt. Die thermogravimetrische Analyse wurde unter Argonatmosphäre (99,999 %) in einem Temperaturbereich von 25-750 °C gemessen (Abbildung 15). Dabei konnte festgestellt werden, dass die thermische Zersetzung der ternären Verbindung ab einer Temperatur von 265 °C zunächst nach folgender Gleichung abläuft:

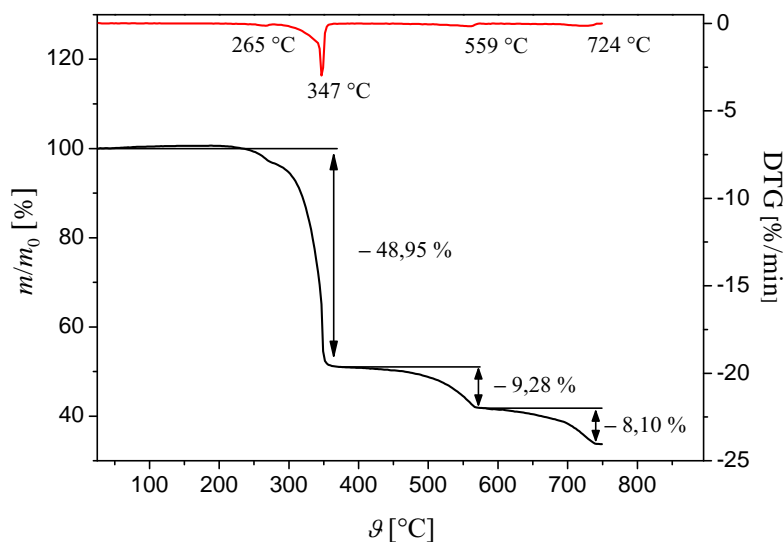
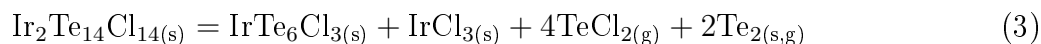


Abbildung 15: Thermogravimetrische Analyse von [Ir₂(Te₁₀)](TeCl₄)₂(TeCl₃)₂ in einem Temperaturbereich von 25-750 °C.

Der experimentell ermittelte Massenverlust von 48,95 %, unter Freisetzung von TeCl₂ und Te₂ in die Gasphase, dieser ersten Abbaustufe stimmt dabei sehr gut mit dem theoretischen Massenverlust von 48,91 % überein. Das Zersetzungsprodukt mit der Zusammensetzung [Ir(Te₆)]Cl₃ ist dabei ein neues tellurreiches, ternäres Koordinationspolymer, auf dessen Kristallstruktur im nächsten Kapitel eingegangen wird. Bei höheren Temperaturen schliessen sich dann zwei weitere Abbaustufen an, die zusammengefasst einen experimentellen Massenverlust von 17,38 % zeigen. Die nach Gleichung 2 ablaufende Zersetzung zeigt einen theoretischen Massenverlust von 17,54 %. Der eindeutige Nachweis des kristallinen Abbauproduktes als IrTe₂ erfolgte röntgenographisch und ist in Abbildung 16 gezeigt.

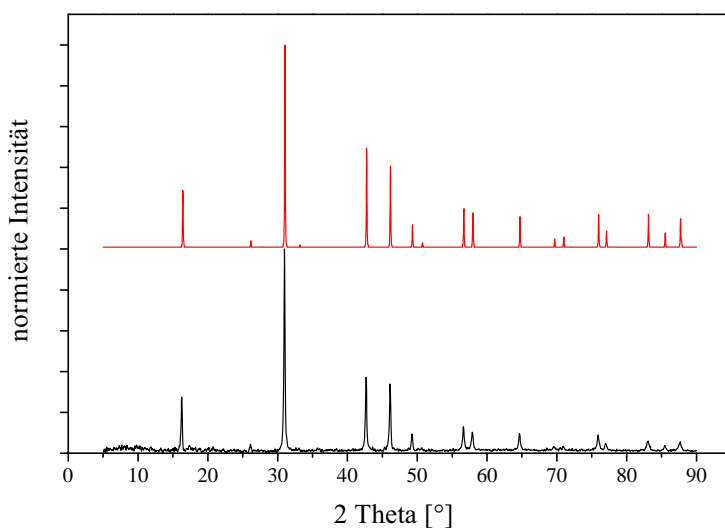


Abbildung 16: Pulverdiffraktogramm (schwarz) des Abbauprodukts aus der thermogravimetrischen Analyse der Verbindung [Ir₂(Te₁₀)](TeCl₄)₂(TeCl₃)₂ und der Vergleich mit dem aus der Datenbank hinterlegten Pulverdiffraktogramm für IrTe₂ (rot).

Messung des spezifischen elektrischen Widerstands und der magnetischen Suszeptibilität

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands wurde an einem Pulverpressling der Probe nach der van-der-Pauw-Methode bestimmt. Wie der Abbildung 17 zu

entnehmen, zeigt die Probe bei sinkender Temperatur einen Anstieg des spezifischen Widerstandes und somit ein halbleitendes Verhalten. Aus der Arrhenius-Auftragung ergibt sich eine instrinsische Bandlücke E_g von 85 meV und eine extrinsische Bandlücke E_g von 0,5 meV, die zwar noch im Einklang mit der schwarzen Farbe der Kristalle steht, jedoch sehr gering ausfällt.

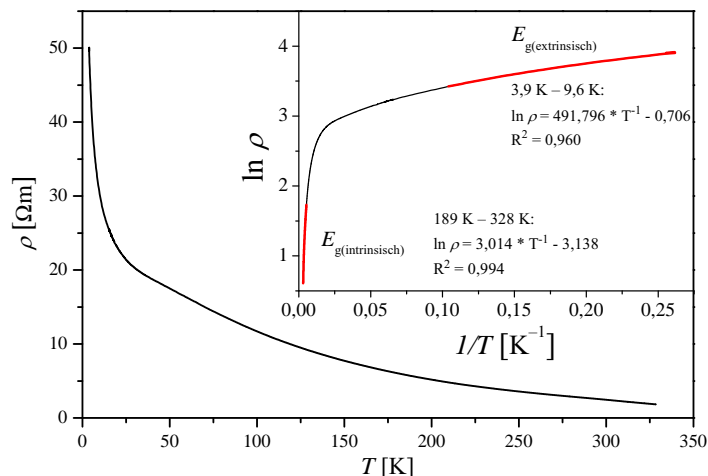


Abbildung 17: Verlauf des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur für die Verbindung $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ sowie der Arrhenius-Plot mit der Auftragung von $\ln \rho$ gegen $1/T$ (kleines Diagramm).

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ wurden in Abhängigkeit von der Feldstärke (1 kOe, 35 kOe und 70 kOe) im Temperaturbereich von 1,8-400 K in einem SQUID-Magnetometer (MPMS-XL 7, Quantum Design) durchgeführt (Abbildung 18 auf der nächsten Seite). Die Verbindung ist diamagnetisch und zeigt keine Abhängigkeit von der Feldstärke. In Abbildung 19 auf der nächsten Seite ist zudem der Verlauf der molaren Suszeptibilität χ_{mol} sowie der reziproken Suszeptibilität bei einer Feldstärke von 1 kOe dargestellt. Wie zu sehen, treten dabei keine magnetischen Phasenübergänge auf. Der Anstieg der Suszeptibilität bei niedrigen Temperaturen kann auf eine geringe paramagnetische Verunreinigung hindeuten.

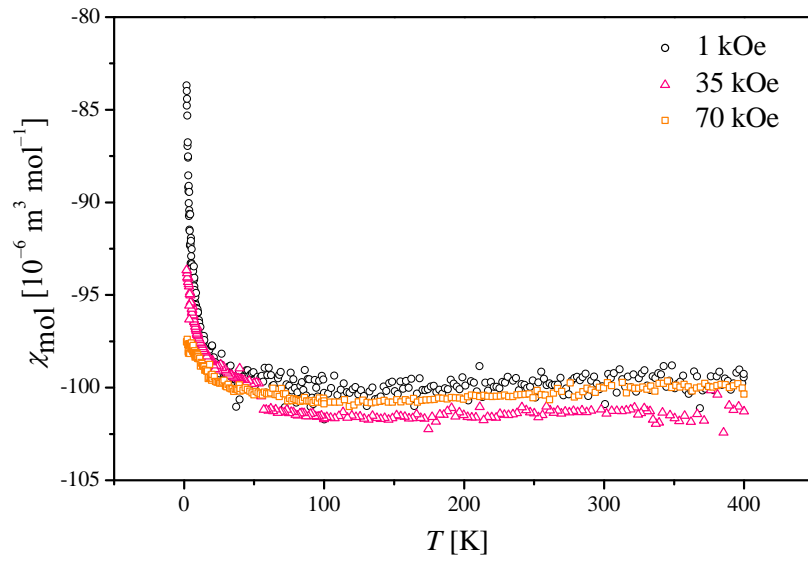


Abbildung 18: Die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität χ_{mol} der Verbindung $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ bei Feldstärken zwischen 1-70 kOe im Temperaturbereich von 1,8-400 K.

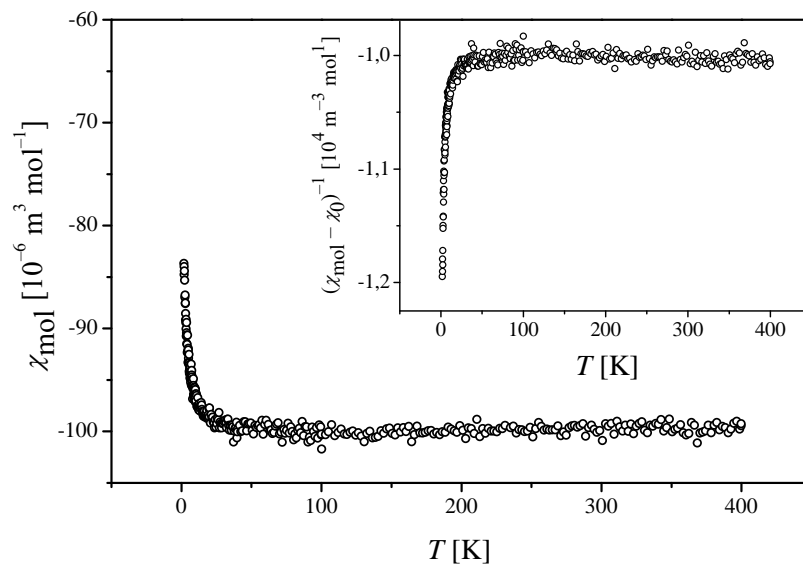


Abbildung 19: Die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität χ_{mol} und der reziproken Suszeptibilität $1/(\chi_{\text{mol}}/\chi_0)$ der Verbindung $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ bei einer Feldstärke von 1 kOe im Temperaturbereich von 1,8-400 K.

4.2 $(M_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) - inkommensurabel modulierte Kristallstrukturen

4.2.1 Experimentelles

Präparation

Die ternären Verbindungen $(M_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) werden erhalten, in dem Eduktgemische bestehend aus Rhodium (aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, siehe Tabelle 17 auf Seite 114) oder Iridium (99,9 %, Chempur), Tellur (99,999 %, Fluka) und TeI_4 (siehe Tabelle 17 auf Seite 114) im molaren Verhältnis 2:14:12 unter inerten Bedingungen eingewogen und in evakuierten Quarzglasampullen ($l = 120$ mm, $d = 15$ mm) umgesetzt wird. Das Substanzgemisch (Gesamteinwaage ca. 1g) wurde mit 25 K/h auf 300 °C erhitzt, sieben Tage bei dieser Temperatur getempert und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Öffnen der Ampulle wurde überschüssiges TeI_4 durch mehrfaches Waschen des Reaktionsproduktes mit absolutem Ethanol (99,9 %, VWR) entfernt.

Röntgenographische Kristallstrukturbestimmung

Die Beugungsintensitäten geeigneter Einkristalle wurden an einem Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Firma Stoe) für die Verbindungen $(M_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) gesammelt. Die optische Beschreibung der Kristallgestalt wurde anschließend mit Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert [64] und eine numerische Absorptionskorrektur [62] durchgeführt. Die Beugungsbilder zeigen neben den Hauptstrukturreflexen schwache Überstrukturreflexe, die unter Verwendung von q-Vektoren zu indizieren waren. Die gemittelten Kristallstrukturen (auf Grundlage der Hauptstrukturreflexe) der Verbindungen $(M_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) wurden mit Direkten Methoden und nachfolgenden Fourier-Synthesen gelöst und gegen F_o^2 verfeinert [66, 83]. Zum Abschluss der Strukturverfeinerung [66, 83] wurden für alle Atome anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt. Die kristallographische Daten und Angaben zu den gemittelten Struktur sowie die Lage- und Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 38 auf Seite 149 bis Tabelle 40 auf Seite 151 für $(\text{Rh}_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$ sowie in Tabelle 46 auf Seite 156 bis Tabelle 48 auf Seite 158 für $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$ hinterlegt. Für das Modell der modulierten Strukturen beider Verbindungen wurden die Satellitenreflexe in die Berechnung mit einbezogen, wobei anzumerken ist, dass nur rund 10 % Prozent der Satellitenreflexe mit einer Intensität von $I_o > 3\sigma(I_o)$ vorlagen. Die Gütewerte sowie die Ortskoordinaten und die Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 41 auf Seite 152 bis Tabelle 45 auf Seite 155 für $(\text{Rh}_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$ sowie in Tabelle 49 auf Seite 159 bis Tabelle 53 auf Seite 162 für $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$ zusammengestellt.

4.2.2 Ergebnisse und Diskussion der Kristallstruktur

Die gemittelten Strukturen von $(M_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$)

In den Elementarzellen der Verbindungen $(M_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) befinden sich neben zweifach positiv geladenen $(M_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})^{2+}$ -Clustern ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) nahezu planare Schichten, bestehend aus $(\text{TeI}_4)^{2-}$ -Gruppen und (Te_2I_2) Molekülen (Abbildung 20 und Abbildung 21 auf der nächsten Seite).

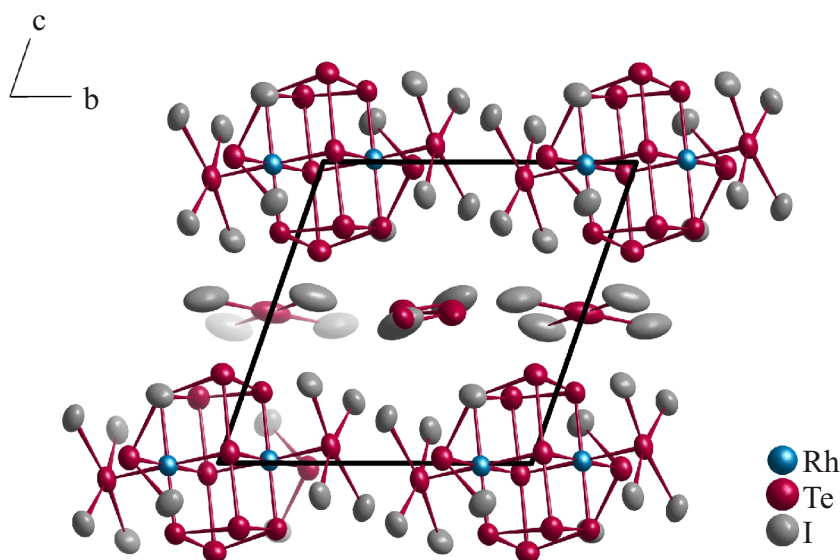


Abbildung 20: Gemittelte Struktur von $(\text{Rh}_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$. Die Ellipsoide umfassen 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 293(2) K.

Im Vergleich zu den molekularen Clusterverbindungen $[M(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$ mit $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ und $X = \text{Cl}, \text{Br}$ sowie zu $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$ zeigen sich hinsichtlich der interatomaren Abstände $M\text{-Te}$ in den $(M_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})^{2+}$ -Clustern keine Auffälligkeiten (Tabelle 2 auf Seite 32 und Tabelle 3 auf Seite 47). Im Te_{10} -Fragment zeigt sich jedoch ein signifikanter Unterschied. Während in den molekularen Clusterverbindungen die nahezu lineare, dreiatomige Anordnung des Te_{10} -Fragments als eine deutlich asymmetrische Struktureinheit vorliegt, schwanken die entsprechenden $\text{Te}\text{-Te}$ -Abstände der positiv geladenen Cluster lediglich 1 pm um den Mittelwert von 301 pm. Währenddessen zeigen die $\text{Te}\text{-I}$ -Abstände der Iodidotelluratliganden die gleiche Differenzierung der Bindungslängen in Abhängigkeit von der Bindungssituation wie die der Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$. In den

TeI_4 -Liganden, die über $3c4e$ -Bindungen verfügen, sind die Bindungslängen mit ca. 288–311 pm etwas länger als in den TeI_2 -Liganden (ca. 281 pm und 288 pm), welche mit $2c2e$ -Bindungen zu beschreiben sind.

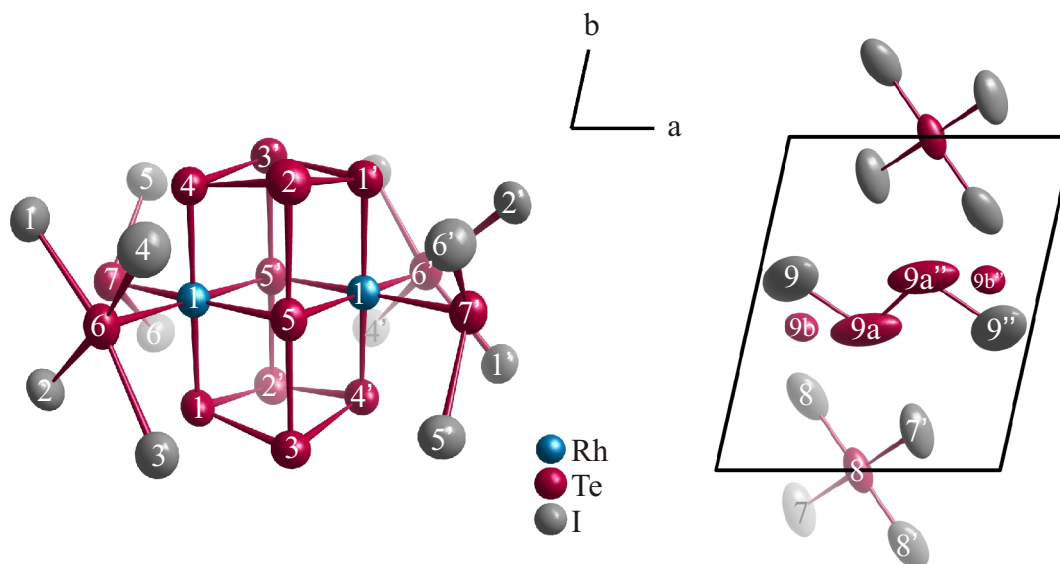


Abbildung 21: Die Strukturbausteine der gemittelten Struktur von $(\text{Rh}_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$. Die Ellipsoide umfassen 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 293(2) K.

In Analogie zu den molekularen Clustern kann für die iodhaltigen Verbindungen die gleiche Elektronenzählregel herangezogen werden und der $(M_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})^{2+}$ -Cluster in ein neutrales Te_{10} -Fragment, das Übergangsmetallatom in der Oxidationsstufe +III sowie (TeI_2) - und $(\text{TeI}_4)^{2-}$ -Gruppen aufgeteilt werden. In Summe ergibt sich in beiden Verbindungen ein $\{[M^{+III}(\text{Te}_{10}^{\pm 0})](\text{TeI}_2)_2(\text{TeI}_4)_2\}^{2+}$ -Cluster.

Die Atome der nahezu planare Schicht, die sich zwischen Schichtpaketen der Cluster befindet, zeigen im Vergleich zu denen der Cluster deutlich größere Schwingungsellipsoide. Wie zu sehen, stellt die Verfeinerung der Hauptstrukturreflexe kein zufriedenstellendes Modell zur Strukturbeschreibung dieser Verbindungen dar. Die Telluratome $\text{Te}8$ bilden dabei mit den Iodatomen $\text{I}7$ und $\text{I}8$ eine $(\text{TeI}_4)^{2-}$ -Einheit mit Te - I -Abständen in einem Bereich, wie sie auch in den $(\text{Te}^{+II}\text{I}_4)^{2-}$ -Liganden des Clusters vorliegen. Diese nahezu planaren Tetraiodotellurat(II)-Gruppen sind bereits aus einigen Verbindungen bekannt, die einerseits aus Schichtpaketen kationischer Radikale organischer Donoren, wie TMTTF (Tetramethyltetrathiafulvalen), EDTTTF (Ethylendithiotetrathiafulvalen),

ET (Bis(ethyldithio)tetrathiafulvalen) oder BETS (Bis(ethyldithio)tetraselenafulvalen) bestehen, und den Dianionen TeI₄²⁻ oder Te₂I₆²⁻ [112,113]. In den TeI₄²⁻-Gruppen zeigen sich Te-I-Bindungslängen von 292 pm und 303 pm, die sehr gut mit denen in (M₂Te₁₄I₁₂)(TeI₄)(Te₂I₂) (M = Rh, Ir) übereinstimmen.

Tabelle 3: Ausgewählte interatomare Abstände (in [pm]) in den gemittelten Strukturen von (M₂Te₁₄I₁₂)(TeI₄)(Te₂I₂) (M = Rh, Ir). Operationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): -x, -y, -z; (ii): -x+1, -y+1, -z+1.

	(Rh ₂ Te ₁₄ I ₁₂)(TeI ₄)(Te ₂ I ₂)	(Ir ₂ Te ₁₄ I ₁₂)(TeI ₄)(Te ₂ I ₂)
[M ₂ Te ₁₄ I ₁₂] ²⁺ -Cluster		
M-Te1	265,6(2)	265,9(1)
M-Te4	268,5(2)	267,6(1)
M-Te5	268,3(2)	268,9(1)
M-Te5 ⁱ	268,1(2)	268,5(1)
M-Te6	267,0(2)	265,9(1)
M-Te7	267,8(2)	266,2(1)
Te1-Te2 ⁱ	281,5(2)	282,0(1)
Te1-Te3	279,5(2)	279,2(2)
Te2-Te4	278,9(2)	279,5(2)
Te3-Te4 ⁱ	281,6(2)	282,1(2)
Te2-Te5	299,6(2)	299,9(2)
Te3-Te5	301,4(2)	302,9(2)
Te6-I1	311,8(2)	310,6(2)
Te6-I2	298,1(2)	299,0(2)
Te6-I3	287,4(2)	288,6(2)
Te6-I4	298,5(2)	298,2(2)
Te7-I5	281,4(2)	281,7(2)
Te7-I6	288,0(2)	287,5(2)
Tellur-Iod-Schicht		
Te8-I7	294,4(2)	293,8(2)
Te8-I8	302,6(4)	303,4(4)
Te9a-Te9a ⁱⁱ	290(1)	290(1)
Te9a-I9	306,9(7)	308,7(7)

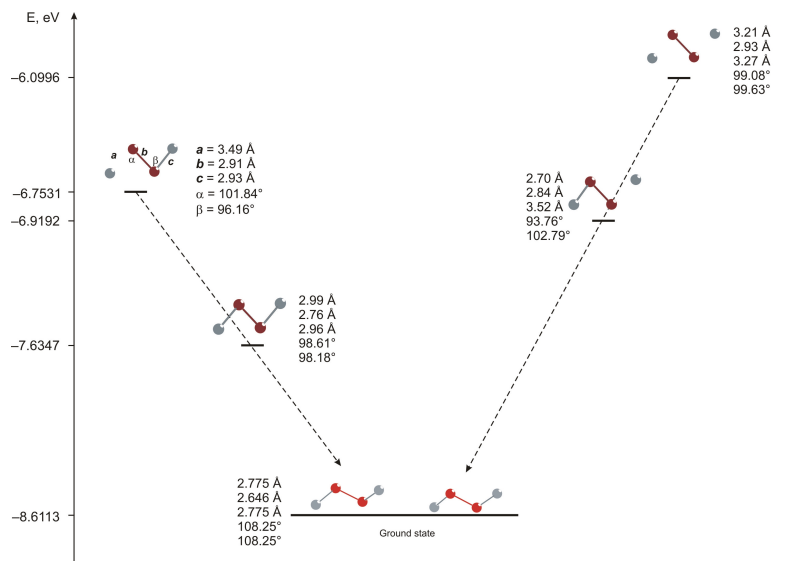


Abbildung 22: Die Geometrieoptimierung des Te_2I_2 Moleküls sowie die dissoziierten Einheiten, basierend auf der experimentellen Struktur.

Das bislang unbekannte (Te^+I_2) Molekül konnte anhand quantenchemischer Rechnungen als stabiles Molekül in der Gasphase bestätigt werden (Abbildung 22) und stellt ein schweres Homologes des S_2Cl_2 dar [114]. Bei der Verfeinerung der gemittelten Struktur beider Verbindungen zeigte sich eine Unterbesetzung der Position $\text{Te}9a$ und $\text{Te}9b$, die auf den Wert von 1 miteinander gekoppelt wurde. Die Abstände in diesem Molekül im Vergleich zum berechneten zeigen eine erhebliche Diskrepanz, welche auf die unzureichende Beschreibung der Struktur zurückzuführen ist. Dagegen ist der Bindungswinkel $\text{I}-\text{Te}-\text{I}$ von 100° nur 8° kleiner als im berechneten Molekül.

Für beide Verbindungen ergibt sich somit die Summenformel $M_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$, welches in Atom-% umgerechnet ein Verhältnis von $M:\text{Te}:\text{I} = 5:46:49$ entspricht. Um ein weiteres Indiz zur genaueren Beschreibung dieser Strukturen zu bekommen, auch aufgrund der Tatsache, dass Iod und Tellur röntgenographisch nicht zu unterscheiden sind, wurden an jeweils einem Kristall beider Verbindungen EDX-Untersuchungen durchgeführt, um die Zusammensetzung zu überprüfen. Wie die Werte in Tabelle 4 auf der nächsten Seite belegen, wird jeweils ein höher Anteil von Iod im Vergleich zu Tellur in den Verbindungen erhalten, was mit der Summenformel einhergeht. Auch das Verhältnis der drei Elemente untereinander zur vorgeschlagenen Summenformel zeigt lediglich geringe Abweichungen.

Tabelle 4: EDX-Analysen: Ergebnisse in Atom-% von jeweils vier Punktanalysen an einem Kristall von (Rh₂Te₁₄I₁₂)(TeI₄)(Te₂I₂) sowie von (Ir₂Te₁₄I₁₂)(TeI₄)(Te₂I₂).

	(Rh ₂ Te ₁₄ I ₁₂)(TeI ₄)(Te ₂ I ₂)			(Ir ₂ Te ₁₄ I ₁₂)(TeI ₄)(Te ₂ I ₂)		
	Rh	Te	I	Ir	Te	I
1. Analyse	4,92	46,38	48,70	5,69	46,09	48,22
2. Analyse	4,51	46,84	48,65	6,28	45,31	48,41
3. Analyse	4,72	46,37	48,91	6,88	45,42	47,70
4. Analyse	5,10	45,63	49,27	6,30	46,94	46,76
Mittelwert (gerundet)	4,8	46,3	48,9	6,3	45,9	47,8

Die modulierten Strukturen von ($M_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12}$)(TeI₄)(Te₂I₂) ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$)

Die Modelle der modulierten Strukturen wurden in der [3+1]-dimensionalen Superraumgruppe $P\bar{1}(\alpha\beta\gamma)0$ mit dem Modulationsvektor $\mathbf{q} = (0.376(1), 0, 0.045(1))$ für Rh₂Te₁₇I₁₈ und $\mathbf{q} = (0.383(1), 0, -0.251(1))$ für Ir₂Te₁₇I₁₈ beschrieben. Dabei wurden für alle Atome, ausgenommen von Telluratom Te9b, jeweils eine Positionsmodulation freigegeben. Hierbei ließen die definierenden Atome des zweifach positiv geladenen Clusters keinen signifikanten Beitrag erkennen. Zusätzlich wurde für Te9b die Besetzung über eine Crenelfunktion angepasst (Abbildung 23 auf der nächsten Seite). Zudem wurde auch für die modulierte Kristallstrukturverfeinerung die Besetzung der Atome Te9a und Te9b miteinander gekoppelt, wobei im Verlauf der Verfeinerung diese auf einen Wert von 0,9 für Te9a und 0,1 für Te9b festgelegt wurde. Insgesamt stimmen die Fourier-Schnitte (F_o) gut mit dem entwickelten Modell überein.

Die von der Modulation betroffene Schicht aus Iod- und Telluratomen präsentiert sich dabei als ein 4⁴-Netz mit Leerstellen (Abbildung 24 auf Seite 51). Die Abstände zwischen den Telluratomen und den Iodatomen in der (TeI₄)²⁻-Gruppierung von $M_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ sind mit Te8–I7 = 301 pm und Te8–I8 = 294 pm nahezu identisch mit denen in der gemittelten Struktur und werden über die Positionsmodulation gut angepasst. Etwas uneindeutiger ist die Situation in den dazwischen liegenden Strifen, in der es zu einer scheinbaren „Dissoziation“ des Te₂I₂ Moleküls kommt. Wie in Abbildung 22 auf der vorherigen Seite zu sehen, ist das Te₂I₂ Molekül in der Gasphase thermodynamisch stabil, wobei die dissoziierten Einheiten gegenüber dem Molekül eine höhere Energie aufweisen. Der mittlere Abstand der Te9a Atome liegt für Ir₂Te₁₇I₁₈ bei 284,4(9) pm und für Rh₂Te₁₇I₁₈ bei 282,2(1) pm und ist somit rund 8 pm kürzer als in den gemittelten Strukturen. Die interatomaren Abstände zwischen den Atomen Te9a und I9 in beiden Strukturen liegen in einem sehr weiten Bereich. In Ir₂Te₁₇I₁₈ beträgt dieser 266,3(7) bis 360,4(8) pm und in Rh₂Te₁₇I₁₈ 270,7(8)

bis 351,0(9) pm. Ein Vergleich zu bekannten Strukturen, die neben Tellur auch Iod enthalten, macht deutlich, dass die Te–I-Bindungslängen auch in Verbindungen, wie α -TeI (Te–I: 274,05(2)–311,02(4) pm), α -Te₂I (317,85(2) pm), β -Te₂I (274,22(1)–312,79(2) pm), sehr stark differenzieren. Für den mittleren Abstand der beiden unterbesetzten Position (Te9a–Te9b) zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Vergleich der beiden Verbindungen. In Ir₂Te₁₇I₁₈ ist dieser mit 281,8(1) pm rund 13 pm länger als in der rhodiumhaltigen Verbindung (268,5(1) pm). Ein sehr kürzer mittlerer Abstand findet sich zwischen Te9b und I9 mit 218,4(7) in Ir₂Te₁₇I₁₈ und 214,9(9) pm in Rh₂Te₁₇I₁₈. Während einzelne Bereiche dieser Schicht mit Te₂I₂ Molekülen sowie dissoziierten Einheiten dieser zu beschreiben möglich ist, finden sich aber auch Teilbereiche wieder, die aufgrund der röntgenographisch nicht unterscheidbaren Atomsorten Tellur und Iod nur schwer zu bestimmen sind. Das hier angegebene Modell der modulierten Verbindungen $M_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ kann daher nur als eine Annäherung angesehen werden. Für eine genauere Beschreibung wäre die Synthese einer chlor- oder bromhaltigen, isotypen Verbindung vorteilhaft.

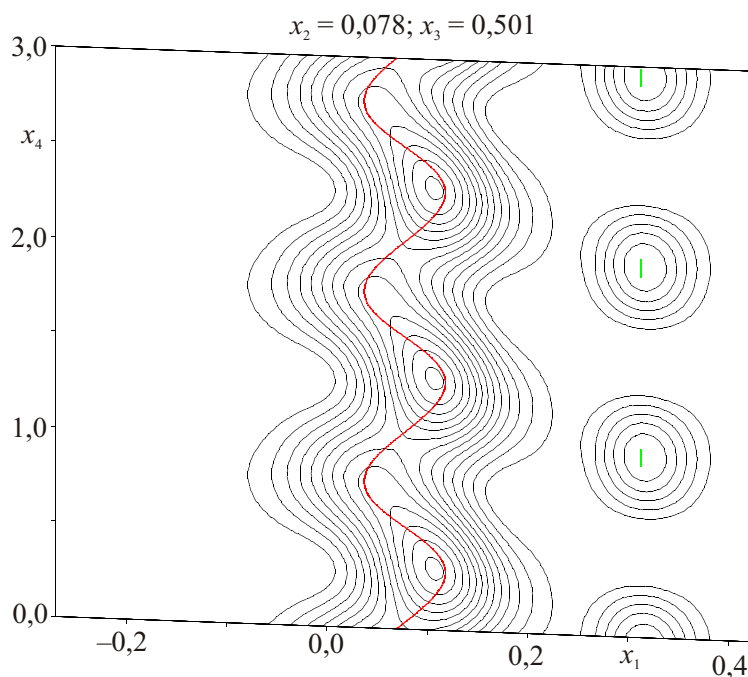


Abbildung 23: Die Elektronendichteverteilung um die Atome Te9a und Te9b für $x_1 - x_4$, die aus dem Beugungsbild unter Berücksichtigung der Satellitenreflexe der Verbindung Ir₂Te₁₇I₁₈ konstruiert wurden. Die Konturlinien symbolisieren Schritte von $5 \text{ e}^- / (10^6 \text{ pm}^3)$. Die rote (Te9a) und grüne (Te9b) Linie bezeichnen die erhaltene Anpassung.

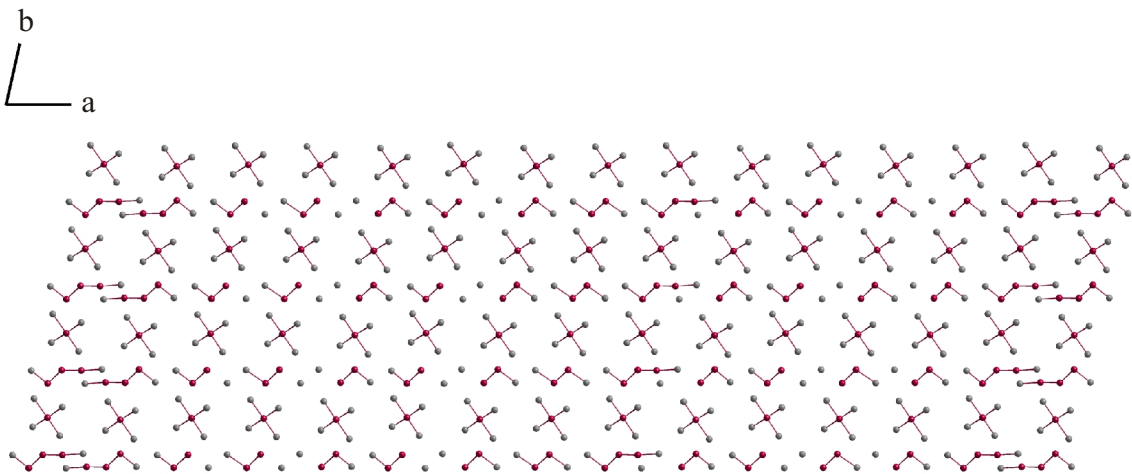


Abbildung 24: Ausschnitt aus der modulierten Te-I-Schicht von $\text{Ir}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$.

4.3 Die quaternäre Clusterverbindung $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$

4.3.1 Experimentelles

Präparation

Zur Synthese der quaternären Verbindung $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$ wurden Iridium (99,9 %, Chempur), Tellur (>99,999 %, Fluka), Indium (99,999 %, Sigma-Aldrich) und Br_2 (>99,0 %, Sigma-Aldrich) im molaren Verhältnis 1:9:1:12,5 in Quarzglasampullen ($l = 80$ mm, $d = 15$ mm) unter inerten Bedingungen eingewogen. Die Ampullen wurden mit 10 K/h auf 300 °C in einem Muffelofen erhitzt, bei dieser Temperatur 72 h belassen und mit 3 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Öffnen der Ampulle wurde das erhaltende Produkt durch mehrfaches Waschen mit absolutem Ethanol (99,9 %, VWR) gereinigt. Das von dem Reaktionsprodukt angefertigte Pulverdiffraktogramm zeigt allerdings noch eine kleine Verunreinigung mit elementarem Tellur (Abbildung 72 auf Seite 124).

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Untersuchung mittels EDX an Bruchflächen eines ausgewählten Kristalls bestätigte den Einbau von Indium neben Iridium, Tellur und Brom (Abbildung 73 auf Seite 124).

Röntgenographische Kristallstrukturbestimmung

Die Aufnahme von Reflexintensitäten eines geeigneten Einkristalls wurden mit dem Vierkreisdiffraktometer Kappa APEX II (CCD-Detektor) vorgenommen. Die Integration erfolgte mit dem Bruker Software-Paket *SAINTE* [63]. Die Strukturlösung mit direkten Methoden [66, 83] erfolgte nach der numerischen Absorptionskorrektur mit dem Programm *SADABS* [65]) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Nachdem für alle Atome anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt wurden konvergierte die Strukturverfeinerung [66, 83] mit Gütewerten von $R_1(9419 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,026$ und $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,066$ (Tabelle 54 auf Seite 163). Die Lage- und Auslenkungsparameter sind im Anhang in der Tabelle 55 auf Seite 164 und der Tabelle 80 auf Seite 182 aufgeführt.

4.3.2 Ergebnisse und Diskussion der Kristallstruktur

Die quaternäre Verbindung $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält, im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Verbindungen, nun auch geladene Cluster in der Kristallstruktur (Abbildung 25). Der allgemeine Aufbau dieser Cluster lässt sich wiederum als zentrale, homonukleare tricyclo[5.1.1.1^{3,5}]-Einheit, die durch Iridiumatome stabilisiert wird und mit Bromidotelluratliganden „umklammert“ ist, beschreiben. Die angegebene Summenformel mit $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$ spiegelt allerdings nicht die exakte Beschreibung der vorliegenden Kristallstruktur wider. Vielmehr liegen zwei unterschiedliche Cluster vor, wobei einer ausschließlich $(\text{TeBr}_3)^-$ -Liganden enthält und der andere $(\text{TeBr}_4)^{2-}$ - sowie neutrale (TeBr_2) -Liganden (Abbildung 26 auf der nächsten Seite).

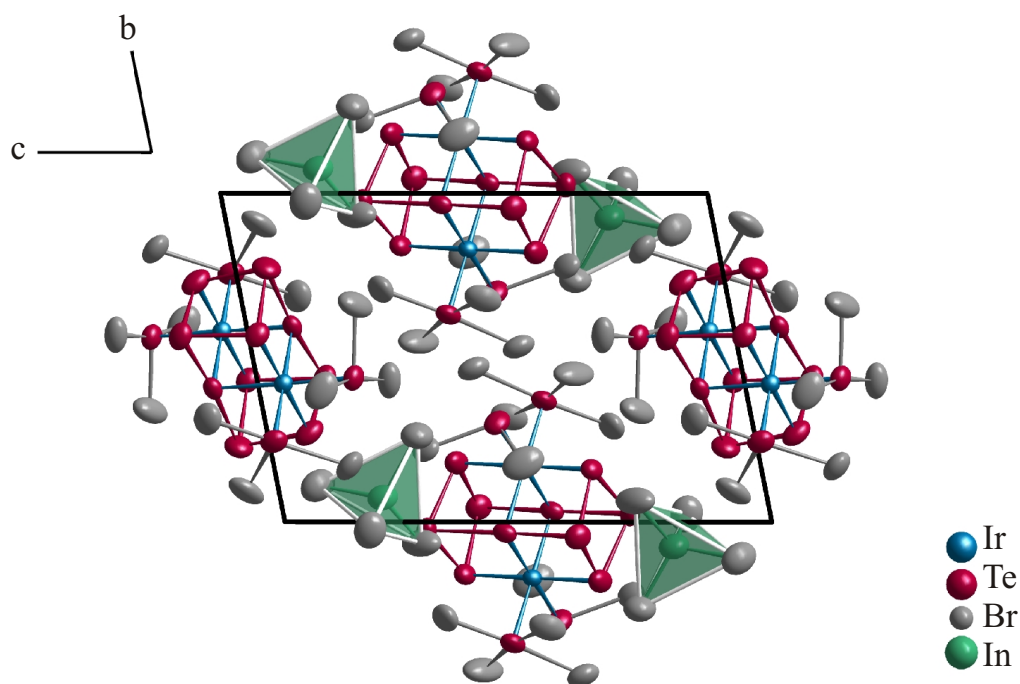


Abbildung 25: Projektion der Kristallstruktur von $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$.

Da im Vergleich zu den molekularen Clustern der Verbindungen $[M(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$ in der quaternären Verbindung jeweils zwei Bromatome weniger pro Cluster vorhanden sind, resultiert zunächst die Annahme von ausschließlich positiv geladenen Clustern, die neben einfach negativ geladenen $(\text{InBr}_4)^-$ -Gruppen vorliegen.

Die Ir–Te-Abstände mit 264,4(1)–269,4(1) pm der beiden Clustertypen liegen dabei im gleichen Bereich wie jene in der ungeladenen Clusterverbindung $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$ (Ir–Te: 265,3(1)–269,3(1) pm). Aufgrund der starken Bindung an die Iridiumatome weichen auch hier die konvexen Vierringe des Te_{10} -Fragments rund 10° von der Planarität ab.

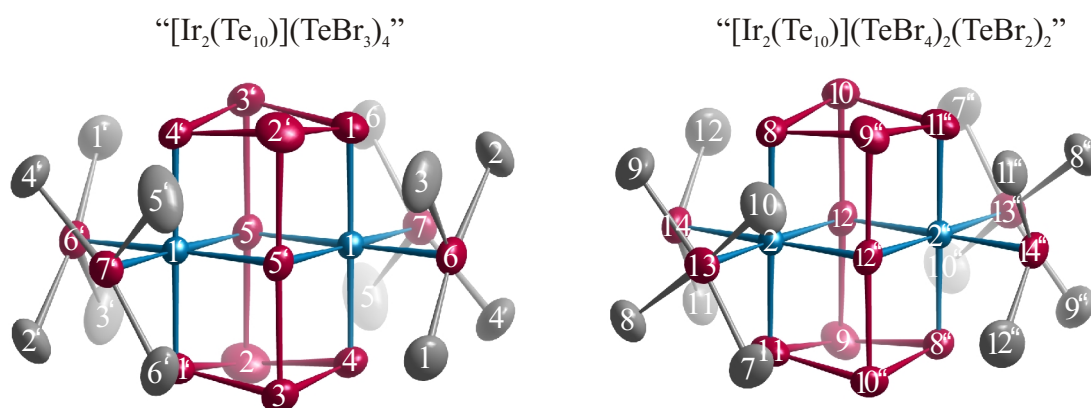


Abbildung 26: Die zwei unterschiedlichen Cluster in der Kristallstruktur von $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$.

Zudem lassen sich auch keine Auffälligkeiten hinsichtlich der Te–Br-Bindungslängen in den Bromidotellurat-Liganden der beiden unterschiedlichen Cluster zu denen in der molekularen Clusterverbindung $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeBr}_4)_2(\text{TeBr}_3)_2$ erkennen. Die Te–Br-Abstände in der quaternären Verbindung schwanken mit 258,2(1)–287,9(1) pm lediglich etwas geringer um den Mittelwert als in $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeBr}_4)_2(\text{TeBr}_3)_2$ (Te–Br: 251,0(2)–290,6(2) pm). Die kürzeren Bindungslängen finden sich wiederum zwischen den Atomen, die über eine 2c2e-Bindung miteinander gebunden sind, während die nahezu linearen [Br–Te–Br]-Sequenzen längere Te–Br-Abstände aufweisen und analog zu den bisherigen Ausführungen mit 3c4e-Bindungen zu beschreiben sind. Der gravierendste Unterschied zwischen den beiden Clustertypen in $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$ zur Verbindung $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeBr}_4)_2(\text{TeBr}_3)_2$ finden sich in den Wechselwirkungen der Liganden mit der homonuklearen Einheit. Der kürzeste Abstand zwischen einem Bromatom des Liganden und einem Telluratom des inneren Te_{10} -Fragments beträgt 325,5(1) pm (Br11··Te11) und ist somit rund 25 pm länger als der kürzeste Abstand dieser Art im bromhaltigen, molekularen Cluster $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeBr}_4)_2(\text{TeBr}_3)_2$.

Auffällig sind hingegen die homonuklearen Abstände innerhalb des Te_{10} -Fragments, die alle im Bereich von 278,7(1)–300,8(1) pm liegen für die beiden unterschiedlichen Cluster. Insbesondere die Te–Te-Abstände der linearen, dreiatomigen Einheit sind nun annähernd

symmetrisch gegenüber der erheblichen Differenz in den Te–Te-Bindungslängen (maximal 15 pm) der molekularen Clusterverbindungen, während sich innerhalb der gefalteten Vierringe nur geringfügige Unterschiede zeigen (Tabelle 5).

Tabelle 5: Ausgewählte interatomare Abstände (in [pm]) für (Ir₂Te₁₄Br₁₂)₂(InBr₄)₂. Operationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): $-x+2, -y+1, -z$; (ii): $-x+1, -y+2, -z+1$.

„[Ir ₂ (Te ₁₀)](TeBr ₃) ₄ “					
Ir1–Te1	266,8(1)	Te1–Te2 ⁱ	280,3(1)	Te6–Br1	265,5(1)
Ir1–Te4	265,9(1)	Te1–Te3 ⁱ	280,3(1)	Te6–Br2	287,1(1)
Ir1–Te5	268,7(1)	Te2–Te4	281,6(1)	Te6–Br3	265,1(1)
Ir1–Te5 ⁱ	268,7(1)	Te2–Te5	300,7(1)	Te7–Br4	284,2(1)
Ir1–Te6	265,4(1)	Te3–Te4	279,7(1)	Te7–Br5	258,2(1)
Ir1–Te7	265,5(1)	Te3–Te5 ⁱ	298,4(1)	Te7–Br6	267,5(1)
„[Ir ₂ (Te ₁₀)](TeBr ₄) ₂ (TeBr ₂) ₂ “					
Ir2–Te8	265,6(1)	Te8–Te9 ⁱⁱ	281,8(1)	Te13–Br7	269,6(1)
Ir2–Te11	266,9(1)	Te8–Te10	278,7(1)	Te13–Br8	287,9(1)
Ir2–Te12	268,5(1)	Te9–Te11	279,0(1)	Te13–Br9	283,2(1)
Ir2–Te12 ⁱⁱ	269,4(1)	Te9–Te12	300,8(1)	Te13–Br10	264,7(1)
Ir2–Te13	265,3(1)	Te10–Te11 ⁱⁱ	285,3(1)	Te14–Br11	266,3(1)
Ir2–Te14	264,4(1)	Te10–Te12	297,6(1)	Te14–Br12	263,3(1)
(InBr ₄) ⁻					
In–Br13	250,4(1)				
In–Br14	251,2(1)				
In–Br15	249,1(1)				
In–Br16	248,8(1)				

Wird nun wiederum eine neutrale Te₁₀-Einheit formuliert, analog zu den molekularen Clustern, würden beide Clustertypen in der quaternären Verbindung mit den formal dreifach positiv geladenen Iridiumatomen und den negativ geladenen Liganden jeweils eine zweifach positive Gesamtladung aufweisen. Dem gegenüber stehen allerdings nur zwei einfach geladene (InBr₄)⁻-Gruppen. Die In–Br-Abstände mit 248,8(1)–251,2(1) pm liegen dabei im Bereich wie sie auch in K[In³⁺Br₄] (249,36(2)–252,0(3) pm) [115] gefunden werden und geben keinen Hinweis ein In⁺ in dem komplexen Anion zu formulieren. Auch die Berechnung der Bindungswalenz für die Indiumatome in der quaternären Verbindung, nach dem Modell von *Brese* und *O’Keeffe* [91], ergibt in Summe eine Valenz von 3,15.

Dazu wurden zunächst die Bindungswertigkeiten für die einzelnen In–Br-Kontakte nach folgender Formel berechnet:

$$v_{ij} = \exp\left(\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right) \quad (5)$$

Dabei ist d_{ij} der experimentell gefundene Abstand zwischen den Atomen, R_{ij} ist der Bindungswertigkeitsparameter, welcher hier 241 pm beträgt und b eine empirisch ermittelte Konstante von 37 pm. Aus der Summation der berechneten Bindungswertigkeiten zwischen den Indium- und Bromatomen kann dann im Anschluss die Wertigkeit für die Indiumatome mit folgender Formel erhalten werden:

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad (6)$$

Tabelle 6: Die Bindungswertigkeiten zwischen den Indium- und Bromatomen im komplexen Anion der quaternären Verbindung $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$.

Bindung	d_{InBr}	v_{InBr}
In–Br13	250,4(1)	0,776
In–Br14	251,2(1)	0,759
In–Br15	249,1(1)	0,803
In–Br16	248,8(1)	0,810
$\sum v$		3,148

Einer der beiden Clustertypen, so die Vermutung, beinhaltet, auch aufgrund der nahezu symmetrischen Bindungslängen in der Te_3 -Sequenz, ein $\text{Te}_3^{\bullet-}$ -Radikalanion. Damit wäre das homonukleare Te_{10} -Fragment mit den vier zweibindigen $\text{Te}^{\pm 0}$ -Atomen und den zwei $\text{Te}_3^{\bullet-}$ -Radikalanionen insgesamt zweifach negativ geladen. Die negative Ladung würde dann innerhalb des Clusters durch die zwei Ir^{3+} und den vier $(\text{TeBr}_3)^-$ -Liganden ausgeglichen werden. Der zweite Clustertyp mit einer zweifach positiven Gesamtladung würde dementsprechend die Ladung der beiden einfach negativ geladenen $(\text{InBr}_4)^-$ -Gruppen in der Kristallstruktur kompensieren.

Zum Nachweis des radikalischen Charakters wurde eine Pulverprobe der quaternären Verbindung bei 293 K mit einem X-Band-ESR-Spektrometer untersucht. Wie in Abbildung 27 auf der nächsten Seite zu sehen, zeigt das erhaltene Spektrum eindeutig ein intensives Signal und bestätigt somit die Vermutung eines $\text{Te}_3^{\bullet-}$ -Radikalanions mit $g = 1,999$. Da

in beiden Clustertypen die Differenz der Te–Te-Abstände in den linearen Sequenzen sich lediglich um 1 pm unterscheidet kann im Moment keine eindeutige Zuordnung getroffen werden, welcher Cluster den radikalischen Charakter hervorruft. Zudem sind dreiatomige, chalcogenhaltige Radikalanionen mit 19 Valenzelektronen nicht unbekannt wie das Ozonid O₃^{•-} ($g_1 = 2,0174$) [116], das S₃^{•-} ($g_1 = 2,004$) [117] oder das TeS₂^{•-} ($g_1 = 2,0804$) [118] beweisen. In der Kristallstruktur von (CuBr)₅Cu₆[TeS₂^{•-}]₄[TeS₂]₂²⁻ liegen, ähnlich wie in (Ir₂Te₁₄Br₁₂)₂(InBr₄)₂, zwei nahezu identische, dreiatomige Q₃-Gruppen vor ($Q = \text{Te}$ oder Te und S). Die TeS₂-Einheiten in der kupferhaltigen Verbindung sind ebenfalls nicht anhand der gefundenen Te–S-Bindungslängen zu unterscheiden (Te–S: 236,99(4) pm und 237,92(4) pm). Quantenchemische Rechnungen könnten das Zuordnungsproblem der Radikaleigenschaften in der quaternären Verbindung (Ir₂Te₁₄Br₁₂)₂(InBr₄)₂ jedoch lösen.

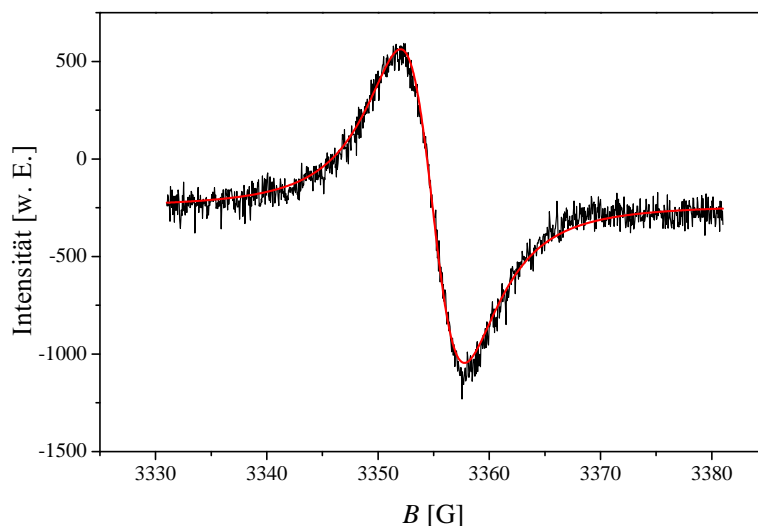


Abbildung 27: X-Band ESR-Spektrum der Verbindung (Ir₂Te₁₄Br₁₂)₂(InBr₄)₂ bei 293 K und 9,39 GHz.

Die quaternäre Verbindung ist dann als Kristallstruktur mit einem zweifach positiv geladenen Cluster, $\{[\text{Ir}^{3+}_2(\text{Te}^{\pm 0})_4(\text{Te}^{+0,5})_4(\text{Te}^-)_2](\text{Te}^{2+}_2\text{Br}^-_6)_2\}^{2+}$, dessen Ladung durch zwei einfach negativ geladene (In³⁺Br⁻₄)⁻-Gruppen ausgeglichen wird sowie einem neutralen Cluster, $[\text{Ir}^{3+}_2(\text{Te}^{\pm 0})_4(\text{Te}_3^{\bullet-})_2](\text{Te}^{2+}_2\text{Br}^-_6)_2$, zu formulieren.

5 Neutrale Te_6 -Ringe in Koordinationspolymeren und Clusterverbindungen

5.1 Die Koordinationspolymere $M\text{Te}_6X_3$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

5.1.1 Experimentelles

Präparation

Die ternären Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $[M(\text{Te}_6)]X_3$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden aus der thermischen Umsetzung von stöchiometrischen Eduktgemischen aus Tellur (>99,999 %, Fluka), Iridium (99,9 %, Chempur) bzw. Rhodium (aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, siehe Tabelle 17 auf Seite 114) und TeX_4 (siehe Tabelle 17 auf Seite 114) ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) erhalten. Für die Synthese von $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{I}_3$ wurde zum stöchiometrischen Gemenge zusätzlich 100 mg I_2 (Merck, zweimal sublimiert über BaO_2) und für $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Br}_3$ 100 μl Br_2 (>99,0%, Sigma-Aldrich) hinzugefügt sowie für $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ mit einem 40 %-igen Überschuss an TeCl_4 gearbeitet. Die Quarzglasampullen ($l = 120$ mm, $d = 15$ mm), in denen das Eduktgemenge vorlag, wurden bei Temperaturen zwischen 300 und 350 °C⁶ in Röhrenöfen umgesetzt. Zunächst wurden die Ampullen mit 25 K/h auf die Reaktionstemperatur erhitzt, bei dieser Temperatur sieben Tage belassen und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Nach Öffnen der Ampulle wurde überschüssiges TeX_4 durch mehrfaches Waschen des Reaktionsproduktes mit absolutem Ethanol (99,9%, VWR) entfernt. Die schwarzen, glänzenden Kristalle sind luftstabil und inert gegen Wasser. Der röntgenographische Nachweis zur erfolgreichen Darstellung der Verbindungen ist im Anhang in den Abbildung 74 auf Seite 125 bis Abbildung 79 auf Seite 127 gegeben.

Röntgenographische Kristallstrukturbestimmung

Die Aufnahme von Reflexintensitäten ausgewählter Einkristalle erfolgte am Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Firma Stoe) für $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{Br}_3$ und am Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Firma Stoe) für $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ bei 293(2) K. Die optische Beschreibung der Kristallgestalt wurde anschließend mit Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert [64] und eine numerische Absorptionskorrektur [62] durchgeführt. Die Datensammlung von Reflexintensitäten von Einkristallen der Verbindungen $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]X_3$ ($X = \text{Cl}, \text{I}$) und $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]X_3$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) wurden mit dem Vierkreisdiffraktometer Kappa APEX II (CCD-Detektor) vorgenommen. Anhand der Daten wurde jeweils eine numerische Absorptionskorrektur mit dem Programm *SADABS* [65]) vorgenommen. Die Kristallstrukturen der

⁶ Die Synthesetemperatur für $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]X_3$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) und $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{I}_3$ liegt bei 300 °C, für $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ bei 320 °C und für $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]X_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) bei 350 °C.

Verbindungen $[M(\text{Te}_6)]X_3$ wurden mit Direkten Methoden und nachfolgenden Fourier-Synthesen gelöst und gegen F_o^2 verfeinert [66, 83]. Zum Abschluss der Strukturverfeinerung [66, 83] wurden für alle Atome anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt. Die kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindungen sowie die Lage- und Auslenkungsparameter sind im Anhang ab Tabelle 57 auf Seite 166 bis Tabelle 74 auf Seite 177 hinterlegt.

5.1.2 Ergebnisse und Diskussion der Kristallstrukturen

Die Verbindungen mit der Zusammensetzung $[M(\text{Te}_6)]X_3$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $R\bar{3}c$. In den Kristallstrukturen der ternären Koordinationspolymere verlaufen entlang der c -Achse lineare, positiv geladene $[M(\text{Te}_6)]^{3+}$ -Ketten ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) (Abbildung 28). In den polymeren Ketten sind abwechselnd ein elektronenreiches Übergangsmetallatom und sechsgliedrige Tellurringe, die in Sesselkonformation vorliegen, koordinativ gebunden. Isolierte Halogenidionen, welche sich in der Ebene der Übergangsmetallatome befinden, dienen einerseits zum Ladungsausgleich der positiv geladenen Ketten und verbrücken andererseits innerhalb eines Stranges benachbarte Te_6 -Ringe (Abbildung 29 auf der nächsten Seite). Die rhomboedrischen Kristallstrukturen der Verbindungen zeigen das Motiv einer hexagonalen Stabpackung, welche sich im Habitus (hexagonale Stäbe) der Kristalle widerspiegelt.

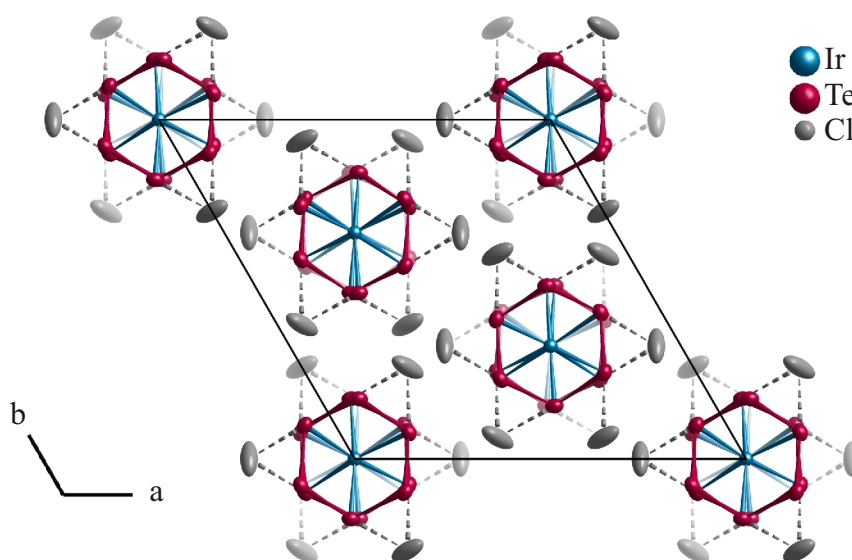


Abbildung 28: Projektion der Elementarzelle von $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ mit Blickrichtung entlang der c -Achse.

Wie in den bereits diskutierten molekularen Clusterverbindungen sind die elektronenreichen Übergangsmetallatome in den Koordinationspolymeren $[M(\text{Te}_6)]X_3$ ebenfalls oktaedrisch durch die Telluratome umgeben, die hier als Zwei-Elektronen-Donoren fungieren. Mit den je zwei Elektronen von sechs Telluratomen und den sechs Valenzelektronen der Übergangsmetalle ist auch in diesen Verbindungen die 18-Elektronenregel für ein Ir^{3+} bzw. Rh^{3+} Kation erfüllt. Den Telluratomen wird die Oxidationsstufe ± 0 zugeordnet, da sie

abgesehen von ihren Donoreigenschaften lediglich zwei homonukleare Bindungen, wie im elementaren Tellur eingehen. Da jedes Telluratom des sechsgliedrigen Tellurringes mit dem Bindungsmodus $\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3$ an der Koordinierung der Übergangsmetallatome beteiligt ist, wird eine hoch symmetrische Anordnung realisiert, die als ein Ausschnitt aus dem α -Polonium Strukturtyp oder als Kette von trans-eckenverknüpften $[M_2\text{Te}_6]$ -Heterokubanen beschrieben werden kann (Abbildung 29).

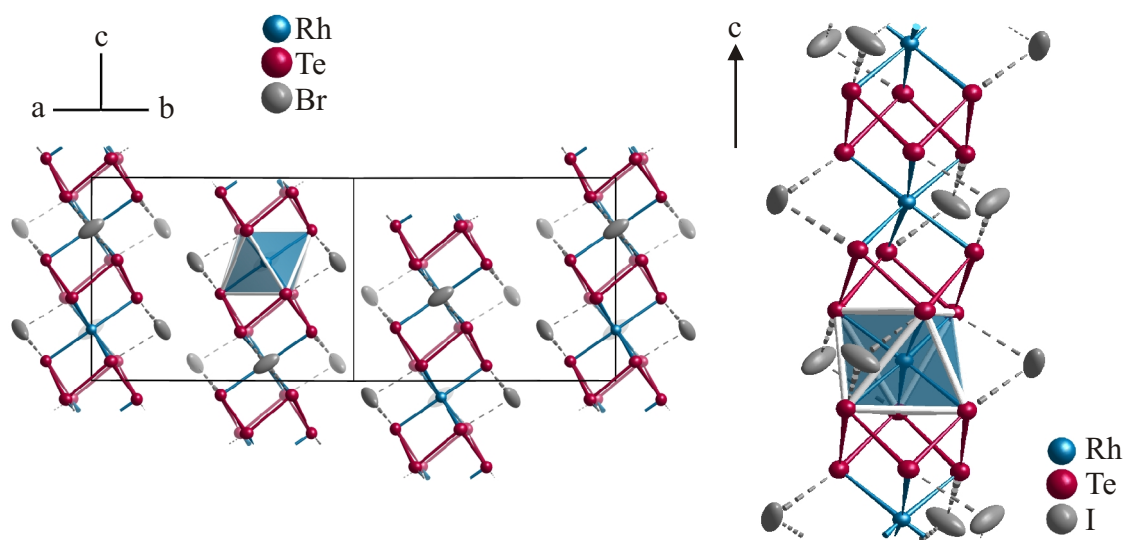


Abbildung 29: Links: Ausschnitt aus der Elementarzelle von $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Br}_3$ entlang der $[110]$ -Richtung. Rechts: der quasi-eindimensionale *catena*-[Rhodium- $\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3$ -cyclo-hexatellur]-Strang des Koordinationspolymers $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{I}_3$.

Bei den Tellurpolykationen sind darüber hinaus weitere sechsgliedrige Einheiten, wie Te_6^{2+} und Te_6^{4+} , in einer Vielzahl von Verbindungen bekannt. Der Aufbau dieser polykationischen Spezies lässt sich direkt aus einem hypothetischen, nicht-koordinierenden *cyclo*-Hexatellurring ableiten. Dieser neutrale, sechsgliedrige Ring würde 36 Valenzelektronen tragen und mit einer Sesselkonformation analog dem S_6 und *cyclo*-Hexaselen [119] vorliegen. Um zur Struktur des zweifach positiv geladenen Tellurpolykations mit insgesamt 34 Valenzelektronen zu gelangen, müssen formal zwei Elektronen entfernt werden. Wie in Abbildung 30 dargestellt, kommt es dabei zu einer Änderung der Konformation (Bootkonformation). Eine vergleichbare Situation findet sich auch beim Übergang von S_8 zu S_8^{2+} , welches in einer *exo*-*endo*-Konformation vorliegt. In dem prismatischen Gerüst des

Kations Te_6^{2+} entfällt auf eine Prismenkante, die die beiden Dreiecksflächen verbindet, sowie auf eine Kante innerhalb der Dreiecksfläche keine Bindung. Werden im nächsten Schritt wieder zwei Elektronen entfernt, kommt man zum trigonal-prismatischen Te_6^{4+} in dem alle Kanten der Dreiecksflächen nun einer Bindung entsprechen.

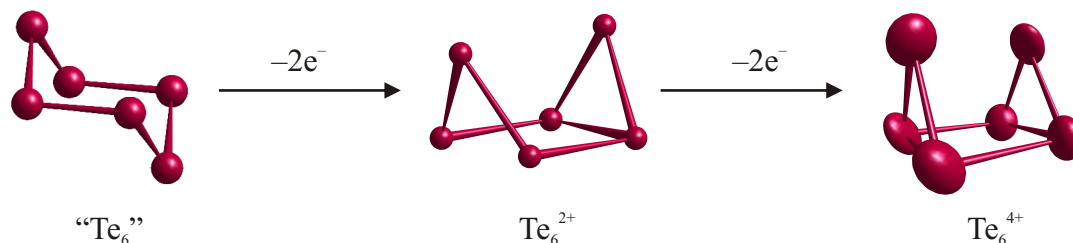


Abbildung 30: Der schrittweise Übergang eines ungeladenen Te_6 -Rings in Sesselkonformation zum Polykation Te_6^{4+} über das Te_6^{2+} durch Entfernen von je einem Elektronenpaar pro Schritt.

In den ternären Koordinationspolymeren zeigt sich hingegen wieder eine starke Bindung der Telluratome an die elektronenreichen Übergangsmetallatome, die an den interatomaren M -Te-Abständen abzulesen ist (Tabelle 7 auf der nächsten Seite). Diese unterscheiden sich nur marginal zu den ebenfalls oktaderisch umgebenen Übergangsmetallatomen der entsprechenden binären Phasen $M\text{Te}_2$ (IrTe_2 [90]: $\text{Ir-Te} = 265,05(2)$ pm und RhTe_2 [89]: $\text{Rh-Te} = 264,89(3)$ pm) und zu denen der molekularen Clusterverbindungen $[M_2(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$. Deutlich länger als in den entsprechenden binären Verbindungen TeCl_2 [120] ($\text{Te-Cl}: 232$ pm), TeBr_2 [121] ($\text{Te-Br}: 250$ pm) bzw. zwischem den Telluratomen, die in β -TeI zusätzlich terminale Iodatome binden ($\text{Te-I}: 274,22(1)$ pm) sind hingegen die interatomaren Te-X -Abstände ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Eine etwas breitere Variation der Bindungslängen findet sich jedoch in der zyklischen Te_6 -Einheit. Vergleicht man hier die interatomaren Te-Te -Abstände der ternären Koordinationspolymere miteinander, kommt man zur Abfolge: $[M(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3 < [M(\text{Te}_6)]\text{Br}_3 < [M(\text{Te}_6)]\text{I}_3$. Dabei reagieren die Telluratome auf den größeren Platzbedarf der Iodidionen, die über eine ionische Wechselwirkung zwei Tellurringe miteinander verbrücken und dementsprechend weiter auseinander rücken. Anhand eines Bindungslänge-Bindungsstärke Vergleichs [91] ergibt sich für die chlorhaltigen Verbindungen eine Bindungswert von 0,3, für die bromhaltigen 0,35 und für die iodhaltigen 0,42. Die ionische Wechselwirkung zwischen den Halogenidionen und den Telluratomen in den ternären Koordinationspolymeren ist gegenüber einer schwächeren kovalenten Wechselwirkung somit dominierend.

Genauere Einblicke zu diesem Sachverhalt werden in Kapitel 8 anhand quantenchemischer Rechnungen gegeben.

Tabelle 7: Ausgewählte interatomare Abstände (in [pm]) und Winkel (in [°]) für die Verbindungen $[M(\text{Te}_6)]X_3$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Operationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): x, y, z , (ii): $-y, x-y, z$; (iii): $-x+y, -x, z$; (iv): $x-y, -y, -z+0,5$; (v): $-x, -x+y, -z+0,5$; (vi): $y, x, -z+0,5$; (vii): $y, -x+y, 1-z$; (viii): $-x, -y, 1-z$; (ix): $x-y, x, 1-z$. (*): $\text{Te}^{\text{i}}-\text{Te}^{\text{vii}}$; $\text{Te}^{\text{vii}}-\text{Te}^{\text{iii}}$; $\text{Te}^{\text{iii}}-\text{Te}^{\text{viii}}$; $\text{Te}^{\text{viii}}-\text{Te}^{\text{ii}}$; $\text{Te}^{\text{ii}}-\text{Te}^{\text{ix}}$; $\text{Te}^{\text{ix}}-\text{Te}^{\text{i}}$.

	$M-\text{Te}^{\text{i-vi}}$	$\text{Te}-\text{Te}^{(*)}$	$\angle \text{Te}-\text{Te}-\text{Te}$	$\text{Te}\cdots X$	
$\text{Rh}(\text{Te}_6)\text{Cl}_3$	266,68(3)	284,75(4)	83,81(1)	$\text{Te}^{\text{i}} - \text{Cl}^{\text{i}}$	281,0(1)
$\text{Rh}(\text{Te}_6)\text{Br}_3$	267,50(1)	286,04(2)	83,34(1)	$\text{Te}^{\text{i}} - \text{Br}^{\text{i}}$	292,36(3)
$\text{Rh}(\text{Te}_6)\text{I}_3$	267,73(2)	288,71(3)	82,04(1)	$\text{Te}^{\text{i}} - \text{I}^{\text{i}}$	308,03(3)
$\text{Ir}(\text{Te}_6)\text{Cl}_3$	266,47(0)	285,85(1)	83,32(0)	$\text{Te}^{\text{i}} - \text{Cl}^{\text{i}}$	281,05(4)
$\text{Ir}(\text{Te}_6)\text{Br}_3$	268,15(5)	287,26(8)	82,98(3)	$\text{Te}^{\text{i}} - \text{Br}^{\text{i}}$	293,0(1)
$\text{Ir}(\text{Te}_6)\text{I}_3$	267,46(2)	289,92(2)	81,61(1)	$\text{Te}^{\text{i}} - \text{I}^{\text{i}}$	308,41(3)

Des Weiteren hat die koordinative Beteiligung aller Telluratome der zyklischen Einheit zu den Übergangsmetallatomen eine erhebliche Ringspannung in den Te_6 -Einheiten zur Konsequenz. Die Winkel zwischen den Telluratomen liegen für die Koordinationspolymere im Bereich von ca. 81–84°, wobei die iodhaltigen Verbindungen die geringsten Winkel aufweisen (Tabelle 7). Um einen Eindruck zu bekommen, wie stark die Verzerrung der koordinierenden Ringe ist, können zum Vergleich die tellurreichen Verbindungen $[(\text{Re}_6\text{Te}_8)(\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2]$ [60] und $(\text{AgI})_2\text{Te}_6$ [59] herangezogen werden. In diesen existieren in ähnlicher Weise zyklische Te_6 -Einheiten mit Sesselkonformation. Aufgrund der Tatsache, dass sich in diesen Verbindungen jedoch nur vier der sechs Telluratome an der Koordination der Übergangsmetallatome beteiligen, sind die Winkel im Vergleich zu den Koordinationspolymeren deutlich aufgeweitet. In $[(\text{Re}_6\text{Te}_8)(\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2]$ betragen diese 92,23(1)–104,92(1)° und in der silberhaltigen Verbindung liegen sie in einem Bereich von 95,89(1)–100,23(2)°. Die Ringspannung in den hexazyklischen Einheiten ist verständlicherweise beachtlich herabgesetzt, da weniger Ringatome zusätzliche koordinative Bindungen eingehen.

Da im Gegensatz zu den leichteren Homologen Schwefel und Selen die erfolgreiche Isolierung eines neutralen, nicht-koordinierenden Te_6 -Moleküls in kristalliner Form noch aussteht, wird der Vergleich hier stellvertretend anhand von selenhaltigen Verbindung kurz

vorgestellt. Neben der allotropen Modifikation des *cyclo*-Hexaselens [119], in der ungebundene Selenringe mit einem Se–Se–Se-Winkel von $100,93(1)^\circ$ vorliegen, gibt es eine ganze Reihe interessanter Verbindungen, in denen diese hexazyklischen Ringe an mindestens zwei Selenatomen eine koordinative Wechselwirkung erfahren. Als erstes Beispiel sind hier die Verbindungen $\text{Pd}X_2\text{Se}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [122,123] zu nennen, in denen sich die Winkel ($96\text{--}102^\circ$) nur geringfügig von den isolierten Se_6 -Ringen unterscheidet. Sind vier Selenatome an die Übergangsmetallatome gebunden, wie in CuBrSe_3 [124,125] ($96,76(2)\text{--}105,67(1)^\circ$) und $(\text{AgI})_2\text{Se}_6$ [59] ($97,95(1)\text{--}100,72(1)^\circ$), so lässt sich allerdings auch hier keine dramatische Auswirkung hinsichtlich einer verstärkten Ringspannung erkennen. Die Umsetzung von elementarem Selen mit $\text{Ag}[A]$ ($[A]^- = [\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6]^-$, $[\text{Ag}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$) in SO_2 führte auf eine ganze Reihe von polymeren Verbindungen mit ein- und zweidimensionalen Strängen, in denen Se_6 -Ringe als Liganden für Silberkationen dienen [126]. Besonders in $[\text{Ag}(\text{Se}_6)][\text{Ag}_2(\text{SbF}_6)_3]$ zeigt der Strang mit einer abwechselnden Abfolge homonuklearer Selenringe und Ag^+ -Ionen den gleichen Aufbau wie in den Koordinationspolymeren $[M(\text{Te}_6)]X_3$ mit Beteiligung aller Ringatome zur Koordination der Übergangsmetallatome. Allerdings ist der $[\text{Ag}(\text{Se}_6)]^+$ -Strang hier in ein komplexes $[\text{Ag}_2(\text{SbF}_6)_3]$ -Netzwerk eingelagert. Jedoch zeigt sich auch hier keine zunehmende Ringspannung durch eine starke Bindung an die Silberkationen. Die Ag–Se-Abstände mit $284,08(1)\text{--}306,36(2)$ pm sind rund 16 pm länger als in $(\text{AgI})_2\text{Se}_6$ und die Winkel in den Selenringen mit $99,61(7)\text{--}100,05(6)^\circ$ vergleichbar mit denen der unkoordinierten Ringe in der allotropen Modifikation des *cyclo*-Hexaselens. Es bestätigt sich zwar eine prinzipielle strukturelle Verwandtschaft im Aufbau der polymeren Stränge zwischen den Selenringen der silberhaltigen Verbindungen und der Koordinationspolymere $[M(\text{Te}_6)]X_3$, die aber im Detail keinem Vergleich aufgrund der unterschiedlichen Bindungsstärke standhalten.

Magnetische Eigenschaften

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurde exemplarisch an einem Pulverpressling der Verbindung $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ in Abhängigkeit von der Feldstärke (0,1–70 kOe) in einem Temperaturbereich von 1,8–400 K mit einem SQUID-Magnetometer (MPMS-XL 7, Quantum Design) durchgeführt (Abbildung 31 auf der nächsten Seite). In Abbildung 32 auf der nächsten Seite ist der Verlauf der molaren Suszeptibilität und der reziproken Suszeptibilität bei 70 kOe in Abhängigkeit von der Temperatur gegeben. Die Verbindung ist diamagnetisch und es treten keine magnetischen Phasenübergänge auf. Der Anstieg der Suszeptibilität bei niedrigen Temperaturen kann auf eine geringe paramagnetische Verunreinigung hindeuten.

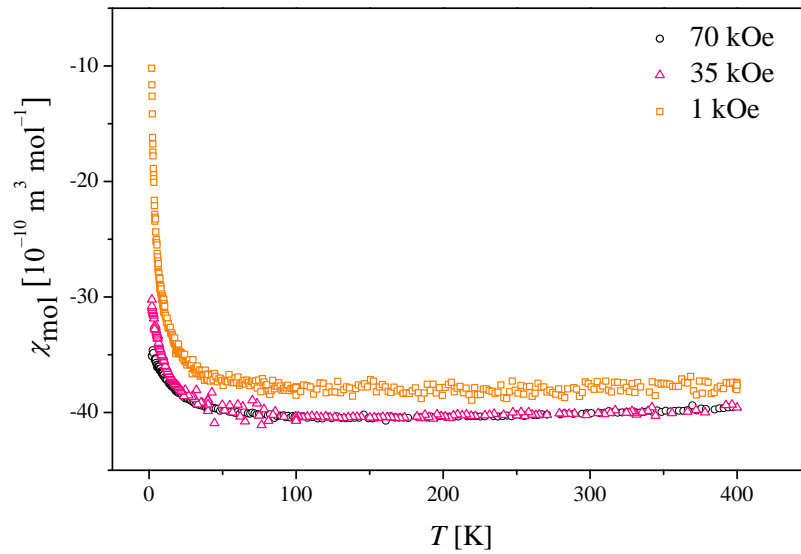


Abbildung 31: Die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität χ_{mol} der Verbindung $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ bei Feldstärken zwischen 1-70 kOe im Temperaturbereich von 1,8-400 K.

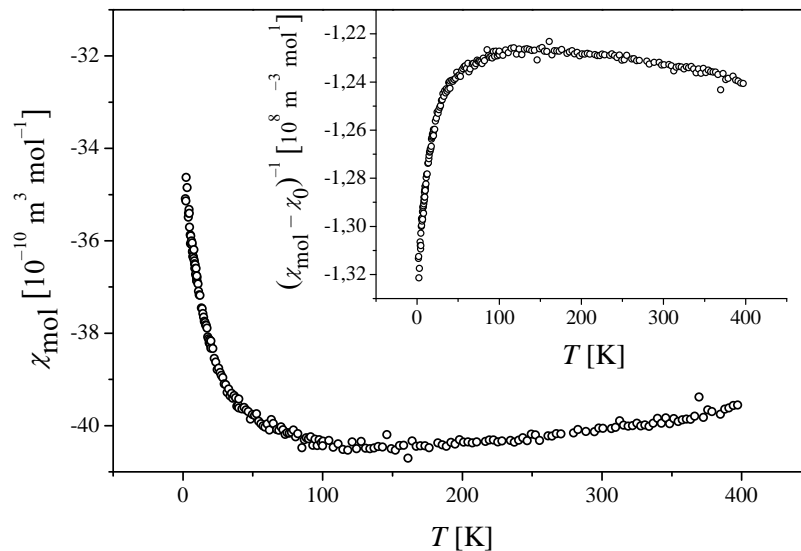


Abbildung 32: Die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität χ_{mol} und der reziproken Suszeptibilität $1/(\chi_{mol} - \chi_0)$ der Verbindung $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ bei einer Feldstärke von 70 kOe im Temperaturbereich von 1,8-400 K.

5.2 Die molekulare Clusterverbindung $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$

5.2.1 Experimentelles

Präparation

Schwarze, metallisch glänzende Kristalle von $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ wurden in hoher Ausbeute bei der thermischen Umsetzung von Ruthenium (99 %, Riedel de Haen), Tellur (99,999 %, Fluka) und TeBr_4 (99,9 %, Strem, zweifach sublimiert) oder Br_2 (>99,0 %, Sigma-Aldrich) im stöchiometrischen Verhältnis erhalten. In einem Rohrofen wurden die abgeschmolzenen Quarzglasampulle ($l = 120$ mm, $d = 15$ mm) auf 300 °C innerhalb von 12 h erhitzt, bei dieser Temperatur für sieben Tage belassen und anschließend auf Raumtemperatur innerhalb von 48 h abgekühlt. Überschüssiges TeBr_4 , resultierend aus der nicht phasenreinen Synthese der Verbindung, konnte durch Waschen mit absolutem Ethanol (99,9%, VWR) entfernt werden. Die Verbindung zeigt sich luftunempfindlich sowie inert gegenüber Wasser und alkoholischen Lösungsmitteln. Das Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes (Abbildung 80 auf Seite 128) zeigt neben den Reflexen von $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ noch weitere Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln, welche jedoch nicht mit Hilfe der Strukturdatenbanken zu identifizieren waren.

Röntgenographische Kristallstrukturbestimmung

Die Datensammlung von Reflexintensitäten eines Einkristalls wurde mit dem Vierkreisdiffraktometer Kappa APEX II (CCD-Detektor) vorgenommen. Die Integration erfolgte mit dem Bruker Software-Paket *SAINTE* [63]. Die numerische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm *SADABS* [65] durchgeführt. Die Strukturlösung mit Direkten Methoden [66, 83] gelang in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). In der asymmetrischen Einheit treten ein Ruthenium- sechs Tellur- und acht Bromatome, welche mit den symmetrieäquivalenten Atomen den inversionssymmetrischen $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ Cluster definieren. Zum Abschluss der Strukturverfeinerung [66, 83] wurden für alle Atome anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt. Die Lage- und Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 76 auf Seite 179 und 77 auf Seite 180 aufgelistet.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion der Kristallstruktur

Die aus diskreten Molekülen aufgebaute Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einer pseudoinnenzentrierten Anordnung der voneinander isolierten Cluster (Abbildung 33). Je nach Betrachtungsweise kann der molekulare Cluster entweder als Te_6 -Ring der durch zwei $(\text{Ru}^{2+}\text{Te}^{2+}_3\text{Br}_8)$ -Kappen umgeben ist oder als $[\text{Ru}_2\text{Te}_6]^{4+}$ -Heterokuban, welches zusätzlich mit Bromidotellurat-Gruppen koordiniert ist, beschrieben werden. Diese tellurreiche Clusterverbindung kombiniert also strukturelle Bausteine der quasi-eindimensionalen Koordinationspolymere $[M(\text{Te}_6)]X_3$ mit seinen $[M-(\text{Te}_6)-M]$ -Einheiten und den Halogenidotelluratgruppen, die auch in den molekularen Clusterverbindungen $[M_2(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$ vorliegen.

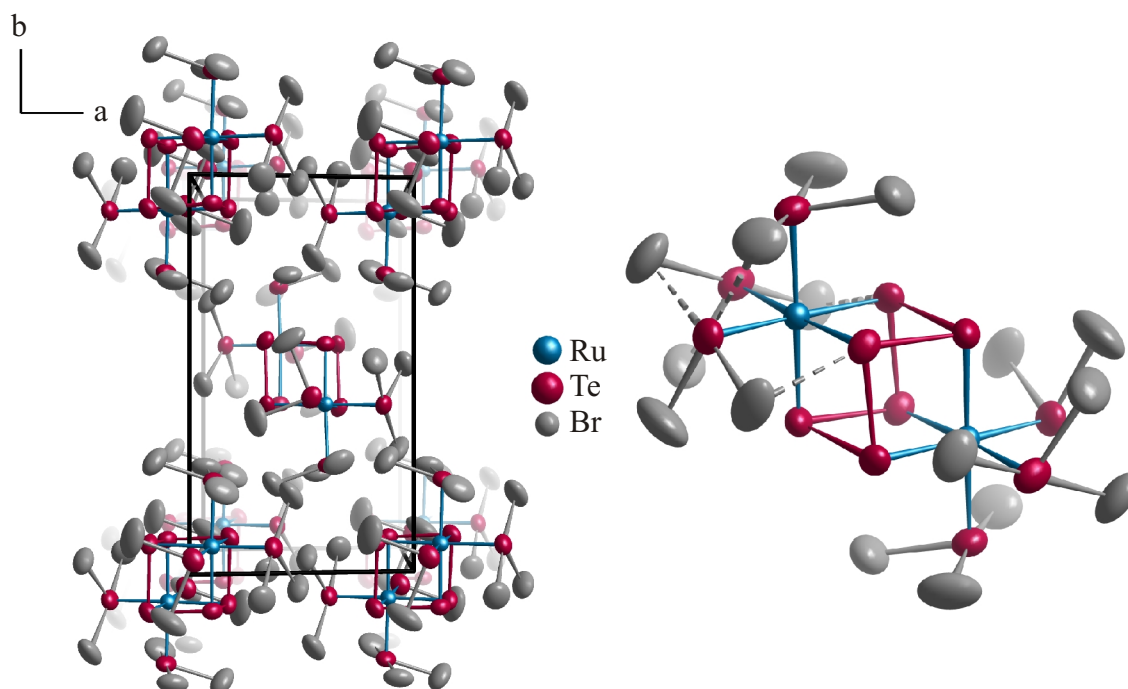


Abbildung 33: Links: Anordnung der molekularen Cluster $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ in der Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der c -Achse. Rechts: Der molekulare Cluster $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$: ein Te_6 -Ring in Sesselkonformation der zur oktaedrischen Umgebung der Rutheniumatome beiträgt. Diese heterokubananaloge Einheit ist zusätzlich durch Bromidotelluratgruppen koordiniert.

Mit Winkeln von $172,70(2)^\circ$ und $175,23(3)^\circ$ lassen sich die nahezu linearen $[\text{Br}-\text{Te}-\text{Br}]$ -

Sequenzen in den Bromidotelluratgruppen, wie in den molekularen Clusterverbindungen $[\text{M}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$, anhand von $3c4e$ -Bindungen erklären (Abbildung 34). Die interatomaren Te–Br–Abstände weisen entsprechend ihrer Bindungssituation wiederum eine deutlich Differenzierung auf (Tabelle 8 auf der nächsten Seite). Die Abstände zwischen den Atomen, die einen Anteil zur Mehrzentrenbindung leisten ($[\text{Br}6\text{–Te}6\text{–Br}8]$ und $[\text{Br}5\text{–Te}5\text{–Br}3]$), sind rund 20 pm länger als zwischen denen, die über eine $2c2e$ -Bindung miteinander gebunden sind ($\text{Br}1\text{–Te}4$, $\text{Br}2\text{–Te}4$, $\text{Te}6\text{–Br}7$ und $\text{Te}5\text{–Br}4$).

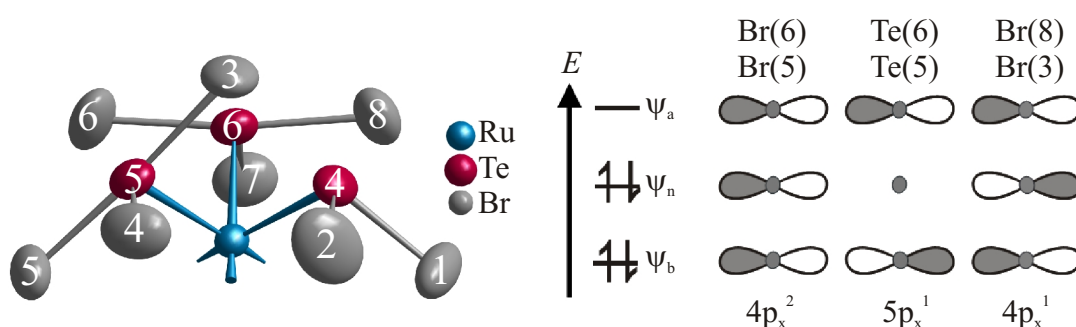


Abbildung 34: Links: Darstellung einer $(\text{Ru}(\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2)$ -Kappe, die den zyklischen Te_6 -Ring umschließt. In den linearen $[\text{Br}\text{–Te}\text{–Br}]$ -Sequenzen der Bromidotelluratgruppen finden sich $3c4e$ -Bindungen. Rechts: Das dazugehörige Molekülorbitalschema zur $3c4e$ -Bindung.

Auch der in Sesselkonformation vorliegende hexazyklische Ring in der molekularen Clusterverbindung $\text{Ru}_2(\text{Te}_6)(\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ erfährt aufgrund der starken Bindung zu den Rutheniumatomen eine extreme Ringspannung; die Winkel liegen in einem sehr engen Bereich von $81,28(1)\text{--}82,79(1)^\circ$. Dabei ist nicht nur der gemittelte interatomare Ru–Te-Abstand mit 264,5 pm geringfügig länger als in RuTe_2 (Markasit-Typ, Ru–Te = 263,52(6) pm) [88] auch die Winkel im Ru–Te-Oktaeder mit $86,93(1)\text{--}94,21(1)^\circ$ weichen nicht stark von einer ideal oktaedrischen Umgebung ab. Der homonukleare Ring scheint sich somit sehr flexibel der Koordination an die Übergangsmetallatome anzupassen, deren nahezu ideal oktaedrische Umgebung den strukturellen Rahmen vorgibt. Die Te–Te-Bindungslängen des homonuklearen Ring sind im Vergleich zu denen in den ternären Koordinationspolymeren $[\text{M}(\text{Te}_6)]\text{X}_3$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit 280,52(3)–285,38(3) pm etwas kürzer. Dabei findet sich der kürzeste Abstand zwischen Te(1) und Te(3), den beiden Ringatomen die zusätzlich noch schwache Wechselwirkungen zu Bromatomen aus den Bromidotelluratliganden erfahren. Dass dieser „Kontakt“ als schwach anzusehen ist, ergibt

sich jedoch schon aus den relativ langen Abständen von 307,43(5) pm und 319,57(6) pm. In Analogie zu den bisherigen Ausführungen über die Donoreigenschaften der Telluratome, der 18-Elektronenregel und den Bindungsverhältnissen in den Halogenotelluratgruppen entspricht der molekulare Cluster der gegliederten Formel: $\text{Te}_6^{\pm 0}(\text{Ru}^{2+}\text{Te}^{2+}_3\text{Br}^-_8)_2$.

Tabelle 8: Ausgewählte interatomare Abstände (in [pm]) und Winkel (in [°]) für $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$. Operationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: (*i*): $-x, -y, -z$

Ru–Te–Abstände		Te–Te–Abstände im Te_6 Ring		Te–Br–Abstände in den Liganden	
Ru–Te1	265,37(3)	Te1–Te2 ⁱ	281,01(4)	Te4–Br1	260,86(5)
Ru–Te2	266,06(3)	Te1–Te3 ⁱ	280,52(3)	Te4–Br2	252,22(5)
Ru–Te3	267,63(4)	Te2–Te1 ⁱ	281,01(4)	Te5–Br3	279,49(6)
Ru–Te4	262,33(4)	Te2–Te3 ⁱ	285,38(3)	Te5–Br4	250,75(5)
Ru–Te5	263,97(4)	Te3–Te1 ⁱ	280,52(3)	Te5–Br5	268,75(5)
Ru–Te6	261,39(3)	Te3–Te2 ⁱ	285,38(3)	Te6–Br6	270,45(5)
				Te6–Br7	254,26(5)
				Te6–Br8	272,44(5)
\angle Te–Te–Te im Te_6 Ring		Te⋯Br–Abstände			
Te1–Te2 ⁱ –Te3	81,28(1)	Te1–Br1	319,57(6)		
Te2 ⁱ –Te3–Te1 ⁱ	82,43(1)	Te3–Br5	307,43(5)		
Te3 ⁱ –Te1–Te2 ⁱ	82,79(1)	Te4–Br3	299,31(5)		
		Te4–Br8	309,91(5)		

Wie sich zeigt, kann am Beispiel des molekularen Clusters $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ nun auch eine strukturelle Brücke zurück zum konzeptionellen Ausgangspunkt der ternären bzw. quaternären Bismutsubhalogenide geschlagen werden. Wie in Abbildung 35 auf der nächsten Seite zu sehen, präsentieren sich die bismutbasierten Subhalogenide $[\text{Bi}_{10}\text{Au}_2](\text{EBi}_3\text{X}_9)_2$ ($E = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) [127, 128] ebenfalls als molekulare Cluster. Diese können in vereinfachter Weise als die Kombination eines inneren homonuklearen Bismutkäfig, welcher ober- und unterhalb mit je einem Übergangsmetallatom koordiniert ist, und zwei daran gebundene (EBi_3X_9) -Gruppen beschrieben werden. Bei dem homonuklearen Käfig handelt es sich zwar um ein positiv geladenes Bi_{10}^{4+} Polykation und nicht um einen neutralen Ring, dennoch zeigen sich analoge Bindungsverhältnisse in den weiteren Strukturmotiven. Die Bindungen zwischen den nahezu linearen Einheiten aus

Bismut- und Bromatomen der $(E\text{Bi}_3X_9)$ -Kappen lassen sich wie die Te–Br-Kontakte der Bromidotelluratgruppen in $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ als 3c4e-Bindungen erklären.

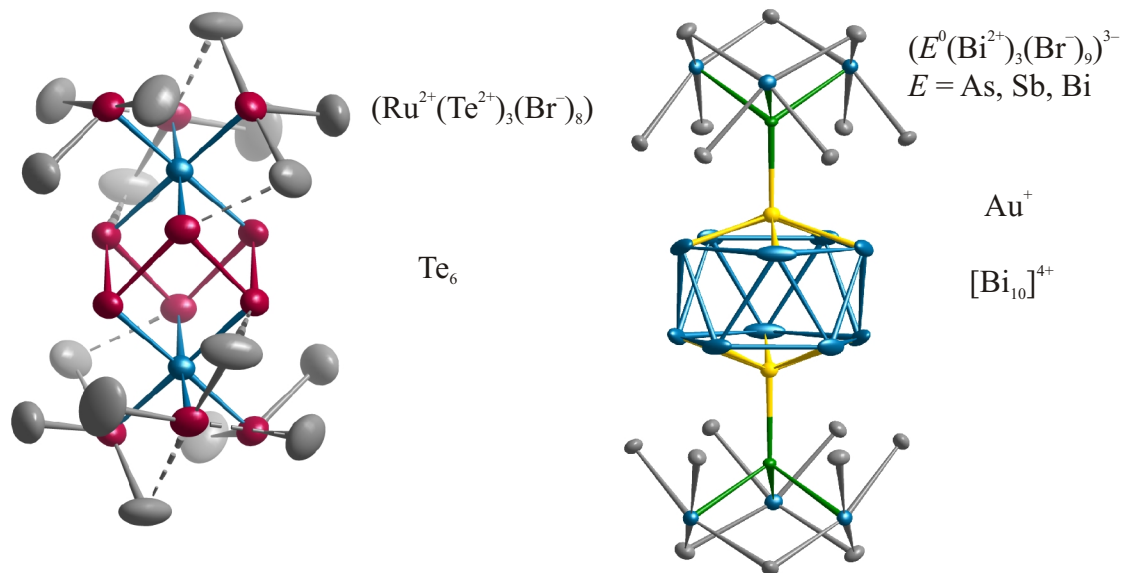


Abbildung 35: Gegenüberstellung der molekularen Clustereinheit $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ und des molekularen bismutbasierten Clusters $[\text{Bi}_{10}\text{Au}_2](E\text{Bi}_3X_9)_2$ ($E = \text{As, Sb, Bi; X} = \text{Cl, Br}$).

Einen ausgeprägteren Bezug hinsichtlich der strukturellen Gegebenheiten findet sich dagegen in der Verbindungsklasse der tellurreichen Rheniumcluster [101], insbesondere bei den tetranuklearen Komplexen $\text{Re}_4(Q)_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$ ($Q = \text{S, Se, Te}$) [23] und dem isostrukturellen $\text{Re}_4(\text{Te})_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8$. Das wichtigste strukturelle Fragment in diesen Verbindungen ist dabei das innere Re_4Q_4 -Heterokuban, welches hier allerdings nicht aus homonuklearen Ringen besteht. Ein fast regelmäßigen Re_4 -Tetraeder, dessen Dreiecksflächen zusätzlich mit je einem Telluratome überkappt ist, bildet in diesen Verbindungen das innere Gerüst, wobei im Gegensatz zum $[\text{Ru}_2\text{Te}_6]^{4+}$ -Heterokuban in $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ dieses stark verzerrt vorliegt. Abschließend zeigt sich auch in der Koordinationssphäre der Übergangsmetalle, die sowohl in den Rheniumkomplexen als auch in dem hier vorgestellten ternären Cluster mit Halidotelluratliganden erweitert ist, ein enge strukturelle Verwandtschaft.

6 Das Koordinationspolymer $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ – ein Te_8 -Ring mit neuartiger Konformation

6.1 Experimentelles

Präparation

Die ternäre Verbindung $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ wird röntgenographisch phasenrein erhalten, in dem ein Eduktgemisch bestehend aus Ruthenium (99 %, Riedel de Haën), Tellur (99,999 %, Fluka) und Tellurtetrachlorid (99,9 %, Strem, zweifach sublimiert) im molaren Verhältnis 2:13,7:1 und einer Cl_2 -Ampulle (ca. 100 mg) unter inerten Bedingungen eingewogen und in evakuierten Quarzglasampullen ($l = 120$ mm, $d = 15$ mm) umgesetzt wird. Das Substanzgemisch (Gesamteinwaage ca. 1g) wurde mit 25 K/h auf 300 °C erhitzt, sieben Tage bei dieser Temperatur getempert und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Öffnen der Ampulle wurde überschüssiges TeCl_4 durch mehrfaches Waschen des Reaktionsproduktes mit absolutem Ethanol (99,9 %, VWR) entfernt. Die erhaltenden schwarzen, im Aufflicht glänzenden Kristalle sind luftstabil und zeigen sich inert gegen Wasser und alkoholische Lösungsmittel. Die röntgenographische Reinheit des Produktes wurde mittels Pulverdiffraktometrie belegt (Abbildung 36 auf der nächsten Seite). Wiederum kommt es aufgrund des Kristallhabitus zu Textureffekten, die insbesondere Reflexe mit l -Anteil betreffen.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mit Hilfe der semiquantitativen EDX-Spektroskopie (Beschleunigungsspannung 15 kV) wurde die Zusammensetzung verifiziert. Das ermittelte Verhältnis Ru:Te:Cl beträgt 1:9:2 und stimmt nahezu mit der aus der Strukturanalyse erhaltenen Zusammensetzung überein (Abbildung 81 auf Seite 129).

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die peritektische Zersetzung der ternären Verbindung beginnt bei 340(5) °C unter Gleichgewichtsdruck (Heizrate 1 K·min⁻¹, DTA-DSC Labsys TMA System der Firma Setaram) in RuTe_2 (Tieftemperaturmodifikation) und TeCl_4 . Das hygroskopische TeCl_4 wurde nach dem Öffnen der Ampulle mit absolutem Ethanol entfernt und das Zersetzungsprodukt RuTe_2 anschließend röntgenographisch nachgewiesen.

Röntgenographische Kristallstrukturbestimmung

Die Aufnahme von Reflexintensitäten eines geeigneten Einkristalls erfolgte an einem Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Firma Stoe) bei 293(2)K. Die optische Beschreibung der

Kristallgestalt erfolgte mittels Video-Mikroskop und wurde anhand von Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert [64]. Daraufhin wurde eine numerische Absorptionskorrektur [62] durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und nachfolgenden Fourier-Synthesen gelöst und gegen F_o^2 verfeinert [66, 83]. Nachdem für alle Atome anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt wurden, konvergierte die Strukturverfeinerung mit Gütewerten von $R_1(1599 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,023$ und $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,051$ (Tabelle 78 auf Seite 181). Die Lage- und Auslenkungsparameter sind im Anhang in der Tabelle 79 auf Seite 182 und der Tabelle 80 auf Seite 182 aufgeführt; ausgewählte interatomare Abstände finden sich in Tabelle 9 auf Seite 75.

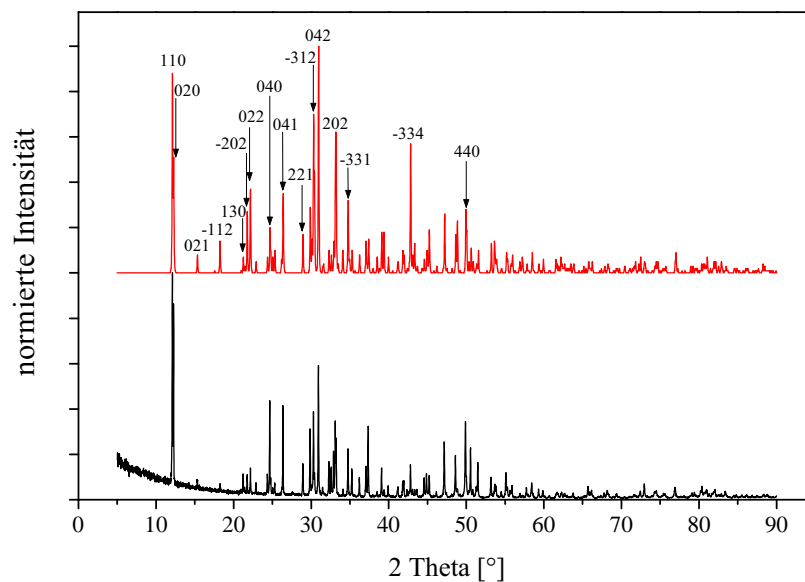


Abbildung 36: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$.

6.2 Ergebnisse und Diskussion der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur dieses tellurreichen Koordinationspolymers gliedert sich in lineare, positiv geladene $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]^{2+}$ -Stränge und isolierte Chlorid-Ionen (Abbildung 37 links). In den entlang der c -Achse verlaufenden quasi-eindimensionalen heteronuklearen Ketten konnten neutrale Te_8 -Ringe mit einer bislang unbekannt Konformation röntgenographisch nachgewiesen werden. Für die Anordnung der in a -Richtung benachbarten $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]^{2+}$ -Stränge findet man weiterhin einen Parallelversatz um etwa $c/3$ (Abbildung 37 rechts).

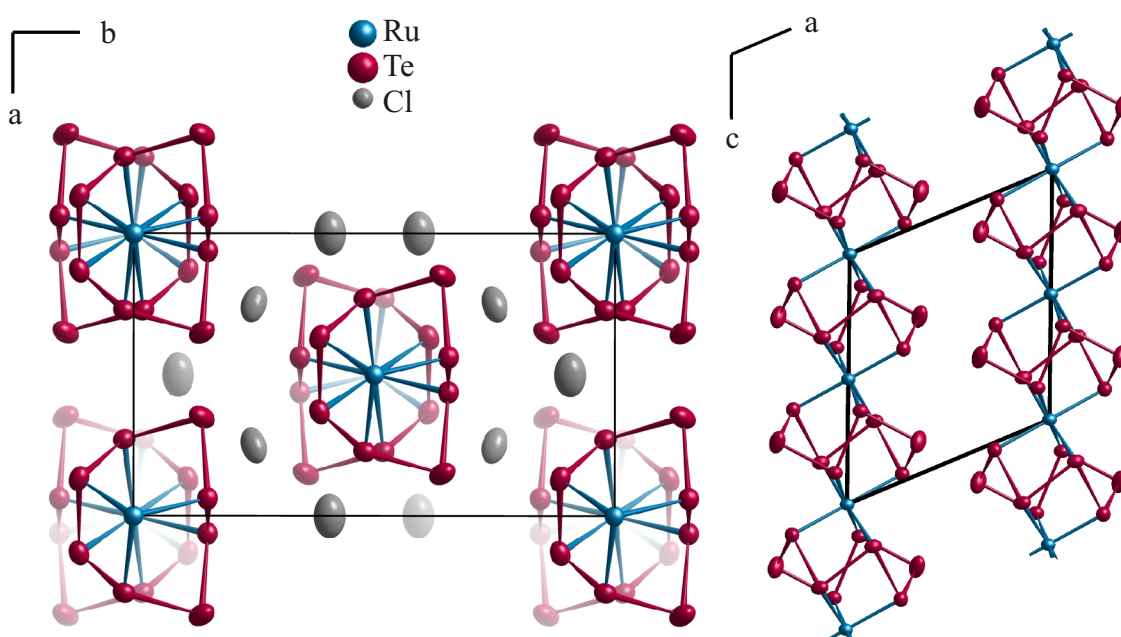


Abbildung 37: Links: Projektion der Kristallstruktur von $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ entlang der c -Achse. Rechts: Darstellung des Parallelversatzes zweier in a -Richtung benachbarter $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]^{2+}$ -Stränge.

Die zyklischen Te_8 -Einheiten in $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ binden wiederum mit 3+3 Telluratomen (Te_1 - Te_3 und Te_1' - Te_3') an zwei benachbarte Rutheniumatome, wie in Abbildung 38 auf der nächsten Seite zu sehen. Daraus ergibt sich das bemerkenswerte Detail, dass zwei der Telluratome (Te_4 und Te_4') nicht zur verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre der Übergangsmetallatome beitragen. Bislang waren neutrale, achtgliedrige Tel-

lurringe aus den Cäsiumtelluriden $\text{Cs}_3\text{Te}_{22} = (\text{Cs}^+)_3(\text{Te}_8)_2[\text{Te}_4\text{Te}_{4/2}]^{3-}$ [56] und $\text{Cs}_4\text{Te}_{28} = (\text{Cs}^+)_4(\text{Te}_8)[(\text{Te}_4)_{4/2}(\text{Te}_4\text{Te}_{4/2})_2]^{4-}$ [57] bekannt. In den Kristallstrukturen der binären Verbindungen sind die homonuklearen Ringe (C_4 symmetrisch) durch schwach koordinierende Cäsiumatome zwischen einem anionischen Netzwerk aus Telluratomen eingelagert. Die würfelartige Koordinationsumgebung um die Cäsiumatome wird durch zwei Te_8 -Ringe realisiert. Die Cs–Te-Bindungslängen betragen dabei 389,04(2) pm in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ und 396,02(2)–399,51(2) pm in $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$. Im Vergleich zu den kronenförmigen Te_8 -Ringen lässt sich die abweichende Ringgeometrie in $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ direkt als Folge der starken Bindung an die Übergangsmetallatome interpretieren. Denn die Ru–Te-Bindungslängen sind mit 263,67(4)–265,46(4) pm (Tabelle 9 auf der nächsten Seite) nur geringfügig größer als die der Tieftemperaturmodifikation von RuTe_2 (Ru–Te: 263,52(6) pm), in der die Rutheniumatome ebenfalls durch sechs Telluratome oktaedrisch umgeben sind [88]. Alternativ kann der Aufbau der heteronuklearen Stränge aber auch als Kette kondensierter, hexazyklischer $[\text{Ru}-(\text{Te}_8)-\text{Ru}]$ -Einheiten beschrieben werden. Diese zehngliedrige Käfigstruktur ist im vorliegenden Fall aus zwei Vierringen und vier Fünfringen zusammengesetzt.

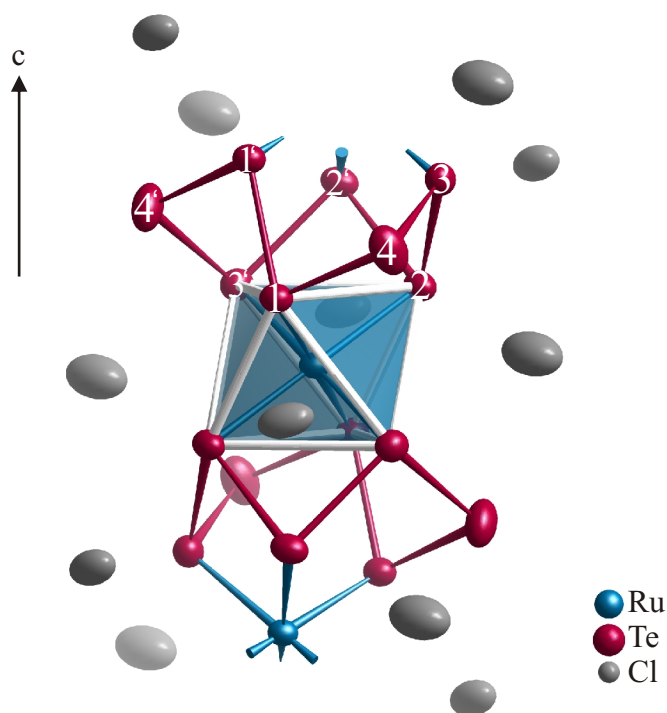


Abbildung 38: Der *catena*-[Ruthenium- μ - η^3 : η^3 -cyclo-octatellur]-Strang und die umgebenden Chloridionen.

Tabelle 9: Ausgewählte interatomare Abstände (in [pm]), Winkel (in [°]) und Torsionswinkel (in [°]) für [Ru(Te₈)]Cl₂. Operationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): $-x, -y, -z$; (ii): $x, -y, -0,5+z$; (iii): $-x, y, 0,5-z$; (iv): $0,5-x, -0,5+y, 0,5-z$; (v): $1-x, y, 0,5-z$; (vi): $0,5-x, 0,5-y, 1-z$; (vii): $1-x, -y, 1-z$; (viii): $x, -y, 0,5+z$.

Ru-Te-Abstände		Te-Te-Abstände im Te ₈ Ring		Te...Cl-Abstände	
Ru1-Te1	263,89(3)	Te1-Te1 ⁱⁱⁱ	280,76(6)	Te1...Cl2 ⁱⁱ , Cl2 ^{iv}	307,13(4)
Ru1-Te1 ⁱ	263,89(3)	Te1-Te4	274,70(6)	Te2...Cl1, Cl1 ^v	326,81(5)
Ru1-Te2	263,67(4)	Te2-Te2 ⁱⁱⁱ	284,57(7)	Te2...Cl2, Cl2 ^{vi}	340,61(4)
Ru1-Te2 ⁱ	263,67(4)	Te2-Te3	284,55(5)	Te3...Cl1 ^{vii} , Cl1 ^{viii}	327,5(1)
Ru1-Te3 ⁱⁱ	265,46(4)	Te3-Te4	277,62(5)	Te3...Cl2, Cl2 ^{vi}	334,95(4)
Ru1-Te3 ⁱⁱⁱ	265,46(4)				
∠ Te-Te-Te im Te ₈ -Ring			∠ Te-Te-Te-Te im Te ₈ -Ring		
Te1 ⁱⁱⁱ -Te1-Te4	84,69(2)	Te4-Te1-Te1 ⁱⁱⁱ -Te4 ⁱⁱⁱ	172,48(0)		
Te4 ⁱⁱⁱ -Te1 ⁱⁱⁱ -Te1	84,69(2)	Te1 ⁱⁱⁱ -Te1-Te4-Te3	-57,04(0)		
Te1-Te4-Te3	93,97(1)	Te1-Te4-Te3-Te2	-45,04(0)		
Te3 ⁱⁱⁱ -Te4 ⁱⁱⁱ -Te1 ⁱⁱⁱ	93,97(1)	Te4-Te3-Te2-Te2 ⁱⁱⁱ	121,33(0)		
Te4-Te3-Te2	96,53(2)	Te3-Te2-Te2 ⁱⁱⁱ -Te3 ⁱⁱⁱ	-122,53(0)		
Te2 ⁱⁱⁱ -Te3 ⁱⁱⁱ -Te4 ⁱⁱⁱ	96,53(2)	Te2 ⁱⁱⁱ -Te2-Te3-Te4	121,33(0)		
Te3-Te2-Te2 ⁱⁱⁱ	81,12(1)	Te2-Te3-Te4-Te1	-45,04(0)		
Te2-Te2 ⁱⁱⁱ -Te3 ⁱⁱⁱ	81,12(1)	Te3-Te4-Te1-Te1 ⁱⁱⁱ	-57,04(0)		

Zudem enthält die Struktur beide Enantiomere der chiralen Te₈-Einheit (Abbildung 39) im quasi-eindimensionalen Strang. Dabei variieren die absoluten Werte für die Torsionswinkel in diesen koordinierten Te₈-Einheiten von 45,04(0)-172,48(0)° (Tabelle 9), während in den Te₈-Ringen der binären Cäsiumtelluride nahezu einheitliche absolute Werte (Cs₃Te₂₂: ca. 106°; Cs₄Te₂₈: 107°) gefunden werden. Auch im Vorzeichenwechsel der Torsionswinkel bestätigt sich die hochsymmetrische Form der isolierten Te₈-Kronen (-+-+--+)- gegenüber den koordinierten Te₈-Ringen in [Ru(Te₈)]Cl₂ mit der Abfolge +- -+-+-- und -++-+-++. Eine, zu den Tellurringen im homonuklearen Strang, ähnliche Abfolge des Vorzeichenwechsel zeigt sich allerdings bei einer allotropen Modifikation des Schwefels, dem *cyclo*-Decaschwefel [129]. Dieser D₂-symmetrische Ring, bei dem sechs Schwefelatome annähernd in einer Ebene liegen und sich jeweils zwei Schwefelatome oberhalb und unterhalb dieser Ebene befinden, zeigen das Motiv +- -+-+--+- und -++-+-+-++. Diese Abfolge stimmt mit denen der Te₈-Einheiten in [Ru(Te₈)]Cl₂

bis auf die letzten beiden Vorzeichen aufgrund der unterschiedlichen Ringgröße überein.

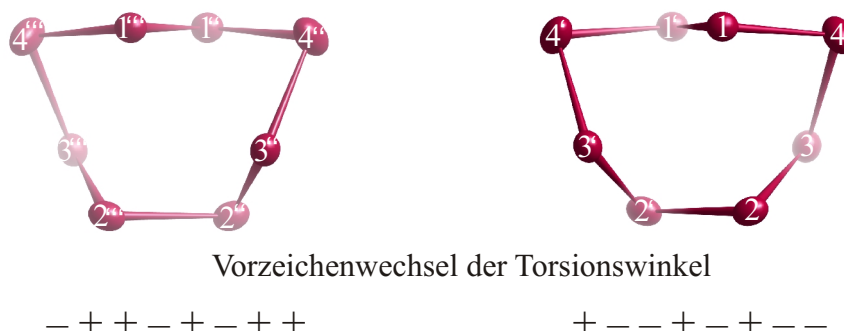


Abbildung 39: Beide Enantiomere der chiralen Te_8 -Einheit im $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]^{2+}$ -Strang.

Die interatomaren Te–Te–Abstände betragen in $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ 280,76(2)–284,57(3) pm zwischen den Telluratomen mit Donorwechselwirkungen zu den Rutheniumatomen, wohingegen etwas kürzere Bindungslängen zwischen diesen Telluratomen und dem nicht an die Rutheniumatome koordinierenden Te4 vorliegen. Eine auffällige Abweichung zeigt sich auch in den Bindungswinkeln, die an den Atomen Te1 ($84,69^\circ$) und Te2 ($81,12^\circ$) die 90° deutlich unterschreiten. Im vorliegenden Fall muss also eine erhebliche Ringspannung angenommen werden, die wiederum eine Folge der starken Bindung an die Übergangsmetallatome ist. Darüber hinaus begründet sich der Bindungswinkel um die Te2-Atome aus der Tatsache heraus, dass diese im Gegensatz zu den anderen Ringatomen Bestandteil zweier Vierringe und lediglich eines Fünfringes innerhalb des hexacyclischen Fragments $[\text{Ru}_2\text{Te}_8]^{4+}$ sind. In den nur schwach koordinierenden, flacheren Te_8 -Kronen der binären Cäsiumtelluride $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ und $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$ liegen die Bindungslängen bei 280(3) pm und die Bindungswinkel bei $99(2)^\circ$.

Der kürzeste Abstand des linearen ${}^\infty[\text{Ru}(\text{Te}_8)]^{2+}$ -Strang zu den kristallographisch unabhängigen Chloridionen Cl1 und Cl2 beträgt 326 pm bzw. 307 pm. Die Abstände liegen somit in einem Bereich, in dem kaum noch direkte Wechselwirkungen zu erwarten sind. Unter der Annahme, dass die koordinierenden Telluratome (Te1–Te3 und Te1'–Te3') wiederum als Zwei-Elektronen-Donoren fungieren, findet man die 18-Elektronen-Regel für ein Ru^{2+} erfüllt. Wie nach der (8-*N*)-Regel zu erwarten, wird den zweibindigen Tellur-Atomen Te4 und Te4' im Te_8 -Ring die Oxidationsstufe ± 0 zugeordnet. Die einfach negativ geladenen Chlorid-Ionen gewähren in der Kristallstruktur somit die Ladungsneutralität gegenüber der zweifach positiv geladenen ${}^\infty[\text{Ru}(\text{Te}_8)]^{2+}$ -Kette.

Obwohl bei den Chalkogenen eine große Variation an Ringen und Polyzyklen in polyanionischer bzw. polykationischer Form weit verbreitet ist, konnte bislang über keine vergleichbare Ringgeometrie zum vorliegenden Te_8 -Ring des Koordinationspolymers $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ bei den leichteren Homologen Schwefel und Selen berichtet werden. Jedoch existieren neben den neutralen Te_8 -Ringen in den binären Cäsiumtelluriden weitere achtgliedrige Spezies, wie Te_8^{4-} , Te_8^{2-} , Te_8^{4+} und zwei unterschiedliche Konformationen des Te_8^{2+} Polykations (Abbildung 40). Das zyklische Te_8^{2+} Polykation [25], [130] mit einer *exo-endo*-Konformation präsentiert sich isostrukturell zu seinen leichteren Homologen S_8^{2+} [131] und Se_8^{2+} [132–134], während die Struktur des Te_8^{2+} in $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_2$ [135] als Bizyklus aus zwei kondensierten Fünfringen beschrieben werden kann. In den genannten Te_8^{2+} -Polykationen sind die Te–Te-Abstände an den zweibindigen Atomen dabei im Mittel rund 10 pm kürzer als zwischen den Telluratomen in der Elementmodifikation. Zusätzlich treten in den Kationen längere transannulare Abstände auf, von denen der kürzeste mit 299,38(1) pm im Te_8^{2+} ($\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_2$) den wesentlich ausgeprägteren bizyklischen Charakter hervorhebt.

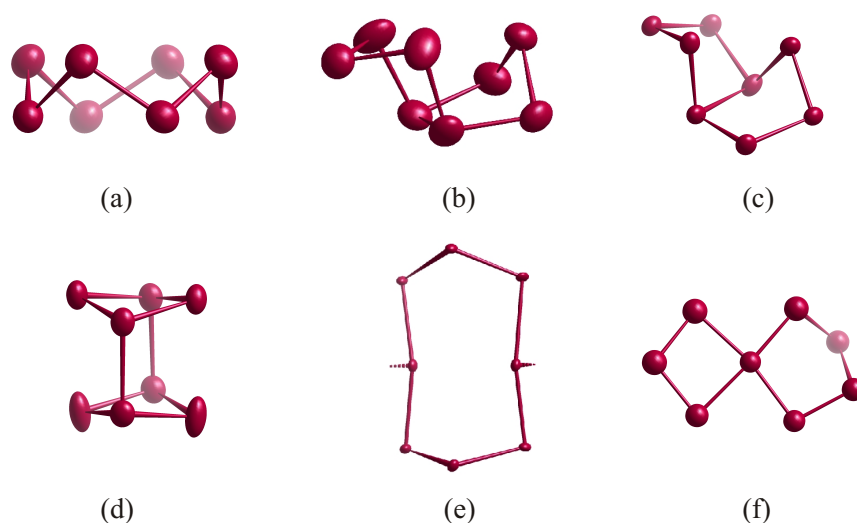


Abbildung 40: a) Te_8 -Krone in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ und $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$, b) Te_8^{2+} in $\text{Te}_8(\text{ReCl}_6)$ und $\text{Te}_8(\text{HfCl}_6)$, c) Te_8^{2+} in $\text{Te}_8(\text{WCl}_6)_2$, d) Te_8^{4+} in $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$, e) Te_8^{4-} in $[\text{Ga}(\text{en})_3]_2(\text{Ge}_2\text{Te}_{15})_n$, f) Te_8^{2-} in $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2]_2\text{Te}_8$

Die Verknüpfung zweier Vierringe im heteronuklearen Te_8^{4+} Polykation [26] erfolgt ebenfalls über zwei deutlich längere Bindungen (300,97(1) pm) als innerhalb der Te_4 -Ringe. Eine entsprechende Differenzierung der Te–Te-Bindungslängen findet sich weiterhin bei den Octatellurid-Ionen im bizyklischen Te_8^{2-} [136] und der zyklischen Te_8^{4-} -Einheit im

komplexen Polytellurid $[\text{Ga}(\text{en})_3]_2[(\text{GeTe})_2(\text{Te}_5)(\text{Te}_8)]$ (en = Ethylendiamin) [137] (Tabelle 10). Jedoch ist bei dieser Betrachtung anzumerken, dass abgesehen von der in Bootkonformation vorliegenden Te_8^{4-} -Spezies, die genannten achtgliedrigen Einheiten als eigenständige Baueinheiten in den jeweiligen Kristallstrukturen vorliegen. Den stärksten strukturellen Bezug zu dem im Koordinationspolymer vorliegenden Te_8 -Ringe zeigen, wie schon angesprochen, die nicht-koordinierenden Te_8 -Ringe in den binären Cäsiumtelluriden. Eine eingehende Analyse über den Einfluss der koordinierenden Übergangsmetallatome auf die Konformation der Te_8 -Ringe wird in Kapitel 8 gegeben.

Tabelle 10: Gegenüberstellung der interatomaren Te–Te-Abstände (in [pm]) und Winkel (in [°]) ausgewählter, achtgliedriger Tellur-Einheiten.

	Te–Te-Bindungslänge	\angle Te–Te–Te
Te_8 -Krone in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$	278,74(2)–281,84(2)	99,32–101,12
Te_8 -Krone in $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$	277,85(2)–282,89(2)	97,90–100,63
Te_8^{2+} in $\text{Te}_8(\text{HfCl}_6)$	271,01(8)–277,07(9)	84,37–100,04
	305,64(8)	
Te_8^{2+} in $\text{Te}_8(\text{ReCl}_6)$	268,95(2)–275,83(2)	89,24–102,81
	315,29(2)	
Te_8^{2+} in $\text{Te}_8(\text{WCl}_6)_2$	270,37–278,38(1)	84,24–99,99
	299,34(1)	
Te_8^{4+}	274,33(1)–278,55(1)	87,51–89,91
	300,97(1)	97,95–99,48
Te_8^{2-}	271,25–277,09	81,66–102,40
	300,16–311,16	167,95–175,00
Te_8^{4-}	276,60(1)–279,02(1)	97,49–108,57
	296,51(1)–318,22(1)	166,43–167,51

Thermogravimetrische Analyse

Um den thermischen Abbau von $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ im offenen System zu untersuchen wurde ein TG/MS-Experiment im Temperaturbereich von 25-750 °C (DTA/TG Simultan-Thermoanalyseapparatur Netzsch STA 409, Schutzgas Argon (99,999 %), 10 K·min⁻¹) durchgeführt. Dabei zeigt sich ein zweistufiger Abbau (Abbildung 41), wobei in der ersten Abbaustufe die Zersetzung der Ausgangssubstanz (Masseverlust: theor. 16,64 %; exp. 15,95 %) in die Tieftemperaturmodifikation von RuTe_2 und Tellur unter Freisetzung von $\text{TeCl}_2(\text{g})$ gemäß der folgenden Gleichung stattfindet. Die Freisetzung von TeCl_2 (TeCl_2^+ : $m/z = 199,81$) in die Gasphase konnte auch anhand der massenspektroskopische Kopplung dieser Untersuchungsmethode bestätigt werden, wobei die detektierte, geringe Menge an Tellur (Te_2^+ : $m/z = 255,69$) in dieser ersten Abbaustufe als Spaltprodukt auftritt.

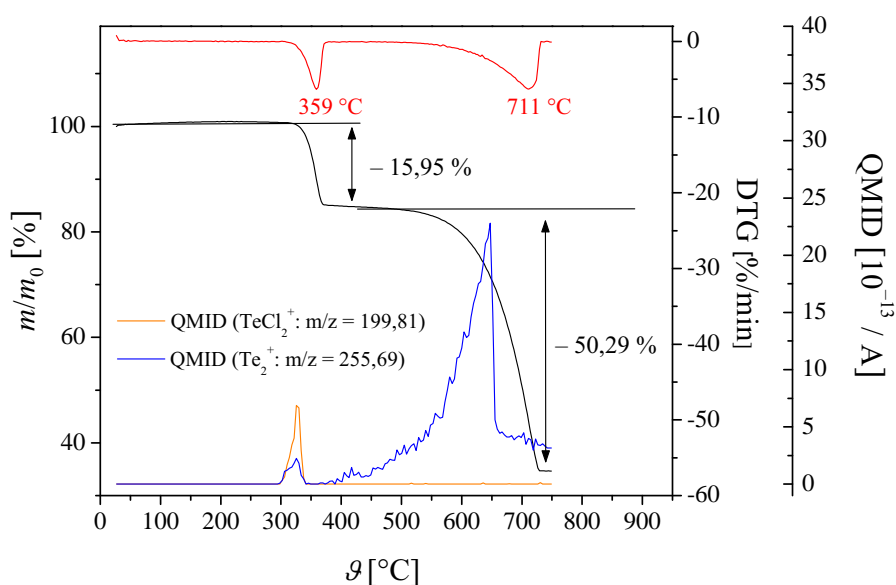
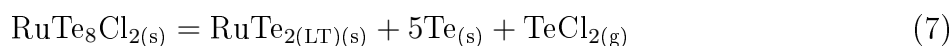
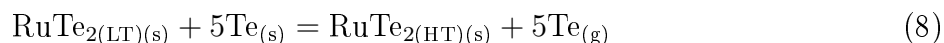


Abbildung 41: Thermogravimetrische-massenspektroskopische Analyse von $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ im Temperaturbereich von 25-750 °C. QMID = Quasi multiple ion detection.

In einer nachfolgenden thermogravimetrischen Untersuchung bis 400 °C konnten die Zersetzungsprodukte der ersten Abbaustufe röntgenographisch eindeutig nachgewiesen werden (Abbildung 42).



Oberhalb von 400 °C setzt die zweite Abbaustufe unter Freisetzung von Tellur in die Gasphase (Te_2^+ : $m/z = 255,69$) sowie die Umwandlung von RuTe_2 in die Hochtemperaturmodifikation ein (Masseverlust: theor. 53,49 % ; exp. 50,29 %). Auch diese zweite Stufe wurde mittels Pulverdiffraktometrie belegt, wie in Abbildung 43 zu sehen ist. Aus den zugehörigen DTA-Kurven können des weiteren die charakteristischen Temperaturen für die Zersetzung von $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ (360,8 °C) und die Schmelztemperatur von Tellur bzw. die Umwandlungstemperatur von $\text{RuTe}_{2(\text{LT})}$ in die Hochtemperaturmodifikation (448,6 °C) entnommen werden (Abbildung 44).

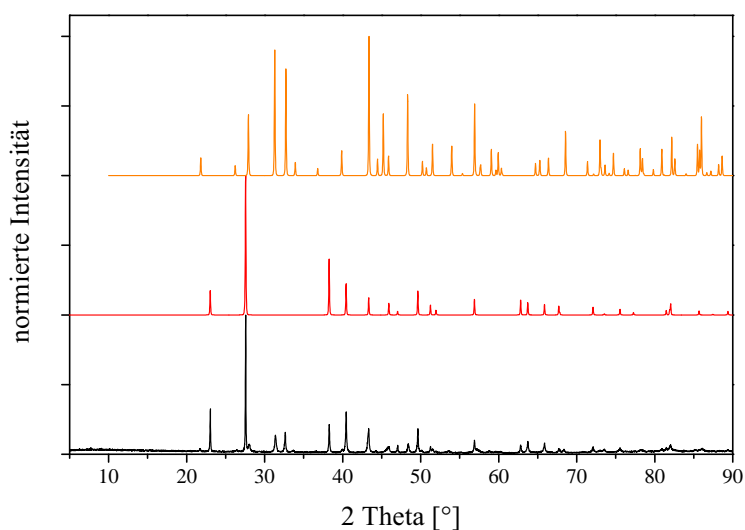


Abbildung 42: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms des Produktes aus der thermischen Analyse bei 400 °C (schwarz) mit denen aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogrammen von Tellur (rot) und RuTe_2 in der Tieftemperaturmodifikation (orange).

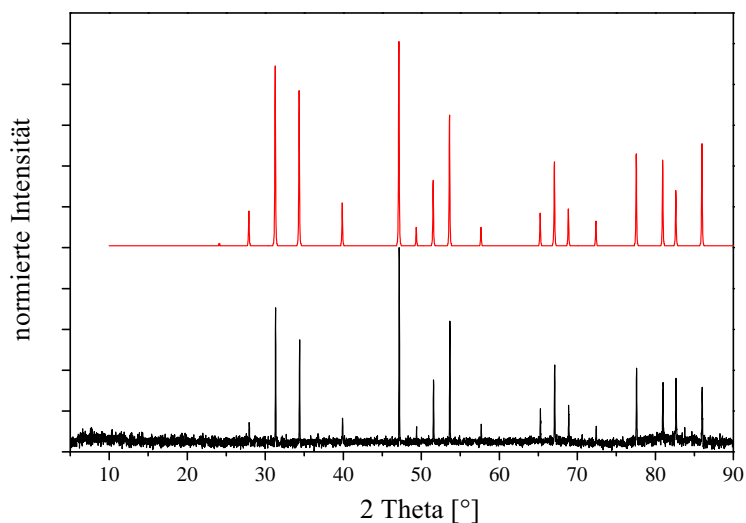


Abbildung 43: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der thermischen Analyse bei 750 °C (schwarz) mit dem aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm von RuTe₂ in der Hochtemperaturmodifikation (rot).

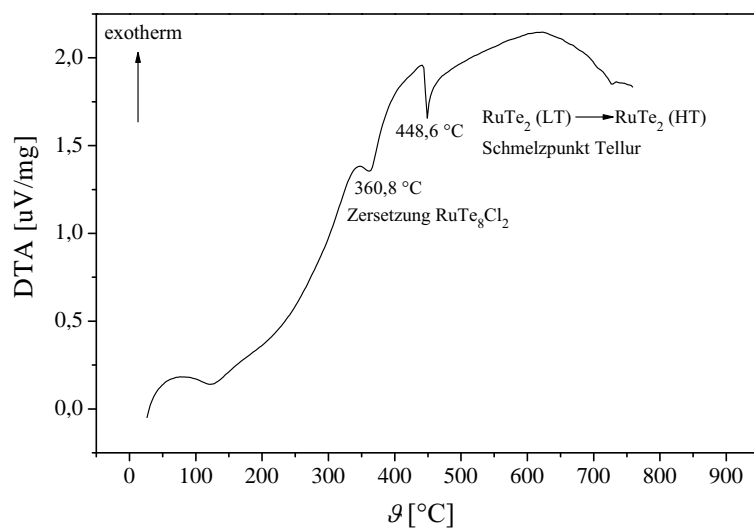


Abbildung 44: DTA-Messkurve der Verbindung $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ im Temperaturbereich von 25-750 °C.

Messung des spezifischen elektrischen Widerstands

Zur weiteren physikalischen Charakterisierung der Verbindung wurde eine Messung des spezifischen Widerstands nach der van-der-Pauw Methode anhand eines Pulverpresslings im Temperaturbereich von 4,9-332 K durchgeführt. Wie man in Abbildung 45 sieht, zeigt die Verbindung halbleitende Eigenschaften, wobei die Probe unterhalb von 220 K einen zu hohen Widerstand für die Apparatur aufweist. Die Auswertung wurde aufgrund dessen lediglich für den Temperaturbereich von 332-250 K durchgeführt (Arrhenius-Plot). Die Bandlücke E_g wurde in Übereinstimmung mit der schwarzen Farbe der Verbindung zu 0,66 eV berechnet.

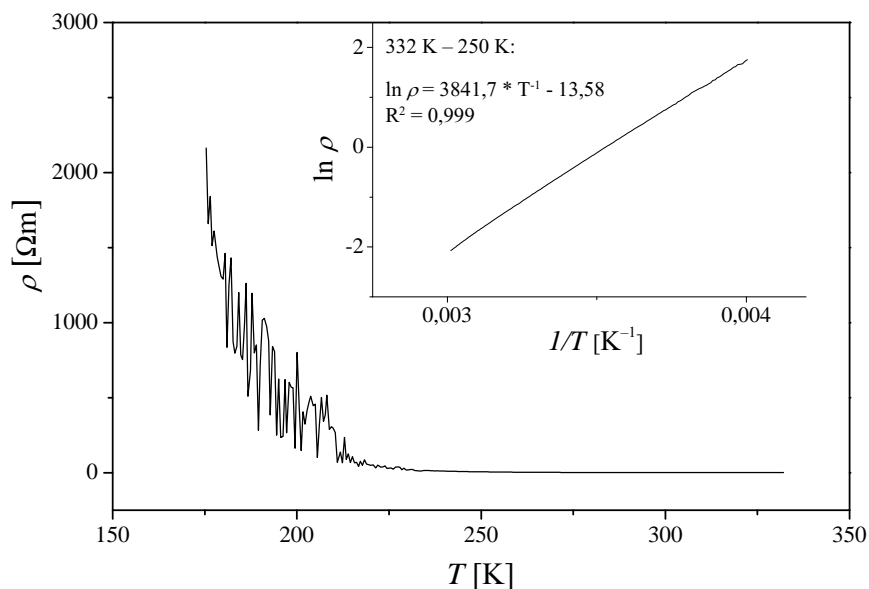


Abbildung 45: Auftragung des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur der Verbindung $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und der Arrhenius-Plot (kleines Diagramm) für den Temperaturbereich von 250-332 K.

7 Das Koordinationspolymer $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ – ein Te_9 -Ring in einem trishomocubananalogen $[\text{Ru}-(\text{Te}_9)-\text{Ru}]$ -Käfig

7.1 Experimentelles

Präparation

Die tellurreiche, quaternäre Verbindung $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ konnte phasenrein durch thermische Umsetzung eines Eduktgemenges von Ruthenium (99 %, Riedel de Haën), Tellur (99,999 %, Fluka), TeCl_4 (99,9 %, Strem, zweifach sublimiert) und Indium (99,999 %, Sigma-Aldrich) im molaren Verhältnis 1:2,8:2:2, wobei zusätzlich jeweils eine Cl_2 -Ampulle (ca. 100 mg) hinzugefügt wurde, erhalten werden. Die Einwaage erfolgte unter inerten Bedingungen in evakuierten Quarzglasampullen ($l = 120$ mm, $d = 15$ mm). Zur Umsetzung wurden die Ampullen in der Mitte eines Röhrenofen gelagert und innerhalb von 12 h von Raumtemperatur auf 300 °C erhitzt, dort 1 Woche belassen und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Anschluss der Umsetzung wurde noch anhaftendes TeCl_4 mit absolutem Ethanol (99,9 %, VWR) aus dem Reaktionsprodukt entfernt. Die erhaltenden schwarzen, nadelförmigen Kristalle sind luftstabil und zeigen sich inert gegen alkoholische Lösungsmittel und Wasser. Im Vergleich mit dem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm von $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ keine zusätzlich auftretenden Reflexe und belegt im Rahmen der methodischen Nachweisgrenzen die phasenreine Synthese der Zielverbindung (Abbildung 46 auf der nächsten Seite). Allerdings führte die stark anisotrope Kristallform zu einer Intensitätsverfälschung der Reflexe aufgrund der Vorzugsorientierung auf dem Flachbettprobenträger.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

An einem nadelförmigen Kristall wurde ein EDX-Spektrum aufgenommen (Beschleunigungsspannung 15 kV), welches mit der Zusammensetzung $\text{Ru}:\text{Te}:\text{In}:\text{Cl} = 1:9:1,5:6$ nur kleine Abweichungen von der ermittelten Zusammensetzung aus der Strukturanalyse aufweist (Abbildung 82 auf Seite 129).

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die peritektische Zersetzung der Verbindung setzt unter Gleichgewichtsdruck bei 333(5) °C ein (Heizrate 1 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, DTA-DSC Labsys TMA System der Firma Setaram). Das Zersetzungsprodukt RuTe_2 wurde anschließend röntgenographisch eindeutig nachgewiesen, wobei TeCl_4 und InCl_3 bei der ethanolischen Nachbehandlung herausgewaschen wurden und somit nicht im Pulverdiffraktogramm nachzuweisen sind.

Röntgenographische Kristallstrukturbestimmung

Die Messungen der Reflexintensitäten eines nadelförmigen Einkristalls erfolgte mit monochromatisierter MoK_α -Strahlung bei Raumtemperatur auf einem Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Firma Stoe). Die anschließende numerische Absorptionkorrektur [62] basierte auf einer optimierten Beschreibung der Kristallgestalt [64]. In der Raumgruppe $C2/c$ gelang die Strukturlösung mit Direkten Methoden und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen. Die Gütewerte für die gegen F_o^2 verfeinerte Kristallstruktur [66, 83] betragen $R_1(1884 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,021$ und $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,037$ (Tabelle 81 auf Seite 183). Für alle Atome wurden anisotrope Auslenkungsparameter verwendet. Ortsparameter und Temperaturfaktoren der Atome sind in der Tabelle 82 und der Tabelle 83 auf Seite 184 zusammengestellt; ausgewählte interatomare Abstände finden sich in Tabelle 11 auf Seite 87.

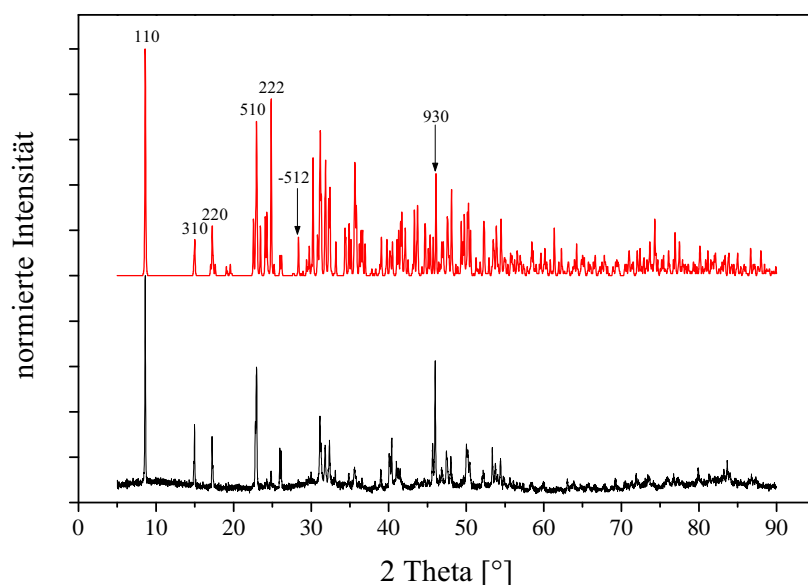


Abbildung 46: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$.

7.2 Ergebnisse und Diskussion der Kristallstruktur

Die quaternäre Phase $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ beinhaltet ein käfigartiges Fragment, welches mit einer neutralen, zyklischen Te_9 -Einheit die Vielfalt der tellurreichen Ringstrukturen erweitert. In Analogie zum ternären Koordinationspolymer $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ gliedert sich die Kristallstruktur in quasi-eindimensionale $[\text{Ru}(\text{Te}_9)]^{2+}$ -Stränge und dem komplexen Anion $(\text{InCl}_4)^-$ (Abbildung 47). Die Koordination der hier erstmals beschriebenen Te_9 -Ringe erfolgt über die Rutheniumatome entlang der Strangrichtung $[001]$.

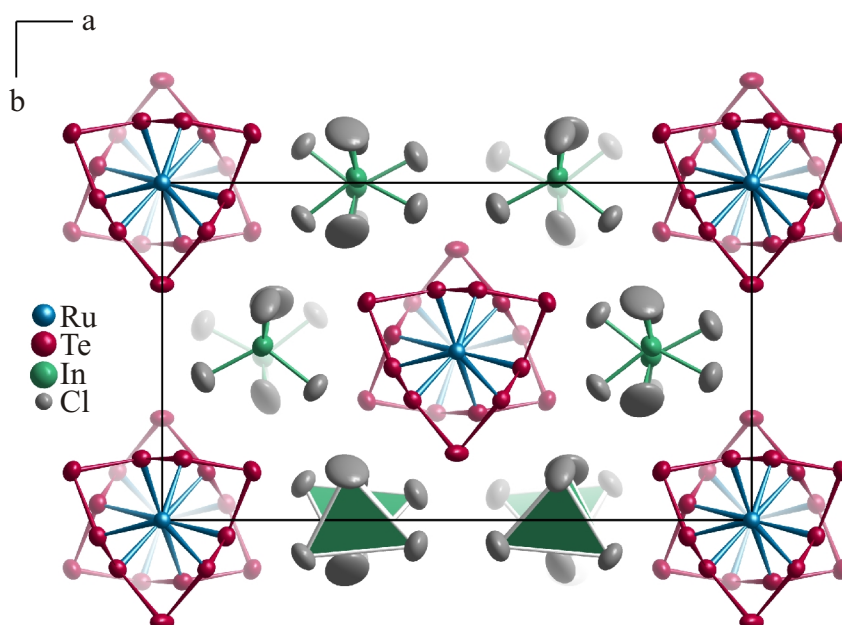


Abbildung 47: Projektion der Kristallstruktur von $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ entlang $[001]$.

Wie im ternären Koordinationspolymer $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ sind auch hier die Rutheniumatome im quasi-eindimensionalen Strang gestaucht oktaedrisch durch je drei Telluratome (Te_2 , Te_3 und Te_5) zweier Tellurringe koordiniert (Abbildung 48 auf der nächsten Seite). Der mittlere interatomare Ru-Te-Abstand mit 264,7 pm (Tabelle 11 auf Seite 87) ist um ca. 2 pm länger als in RuTe_2 (Markasit-Typ; 262,90 pm) [88] und unterscheidet sich kaum von jenem in $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$. Neben den strukturellen Aspekten finden sich darüber hinaus auch sehr ähnliche Bindungsverhältnisse in den beiden tellurreichen Koordinationspolymeren wieder. In vollständiger Analogie zum ternären $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ fungieren innerhalb des Stranges die Telluratome als Zwei-Elektronen-Donoren für die Rutheniumatome. Mit den sechs gebundenen Telluratome bekommen letztere insgesamt 12 Elektronen zur Verfügung

gestellt und erfüllen somit als Ru^{2+} Spezies die 18-Elektronen-Regel. Die drei zweibindigen Ringatome Te1, Te4 und Te4', welche über keine Donor-Wechselwirkung zu den Rutheniumatomen verfügen, gehen wie die anderen Telluratome des Ringes zwei homonukleare Bindungen ein und können somit als $\text{Te}^{\pm 0}$ wie im elementaren Tellur betrachtet werden. Die unterschiedliche Beteiligung der Telluratome an der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung spiegelt sich auch in den Te–Te-Bindungslängen wider. Die Te–Te-Abstände zwischen zwei an die Übergangsmetalle koordinierenden Telluratomen sind rund 7-8 pm länger als die zu den zweibindigen Telluratomen. Zum Ladungsausgleich für die kationischen Stränge dienen tetraedrische $(\text{InCl}_4)^-$ -Baugruppen mit interatomaren In–Cl-Abständen von 234,0(2)–235,9(2) pm. Diese zeigen im Vergleich zur Verbindung $(\text{NH}_4)[\text{InCl}_4]$ (In–Cl: 236,5(1) pm) [138], mit ebenfalls voneinander isolierten Baugruppen, keine Auffälligkeiten hinsichtlich der Bindungslängen. Dementsprechend kann dieses tellurreiche Koordinationspolymer als $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Te}_9^{\pm 0})](\text{In}^{3+}(\text{Cl}^-)_4)_2$ formuliert werden.

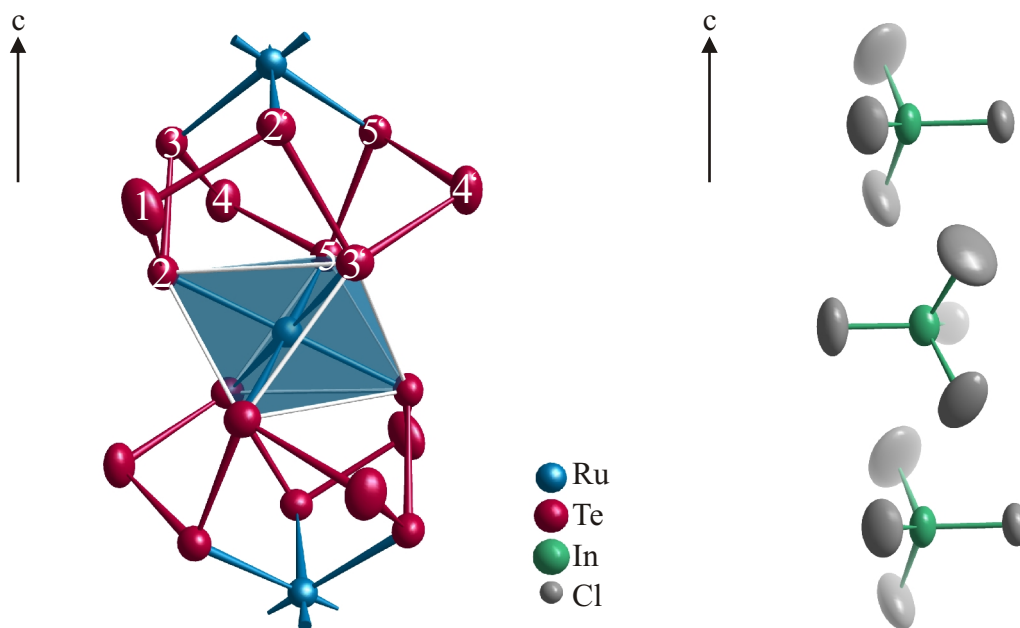


Abbildung 48: Links: Der *catena*-(Ruthenium- $\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3$ -*cyclo*-nonatellur)-Strang in $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$. Rechts: Die Anordnung der tetraedrischen $(\text{InCl}_4)^-$ -Baugruppen entlang der *c*-Achse.

Diese zyklischen, neutralen Te_9 -Einheiten des polymeren Strangs besitzen C_2 -Symmetrie, die jedoch nur geringfügig von der höheren D_3 Symmetrie, in der senkrecht zu einer dreizähligen Drehachse, drei zweizählige Drehachsen verlaufen, abweicht. Unter der An-

nahme, die neungliedrigen Tellurringe nähmen durch geringe Verschiebungen die höhere Symmetrie ein, würde die Teilstruktur der $[\text{Ru}^{2+}(\text{Te}_9^{\pm 0})]$ -Kette der Symmetrie der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c1$ folgen. Dass die Abweichung nur minimal ist, belegt auch der monokline Winkel β von $92,59(1)^\circ$ sowie das Verhältnis $a \sin \beta / b$ mit 1,715. Zum Vergleich: Das metrische Verhältnis a / b eines orthohexagonalen Achsensystems (Winkeln zu je 90°) berechnet sich zu $\sqrt{3} = 1,732$. Die hypothetische Symmetrie der kationischen Stränge ist jedoch unvereinbar mit der Anordnung der tetraedrischen $(\text{InCl}_4)^-$ -Gruppen in Stapelrichtung. Entlang dieser weisen die komplexen Anionen 2_1 -Schraubenachsen auf, müssten aber für die höher symmetrische Raumgruppe $P\bar{3}c1$ mit dreizähligen Drehachsen ineinander überführbar sein.

Tabelle 11: Ausgewählte interatomare Abstände (in [pm]) und Winkel (in $^\circ$) für $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$. Operationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): $-x, -y, -z$; (ii): $x, -y, -0,5+z$; (iii): $-x, y, 0,5-z$.

Ru-Te-Abstände		Te-Te-Abstände im Te ₉ Ring		In-Cl-Abstände	
Ru1-Te2	263,51(4)	Te1-Te2	273,64(6)	In-Cl1	234,9(2)
Ru1-Te2 ⁱ	263,50(4)	Te2-Te3	281,81(7)	In-Cl2	235,9(2)
Ru1-Te3 ⁱⁱ	265,83(5)	Te3-Te4	273,85(6)	In-Cl3	235,1(2)
Ru1-Te3 ⁱⁱⁱ	265,83(5)	Te4-Te5	274,18(6)	In-Cl4	234,0(2)
Ru1-Te5	264,74(5)	Te5-Te5 ⁱⁱⁱ	280,72(8)		
Ru1-Te5 ⁱ	264,74(5)				
\angle Te-Te-Te im Te ₉ -Ring					
Te1 ⁱⁱⁱ -Te2-Te3		90,48(2))			
Te1-Te2-Te3		90,48(2)			
Te2-Te3-Te4		92,21(2)			
Te3-Te4-Te5		92,21(2)			
Te4-Te5-Te5 ⁱⁱⁱ		93,13(2)			
Te2 ⁱⁱⁱ -Te1-Te2		93,13(2)			

Bei dem leichteren Homologen Selen konnte über ein vergleichbares neungliedriges Motiv in der Komplexverbindung $\text{Cl}_3\text{Rh}(\text{Se}_9)\text{RhCl}_3$ [139] berichtet werden. Die kronenförmigen Se_9 -Ringe binden ebenfalls mit 3+3 Atomen an zwei Rhodiumatome, welche zusätzlich noch an drei Chloratome zur Vervollständigung der oktaedrischen Umgebung gebunden sind. Auch in dieser Verbindung weisen die Selenringe aufgrund der Komplexierung an

zwei RhCl_3 -Einheiten lediglich C_2 -Symmetrie auf. Wie im $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ ist die Abweichung allerdings nur gering. Des Weiteren existieren in der Kristallstruktur von *cyclo-S*₉ voneinander isolierte, neungliedrige Schwefelmoleküle, welche allerdings nur annähernd C_2 symmetrisch sind und eine zu den Te_9 - und Se_9 -Ringen abweichende Konformation einnehmen [140]. Vergleicht man die Torsionswinkel in den Te_9 - und Se_9 -Ringen, ergibt sich die gleiche Abfolge der Vorzeichenwechsel mit relativ ähnlichen Werten, wobei in beiden Verbindungen jeweils beide Enantiomere der chiralen Gruppe enthalten sind. In Abbildung 49 ist jeweils eines der beiden Enantiomere aus den Kristallstrukturen graphisch dargestellt sowie in Tabelle 12 auf der nächsten Seite die Torsionswinkel für diese Ringe aufgelistet.

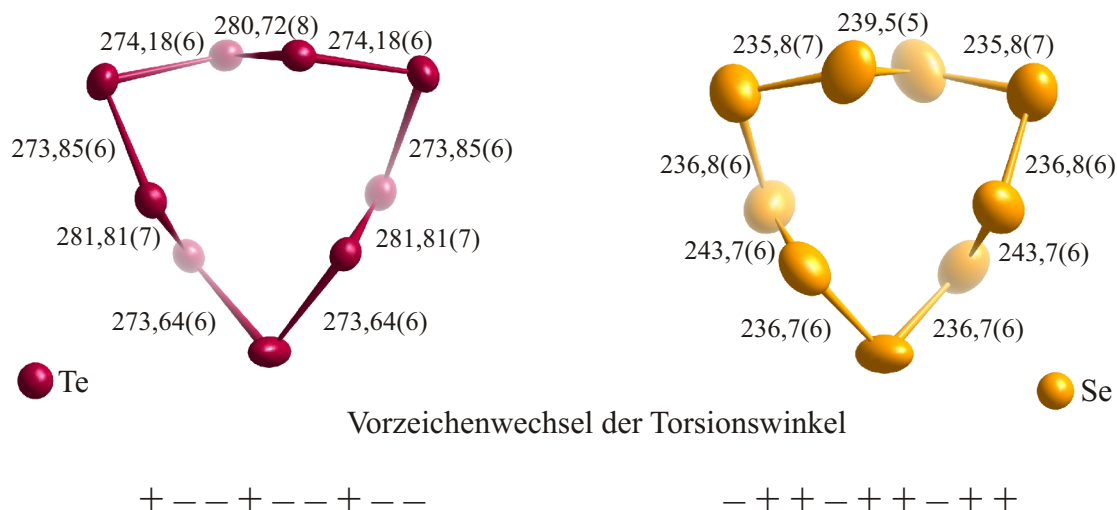


Abbildung 49: Darstellung von jeweils einem Enantiomer des homonuklearen Te_9 -Ring (links) in $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ und des Se_9 -Ring (rechts) in $\text{Cl}_3\text{Rh}(\text{Se}_9)\text{RhCl}_3$. In den Verbindungen sind jeweils beide Enantiomere der chiralen Gruppe vorhanden.

Bezieht man in die Betrachtung der Te_9 -Ringe zusätzlich die Rutheniumatome mit ein, erhält man als besonders interessantes Strukturmerkmal des linearen Koordinationspolymers das käfigartige Fragment $[\text{Ru}-(\text{Te}_9)-\text{Ru}]$. Der hexazyklische Aufbau aus kondensierten Fünfringen, der sich alternativ durch Überbrückung dreier nicht benachbarter Kanten ausgehend vom Octacuban beschreiben lässt, ist den isolierten Undecapniktiden Pn_{11}^{3-} ($Pn = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) topologisch äquivalent (Abbildung 50 auf Seite 90). Angesichts der Gestalt haben die anionischen Moleküle den Trivialnamen „Ufosan“ erhalten.

Tabelle 12: Die Torsionswinkel (in [°]) für den in Abbildung 49 auf der vorherigen Seite dargestellten Te₉- bzw. Se₉-Ring. Operationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): $-x, y, 0,5-z$; (ii): $0,5-x, 0,5-y, 0,5-z$; (iii): $-x, 0,5-y, z$; (iv): $0,5+x, y, 0,5-z$; (v): $-0,5+x, y, 0,5-z$;

Te ₉ -Ring	Te-Te-Te-Te	Se ₉ -Ring	Se-Se-Se-Se
Te1 ⁱ -Te2-Te3-Te4	163,79(1)	Se5-Se1-Se3 ⁱⁱ -Se4 ⁱⁱ	-156,29(0)
Te2-Te3-Te4-Te5	-56,24(1)	Se1 ⁱⁱⁱ -Se5-Se1-Se3 ⁱⁱ	57,89(0)
Te3-Te4-Te5-Te5 ⁱ	-57,27(1)	Se3 ⁱⁱ -Se1-Se5 ⁱⁱⁱ -Se1 ⁱⁱⁱ	57,89(0)
Te4-Te5-Te5 ⁱ -Te4 ⁱ	161,84(1)	Se4-Se3-Se1 ⁱⁱ -Se5 ^{iv}	-156,29(0)
Te5 ⁱ -Te5-Te4-Te3	-57,27(1)	Se2 ^{iv} -Se4-Se3-Se1 ⁱⁱ	55,86(0)
Te5-Te4-Te3-Te2	-56,24(1)	Se2 ⁱⁱⁱ -Se2-Se4 ^v -Se3 ^v	60,20(0)
Te4-Te3-Te2-Te1	163,79(1)	Se4 ^v -Se2-Se2 ⁱⁱⁱ -Se4 ⁱⁱ	-161,10(0)
Te3-Te2-Te1-Te2 ⁱ	-56,83(1)	Se3-Se4-Se2 ^{iv} -Se2 ⁱⁱ	60,20(0)
Te2-Te1-Te2 ⁱ -Te3 ⁱ	-56,83(1)	Se1 ⁱⁱ -Se3-Se4-Se2 ^{iv}	55,86(0)

In der Literatur sind zahlreiche Alkalimetallphosphide A_3P_{11} ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$) [141], [142] mit isolierten trishomocuban-analogen P_{11}^{3-} -Anionen wie auch substituierte Ringe in $(\text{SiMe}_3)_3P_{11}$ [143] und $(i\text{-Pr})_3P_{11}$ [144] bekannt. Eine weitere präparative Möglichkeit zur Darstellung von Undecaphosphiden bietet die Umsetzung von Cs_3P_{11} in flüssigem Ammoniak. Durch sukzessiven Austausch der Alkimetallionen konnten die Ammoniakate $\text{Cs}_3P_{11} \cdot 3\text{NH}_3$ [145], $(\text{NEt}_3\text{Me})_2\text{CsP}_{11} \cdot 5\text{NH}_3$ [146], $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3P_{11} \cdot 5\text{NH}_3$ [147] und $\text{BaCsP}_{11} \cdot 11\text{NH}_3$ [148] erhalten werden. Bei den schwereren Homologen Arsen und Antimon finden sich die polyzyklischen Anionen bevorzugt in Ammoniakaten [149] und in Form von Salzen mit Kronenethern [150] oder Kryptanden [151], [152] wieder. Daneben konnten jedoch auch solvensfreie Undecaarsenidanionen in $A_3\text{As}_{11}$ ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$) [142], [153] eindeutig nachgewiesen werden. Nicht unerwähnt bleiben sollen darüber hinaus substituierte Spezies, wie $\text{As}_{11}\text{Te}^{3-}$ [154], $\text{As}_{10}\text{Te}_3^{2-}$ [155] und $[\text{K}(\text{As}_{11})]^{2-}$ [156], sowie ein dimeres As_{22}^{4-} in $(\text{Rb-crypt})_4\text{As}_{22} \cdot 5\text{DMF}$ [157]. Innerhalb der Fehlergrenzen besitzen die chiralen Anionen Pn_{11}^{3-} D_3 Punktsymmetrie und enthalten drei zweibindige sowie acht dreibindige Atome. Bedingt durch die Kondensation trishomocuban-analoger [Ru-(Te₉)-Ru]-Käfige zum eindimensionalen Strang entfallen zwei zweibindige Atome auf die oktaedrisch umgebenden Übergangsmetallatome. Am heteronuklearen [Ru-(Te₉)-Ru]-Ring nehmen diese die apikalen Positionen auf der pseudo-dreizähligen Drehachse ein. Im allgemeinen erfolgt die strukturelle Charakterisierung der Pn_{11}^{3-} -Anionen anhand von drei unterschiedlichen Bindungstypen (t, s, r) und fünf Arten von Winkeln ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$). Dabei zeigt sich die generelle Abfolge $t > s > r$ und $\delta < \epsilon < \gamma < \alpha < \beta$ (Tabelle 13 auf Seite 91).

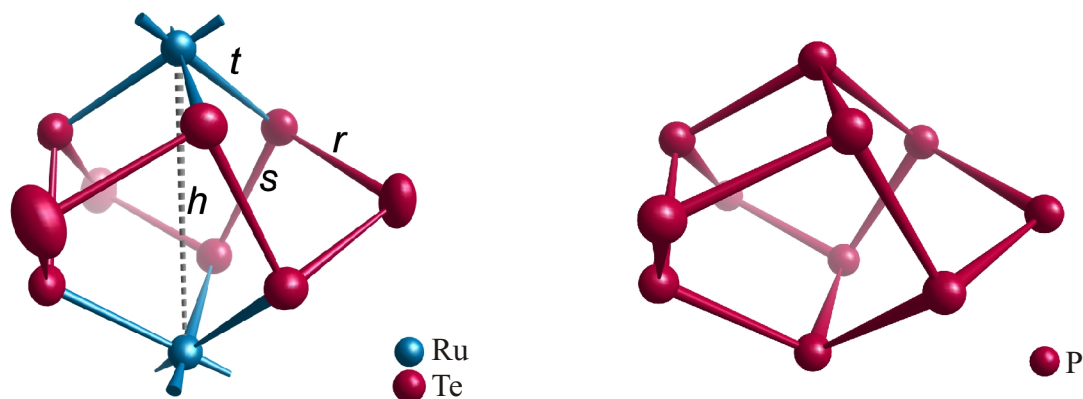


Abbildung 50: Links: das käfigartige $[\text{Ru}-(\text{Te}_9)\text{-Ru}]^{4+}$ -Fragment des polymeren Stranges in $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$. Die Buchstaben h, r, s und t bezeichnen charakteristische Parameter. Rechts: das Polyphosphidion P_{11}^{3-} aus der Struktur von Na_3P_{11} .

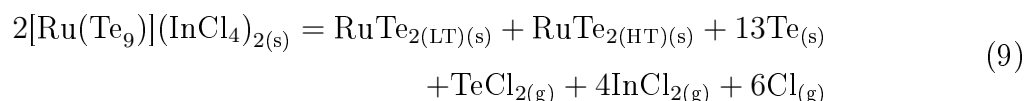
Die heteronuklearen Bindungen Ru-Te (Bindungstyp t) im $[\text{Ru}-(\text{Te}_9)\text{-Ru}]^{4+}$ -Fragment entziehen sich einem Vergleich zu den bekannten homonuklearen Undecapniktiden wie auch zum $[\text{Rh}-(\text{Se}_9)\text{-Rh}]^{6+}$ -Käfig. In Übereinstimmung mit der charakteristischen Reihenfolge im Pn_{11}^{3-} -Anion sind jedoch die Bindungen r , zwischen den äquatorialen Telluratomen und den zweibindigen Telluratomen mit 273,64(6)–274,18(6) pm etwas kürzer als zwischen zwei dreibindigen Telluratomen mit 280,72(8)–281,81(7) pm (Typ s). Die Winkel im $[\text{Ru}-(\text{Te}_9)\text{-Ru}$]-Käfig betragen für $\alpha = 95,91\text{--}98,46^\circ$, zwischen dem apikalen Rutheniumatom und den äquatorialen Telluratomen, $\beta = 107,92\text{--}110,18^\circ$ an den äquatorialen dreibindigen Telluratomen zwischen t und r , $\gamma = 107,48\text{--}108,83^\circ$ an den äquatorialen dreibindigen Telluratomen zwischen t und s , $\delta = 92,53\text{--}93,16^\circ$ an den zweibindigen Telluratomen und $\epsilon = 90,48\text{--}93,13^\circ$ an den äquatorialen dreibindigen Telluratomen zwischen r und s . Erwartungsgemäß ergibt sich eine analoge Reihenfolge der Winkel ($\epsilon < \delta < \alpha < \gamma < \beta$) im Falle des heteronuklearen $[\text{Rh}-(\text{Se}_9)\text{-Rh}]^{6+}$ -Ring, die jedoch von den isolierten Undecapniktiden abweicht. Das Verhältnis $Q = h / t$ (h = Abstand der apikalen Atome) nimmt für die ausgewählten Anionen in Tabelle 13 Werte von 1,68–1,69 ein. Des Weiteren zeigt der Vergleich zum P_{11}^{3-} ($Q = 1,69$), As_{11}^{3-} ($Q = 1,65$) sowie zum Sb_{11}^{3-} -Anion ($Q = 1,68$) eine deutliche Aufweitung der elfgliedrigen $[\text{Ru}-(\text{Te}_9)\text{-Ru}$]-Ringe ($Q = 1,93$) entlang der pseudo-dreizähligen Drehachse aus dem Verhältnis $Q = h/t$ (h = Abstand der apikalen Atome).

Tabelle 13: Charakteristische Parameter ausgewählter Pn_{11}^{3-} Anionen ($Pn = P, As, Sb$) sowie für die Fragmente [Ru-(Te₉)-Ru]⁴⁺ und [Rh-(Se₉)-Rh]⁶⁺.

	P ₁₁ ³⁻ [141]	As ₁₁ ³⁻ [153]	Sb ₁₁ ³⁻ [150]	[Ru-(Te ₉)-Ru] ⁴⁺	[Rh-(Se ₉)-Rh] ⁶⁺
r [pm]	217,42	238,64	274,10	273,89	236,45
s [pm]	220,44	243,97	279,39	281,45	242,31
t [pm]	224,72	245,65	281,90	264,69	240,58
α [°]	102,02	102,15	102,60	97,15	99,20
β [°]	105,42	105,54	104,66	109,31	106,25
γ [°]	101,29	101,42	101,60	108,21	105,48
δ [°]	95,75	96,02	97,05	92,74	96,45
ϵ [°]	100,15	99,35	98,42	91,94	95,12
h [pm]	378,07	415,96	475,25	510,90	435,45
Q	1,68	1,69	1,68	1,93	1,81

Thermogravimetrische Analyse

Um den thermischen Zerfall der Verbindung im offenen System zu charakterisieren, wurde eine thermogravimetrische Untersuchung (DTA/TG Simultan-Thermoanalyseapparatur Netzsch STA 409, Schutzgas Argon (99,999 %), 10 K·min⁻¹) mit angeschlossenem Massenspektrometer im Temperaturbereich von 25°C-750°C durchgeführt. Wie in Abbildung 51 zu sehen, treten bis ca. 500 °C mehrere Abbaustufen auf, welche allerdings nicht einzeln aufgelöst werden konnten. Addiert man den Masseverlust dieser Stufen bis 500 °C auf, erhält man einen Gesamtverlust von 32,21 % (theoretischer Masseverlust: 32,74 %). Das erhaltende Produkt aus dieser Messung wurde röntgenographisch eindeutig als Phasengemisch von Tellur und RuTe₂, sowohl in der Tieftemperatur- als auch in der Hochtemperaturmodifikation, nachgewiesen (Abbildung 52 auf Seite 93 und steht in Übereinstimmung mit folgender Reaktionsgleichung:



Durch die Auftragung der relevanten Signale des Massenspektrometers, wobei jede Kurve für ein bestimmtes Verhältnis von Masse m zu Ladung z der detektierten Ionen steht, kann eindeutig belegt werden, dass in diesem ersten Abbauprozess die Ionen InCl_2^+ ($m/z = 184,59$) und TeCl_2^+ ($m/z = 199,81$) in der Gasphase freigesetzt werden. Die geringen Mengen an Tellur (Te_2^+ : $m/z = 255,69$) die bis ca. 500 °C detektiert wurden, resultieren aus der Spaltung des Ions TeCl_2^+ .

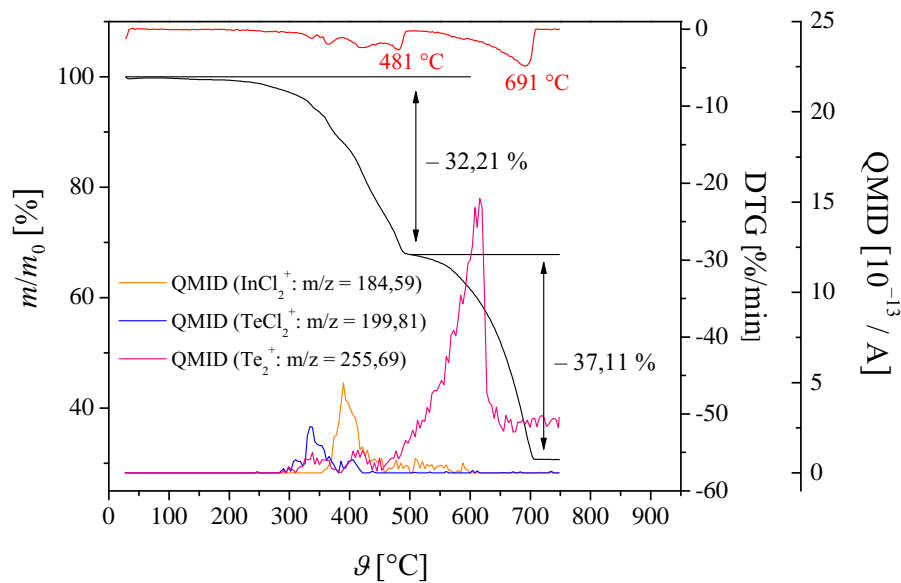


Abbildung 51: Thermogravimetrische-massenspektroskopische Analyse des Koordinationspolymers $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ in einem Temperaturbereich von 25-750 °C.

Die nachfolgende Abbaustufe (Masseverlust: theor. 37,11 % ; exp. 36,19 %), die bei ungefähr 691 °C abgeschlossen ist, führt zu den Endprodukten RuTe_2 in der Hochtemperaturmodifikation und Tellur, dessen Freisetzung in die Gasphase noch nicht vollständig abgelaufen ist (Abbildung 53 auf der nächsten Seite). Auch hier konnte anhand der Auftragung des Verhältnisses von $m/z = 255,69$ die Freisetzung von Tellur nachgewiesen werden.



Messung des spezifischen elektrischen Widerstands

Eine Bestimmung des spezifischen Widerstandes an einem Pulverpressling nach der van-der-Pauw Methode war aufgrund des insgesamt zu hohen Widerstandes der Verbindung, bereits bei Raumtemperatur, nicht möglich.

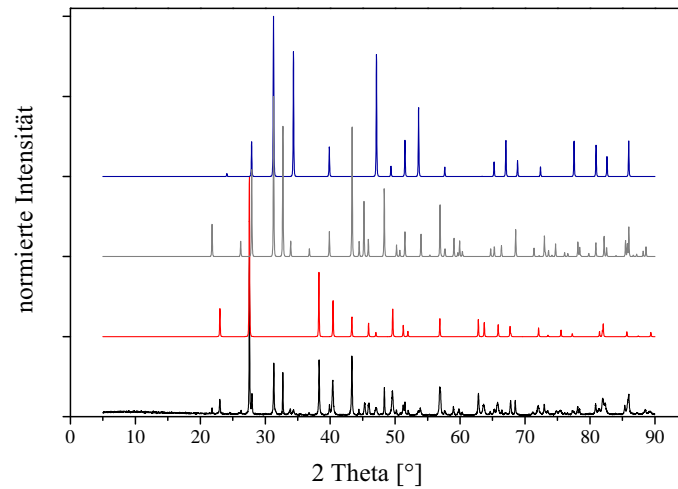


Abbildung 52: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms des Produktes aus der thermischen Analyse von $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ bei 500 °C (schwarz) mit dem aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm von Tellur (rot), RuTe_2 in der Tieftemperaturmodifikation (grau) und RuTe_2 in der Hochtemperaturmodifikation (blau).

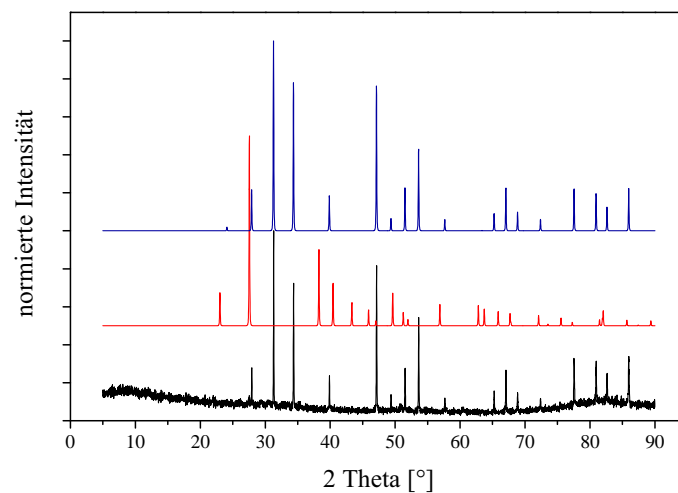


Abbildung 53: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms des Produktes aus der thermischen Analyse von $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ bei 750 °C (schwarz) mit dem aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm von Tellur (rot) und RuTe_2 in der Hochtemperaturmodifikation (blau).

8 Quantenchemische Rechnungen für die Koordinationspolymere $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$

Zur Beurteilung, wie stark die Verzerrung der Tellurringe aufgrund der Koordination an die Übergangsmetallatome in den Koordinationspolymeren $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ ist, wurden quantenchemische Rechnungen für neutrale nicht-kordinierende Tellurmoleküle durchgeführt. Im Rahmen von DFT-Rechnungen konnten mit Hilfe des Software-Pakets ADF (Amsterdam Density Functional) zunächst die Grundzustände berechnet sowie eine Geometrieoptimierung für die nicht-kordinierenden Te_n -Ringe ($n = 6, 8, 9$) vorgenommen werden. Die Geometrieoptimierung führte für ein isoliertes Te_6 -Molekül (D_{3d}) auf einen kronenförmigen Ring mit einer einheitlichen Bindungslänge von 275,8 pm und einem Bindungswinkel von $101,1^\circ$ (Tabelle 14 auf der nächsten Seite). Für den Vergleich zu einem koordinierten sechsgliedrigen Ring soll hier das Koordinationspolymer $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ dienen. Während die ca. 10 pm längeren Te–Te-Abstände des koordinierten Te_6 -Rings noch im üblichen Rahmen von Te–Te-Bindungen liegen, sind die Winkel von $83,81(1)^\circ$ in der zyklischen Einheit beträchtlich verringert. Auch bei den größeren Ringen zeigt sich beim Vergleich der Winkel zwischen dem nicht-kordinierenden D_{4d} -symmetrischen Te_8 - bzw. dem C_2 -symmetrischen Te_9 -Ring mit den entsprechenden koordinierenden Einheiten eine ganz ähnliche Situation.

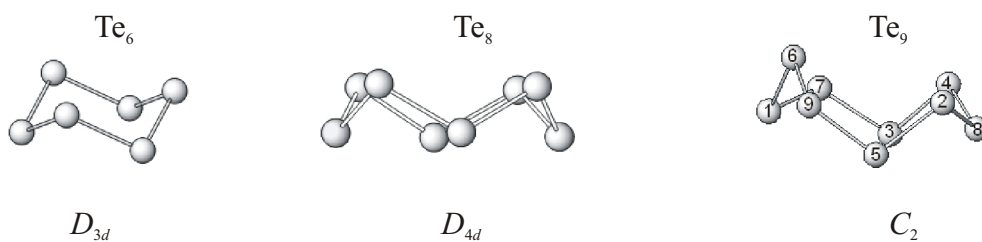


Abbildung 54: Die geometrieoptimierten nicht-kordinierenden Tellurmoleküle Te_6 , Te_8 und Te_9 .

In der Te_8 -Einheit von $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ ($81,12(1)$ – $96,53(2)^\circ$) sind die Winkel um bis zu 26° kleiner als in der isolierten Form ($107,2^\circ$). Auch der noch größere koordinierende Te_9 -Ring (Te–Te: $273,64(6)$ – $281,81(7)$ pm) kann der Verzerrung nicht entgegenwirken, wobei anzumerken ist, dass die Abweichung der interatomaren Te–Te-Abstände im Vergleich zum isolierten Ring nur noch geringfügig ausfällt.

Tabelle 14: Interatomare Te–Te-Abstände und Winkel nicht-kordinierenden Te_n -Moleküle ($n = 6, 8, 9$) sowie die Bindungsenergie und Populationen der QTAIM Basins und ELI-D Basins; fEP = freies Elektronenpaar.

	Te–Te-Abstand/ Winkel	Bindungs- energie [eV]	Population der QTAIM Basins	Population der ELI-D Basins
Te ₆ -Ring	275,8 pm/ 101,1°	–17,026	51,96	45,77 (Te Kern) 1,06 (Te–Te) 2,56 (fEP 1*) 2,57 (fEP 2)
Te ₈ -Ring	275,0 pm/ 107,2°	–23,040	51,94	45,78 (Te Kern) 1,05–1,10 (Te–Te) 2,56 (fEP 1) 2,50 (fEP 2)
Te ₉ -Ring	274,0 – 277,2 pm 101,8 – 112,1°	–25,703	51,90	45,78 (Te Kern) 1,05–1,10 (Te–Te) 2,54 (fEP 1) 2,57 (fEP 2)

Um einen genaueren Einblick in die chemische Bindung zu erhalten und anhand dieser zu weiteren Aussagen über Gründe der extremen Ringspannung zu gelangen, wurde an den koordinierenden und freien Tellurmolekülen eine topologische Analyse der Elektronendichte und des Elektronenlokalisierungsindikators (ELI-D, $\mathcal{Y}_D^{\mathcal{G}}$) durchgeführt. Aus den Rechnungen geht für die nicht-kordinierenden Tellurringe zunächst hervor, dass diese jeweils drei Arten von ELI-D Basins [158, 159] aufweisen (Abbildung 55 a-c):

- chemisch inerte, kugelsymmetrische Kern-Schale-Basins die mit rund 46 Elektronen aufgefüllt sind
- monosynaptische Basins, die freie Elektronenpaare an den Telluratomen repräsentieren
- disynaptische Basins, welche jeweils für eine Zweizentrenbindung zwischen zwei Atomen stehen

Wie in Abbildung 55 zu sehen, befindet sich jeweils zwischen zwei kovalent gebundenen Telluratomen das Maxima eines disynaptischen Basins mit rund 1,1 Elektronen pro

Bindung. Die zwei freien Elektronenpaare an jedem Telluratom der neutralen Moleküle werden durch jeweils monosynaptische Basins wiedergegeben, wobei jedes mit 2,5-2,6 Elektronen populiert ist (Tabelle 14 auf der vorherigen Seite).

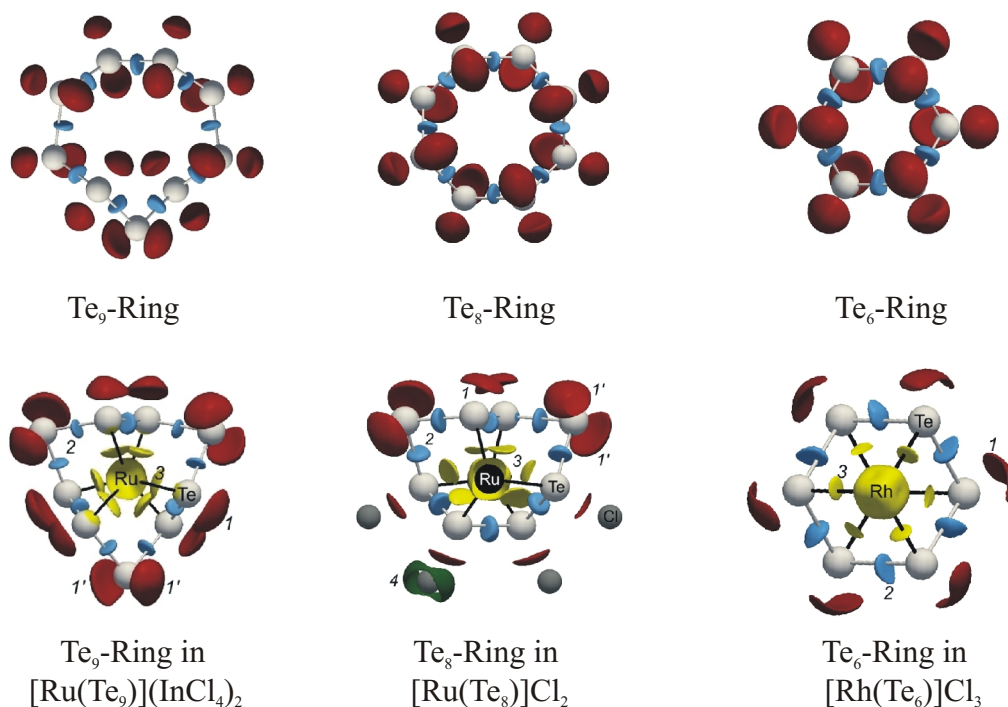


Abbildung 55: Lokalisierungsdomänen des ELI-D von den nichtkoordinierenden Te_n -Ringen ($n = 6, 8, 9$) sowie von den koordinierenden Tellurringen der Verbindungen $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$. 1 = freies Elektronenpaar an den zum Übergangsmetall koordinierenden Telluratomen (rot, $\gamma = 1,4$); 1' = freie Elektronenpaare an den nicht zum Übergangsmetall koordinierenden Telluratomen (rot, $\gamma = 1,4$); 2 = Te-Te-Bindung (blau, $\gamma = 1,25$); 3 = M-Te-Bindung ($M = \text{Rh}, \text{Ru}$; gelb, $\gamma = 1,2$); 4 = Valenzschale des Chloridions (grün, $\gamma = 1,4$).

Auch in den Koordinationspolymeren finden sich die drei genannten Arten von ELI-D Basins wieder (Abbildung 55 d-f). Zudem bleibt auch die Anzahl der Basins, die in Kontakt mit der Kernregion der Telluratome stehen, für alle Telluratome unverändert in den ternären Verbindungen (Abbildung 56 auf der nächsten Seite). Für die Kernregion der Telluratome ergibt sich, wie für die Telluratome in den isolierten Molekülen, wiederum eine Population von rund 46 Elektronen. Während es nun zu einer Umverteilung der freien

Elektronenpaare an den Telluratomen, die in Kontakt zu den Übergangsmetallatomen stehen, kommt, zeigt sich für die ausschließlich homonuklear gebundenen Tellurate Te(1) und Te(4) in $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ und Te(4) in $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ (Abbildung 56 d) der gleiche Bindungsmodus wie für die Tellurate der isolierten Moleküle mit je zwei freien Elektronenpaaren. Jedes dieser nicht an die Übergangsmetalle gebundenen Tellurate geht wie bei den isolierten Einheiten dabei zwei homonukleare Bindungen (disynaptische Basins mit je 1,2-1,4 Elektronen) ein und trägt zusätzlich zwei freie Elektronenpaare, welche mit 2,4-2,7 Elektronen populiert sind. Für die anderen Tellurate entfällt nun eines der zwei monosynaptischen Basins (freies Elektronenpaar) auf ein disynaptisches Basin, welches die Bindung zum Übergangsmetallatom repräsentiert (Abbildung 56 b am Beispiel für $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$).

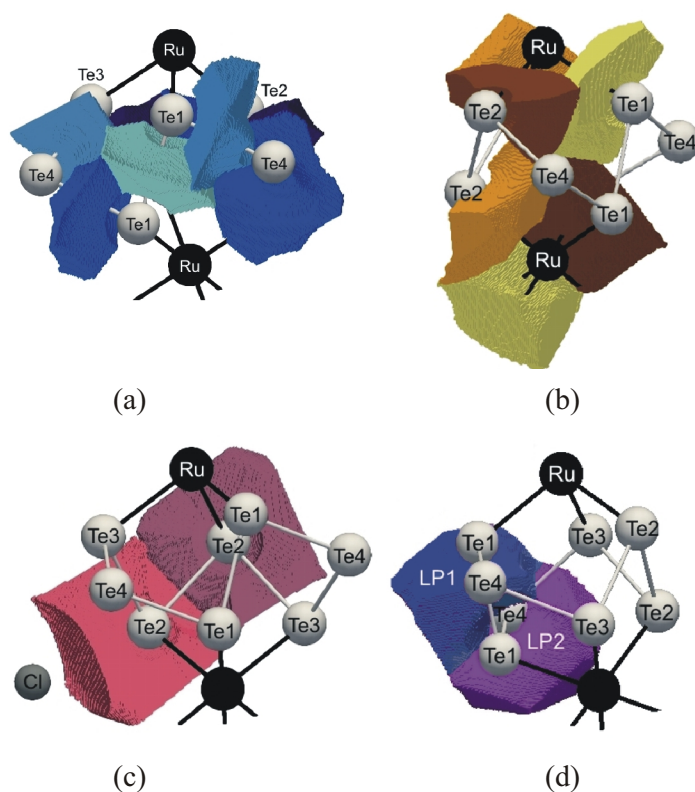


Abbildung 56: ELI-D Basins für $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$. a) Te-Te-Bindung, b) Ru-Te-Bindung, c) jeweils ein freies Elektronenpaar an den Atomen Te(2), d) zwei freie Elektronenpaare am Te(4) (das Atom koordiniert nicht an Ruthenium).

Die Population jedes dieser disynaptischen $M\text{-Te}$ Basins umfasst etwa 2 Elektronen in allen drei Koordinationpolymeren. Das disynaptische Te-Te Basin sowie die freien Elek-

tronenpaare an den Telluratomen der koordinierten Moleküle besitzen rund 0,1-0,3 Elektronen mehr im Vergleich zu den freien Molekülen. Die numerischen Ergebnisse der Populationsanalyse der ELI-D sind für die drei Koordinationspolymere in Tabelle 19 auf Seite 115 zusammengestellt. Generell ist anzumerken, dass sich die freien Elektronenpaare an den Telluratomen der Koordinationspolymere jeweils auf der gegenüberliegenden Seite zu den disynaptischen M -Te-Basins befinden. Diese Anordnung wird eingenommen, um die gegenseitige Abstoßung zu minimieren sowie der Abstoßung gegen die Valenzschale der Chloridionen entgegenzuwirken (Abbildung 55 auf Seite 96 und Abbildung 56 auf der vorherigen Seite c,d). Zusammenfassend kann man also feststellen, dass die Verzerrung der Tellurringe in den Koordinationspolymeren einerseits der gerichteten Bindung zu den Übergangsmetallatomen geschuldet ist und andererseits Platz für die sich abstoßenden freien Elektronenpaare schafft.

Um den Charakter der M -Te-Bindung näher zu bestimmen, wurde zunächst der Strukturierungsindex ϵ berechnet. Dieser zeigt, aufgrund der Beteiligung der 4d-Orbitale von Ruthenium bzw. Rhodium in die direkte Wechselwirkung mit den Telluratomen, eine erhebliche Strukturierung der vierten Schale der Übergangsmetallatome (Strukturierungsindex $\epsilon \approx 0,2$) [107] und unterstreicht damit den kovalenten Charakter dieser Bindung (Tabelle 15). Neben dem Strukturierungsindex wurde zusätzlich der „bond-polarity index“ [160] für die M -Te-Bindung mit $p(M\text{-Te}) = 0,54\text{-}0,68$ für die drei Koordinationspolymere berechnet. Dieser liegt zwischen den Werten für eine nichtpolare Bindung ($p = 0$) und einer rein ionischen Wechselwirkung ($p = 1$) und kennzeichnet die Bindung zwischen den Übergangsmetallatomen und den Telluratomen als polar.

Tabelle 15: Der Strukturierungsindex ϵ der vorletzten Schale der Übermetallatome und der Valenzschale der Chloridionen in $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ sowie der „bond-polarity index“ für die M -Te-Bindung.

	$[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$	$[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$	$[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$
ϵ der vorletzten Schale der Übermetallatome	0,19	0,23	0,21
ϵ der Valenzschale der Chloratome	0,22	0,09 (Cl1); 0,09 (Cl2)	0,32 (Cl1); 0,30 (Cl2) 0,37 (Cl3); 0,38 (Cl4)
$p(M\text{-Te})$	0,54	0,65 (Ru-Te1); 0,68 (Ru-Te2); 0,66 (Ru-Te3)	0,63 (Ru-Te2); 0,66 (Ru-Te3); 0,63 (Ru-Te5)

Neben der kovalenten Bindung zwischen den Übergangsmetallatomen und Telluratomen

innerhalb der quasi-eindimensionalen Stränge wurde zusätzlich die Art der Wechselwirkungen zwischen diesen heteronuklearen Strängen und den Chloridionen in $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ und $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ bzw. in der $(\text{InCl}_4)^-$ -Gruppen von $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ untersucht. Die Analyse der ELI-D kennzeichnet dabei um die isolierten Chloridionen der ternären Verbindungen eine Reihe von monosynaptischen Basins, wobei die Populationsanalyse nahezu acht Elektronen in der Valenzschale für jedes dieser Chloridionen liefert (Tabelle 19 auf Seite 115). Eine dominierende ionische Wechselwirkung zwischen den Strängen und den separierten Chloridionen in der Verbindung $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ bestätigt sich auch durch einen sehr geringen Strukturierungsindex ($\epsilon = 0,09$) der Valenzschale der Chloridionen. Für die Anionen in $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ zeigt sich im Gegensatz dazu ein wesentlich höherer Strukturierungsindex ($\epsilon = 0,22$) und deutet somit auf eine stärkere kovalente Wechselwirkung zwischen den beiden Baugruppen hin als in $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$. Dass der Strukturierungsindex für die Chloridionen in $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ bei 0,3-0,38 liegt, bestätigt hier eindeutig die kovalente Bindung in den tetraedrischen $(\text{InCl}_4)^-$ -Gruppen. Die Populationsanalyse, durch die Integration der Elektronendichte in den QTAIM-Basins [77], ergab für die Übergangsmetallatome jeweils eine negative Ladung und positive Ladungen für die Telluratome in den Koordinationspolymeren (Tabelle 16). Zusammengefasst besitzen die koordinierenden Tellurringe nach der Integration der Elektronendichte der QTAIM-Basins eine positive Gesamtladung von 2,7 in $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$, 2,1 in $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und 2,6 in $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$.

Tabelle 16: Atomladungen für die Atome in $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ durch Integration der Elektronendichte der QTAIM und ELI-D Basins.

$[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$			$[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$			$[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$		
	QTAIM	ELIBON		QTAIM	ELIBON		QTAIM	ELIBON
Ru	-0.47	+1.70	Ru	-0.32	+1.84	Rh	-0.74	+1.60
In	+1.06	+2.25						
Te1	+0.39	+0.27	Te1	+0.28	+0.11	Te	+0.43	+0.05
Te2	+0.23	+0.03	Te2	+0.28	-0.01			
Te3	+0.14	+0.01	Te3	+0.25	+0.04			
Te4	+0.56	+0.17	Te4	+0.25	-0.18			
Te5	+0.23	+0.05						
Cl1	-0.51	-0.78	Cl1	-0.67	-0.64	Cl	-0.45	-0.44
Cl2	-0.60	-0.92	Cl2	-0.62	-0.52			
Cl3	-0.50	-0.78						
Cl4	-0.44	-0.83						

Die disynaptischen M -Te Basins werden aus Elektronenpaaren der Telluratome gespeist. Nach diesem Ansatz, den Telluratomen dieses Basin zuzuschreiben, erhält man ein anderes Bild, in dem die Übergangsmetallatome nun positiv geladen sind (Tabelle 16) und die Tellurringe mit $-0,18$ bis $+0,27$ pro nicht-kordinierenden und ± 0 bis $+0,1$ pro koordinierenden Telluratom nahezu neutral sind. Die aus ELI-D errechneten Oxidationsstufen (ELI-BON [110]) bestätigen mit $[\text{Ru}^{2+}(\text{Te}_9^{\pm 0})](\text{InCl}_4)_2$, $[\text{Ru}^{2+}(\text{Te}_8^{\pm 0})]\text{Cl}_2$ und $[\text{Rh}^{3+}(\text{Te}_6^{\pm 0})]\text{Cl}_3$ die bereits getroffene Aussage über die Donoreigenschaften der Telluratome gegenüber den positiv geladenen Übergangsmetallatomen. Zusätzlich wurde jeweils die Bandstruktur und die Zustandsdichte von den drei Koordinationspolymeren $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ berechnet. Für die quaternäre Verbindung sowie für $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ sind entlang der verschiedenen Richtungen nur Bänder von geringer Dispersion zu beobachten. Diese spiegeln somit die ionische Beschreibung der Kristallstrukturen mit weitgehend lokalisierten Elektronen wider (Abbildung 58 und 59 auf der nächsten Seite). Die Bandlücke für die beiden Verbindungen konnte mit ca. 1,5 eV berechnet werden. Eine ausgeprägtere Dispersion vom Z- zum V-Punkt mit einer Bandlücke von 0,5 eV ist für $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ zu erkennen (Abbildung 57). Anhand von Widerstandsmessungen konnten die Bandlücke für $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ experimentell bestätigt werden. Die berechnete Zustandsdichte ist für alle drei Verbindungen hingegen recht ähnlich. Alle Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus sind stark miteinander vermischt, wobei die wesentlichen Beiträge direkt unterhalb dem Fermi-Niveau die M -4d, Te-5p und Cl-3p Zustände beitragen (Abbildung 83 auf Seite 130 bis Abbildung 85 auf Seite 132).

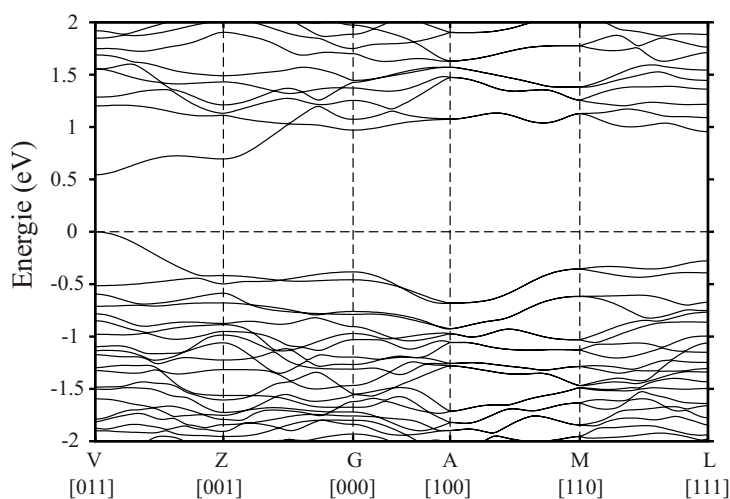


Abbildung 57: Bandstruktur der Verbindung $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ entlang unterschiedlicher kristallographischer Richtungen.

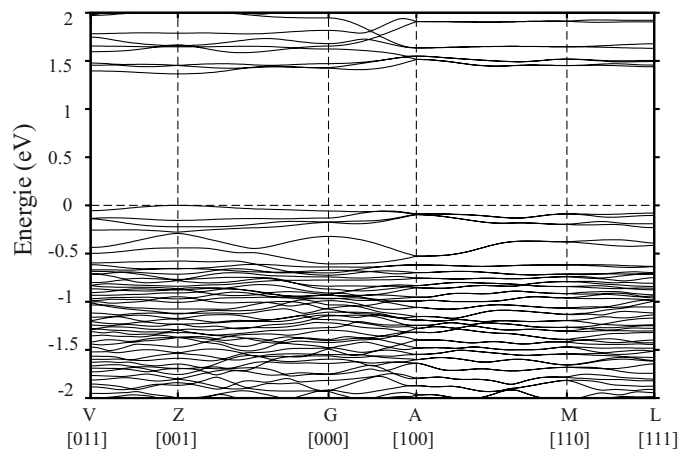


Abbildung 58: Bandstruktur der Verbindung $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ entlang unterschiedlicher kristallographischer Richtungen.

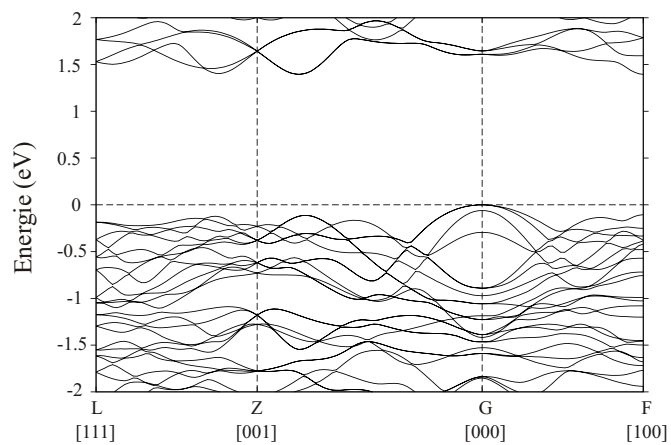


Abbildung 59: Bandstruktur der Verbindung $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ entlang unterschiedlicher kristallographischer Richtungen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Durch diese Arbeit konnten einerseits neuartige sowie bereits bekannte molekulare Tellurringe in Clusterverbindungen und quasi-eindimensionalen Koordinationspolymeren erhalten werden. Die Stabilisierung der zyklischen, homonuklearen Einheiten erfolgt dabei stets durch die Koordination an elektronenreiche Übergangsmetallatome, wobei die koordinierenden Telluratome gegenüber diesen als Zwei-Elektronendonoren fungieren.

Die subvalenten Verbindungen $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ und $\text{Te}_2\text{Br}_{0,66(1)}\text{I}_{0,34(1)}$ wurden durch anfängliche Untersuchungen im System Platin/Tellur/Halogen erhalten und kristallisieren isotyp zueinander. In den Mischkristallverbindungen verlaufen entlang der kristallographischen *b*-Achse stark gewellte Bänder aus Telluratomen, die durch die Koordination zweier Zickzackketten erreicht wird. Diese weisen sowohl eine enge strukturelle Beziehung zu den Spiralketten der Elementstruktur auf sowie zum Verknüpfungsmuster der Phosphoratome im Hittorfschen Phosphor.

Die isotypen, molekularen Clusterverbindungen $[M(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)_2(\text{TeX}_3)_2$ mit $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ $X = \text{Cl}, \text{Br}$ sowie $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$ kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Allgemein lässt sich der Aufbau der ternären Verbindungen als übergangsmetallstabilisierte Te_{10} -Einheit beschreiben, wobei jedes Übergangsmetallatom zusätzlich zwei terminale Halogenidotelluratliganden koordiniert. Im neuartigen Te_{10} -Fragment finden sich zwei nahezu linear umgebende Telluratome, die als „Tellurbrücke“, zwei übereinanderliegende, gefaltete Te_4 -Ringe zur Vervollständigung der tricyclo[5.1.1.1^{3,5}]-Einheit koordinieren. Die Bindungssituation der nahezu linearen Te_3 -Sequenz im Te_{10} -Fragment lässt sich in Analogie zu polyanionischen Formen mit einer $3c4e$ -Bindung beschreiben. Nach der $(8-N)$ -Regel ergibt sich mit vier ausschließlich homonuklear, zweibindigen $\text{Te}^{\pm 0}$, vier 2,5-bindigen $\text{Te}^{+0,5}$ und den zwei 0,5-bindigen Te^- ein neutrales Te_{10} -Fragment. Anhand quantenchemischer Rechnungen konnte die chemische Bindung sowie die Aussage eines übergangsmetallstabilisierten Fragments bestätigt werden. Weitere physikalische Untersuchungen, die exemplarisch an der Verbindung $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ durchgeführt wurden, charakterisierten diese als diamagnetischen Halbleiter, der sich thermisch in ein Koordinationspolymer mit der Zusammensetzung $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ zersetzt.

Die inkommensurabel modulierten Kristallstrukturen von $(M_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12})(\text{TeI}_4)(\text{Te}_2\text{I}_2)$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) sind durch zweifach positiv geladene $\{[M^{+III}(\text{Te}_{10}^{\pm 0})](\text{TeI}_2)_2(\text{TeI}_4)_2\}^{2+}$ -Cluster und nahezu planare Schichten, bestehend aus $(\text{TeI}_4)^{2-}$ -Gruppen und (Te_2I_2) Molekülen gekennzeichnet. Das $(\text{Te}^{+1}_2\text{I}_2)$ Molekül konnte anhand quantenchemischer Rechnungen als stabiles Molekül in der Gasphase bestätigt werden und stellt ein schweres Homologes des S_2Cl_2 dar.

Die quaternären Verbindung $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$ hingegen enthält zwei unterschiedliche Cluster sowie tetradrische $(\text{InBr}_4)^-$ -Gruppen. Mittels ESR-Spektroskopie bestätigte sich zudem die Existenz eines $\text{Te}_3^{\bullet-}$ -Radikalanions im Te_{10} -Fragment eines Clusters. Die quaternäre Verbindung ist somit als Kristallstruktur mit einem zweifach positiv geladenen Cluster, $\{[\text{Ir}^{3+}_2(\text{Te}^{\pm 0})_4(\text{Te}^{+0,5})_4(\text{Te}^-)_2](\text{Te}^{2+}_2\text{Br}^-_6)_2\}^{2+}$, dessen Ladung durch zwei einfach negativ geladene $(\text{In}^{3+}\text{Br}_4)^-$ -Gruppen ausgeglichen wird, sowie einem neutralen $[\text{Ir}^{3+}_2(\text{Te}^{\pm 0})_4(\text{Te}_3^{\bullet-})_2](\text{Te}^{2+}_2\text{Br}^-_6)_2$ -Cluster zu formulieren.

Die ternären Koordinationspolymere $[M(\text{Te}_6)]X_3$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ isotyp zueinander. In den Kristallstrukturen verlaufen entlang der c -Achse lineare, positiv geladene $[M(\text{Te}_6)]^{3+}$ -Ketten ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$), in denen abwechselnd ein elektronenreiches Übergangsmetall und sechsgliedrige Tellurringe koordinativ gebunden. Jedes Telluratom der in Sesselkonformation vorliegenden homonuklearen Einheiten ist dabei an der Koordinierung der Übergangsmetallatome beteiligt wodurch eine hochsymmetrische Anordnung realisiert wird. Diese kann entweder als Ausschnitt aus dem α -Polonium-Strukturtyp beschrieben werden oder als Kette von trans-verknüpften $[M_2\text{Te}_6]^{6+}$ -Heterokubanen. Des Weiteren zeigt sich aufgrund der starken Bindung an die Übergangsmetallatome eine erhebliche Ringspannung im Vergleich zu den bekannten sechsgliedrigen Tellureinheiten. Isolierte Halogenidionen, welche sich in der Ebene der Übergangsmetallatome befinden, dienen einerseits zum Ladungsausgleich der positiv geladenen Ketten und verbrücken andererseits innerhalb eines Stranges benachbarte Te_6 -Ringe.

Eine Kombination aus Strukturmerkmalen der quasi-eindimensionalen Koordinationspolymere $[M(\text{Te}_6)]X_3$ und der molekularen Clusterverbindungen $[M(\text{Te}_{10})](\text{TeX}_4)(\text{TeX}_3)$ zeigt die aus diskreten Molekülen aufgebaute Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$. Je nach Betrachtungsweise kann der molekulare Cluster entweder als Te_6 -Ring, der durch zwei $(\text{Ru}^{2+}\text{Te}^{2+}_3\text{Br}^-_8)$ -Kappen umgeben ist oder als $[\text{Ru}_2\text{Te}_6]^{4+}$ -Heterokuban, welcher zusätzlich mit Bromidotellurat-Gruppen koordiniert ist, beschrieben werden.

Im quasi-eindimensionalen Koordinationspolymer $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ konnte ein neutraler Te_8 -Ring mit einer bislang für achtgliedrige Chalkogenmoleküle unbekanntem Konformation röntgenographisch nachgewiesen werden. Die Abweichung von der bevorzugten Kronenform, die zum Beispiel für die Tellurmoleküle in den binären Cäsiumtelluriden $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ und $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$ sowie für die Chalkogenringe der allotropen Modifikationen S_8 und Se_8 vorliegt, ist wiederum ein Effekt der starken Bindung zwischen den Telluratomen und Rutheniumatomen. In den linearen, positiv geladenen $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]^{2+}$ -Strängen, die entlang der kristallographischen c -Achse verlaufen, binden 3+3 Telluratome an zwei benachbarte Rutheniumatome. Obwohl zwei Telluratome der zyklischen Einheit nur homonukleare Bindungen eingehen und nicht zur verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre des Übergangsmetalls

tallatoms beitragen, zeigt sich eine erhebliche Ringspannung im Vergleich zum isolierten, kronenförmigen Te_8 -Molekül. Isolierte Chlorid-Ionen, die zwischen den positiven Strängen eingelagert sind, dienen in der Kristallstruktur zum Ladungsausgleich.

Das quaternäre Koordinationspolymer $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ beinhaltet eine neuartige, zyklische Te_9 -Einheit, welche die Vielfalt der tellurreichen Ringstrukturen erweitert. Analog zum ternären Koordinationspolymer $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ gliedert sich die Kristallstruktur in quasi-eindimensionale $[\text{Ru}(\text{Te}_9)]^{2+}$ -Stränge, die entlang der c -Achse verlaufen, und dem komplexen Anion $(\text{InCl}_4)^-$. Ein besonders interessantes Strukturmerkmal der positiv geladenen Stränge stellt das käfigartige Fragment $[\text{Ru}-(\text{Te}_9)-\text{Ru}]$ dar, dessen hexazyklischer Aufbau aus kondensierten Fünfringen den isolierten Undecapniktiden Pn_{11}^{3-} ($Pn = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) topologisch äquivalent ist.

Für einen genaueren Einblick in die chemische Bindung der tellurreichen Koordinationspolymere $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ wurden zum Vergleich zunächst der Grundzustand mit optimierter Geometrie für die entsprechenden isolierten Tellurmoleküle berechnet. Eine topologische Analyse der Elektronendichte und des Elektronenlokalisierbarkeitsindikators (ELI-D, γ_D^{σ}) an den koordinierenden und freien Tellurmolekülen sollte zu detaillierten Aussagen über Gründe der extremen Ringspannung aufgrund der Koordination führen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Verzerrung der Tellurringe in den Koordinationspolymeren einerseits der gerichteten Bindung zu den Übergangsmetallatomen geschuldet ist und andererseits um Platz für die sich abstoßenden freien Elektronenpaare zu bekommen.

Für weitere Arbeiten könnten zunächst einerseits die Untersuchungen zur Löslichkeit der Clusterverbindung $\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) in organischen Lösungsmitteln als Ausgangspunkt für die Austauschreaktionen der terminalen Halogenidotellurat-Liganden durch neue verbrückende Gruppen von Interesse sein. Andererseits kann auch innerhalb des untersuchten Systems, durch Variation der Eduktzusammensetzung, neuartige Tellurmoleküle erwartet sowie die bereits erworbenen Erkenntnisse zur Übertragung auf das leichtere Homologon Selen genutzt werden.

10 Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] A. J. Bradley, *Philos. Mag.* **1924**, *48*, 477–496.
- [3] C. Bichara, J. Y. Raty, J. P. Gaspard, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *207*(Part 1), 361–364.
- [4] S. S. Kabalkina, L. F. Vereshchagin, B. M. Shulenin, *Sov. Phys. JTEP* **1964**, *18*(5), 1422–1423.
- [5] K. Aoki, O. Shimomura, S. Minomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1980**, *48*(2), 551–556.
- [6] J. C. Jamieson, D. B. McWhan, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*(4), 1149–1152.
- [7] G. Parthasarathy, W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*(14), 8499–8501.
- [8] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Mat. Res. Bull.* **1983**, *18*(4), 383–387.
- [9] G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*(4), 446–448.
- [10] R. J. Hach, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*(9), 4321–4324.
- [11] T. Doert, P. Böttcher, R. Cardoso-Gil, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*(12), 2160–2163.
- [12] K. Stöwe, *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*(1), 123–132.
- [13] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*(8), 39–46.
- [14] DIAMOND3.2, K. Brandenburg, *Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2011**.
- [15] P. Böttcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*(6), 759–772.
- [16] P. Böttcher, T. Doert, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, *136*, 255–282.
- [17] D. M. Smith, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 187–205.
- [18] C. Graf, A. Assoud, O. Mayasree, H. Kleinke, *Molecules* **2009**, *14*(9), 3115–3131.
- [19] N. J. Bjerrum, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*(16), 4472–4473.
- [20] J. Barr, R. J. Gillespie, R. Kapoor, G. P. Pez, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*(16), 6855–6856.

- [21] E. Ahmed, M. Ruck, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, im Druck.
- [22] M. Lindsjö, L. Kloo, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61* (Part 2), I18–I19.
- [23] A. N. Kuznetsov, B. A. Popovkin, K. Stahl, M. Lindsjö, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, (24), 4907–4913.
- [24] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W. C. Luk, D. Slim, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*(11), 3086–3094.
- [25] A. Baumann, J. Beck, T. Hilbert, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1999**, *54*(10), 1253–1259.
- [26] J. Beck, G. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*(22), 2559–2561.
- [27] J. Beck, A. Fischer, A. Stankowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*(11), 2542–2548.
- [28] J. Beck, M. Dolg, S. Schluter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*(12), 2287–2290.
- [29] H. V. Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*(1), 53–67.
- [30] H. G. von Schnering, H. V. Benda, C. Kalveram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*(1), 37–52.
- [31] E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, A. V. Shevelkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*(6), 118–122.
- [32] M. Lindsjö, L. Kloo, A. Kuznetsov, B. Popovkin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, (33), 5196–5202.
- [33] E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1990**, *310*(1), 117–120.
- [34] R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*(1), 17–38.
- [35] R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*(6), 403–404.
- [36] R. Kniep, H. J. Beister, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*(5), 393–394.
- [37] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*(5), 979–985.
- [38] S. Hampel, P. Schmidt, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*(2-3), 272–283.
- [39] M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*(7), 1182–1193.
- [40] M. Ruck, *Solid State Sci.* **2001**, *3*(3), 369–375.
- [41] M. Ruck, S. Hampel, *Polyhedron* **2002**, *21*(5-6), 651–656.

- [42] V. Dubenskyy, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*(3), 375–380.
- [43] M. Ruck, V. Dubenskyy, T. Söhnel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*(26), 2978–2982.
- [44] V. Dubenskyy, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*(13-14), 2458–2462.
- [45] B. U. Wahl, T. Doert, T. Söhnel, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*(2-3), 457–467.
- [46] S. Hampel, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*(7), 1150–1156.
- [47] M. Ruck, F. Steden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*(10), 1556–1562.
- [48] F. Steden, P. Schmidt, B. Wahl, A. Isaeva, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*(1), 69–76.
- [49] A. Günther, F. Steden, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*(3), 423–430.
- [50] B. Wahl, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*(15), 2873–2879.
- [51] A. Wosylus, V. Dubenskyy, U. Schwarz, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*(6-7), 1030–1035.
- [52] B. Wahl, M. Erbe, A. Gerisch, L. Kloo, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*(4-5), 743–752.
- [53] B. Wahl, M. Ruck, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2009**, *65*(Part 5), 593–599.
- [54] B. Wahl, L. Kloo, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*(12), 1979–1985.
- [55] B. Wahl, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*(2), 337–342.
- [56] W. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*(4), 450–451.
- [57] W. Sheldrick, M. Wachhold, *Chem. Commun.* **1996**, (5), 607–608.
- [58] O. Blacque, H. Brunner, M. M. Kubicki, B. Nuber, B. Stubenhofer, J. Wachter, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*(4), 352–353.
- [59] H. J. Deiseroth, M. Wagener, E. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, (24), 4755–4758.
- [60] Y. V. Mironov, M. A. Pell, J. A. Ibers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*(23-24), 2854–2856.
- [61] WinXPow, *Programm zur Messung und Auswertung von Röntgenpulveraufnahmen*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.

- [62] X-RED32, *Data Reduction Program*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2001**.
- [63] SAINT(V7.60A), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2009**.
- [64] X-SHAPE1.06, *Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction Program*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [65] SADABS(V2008/1), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2008**.
- [66] SHELX-97, *Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen, **1997**.
- [67] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.*, (**2006**).
- [68] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*(7), 5648–5652.
- [69] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*(11), 6671–6687.
- [70] Gaussian09, RevisionA.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, F. D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [71] M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 43–54.
- [72] M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *97*(1), 651–658.
- [73] M. Kohout, *DGrid 4.6*, Radebeul (Germany), **2009**.
- [74] O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *The Program TB-LMTOASA, Version 4.7*, Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart (Germany), **1999**.
- [75] C. Fonseca Guerra, O. Visser, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *in Methods and Techniques for Computational Chemistry*, METECC-5, STEF, Cagliari (Italy), **1995**, 303–395.

- [76] A. Günther, A. Isaeva, A. I. Baranov, M. Ruck, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6382–6388.
- [77] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford (UK), **1990**.
- [78] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*(4), 339–380.
- [79] M. Takeda, N. N. Greenwood, *Dalton Trans.* **1976**, (7), 631–636.
- [80] F. J. Berry, C. D. Gibbs, M. I. Sarson, R. Kniep, H. J. Beister, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *146*(1), 85–87.
- [81] N. J. Shevchik, R. Kniep, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*(8), 3011–3015.
- [82] H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*(12), 1047–1048.
- [83] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [84] M. Unno, Y. Kawai, H. Shioyama, H. Matsumoto, *Organometallics* **1997**, *16*(20), 4428–4434.
- [85] O. J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y. H. Tsay, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*(7), 571–572.
- [86] W. Ando, T. Kadowaki, Y. Kabe, M. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*(1), 59–61.
- [87] H. G. Von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*(1), 33–51.
- [88] J. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*(10), 1657–1660.
- [89] S. Geller, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*(9), 2641–2644.
- [90] E. F. Hockings, J. G. White, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*(8), 1042–1045.
- [91] N. E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *47*(Part 2), 192–197.
- [92] A. C. Hillier, S. Y. Liu, A. Sella, M. R. J. Elsegood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*(18), 2745–2747.
- [93] J. Jeske, W. W. du Mont, P. G. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*(20), 2219–2221.
- [94] H. A. Tasman, K. H. Boswijk, *Acta Cryst.* **1955**, *8*(1), 59–60.
- [95] E. E. Havinga, K. H. Boswijk, E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.* **1954**, *7*(6-7), 487–490.
- [96] K. F. Tebbe, B. Freckmann, M. Hörner, W. Hiller, J. Strähle, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 660–663.
- [97] R. C. Mooney-Slater, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1959**, *12*, 187–196.

- [98] U. Behrens, H. J. Breunig, M. Denker, K. H. Ebert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*(9), 987–989.
- [99] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*(3), 632–635.
- [100] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*(9), 684.
- [101] Y. V. Mironov, V. E. Fedorov, *J. Struct. Chem.* **1999**, *40*(6), 959–974.
- [102] J. Konu, T. Bajorek, R. S. Laitinen, T. Chivers, R. J. Suontamo, M. Ahlgren, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, (15), 2951–2958.
- [103] S. M. Kunnari, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, M. Ahlgren, *Dalton Trans.* **2001**, (23), 3417–3418.
- [104] V. P. Fedin, V. E. Fedorov, H. Imoto, T. Saito, *Polyhedron* **1997**, *16*(10), 1615–1619.
- [105] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *Polyhedron* **2009**, *28*, 63–68.
- [106] O. A. Efremova, Y. V. Mironov, V. E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, (13), 2533–2549.
- [107] F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Y. Grin, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*(20), 5724–5741.
- [108] F. R. Wagner, M. Kohout, Y. Grin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*(40), 9814–9828.
- [109] A. Günther, M. Heise, F. R. Wagner, M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, im Druck.
- [110] I. Veremchuk, T. Mori, Y. Prots, W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, M. Kohout, Y. Grin, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*(8), 1983–1991.
- [111] J. Molina Molina, J. A. Dobado, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*(4-5), 328–337.
- [112] M. Fujiwara, N. Tajima, T. Imakubo, M. Tamura, R. Kato, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 396–407.
- [113] M. Fujiwara, N. Tajima, T. Imakubo, M. Tamura, R. Kato, *Synth. Met.* **2003**, *133-134*, 459–461.
- [114] R. Kniep, L. Korte, D. Mootz, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1983**, *38*, 1–6.
- [115] J. P. Wignacourt, G. Mairesse, F. Abraham, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40*, 2006–2007.
- [116] P. W. Atkins, A. Horsfield, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5220–5225.

-
- [117] J. H. Lunsford, D. P. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*(5), 2079–2083.
- [118] A. Pfitzner, F. Baumann, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*(13-14), 1955–1957.
- [119] Y. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1980**, *19*(10), 1813–1819.
- [120] L. Fernholt, A. Haaland, H. V. Volden, R. Kniep, *J. Mol. Struct.* **1985**, *128*(1-3), 29–31.
- [121] M. T. Rogers, R. A. Spurr, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*(9), 2102–2103.
- [122] K. Neininger, H. W. Rotter, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*(11), 1814–1818.
- [123] H.-J. Deiseroth, C. Reiner, M. Schlosser, X. Wang, H. Ajaz, L. Kienle, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(20), 8418–8425.
- [124] H. M. Haendler, P. M. Carkner, S. M. Boudreau, R. A. Boudreau, *J. Solid State Chem.* **1979**, *29*(1), 35–39.
- [125] T. Sakuma, T. Kaneko, T. Kurita, H. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1991**, *60*(5), 1608–1611.
- [126] D. Aris, J. Beck, A. Decken, I. Dionne, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, T. Köchner, I. Krossing, J. Passmore, E. Rivard, S. F. X. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5865–5880.
- [127] B. Wahl, L. Kloo, M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*(21), 3932–3935.
- [128] B. Wahl, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*(12-13), 2267–2275.
- [129] R. Steudel, J. Steidel, R. Reinhardt, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1983**, *38*(12), 1548–1556.
- [130] J. Beck, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*(3), 409–413.
- [131] C. G. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*(12), 2781–4784.
- [132] R. K. McMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*(8), 1749–1753.
- [133] R. K. McMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, (23), 1438–1439.
- [134] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *44*(Part 3), 405–409.
- [135] J. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*(3), 293–295.
-

- [136] B. Schreiner, K. Dehnicke, K. Maczek, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*(8), 1414–1418.
- [137] Q. Zhang, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*(23), 10910–10912.
- [138] T. Timofte, S. Bremm, A.-V. Mudring, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*(12), 1890–1893.
- [139] P. Y. Demchenko, R. E. Gladyshevskii, S. V. Volkov, O. G. Yanko, L. B. Kharkova, Z. A. Fokina, A. A. Fokin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*(25), 4520–4522.
- [140] R. Steudel, K. Bergemann, J. Buschmann, P. Luger, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*(8), 2184–2188.
- [141] W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*(2), 104.
- [142] H. G. von Schnering, M. Somer, G. Kliche, W. Höhle, T. Meyer, J. Wolf, L. Ohse, P. B. Kempa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*(10), 13–30.
- [143] H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Höhle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*(9), 679.
- [144] K. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*(5), 115–125.
- [145] D. Knettel, M. Reil, N. Korber, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2001**, *56*(10), 965–969.
- [146] N. Korber, J. Daniels, *Polyhedron* **1996**, *15*(16), 2681–2688.
- [147] N. Korber, F. Richter, *Chem. Commun.* **1996**, (17), 2023–2024.
- [148] N. Korber, J. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*(11), 1833–1838.
- [149] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*(7), 1135–1140.
- [150] F. Garcia, R. J. Less, V. Naseri, M. McPartlin, J. M. Rawson, M. S. Tomas, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2008**, (7), 859–861.
- [151] U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, (2), 91–93.
- [152] C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*(19), 6036–6040.
- [153] F. Emmerling, C. Rohr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*(3), 467–472.
- [154] C. Belin, H. Mercier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, (3), 190–191.
- [155] R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, (3), 196–197.

- [156] A. C. Reber, A. Ugrinov, A. Sen, M. Qian, S. N. Khanna, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *473*(4-6), 305–311.
- [157] R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, (15), 1027–1028.
- [158] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*(6), 1088–1096.
- [159] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*(6499), 683–686.
- [160] S. Raub, G. Jansen, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *106*(3), 223–232.

11 Anhang

Tabelle 17: Verwendete Chemikalien

Iridium	99,9 %, Chempur
Rhodium	RhCl ₃ ·3H ₂ O wurde bei 400 °C mit H ₂ reduziert und anschließend bei 1000 °C unter N ₂ getempert
Ruthenium	99 %, Riedel de Haën
Indium	99,999 %, Sigma-Aldrich
Tellur	>99,999 %, Fluka, destilliert
Tellurtetrachlorid	99,9 %, Strem, zweifach sublimiert
Tellurtetrabromid	99,9 %, Strem, zweifach sublimiert
Tellurtetraiodid	stöchiometrisch synthetisiert aus Tellur and I ₂ bei 500 °C (24 h) in Quarzglasampullen ($l = 120$ mm, $d = 15$ mm)
Chlor	Air Liquide
Brom	>99,0 %, Sigma-Aldrich
Iod	Merck, zweimal sublimiert über BaO ₂
abs. Ethanol	99,9 %, VWR

Tabelle 18: Verwendete Geräte

Glovebox	Firma MBraun
Einkristalldiffraktometer	Bildplattendiffraktometer IPDS-I und IPDS-II, Stoe&Cie GmbH, MoK _{α1} -Strahlung, Graphit-Monochromator Vierkreisdiffraktometer mit CCD Detektor Bruker AXS: KAPPA APEX II MoK _{α1} -Strahlung, Graphit-Monochromator
Pulverdiffraktometer	X'Pert, PANalytical
Messung der magnetischen Suszeptibilität	SQUID Magnetometer MPMS-XL 7, Quantum Design
Messung der elektrischen Leitfähigkeit	PPMS-System, Quantum Design
Messungen der thermischen Eigenschaften	DTA/TG Simultan-Thermoanalyseapparatur Thermowaage Netzsch STA 409 C/CD, DTA-DSC Labsys TMA System der Firma Setaram
EDX-Spektrometer	Digital Scanning Microscope 982 Gemini, Fa. Zeiss
ESR-Spektrometer	Bruker EleXSys E500

Tabelle 19: Numerische Analyse der ELI-D für $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$.

	Basin Population [Elektronen]		
	$[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$	$[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$	$[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$
<i>M</i> Kern	27,92	27,90	27,96
<i>M</i> vorletzte Schale	14,38	14,26	15,44
In (Kern)	46,76		
Te1 (Kern)	45,56	45,72	45,71
Te1 (freies Elektronenpaar)	4,97 (2,39; 2,58)	2,71	3,05
Te2 (Kern)	45,79	45,70	
Te2 (freies Elektronenpaar)	2,89	2,78	
Te3 (Kern)	45,73	45,72	
Te3 (freies Elektronenpaar)	3,09	2,85	
Te4 (Kern)	45,59	45,715	
Te4 (freies Elektronenpaar)	4,99 (2,46, 2,53)	5,16 (2,68; 2,48)	
Te5 (Kern)	45,77		
Te5 (freies Elektronenpaar)	2,95		
Cl1 (Kern)	10,11	10,09	10,08
Cl1 (Valenzschale)	7,67	7,55	7,36
Cl2 (Kern)	10,11	10,12	
Cl2 (Valenzschale)	7,81	7,40	
Cl3 (Kern)	10,07		
Cl4 (Valenzschale)	7,71		
Cl4 (Kern)	10,07		
Cl4 (Valenzschale)	7,76		
Te-Te disynaptisches Basin	1,20 (Te1-Te2)	1,30 (Te1-Te1)	1,46
	1,20 (Te2-Te3)	1,29 (Te2-Te2)	
	1,21 (Te3-Te4)	1,38 (Te2-Te3)	
	1,24 (Te5-Te4)	1,32 (Te1-Te4)	
	1,25 (Te5-Te5)	1,29 (Te3-Te4)	
<i>M</i> -Te disynaptisches Basin	1,97 (Ru-Te3)	2,15 (Ru-Te1)	1,72
	1,98 (Ru-Te5)	2,19 (Ru-Te2)	
	2,09 (Ru-Te2)	2,05 (Ru-Te3)	

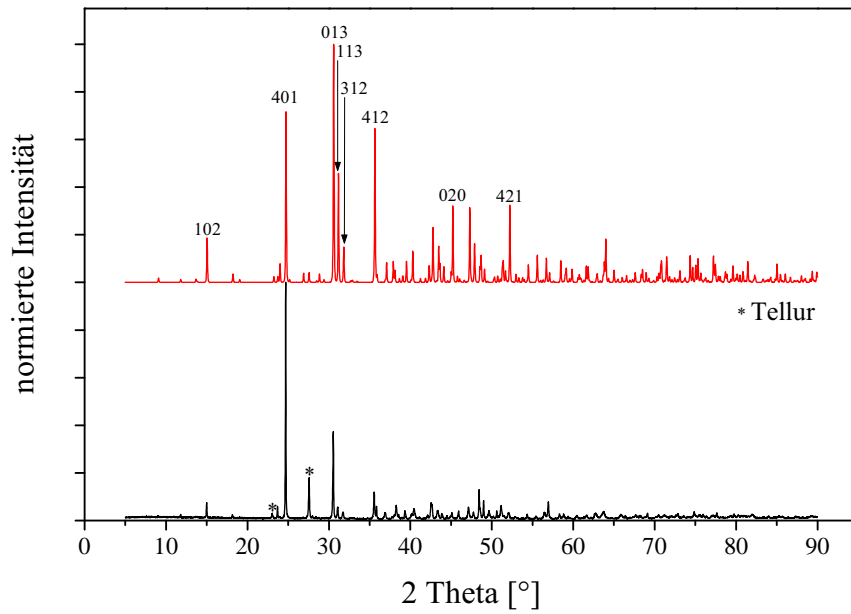


Abbildung 60: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$.

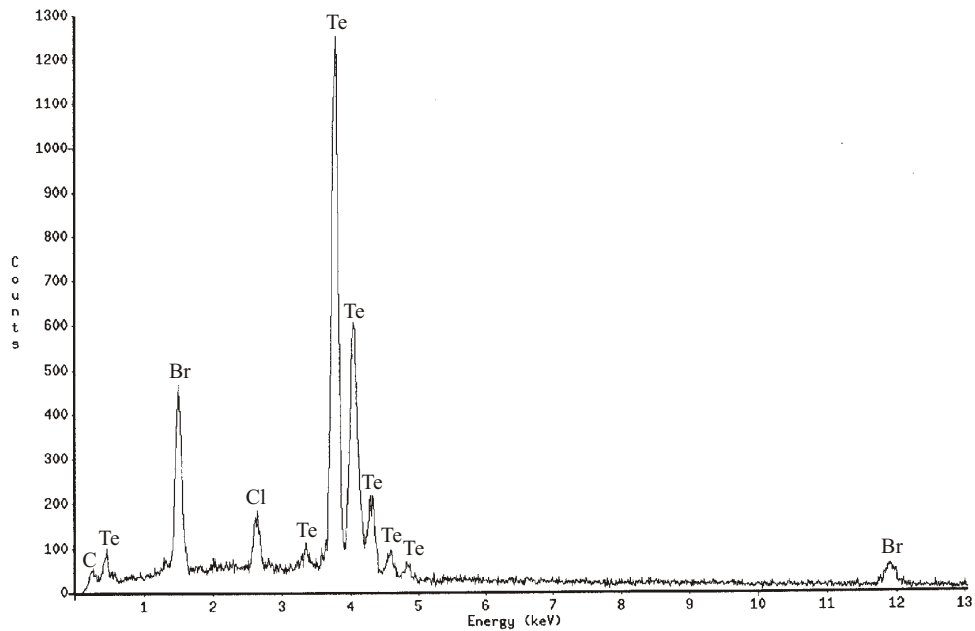


Abbildung 61: EDX-Spektrum von $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$.

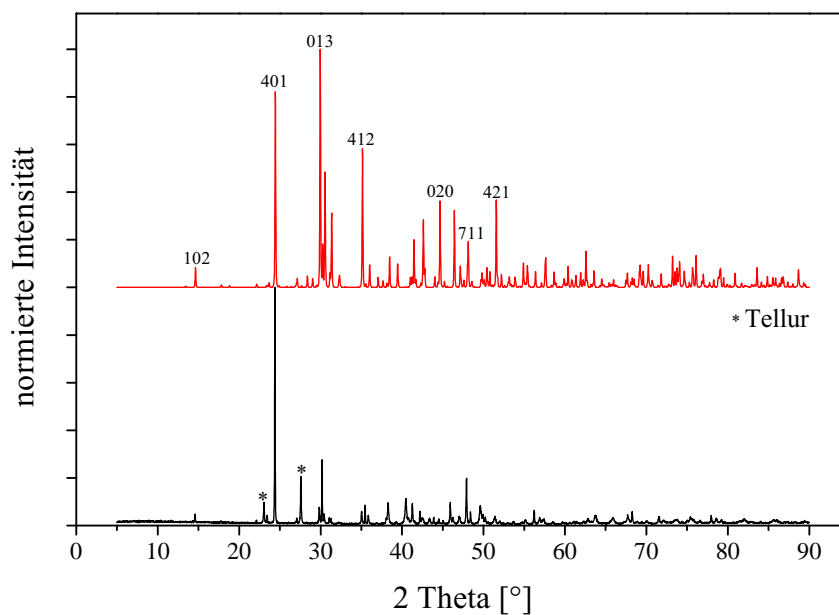


Abbildung 62: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$.

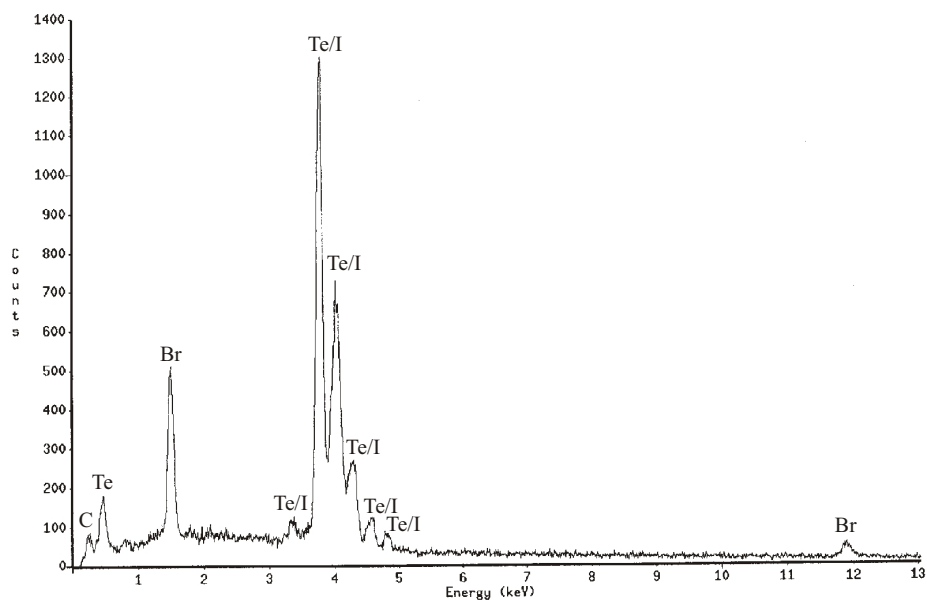


Abbildung 63: EDX-Spektrum von $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$.

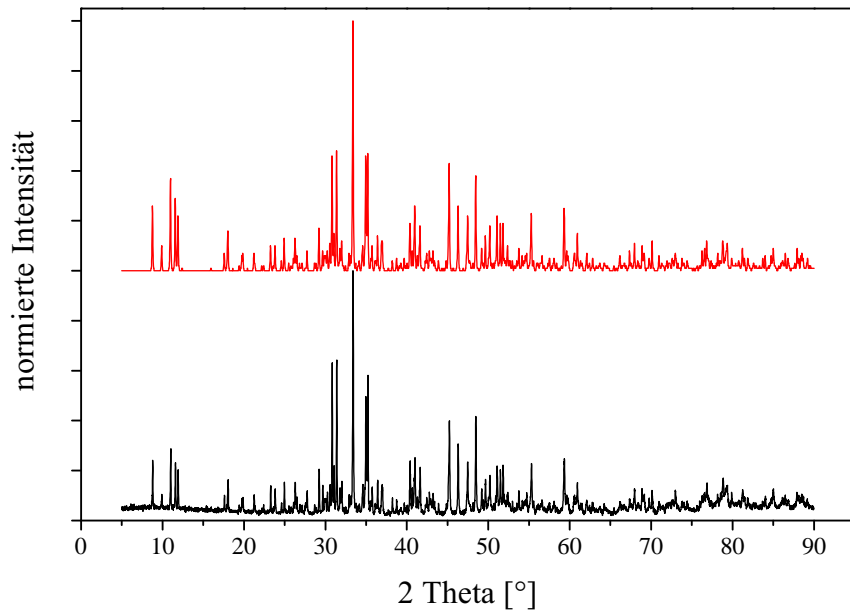


Abbildung 64: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[\text{Rh}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$.

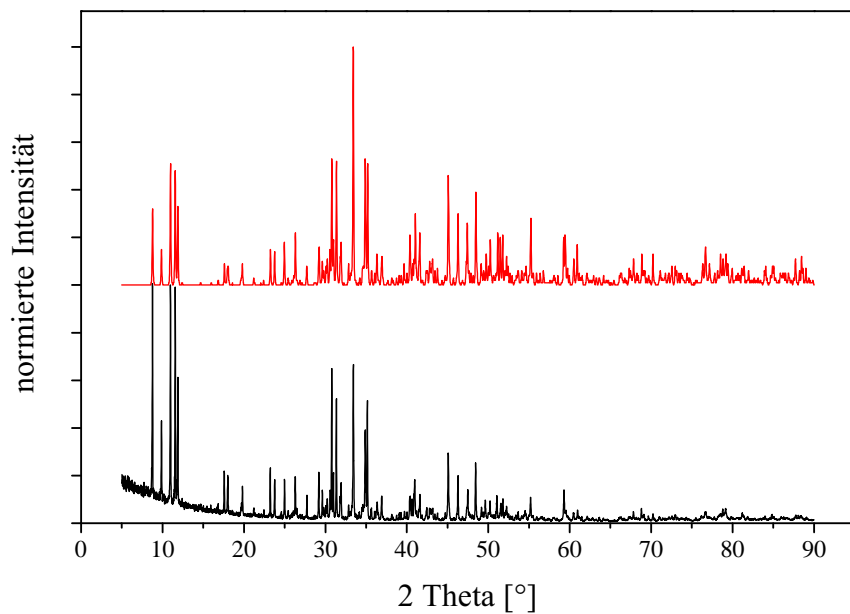


Abbildung 65: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$.

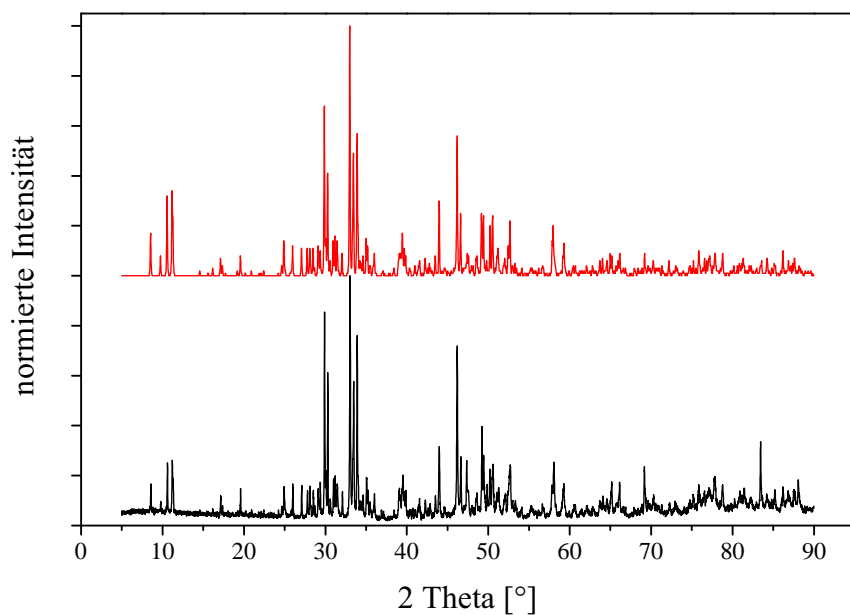


Abbildung 66: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeBr}_4)_2(\text{TeBr}_3)_2$.

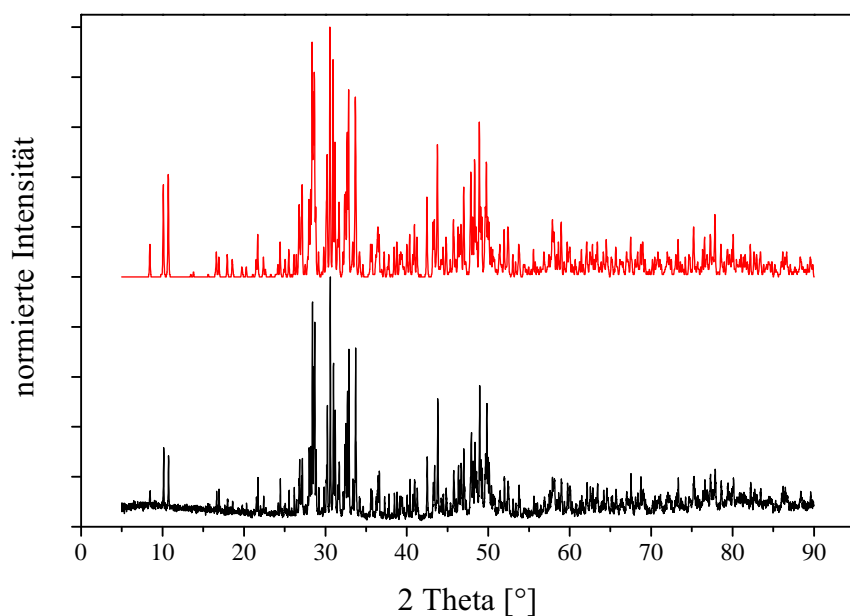


Abbildung 67: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$.

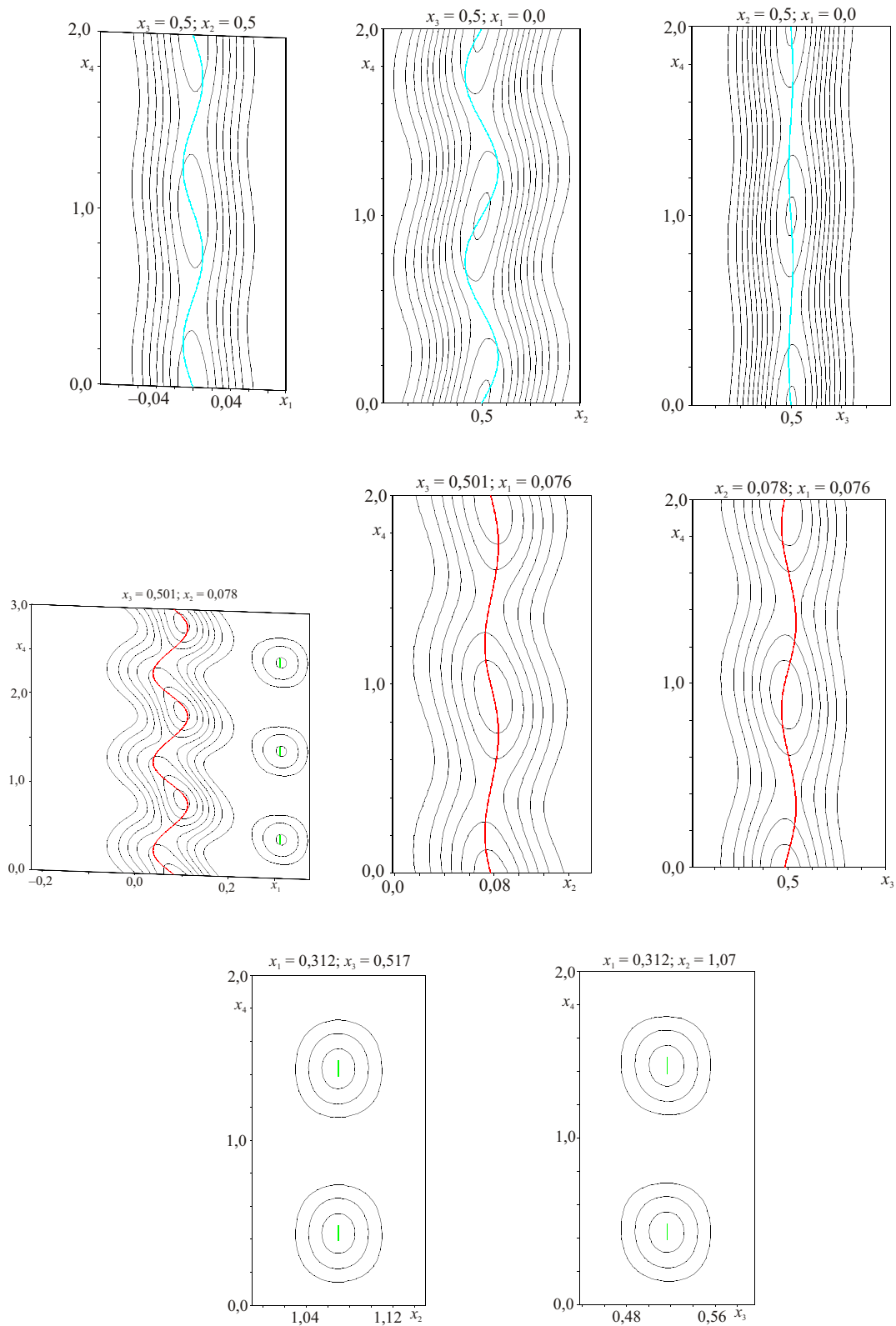


Abbildung 68: Die Elektronendichteverteilungen um die Atome Te8 (obere Reihe), Te9a (mittlere Reihe) und Te9b (untere Reihe) von $\text{Rh}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ (modulierte Struktur). Die Konturlinien symbolisieren Schritte von $7 \text{ e}^- / (10^6 \text{ pm}^3)$.

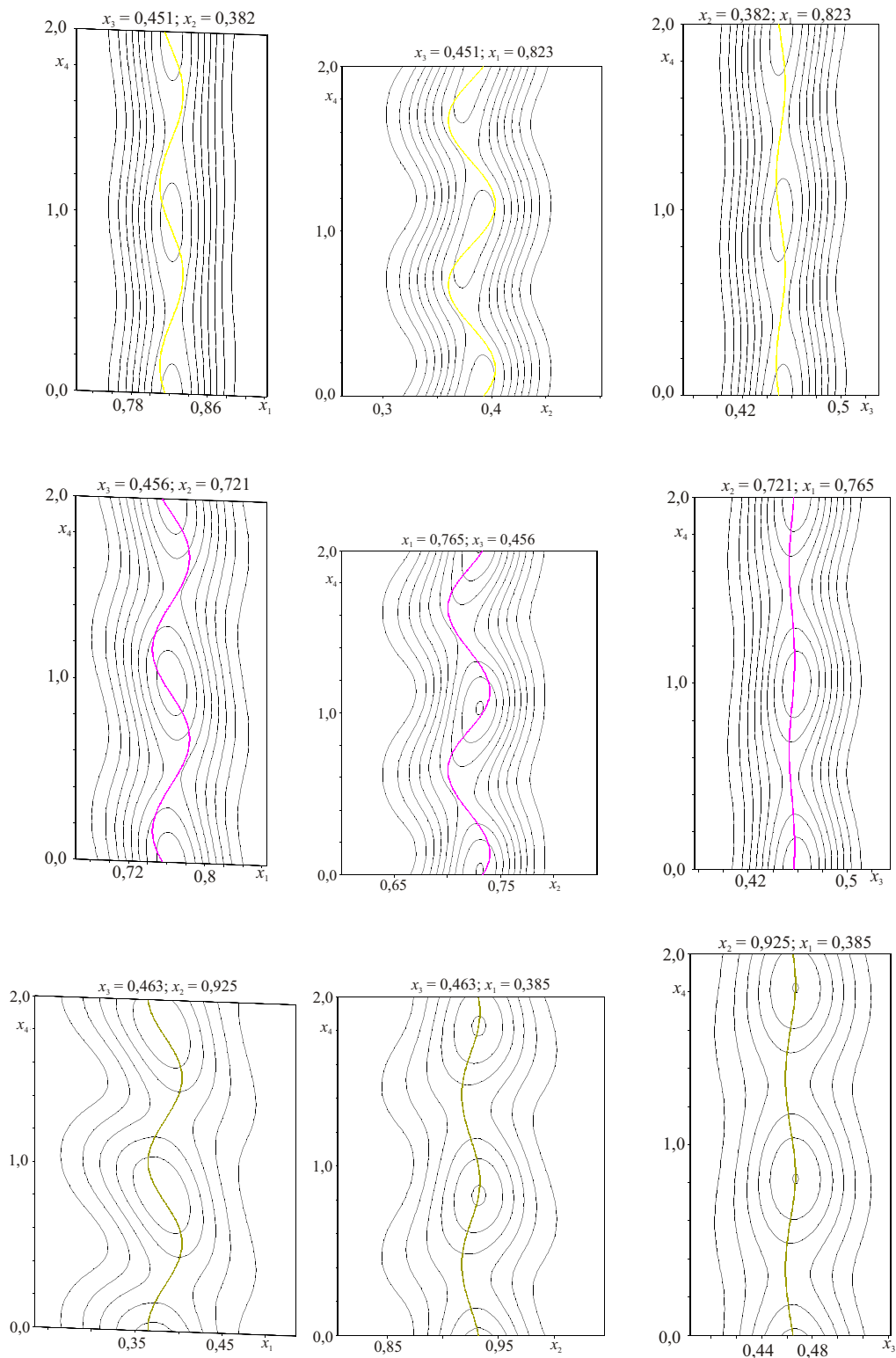


Abbildung 69: Die Elektronendichteverteilungen um die Atome I7 (obere Reihe), I8 (mittlere Reihe) und I9 (untere Reihe) von $\text{Rh}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ (modulierte Struktur). Die Konturlinien symbolisieren Schritte von $7 e^- / (10^6 \text{pm}^3)$.

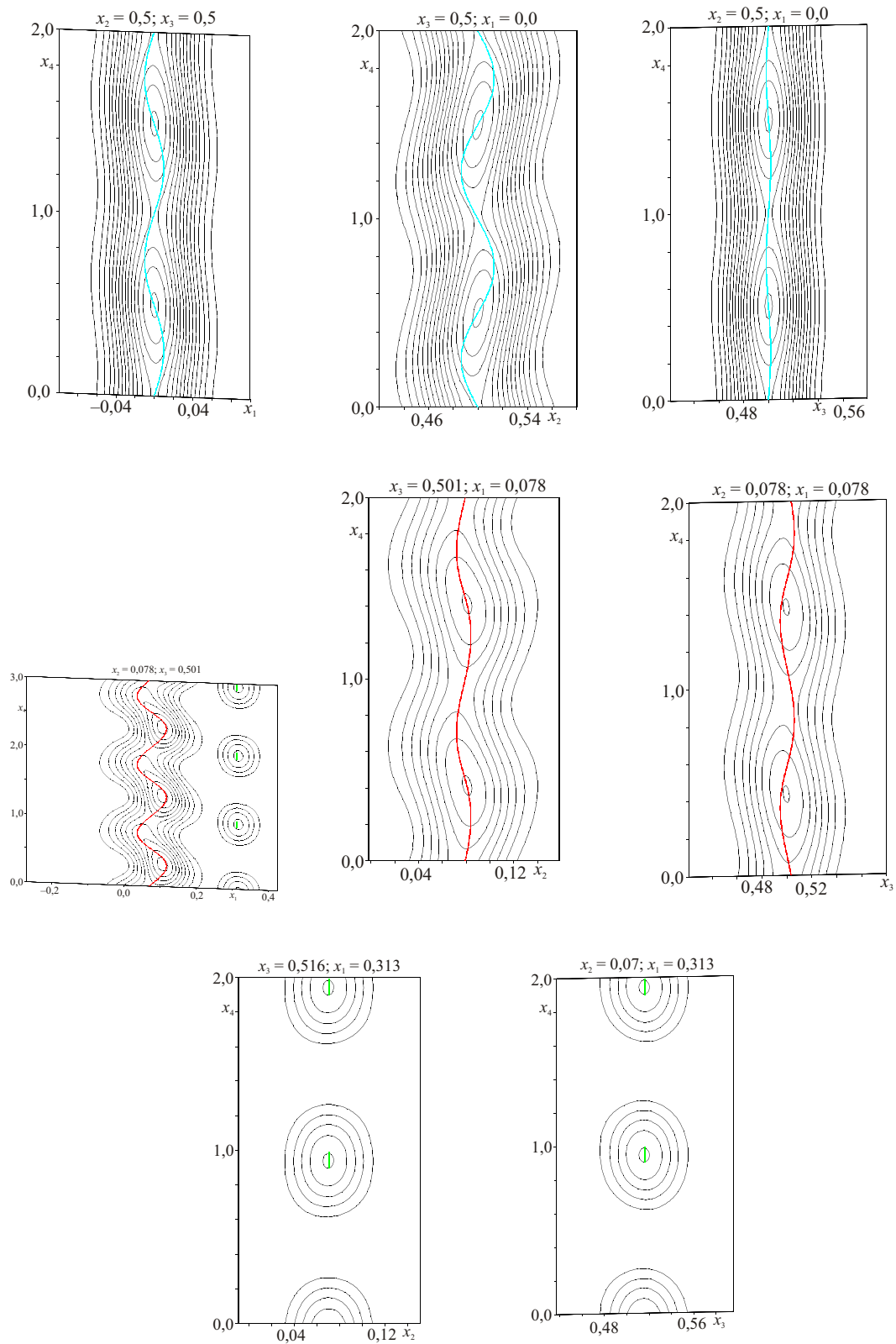


Abbildung 70: Die Elektronendichteverteilungen um die Atome Te8 (obere Reihe), Te9a (mittlere Reihe) und Te9b (untere Reihe) von $\text{Ir}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ (modulierte Struktur). Die Konturlinien symbolisieren Schritte von $7 \text{ e}^- / (10^6 \text{ pm}^3)$.

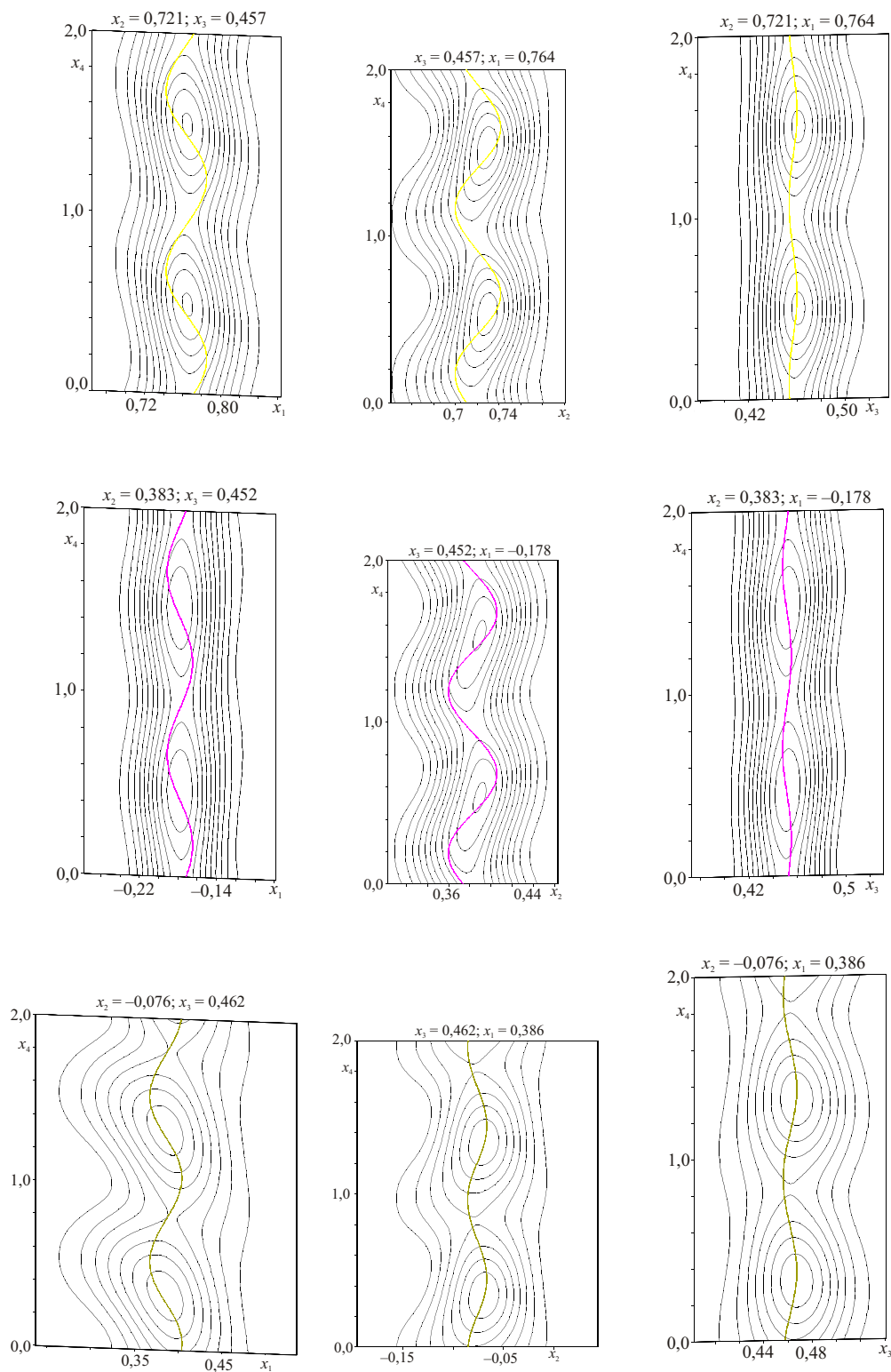


Abbildung 71: Die Elektronendichteverteilungen um die Atome I7 (obere Reihe), I8 (mittlere Reihe) und I9 (untere Reihe) von $\text{Ir}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ (modulierte Struktur). Die Konturlinien symbolisieren Schritte von $7 \text{ e}^- / (10^6 \text{ pm}^3)$.

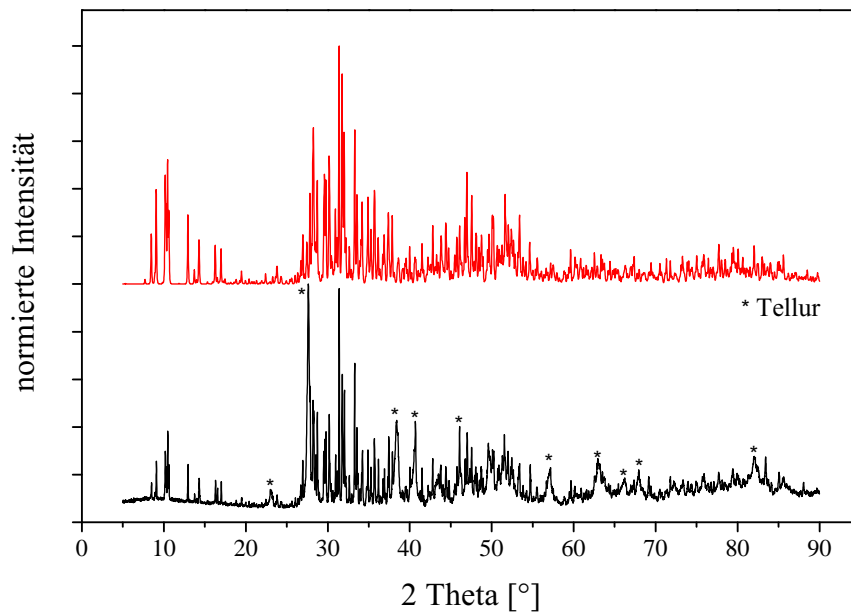


Abbildung 72: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$.

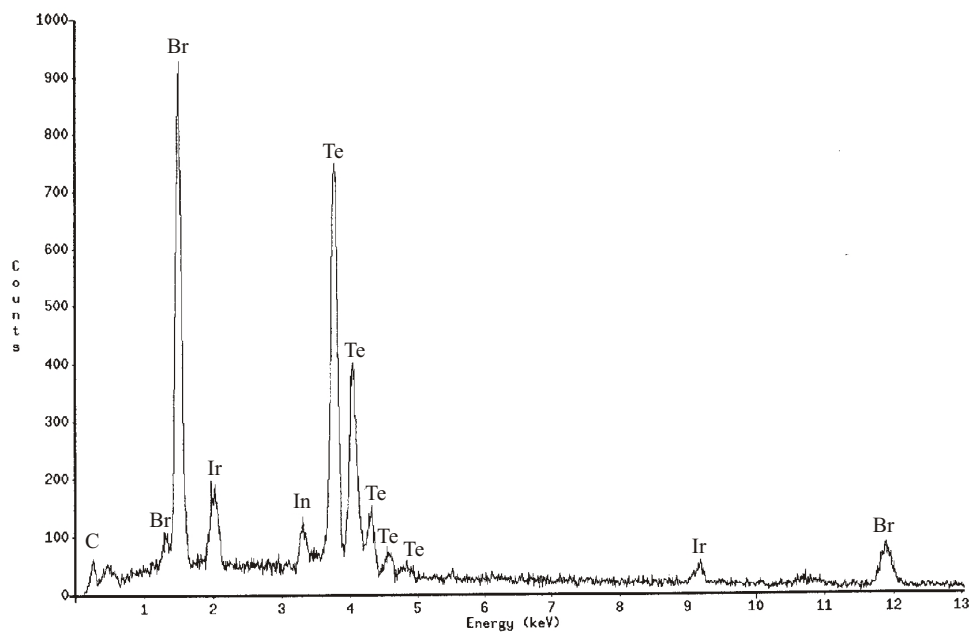


Abbildung 73: EDX-Spektrum von $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$.

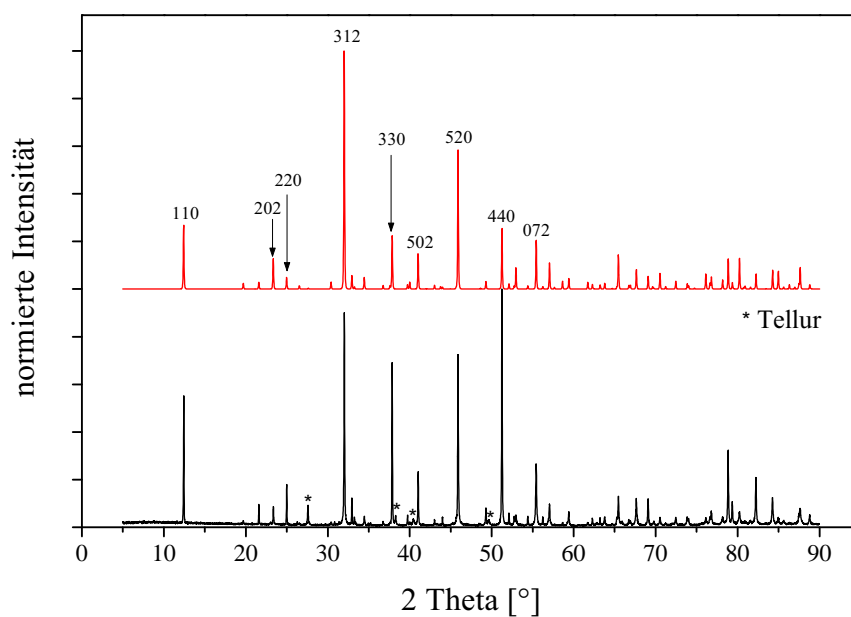


Abbildung 74: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$.

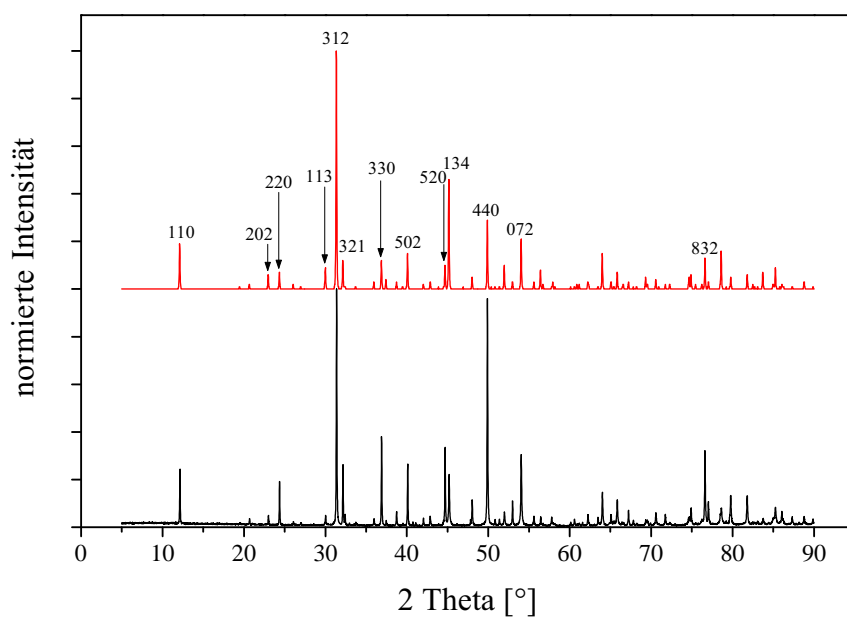


Abbildung 75: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Br}_3$.

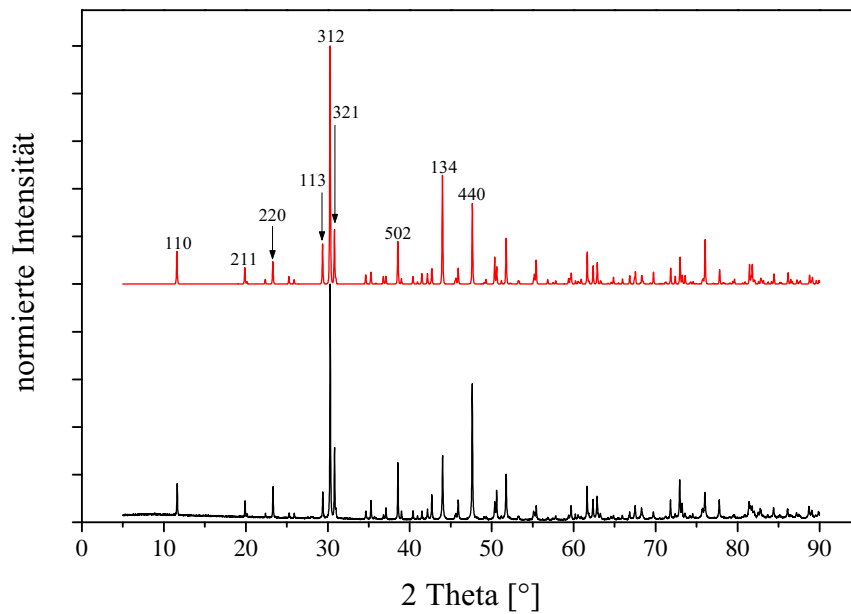


Abbildung 76: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{I}_3$.

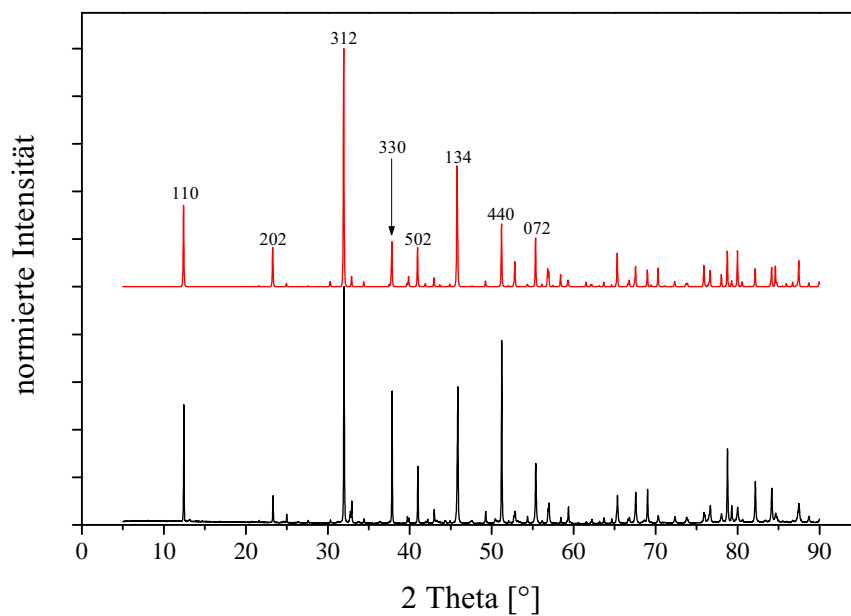


Abbildung 77: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$.

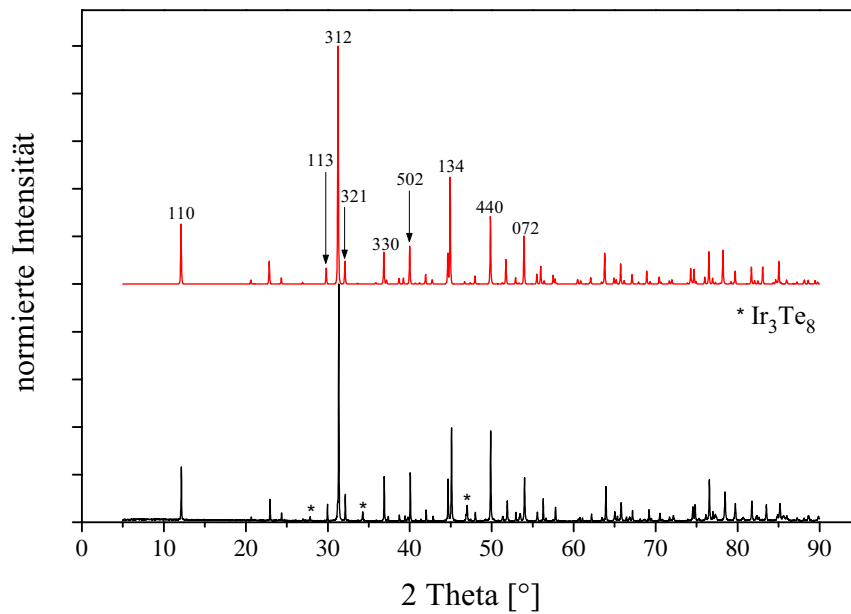


Abbildung 78: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{Br}_3$.

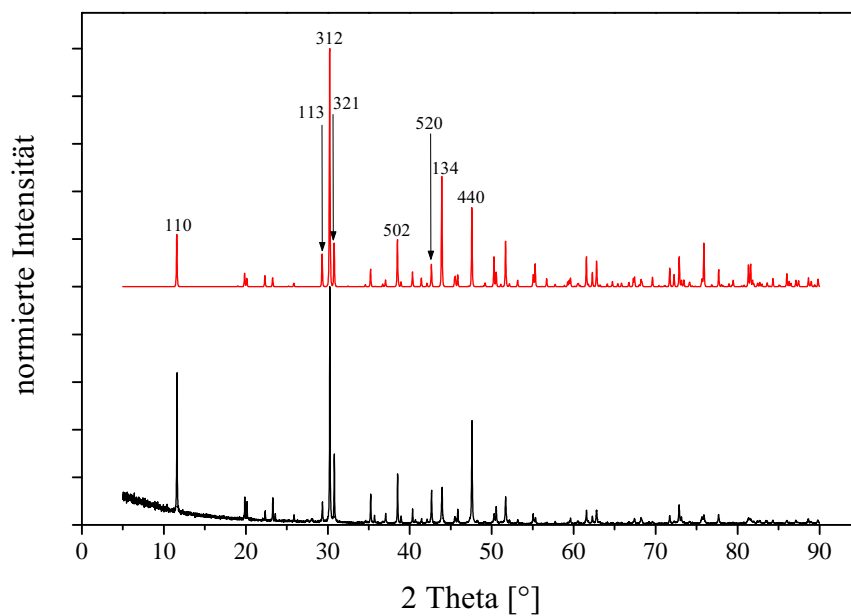


Abbildung 79: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{I}_3$.

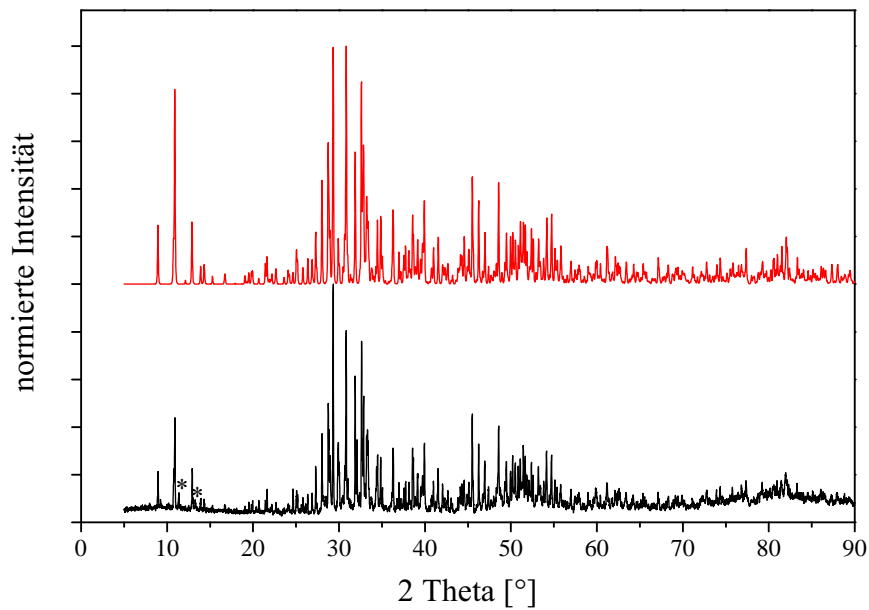
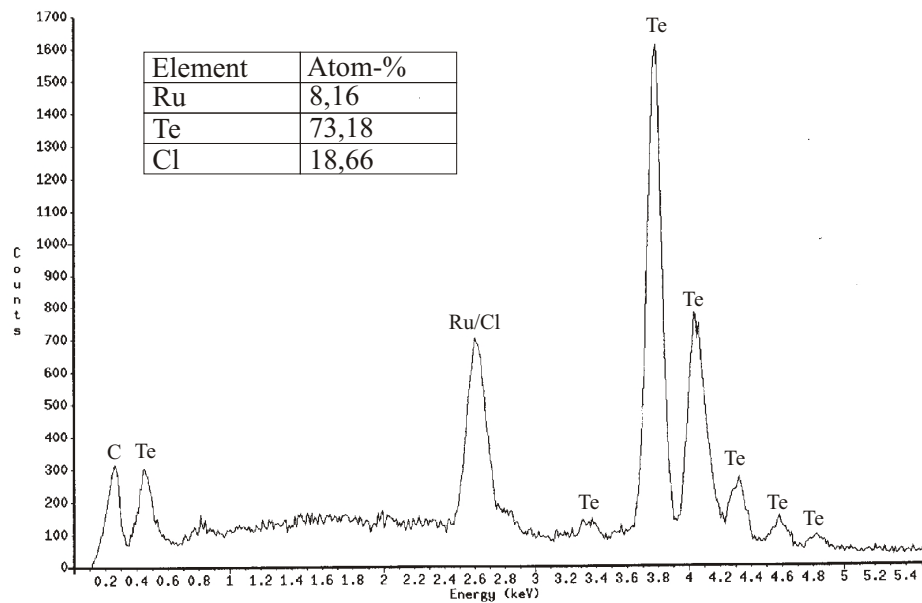
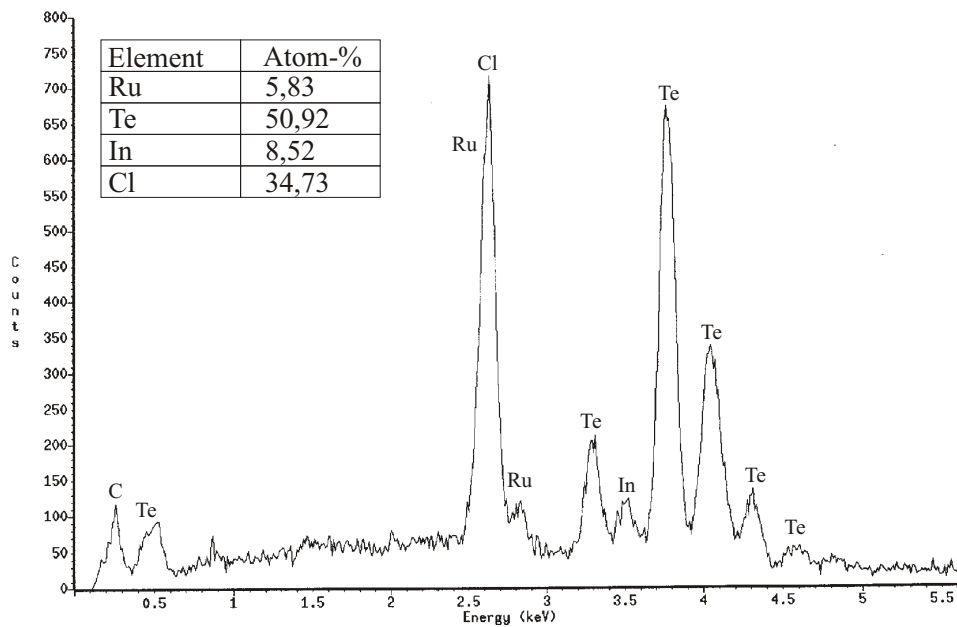


Abbildung 80: Gemessenes (schwarz) und aus den Einkristalldaten berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$. Die mit * gekennzeichneten Reflexe konnten nicht mit Hilfe der Strukturdatenbanken einer Phase zugeordnet werden.

Abbildung 81: EDX-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$.Abbildung 82: EDX-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$.

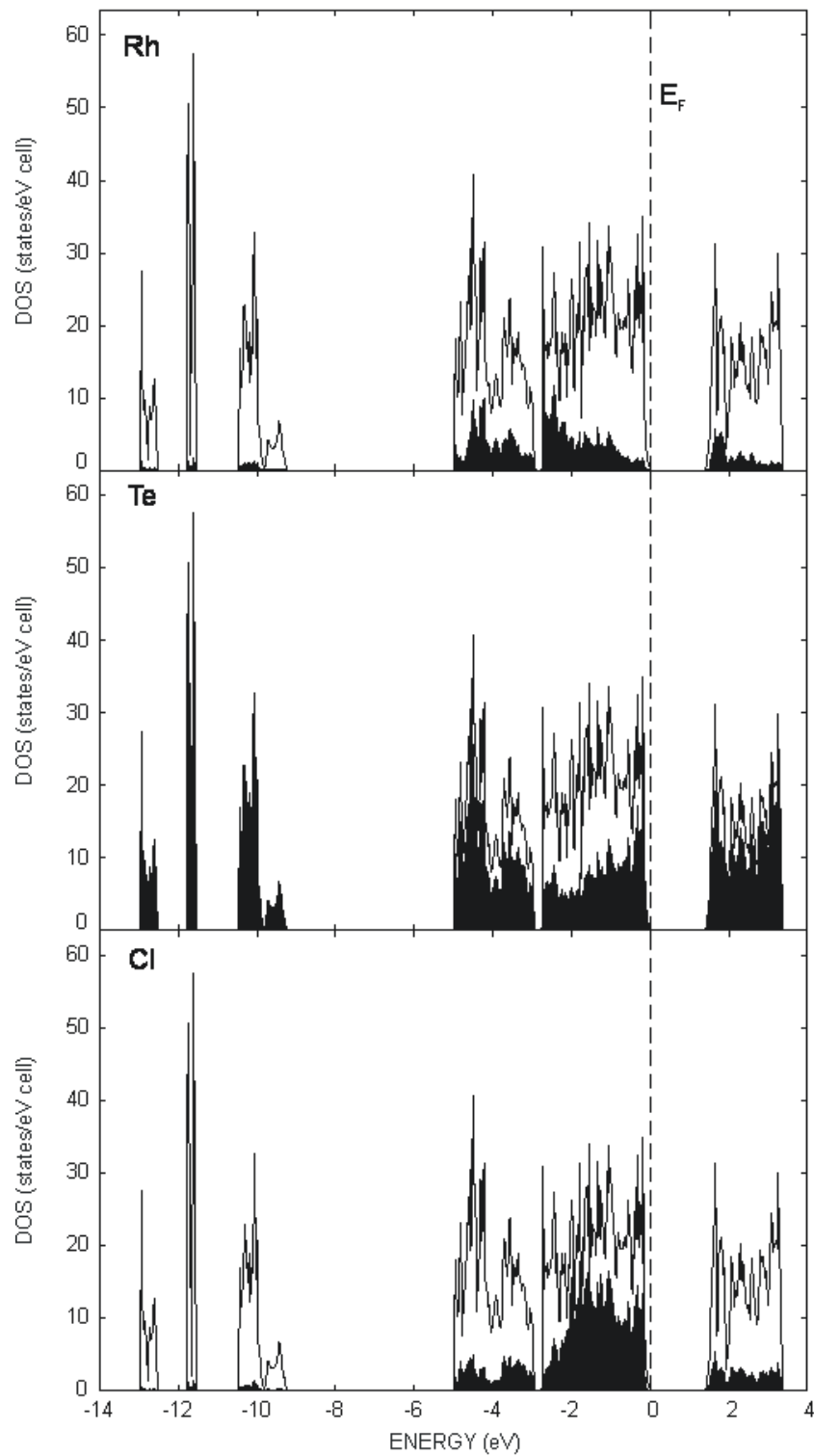


Abbildung 83: Totale und partielle Zustandsdichte der Verbindung $[\text{Rh}(\text{Te}_6)\text{Cl}_3]$. Die 5s-Te Zustände sind in dem Bereich von -13 bis -9 eV zu beobachten.

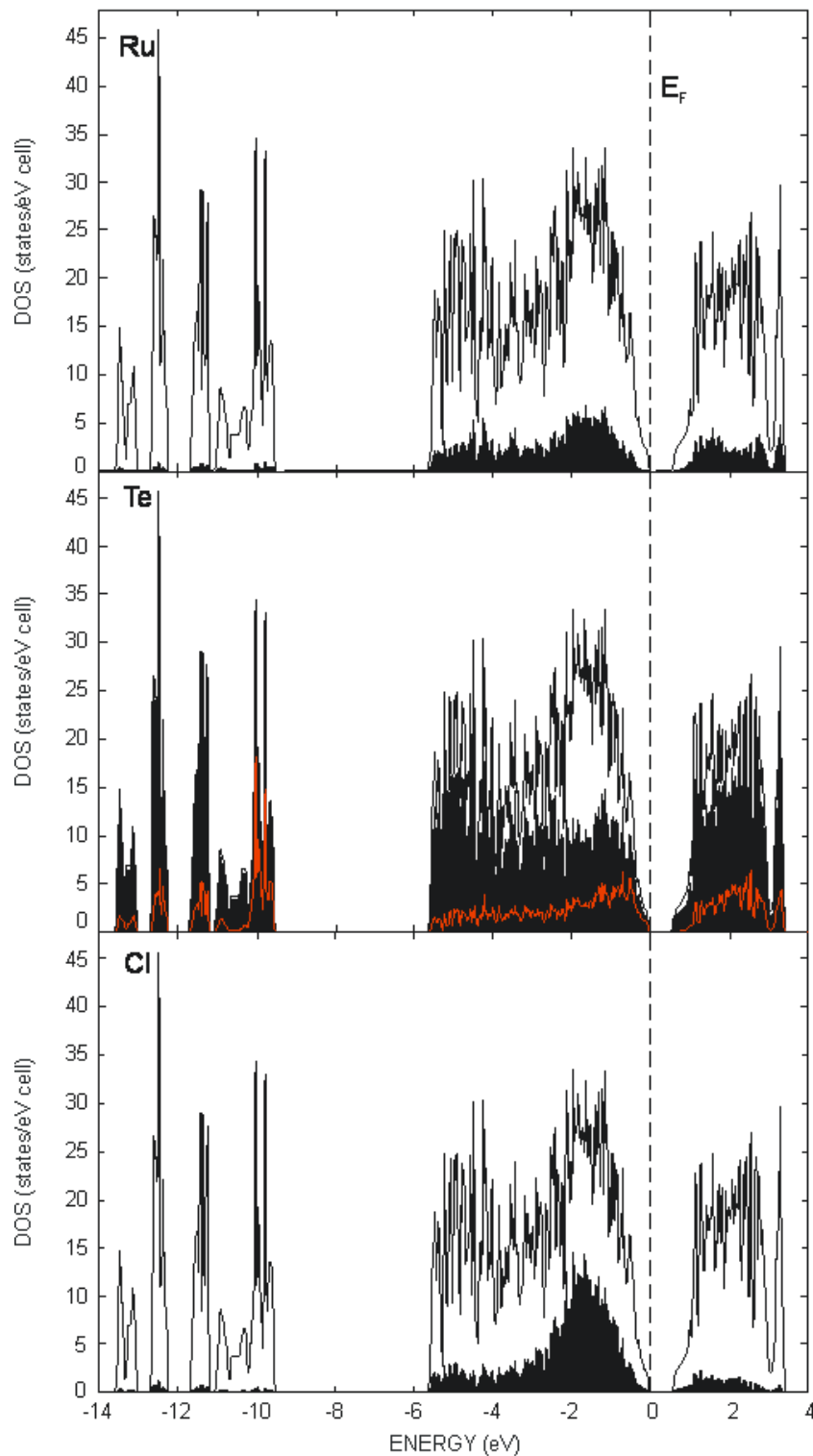


Abbildung 84: Totale und partielle Zustandsdichte der Verbindung $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$. Der Beitrag den das nicht an die Rutheniumatome koordinierende Atom Te(4) liefert ist mit einer roten Linie gekennzeichnet. Die 5s-Te Zustände sind in dem Bereich von -13 bis -9 eV zu beobachten.

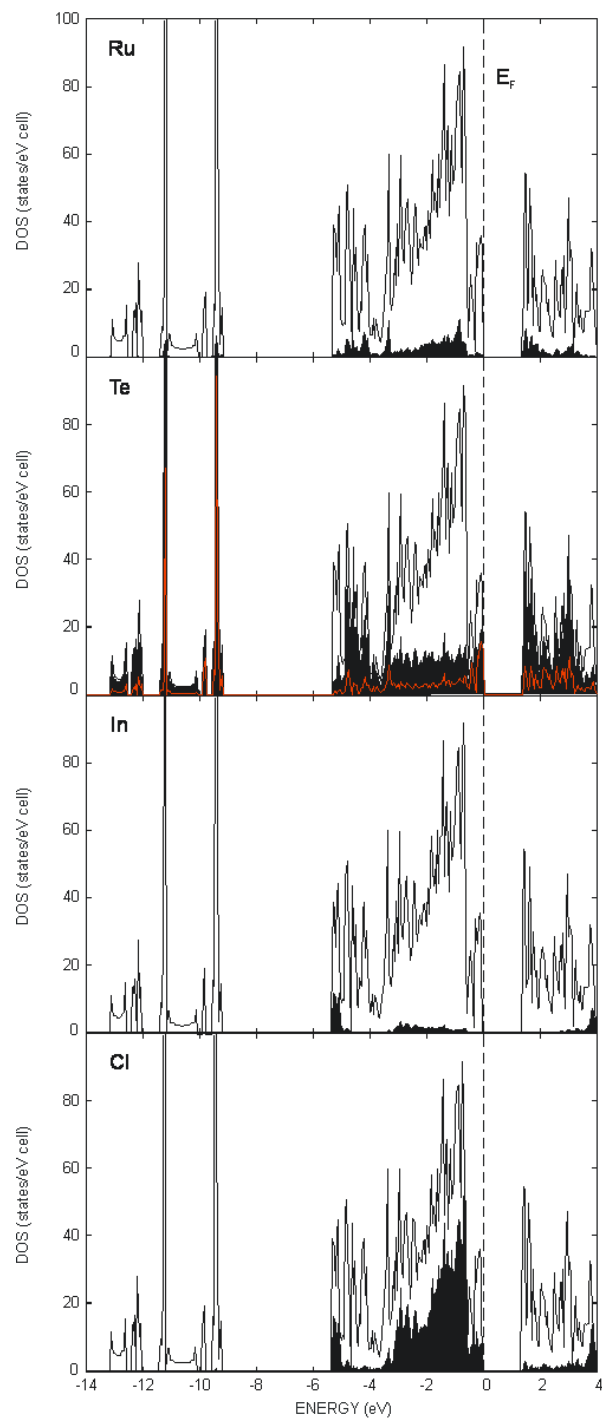


Abbildung 85: Totale und partielle Zustandsdichte der Verbindung $\text{Ru}(\text{Te}_9)(\text{InCl}_4)_2$. Der Beitrag den die nicht an die Rutheniumatome koordinierenden Atome $\text{Te}(1)$ und $\text{Te}(4)$ liefern ist mit einer roten Linie gekennzeichnet. Die 5s-Te Zustände sind in dem Bereich von -13 bis -9 eV zu beobachten.

Tabelle 20: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ bei 293(2) K.

Summenformel	$\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$
Molare Masse	324,50 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pnma</i> (Nr. 62)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 8$
Gitterparameter	$a = 1498,9(3)$ pm $b = 400,70(1)$ pm $c = 1279,7(3)$ pm
Zellvolumen	$V = 768,6(3)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 5,61$ g/cm ³
Messeinrichtung	Stoe IPDS-I Graphit-Monochromator, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung
Messbereich	$\lambda = 71,073$ pm $4,18^\circ \leq 2\theta \leq 50,86^\circ$ $-18 \leq h \leq 18$ $-4 \leq k \leq 4$ $-15 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	numerisch Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu = 23,0$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor,
gemessene; unabhängige Reflexe	5462; 786
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,058$; $R_{\sigma} = 0,027$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	43
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(710 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,021$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,027$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,048$ GooF = 1,06
Restelektronendichte	$-0,73 / 0,65$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 21: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Te1	4c	0,07544(3)	$\frac{3}{4}$	0,23554(4)	216(2)
Te2	4c	0,08981(3)	$\frac{1}{4}$	0,07823(4)	193(2)
Te3	4c	0,28286(3)	$\frac{1}{4}$	0,04289(4)	202(2)
Te4	4c	0,32156(3)	$\frac{3}{4}$	0,19124(4)	199(2)
Br1 ^{1a}	4c	0,0518(2)	$\frac{1}{4}$	0,3974(4)	280(7)
Cl1 ^{1a}	4c	0,068(2)	$\frac{1}{4}$	0,398(4)	280(7)
Br2 ^{1b}	4c	0,3487(2)	$\frac{1}{4}$	0,3636(4)	270(6)
Cl2 ^{1b}	4c	0,330(2)	$\frac{1}{4}$	0,363(3)	270(6)

1: Besetzungsfaktoren für die Halogenpositionen: a) Br/Cl: 0,727(4)/0,273(4);

b) Br/Cl: 0,785(4)/0,215(4)

Tabelle 22: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 von $\text{Te}_2\text{Br}_{0,76(1)}\text{Cl}_{0,24(1)}$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	191(3)	196(3)	260(3)	0	25(2)	0
Te2	220(3)	158(3)	203(3)	0	-23(2)	0
Te3	255(3)	153(3)	198(3)	0	19(2)	0
Te4	182(3)	156(3)	258(3)	0	-31(2)	0
Br1	390(2)	222(7)	227(6)	0	10(1)	0
Cl1	390(2)	222(7)	227(6)	0	10(1)	0
Br2	370(2)	201(7)	238(6)	0	-30(1)	0
Cl2	370(2)	201(7)	238(6)	0	-30(1)	0

Tabelle 23: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$ bei 293(2) K.

Summenformel	$\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$
Molare Masse	351,38 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pnma$ (Nr. 62)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 8$
Gitterparameter	$a = 1514,2(3)$ pm $b = 405,40(10)$ pm $c = 1319,0(2)$ pm
Zellvolumen	$V = 809,7(3)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 5,77$ g/cm ³
Messeinrichtung	Stoe IPDS-I Graphit-Monochromator, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung
Messbereich	$\lambda = 71,073$ pm $5,38^\circ \leq 2\theta \leq 50,88^\circ$ $-18 \leq h \leq 18$ $-4 \leq k \leq 4$ $-15 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	numerisch Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu = 23,3$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor
gemessene; unabhängige Reflexe	5781; 811
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,044$; $R_{\sigma} = 0,019$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	43
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(748 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,019$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,023$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,041$ GooF = 1,10
Restelektronendichte	$-0,76 / 0,89$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 24: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Te1	4c	0,07309(3)	$\frac{3}{4}$	0,23035(3)	244(1)
Te2	4c	0,08853(3)	$\frac{1}{4}$	0,07775(3)	217(1)
Te3	4c	0,27963(3)	$\frac{1}{4}$	0,04835(3)	227(1)
Te4	4c	0,31739(3)	$\frac{3}{4}$	0,19259(3)	224(1)
Br1 ^{1a}	4c	0,0616(6)	$\frac{1}{4}$	0,394(1)	237(9)
I1 ^{1a}	4c	0,0443(5)	$\frac{1}{4}$	0,3985(9)	237(9)
Br2 ^{1b}	4c	0,3485(3)	$\frac{1}{4}$	0,3630(5)	257(6)
I2 ^{1b}	4c	0,3316(7)	$\frac{1}{4}$	0,364(1)	257(6)

1: Besetzungsfaktoren für die Halogenpositionen: a) Br/I: 0,528(7)/0,472(7);
b) Br/I: 0,785(7)/0,215(7)

Tabelle 25: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 von $\text{Te}_2\text{Br}_{0,65(1)}\text{I}_{0,35(1)}$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	183(2)	212(3)	336(3)	0	35(2)	0
Te2	219(2)	174(3)	258(2)	0	-26(2)	0
Te3	246(2)	176(3)	259(2)	0	22(2)	0
Te4	173(2)	172(3)	328(3)	0	-29(2)	0
Br1	240(3)	203(4)	270(1)	0	40(2)	0
I1	240(3)	203(4)	270(1)	0	40(2)	0
Br2	290(2)	201(4)	278(4)	0	-20(1)	0
I2	290(2)	201(4)	278(4)	0	-20(1)	0

Tabelle 26: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Rh}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ bei 293(2) K.

Summenformel	$\text{Rh}_2\text{Te}_{14}\text{Cl}_{14}$
Molare Masse	2488,52 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$
Gitterparameter	$a = 916,54(2)$ pm $b = 1000,65(2)$ pm $c = 1126,83(3)$ pm $\alpha = 69,31(0)^\circ$ $\beta = 67,08(0)^\circ$ $\gamma = 66,77(0)^\circ$
Zellvolumen	$V = 849,98(3)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 4,86$ g/cm ³
Messeinrichtung	Bruker AXS: KAPPA APEX II Graphit-Monochromator, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung
Messbereich	$\lambda = 71,073$ pm $6,76^\circ \leq 2\theta \leq 78,84^\circ$ $-15 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 17$ $-20 \leq l \leq 20$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 13,9$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 53,0(2) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	51603; 10018
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,028$; $R_{\sigma} = 0,030$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	137
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(7794 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,028$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,045$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,033$ GooF = 1,35
Restelektronendichte	$-1,32 / 1,40$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 27: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Rh}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Rh	$2i$	0,07572(2)	0,14859(2)	-0,15991(2)	136,1(3)
Te1	$2i$	0,21586(2)	-0,05879(2)	-0,30343(2)	242,0(4)
Te2	$2i$	0,35383(2)	-0,30132(2)	-0,11999(2)	273,2(4)
Te3	$2i$	-0,06997(2)	-0,15193(2)	-0,20530(2)	248,6(4)
Te4	$2i$	0,04235(2)	-0,34284(2)	0,01156(2)	222,0(3)
Te5	$2i$	0,19545(2)	-0,05648(1)	0,03346(1)	171,9(3)
Te6	$2i$	0,34919(2)	0,23809(2)	-0,27706(1)	195,6(3)
Te7	$2i$	-0,06046(2)	0,34951(2)	-0,34519(2)	221,0(3)
Cl1	$2i$	0,33808(7)	0,26003(8)	-0,03662(6)	343(2)
Cl2	$2i$	0,19673(8)	0,51258(7)	-0,31403(7)	403(2)
Cl3	$2i$	0,35398(8)	0,25972(8)	-0,50124(6)	378(2)
Cl4	$2i$	0,54335(7)	-0,03683(7)	-0,27167(7)	355(2)
Cl5	$2i$	-0,21532(8)	0,54888(7)	-0,20926(7)	355(2)
Cl6	$2i$	-0,32705(8)	0,32979(8)	-0,28570(8)	431(2)
Cl7	$2i$	0,01337(9)	0,15810(7)	-0,47637(7)	421(2)

Tabelle 28: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 von $[\text{Rh}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rh	143,1(7)	140,4(7)	126,4(8)	-52,4(5)	-34,6(6)	-27,0(6)
Te1	266,4(8)	249,3(8)	191,8(8)	-95,9(6)	11,1(6)	-96,6(6)
Te2	203,9(7)	257,1(8)	304,0(9)	-19,0(6)	-32,9(6)	-106,8(7)
Te3	308,2(8)	278,2(8)	230,8(9)	-109,1(6)	-97,7(6)	-94,4(7)
Te4	270,5(7)	184,8(7)	233,0(8)	-97,6(6)	-37,7(6)	-80,7(6)
Te5	165,9(6)	178,3(7)	167,9(7)	-64,9(5)	-56,3(5)	-12,8(5)
Te6	167,0(6)	221,1(7)	199,1(8)	-83,2(5)	-40,5(5)	-35,3(6)
Te7	225,2(7)	236,3(8)	189,9(8)	-110,1(6)	-85,5(6)	37,8(6)
Cl1	316(3)	525(4)	280(3)	-239(3)	-68(3)	-88(3)
Cl2	418(4)	227(3)	452(4)	-81(3)	-70(3)	-37(3)
Cl3	446(4)	490(4)	186(3)	-188(3)	-50(3)	-60(3)
Cl4	209(3)	324(3)	459(4)	-28(2)	-70(3)	-100(3)
Cl5	338(3)	282(3)	407(4)	26(2)	-170(3)	-107(3)
Cl6	296(3)	507(4)	501(5)	-225(3)	-193(3)	76(3)
Cl7	666(5)	376(4)	304(4)	-100(3)	-272(3)	-88(3)

Tabelle 29: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ bei 293(2) K.

Summenformel	$\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Cl}_{14}$
Molare Masse	2667,10 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$
Gitterparameter	$a = 916,30(7)$ pm $b = 1002,16(7)$ pm $c = 1125,92(9)$ pm $\alpha = 69,34(0)^\circ$ $\beta = 66,94(1)^\circ$ $\gamma = 66,86(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 850,23(1)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 5,21$ g/cm ³
Messeinrichtung	Bruker AXS: KAPPA APEX II Graphit-Monochromator, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung
Messbereich	$\lambda = 71,073$ pm $5,06^\circ \leq 2\theta \leq 71,98^\circ$ $-15 \leq h \leq 15$ $-16 \leq k \leq 16$ $-18 \leq l \leq 18$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 20,7$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 1,5(1) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	27373; 7954
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,066$; $R_{\sigma} = 0,057$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	137
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(5864 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,036$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,055$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,054$ $\text{Goof} = 1,15$
Restelektronendichte	$-2,68 / 2,54$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 30: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Ir	$2i$	0,07531(2)	0,14945(2)	-0,16083(2)	134,4(4)
Te1	$2i$	0,21503(4)	-0,05769(4)	-0,30295(3)	237,0(7)
Te2	$2i$	0,35573(4)	-0,30038(4)	-0,12079(4)	270,3(8)
Te3	$2i$	-0,06905(4)	-0,15596(4)	-0,20345(3)	243,6(8)
Te4	$2i$	0,04545(4)	-0,34496(3)	0,01344(3)	215,4(7)
Te5	$2i$	0,19585(4)	-0,05443(3)	0,03370(3)	166,4(6)
Te6	$2i$	0,34788(4)	0,23872(3)	-0,27695(3)	191,0(7)
Te7	$2i$	-0,05863(4)	0,34713(3)	-0,34576(3)	215,9(7)
Cl1	$2i$	0,3363(2)	0,2622(2)	-0,0363(1)	331(3)
Cl2	$2i$	0,1968(2)	0,5137(2)	-0,3147(2)	409(4)
Cl3	$2i$	0,3554(2)	0,2600(2)	-0,5018(1)	372(3)
Cl4	$2i$	0,5437(2)	-0,0354(2)	-0,2710(2)	355(3)
Cl5	$2i$	-0,2157(2)	0,5486(2)	-0,2109(2)	354(3)
Cl6	$2i$	-0,3257(2)	0,3277(2)	-0,2854(2)	427(4)
Cl7	$2i$	0,0132(2)	0,1569(2)	-0,4769(2)	435(4)

Tabelle 31: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 von $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeCl}_4)_2(\text{TeCl}_3)_2$ bei 293(2) K.
 Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ir	144,6(8)	124,6(7)	136,4(8)	-46,9(6)	-42,1(7)	-24,3(6)
Te1	262(2)	232(2)	199(2)	-86(1)	6(1)	-99(1)
Te2	201(2)	242(2)	316(2)	-14(1)	-39(2)	-106(1)
Te3	307(2)	249(2)	244(2)	-98(1)	-105(2)	-93(1)
Te4	259(2)	161(1)	248(2)	-86(1)	-46(1)	-79(1)
Te5	163(2)	160(1)	173(2)	-55(1)	-64(1)	-11(1)
Te6	166(2)	198(1)	209(2)	-77(1)	-46(1)	-31(1)
Te7	226(2)	214(2)	200(2)	-100(1)	-97(1)	39(1)
Cl1	305(7)	459(8)	316(7)	-203(6)	-79(6)	-101(6)
Cl2	432(9)	211(6)	481(9)	-70(6)	-97(7)	-34(6)
Cl3	411(9)	480(9)	195(7)	-160(7)	-39(6)	-68(6)
Cl4	200(6)	288(7)	503(9)	-18(5)	-73(6)	-103(6)
Cl5	336(8)	263(6)	414(8)	39(5)	-170(7)	-101(6)
Cl6	317(8)	470(9)	508(9)	-228(7)	-217(7)	103(7)
Cl7	10(10)	363(8)	330(8)	-104(8)	-299(8)	-87(6)

Tabelle 32: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeBr}_4)_2(\text{TeBr}_3)_2$ bei 293(2) K.

Summenformel	$\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{14}$
Molare Masse	3289,54 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$
Gitterparameter	$a = 952,40(4)$ pm $b = 1014,17(4)$ pm $c = 1179,38(5)$ pm $\alpha = 67,96(0)^\circ$ $\beta = 65,62(0)^\circ$ $\gamma = 67,97(0)^\circ$
Zellvolumen	$V = 928,43(7)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 5,88$ g/cm ³
Messeinrichtung	Bruker AXS: KAPPA APEX II Graphit-Monochromator, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung
Messbereich	$\lambda = 71,073$ pm $5,70^\circ \leq 2\theta \leq 52,88^\circ$ $-11 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $-14 \leq l \leq 14$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 33,0$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 62(9) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	18447; 3735
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,044$; $R_{\sigma} = 0,033$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	137
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(3494 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,046$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,048$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,123$ GooF = 1,11
Restelektronendichte	$-3,88 / 2,68$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 33: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeBr}_4)_2(\text{TeBr}_3)_2$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Ir	$2i$	0,07910(6)	0,15038(5)	-0,16096(5)	144(2)
Te1	$2i$	0,2191(1)	-0,0564(1)	-0,2919(1)	248(2)
Te2	$2i$	0,3436(1)	-0,2931(1)	-0,1094(1)	277(3)
Te3	$2i$	-0,0579(1)	-0,1587(1)	-0,1925(1)	258(2)
Te4	$2i$	0,0423(1)	-0,3466(1)	0,0237(1)	236(2)
Te5	$2i$	0,1829(1)	-0,04766(9)	0,03286(9)	183(2)
Te6	$2i$	0,3464(1)	0,2446(1)	-0,27731(9)	202(2)
Te7	$2i$	-0,0418(1)	0,3392(1)	-0,3460(1)	243(2)
Br1	$2i$	0,3407(2)	0,2638(2)	-0,0357(2)	345(4)
Br2	$2i$	0,2059(2)	0,5339(2)	-0,3202(2)	414(4)
Br3	$2i$	0,3699(2)	0,2688(2)	-0,5120(2)	383(4)
Br4	$2i$	0,5499(2)	-0,0378(2)	-0,2657(2)	338(4)
Br5	$2i$	-0,2164(2)	0,5548(2)	-0,2103(2)	341(4)
Br6	$2i$	-0,3164(2)	0,3096(2)	-0,2828(2)	429(5)
Br7	$2i$	0,0382(3)	0,1486(2)	-0,4850(2)	393(4)

Tabelle 34: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 von $[\text{Ir}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeBr}_4)_2(\text{TeBr}_3)_2$ bei 293(2) K.
 Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ir	154(3)	113(3)	154(3)	-21(2)	-79(2)	-2(2)
Te1	274(5)	222(5)	224(5)	-64(4)	-36(4)	-81(4)
Te2	221(5)	235(5)	317(6)	12(4)	-84(4)	-84(4)
Te3	326(5)	242(5)	265(5)	-69(4)	-148(4)	-72(4)
Te4	275(5)	160(4)	276(5)	-58(4)	-76(4)	-71(4)
Te5	186(4)	158(4)	189(5)	-40(3)	-101(3)	14(3)
Te6	188(4)	182(4)	222(5)	-44(3)	-90(4)	-15(3)
Te7	248(5)	223(5)	225(5)	-91(4)	-141(4)	81(4)
Br1	323(8)	500(10)	288(9)	-201(7)	-106(7)	-81(7)
Br2	420(10)	190(7)	470(10)	-26(7)	-110(8)	-8(7)
Br3	450(10)	450(10)	218(8)	-144(8)	-99(7)	-44(7)
Br4	222(7)	266(8)	460(10)	0(6)	-127(7)	-71(7)
Br5	354(9)	245(8)	380(10)	68(6)	-210(7)	-74(7)
Br6	304(9)	470(10)	480(10)	-185(8)	-225(8)	111(9)
Br7	610(10)	315(9)	330(10)	-55(8)	-293(9)	-69(7)

Tabelle 35: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$ bei 293(2) K.

Summenformel	$\text{Ru}_2\text{Te}_{14}\text{I}_{12}$
Molare Masse	3511,34 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$
Gitterparameter	$a = 994,93(4)$ pm $b = 1015,23(4)$ pm $c = 1322,72(5)$ pm $\alpha = 63,48(0)^\circ$ $\beta = 56,76(0)^\circ$ $\gamma = 69,28(0)^\circ$
Zellvolumen	$V = 989,18(7)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 5,90$ g/cm ³
Messeinrichtung	Bruker AXS: KAPPA APEX II Graphit-Monochromator, MoK _α -Strahlung
Messbereich	$\lambda = 71,073$ pm $6,20^\circ \leq 2\theta \leq 58,36^\circ$ $-13 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 13$ $-18 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 20,3$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 6,0(2) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	11923; 5304
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,046$; $R_\sigma = 0,082$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	128
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(3481 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,038$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,083$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,056$ $\text{Goof} = 0,95$
Restelektronendichte	$-1,89 / 1,60$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 36: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Ru	$2i$	0,11567(9)	0,16122(7)	-0,16201(6)	129(2)
Te1	$2i$	0,22155(8)	-0,01831(6)	-0,29677(6)	226(2)
Te2	$2i$	0,31874(8)	-0,27931(6)	-0,13422(6)	265(2)
Te3	$2i$	-0,07394(8)	-0,12176(6)	-0,17743(6)	266(2)
Te4	$2i$	-0,00331(8)	-0,33202(6)	0,02311(6)	245(2)
Te5	$2i$	0,18078(7)	-0,06885(6)	0,02154(6)	177(1)
Te6	$2i$	0,04433(7)	0,38291(6)	-0,33404(6)	206(1)
Te7	$2i$	0,39727(7)	0,25015(6)	-0,29093(6)	217(1)
I1	$2i$	-0,09504(9)	0,23093(7)	-0,38907(7)	337(2)
I2	$2i$	0,36508(8)	0,33235(7)	-0,55069(6)	305(2)
I3	$2i$	0,21828(8)	0,58931(6)	-0,33418(6)	265(2)
I4	$2i$	-0,26855(8)	0,53183(7)	-0,15333(6)	327(2)
I5	$2i$	0,61089(8)	-0,02357(7)	-0,31602(7)	355(2)
I6	$2i$	0,43086(9)	0,25703(8)	-0,09329(7)	369(2)

Tabelle 37: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 von $[\text{Ru}_2(\text{Te}_{10})](\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_2)_2$ bei 293(2) K.
 Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ru	141(4)	117(3)	132(4)	-15(3)	-70(3)	-37(3)
Te1	288(4)	198(3)	161(3)	-49(3)	-66(3)	-75(3)
Te2	268(4)	216(3)	240(4)	19(3)	-77(3)	-112(3)
Te3	338(4)	293(3)	254(4)	-84(3)	-154(3)	-107(3)
Te4	349(4)	169(3)	195(3)	-85(3)	-74(3)	-76(3)
Te5	161(3)	184(3)	173(3)	-27(2)	-98(3)	-21(2)
Te6	225(3)	183(3)	178(3)	-27(3)	-111(3)	-12(2)
Te7	177(3)	244(3)	220(3)	-65(3)	-72(3)	-68(3)
I1	464(5)	300(3)	369(4)	-115(3)	-322(4)	8(3)
I2	282(4)	368(3)	184(3)	-87(3)	-31(3)	-97(3)
I3	299(4)	205(3)	290(4)	-67(3)	-137(3)	-56(3)
I4	270(4)	328(3)	282(4)	71(3)	-143(3)	-87(3)
I5	232(4)	312(3)	510(5)	27(3)	-145(4)	-212(3)
I6	343(4)	553(4)	337(4)	-164(4)	-166(4)	-159(3)

Tabelle 38: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der gemittelten Struktur von $\text{Rh}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K.

Summenformel	$\text{Rh}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$
Molare Masse	4659,22 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$
Gitterparameter	$a = 1002,12(1)$ pm $b = 1250,79(1)$ pm $c = 1267,41(1)$ pm $\alpha = 67,10(1)^\circ$ $\beta = 72,68(1)^\circ$ $\gamma = 72,22(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1364,2(2)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 5,67$ g/cm ³
Messeinrichtung	Stoe IPDS-II Graphit-Monochromator, MoK _{α} -Strahlung
Messbereich	$\lambda = 71,073$ pm $3,56^\circ \leq 2\theta \leq 53,44^\circ$ $-11 \leq h \leq 12$ $-15 \leq k \leq 15$ $-15 \leq l \leq 16$
Absorptionskorrektur	numerisch Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu = 19,7$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 86(2) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	15628; 5519
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,075$; $R_\sigma = 0,059$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	180
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(4015 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,073$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,094$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,207$ GooF = 1,27
Restelektronendichte	$-3,21 / 4,50$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 39: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter der gemittelten Struktur von $\text{Rh}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Rh	$2i$	-0,1148(2)	0,1589(1)	0,0086(1)	437(3)
Te1	$2i$	-0,2150(2)	0,0602(1)	0,2351(1)	557(4)
Te2	$2i$	0,2747(2)	0,1367(1)	-0,2161(1)	591(4)
Te3	$2i$	0,0431(2)	-0,0860(1)	0,2948(1)	611(4)
Te4	$2i$	-0,0089(2)	0,2584(1)	-0,2195(1)	569(4)
Te5	$2i$	0,1464(1)	0,0241(1)	0,0355(1)	491(3)
Te6	$2i$	-0,0830(2)	0,3391(1)	0,0555(1)	544(4)
Te7	$2i$	-0,3765(2)	0,2918(1)	-0,0168(1)	547(4)
Te8	$1f$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	940(1)
Te9a ^{1a}	$2i$	0,4186(7)	0,4216(3)	0,5003(3)	1700(2)
Te9b ^{1b}	$2i$	0,190(1)	0,4288(9)	0,4830(9)	590(4)
I1	$2i$	-0,2366(2)	0,5137(1)	-0,1481(2)	675(4)
I2	$2i$	-0,3770(2)	0,3642(1)	0,2030(1)	636(4)
I3	$2i$	0,0389(2)	0,2046(2)	0,2597(1)	667(4)
I4	$2i$	0,1989(2)	0,3600(1)	-0,1087(2)	640(4)
I5	$2i$	-0,3860(2)	0,2627(2)	-0,2234(1)	674(4)
I6	$2i$	-0,5364(2)	0,1122(2)	0,1335(2)	694(4)
I7	$2i$	0,3229(3)	-0,1178(4)	0,4510(2)	1310(1)
I8	$2i$	0,2648(4)	0,2220(3)	0,4562(2)	1330(1)
I9	$2i$	0,1144(6)	0,5735(4)	0,5368(3)	2060(2)

1: Besetzungsfaktoren: a) 0,856(5); b) 0,144(5)

Tabelle 40: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 der gemittelten Struktur von $\text{Rh}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rh	480(8)	420(8)	461(8)	-103(6)	-114(7)	-177(6)
Te1	659(8)	481(7)	506(7)	-97(6)	-58(6)	-200(6)
Te2	614(8)	529(8)	607(8)	-173(7)	-23(7)	-199(7)
Te3	750(1)	602(8)	513(7)	-100(7)	-206(7)	-196(7)
Te4	684(9)	445(7)	516(7)	-82(6)	-91(7)	-148(6)
Te5	506(7)	452(7)	599(8)	-89(5)	-169(6)	-231(6)
Te6	596(8)	454(7)	677(8)	-113(6)	-136(7)	-280(6)
Te7	532(7)	517(7)	625(8)	-59(6)	-165(6)	-226(6)
Te8	920(2)	1650(3)	510(1)	-760(2)	20(1)	-380(20)
Te9a	3300(6)	790(2)	700(2)	200(30)	-630(3)	-220(1)
Te9b	760(7)	540(6)	510(6)	-190(5)	-40(5)	-250(4)
I1	694(9)	446(7)	780(1)	-63(7)	-150(8)	-139(7)
I2	622(8)	592(8)	708(9)	-90(7)	-58(7)	-316(7)
I3	730(1)	750(1)	680(9)	-181(8)	-221(8)	-328(8)
I4	631(8)	577(8)	820(1)	-222(7)	-50(8)	-340(8)
I5	638(9)	810(1)	621(9)	-84(8)	-234(7)	-264(8)
I6	552(8)	686(9)	780(1)	-176(7)	-144(8)	-131(8)
I7	1190(2)	2380(4)	830(1)	-970(2)	-120(1)	-630(2)
I8	1650(3)	1800(3)	710(1)	-1030(2)	-350(2)	-30(2)
I9	2260(5)	1650(4)	1100(2)	-60(3)	0(3)	220(2)

Tabelle 41: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der modulierten Struktur von $\text{Rh}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K.

Superraumgruppe	$P\bar{1}(\alpha\beta\gamma)0$
Modulationsvektor	$\mathbf{q} = (0.376(1), 0, 0.045(1))$
gemessene Reflexe	93190
unabhängige Reflexe	16589; davon 5035 mit $I_o > 3\sigma(I_o)$
Hauptreflexe	5528; davon 3976 mit $I_o > 3\sigma(I_o)$
Satelliten erster Ordnung	11061; davon 1059 mit $I_o > 3\sigma(I_o)$
Gütwerte der Mittelung R_{int} ; R_σ	0,075; 0,033
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren; 514 Parameter
Restelektronendichte	-3,55 / 4,93 e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)
Gütwerte der Verfeinerung	
alle Reflexe:	
$R_1, wR_2(I_o > 3\sigma(I_o)) / R_1, wR_2(\text{alle } I_o)$	0,071; 0,163 / 0,166; 0,188
Hauptreflexe:	
$R_1, wR_2(I_o > 3\sigma(I_o)) / R_1, wR_2(\text{alle } I_o)$	0,064; 0,152 / 0,085; 0,158
Satelliten erster Ordnung:	
$R_1, wR_2(I_o > 3\sigma(I_o)) / R_1, wR_2(\text{alle } I_o)$	0,171; 0,303 / 0,516; 0,463

Tabelle 42: Parameter der eingeführten Treppenfunktion in der modulierten Struktur von $\text{Rh}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K.

Atom	Δ	x_4^0
Te9b	0,1	0,436(3)

Tabelle 43: Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter der modulierten Struktur von $\text{Rh}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh	0,38532(1)	0,65889(8)	0,00846(9)	426(4)
Te1	0,28509(1)	0,56015(8)	0,23505(8)	545(4)
Te2	0,54302(1)	0,41399(9)	0,29494(8)	598(4)
Te3	0,22519(1)	0,36329(8)	0,21624(9)	576(4)
Te4	0,50891(1)	0,24162(8)	0,21949(8)	557(4)
Te5	0,64644(9)	0,52414(8)	0,03536(8)	477(4)
Te6	0,41699(1)	0,83906(8)	0,05551(9)	531(4)
Te7	0,87655(1)	0,20820(8)	0,01672(9)	538(4)
Te8	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	891(1)
Te9a	0,0764(4)	0,07827(2)	0,50082(2)	1620(2)
Te9b	0,3120(8)	1,0701(5)	0,5168(6)	52(3)
I1	0,30124(1)	0,14011(9)	0,10873(10)	626(5)
I2	0,26346(1)	0,01365(9)	0,85182(10)	670(5)
I3	0,12296(1)	0,86405(9)	0,20301(9)	620(5)
I4	0,53889(1)	0,70467(1)	0,25960(9)	654(5)
I5	0,88613(1)	0,23745(1)	0,22322(9)	664(5)
I6	0,96352(1)	0,61217(1)	0,13351(1)	682(5)
I7	0,82284(2)	0,3819(2)	0,45128(1)	1191(1)
I8	0,7652(2)	0,7205(2)	0,45561(1)	1205(1)
I9	0,3851(4)	0,9254(3)	0,4628(2)	208(2)

Tabelle 44: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 der modulierten Struktur von $\text{Rh}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rh	447(5)	422(5)	433(5)	-81(4)	-95(4)	-170(4)
Te1	618(5)	493(5)	478(5)	-74(4)	-42(4)	-196(4)
Te2	723(6)	609(5)	470(5)	-77(5)	-182(5)	-191(4)
Te3	580(5)	532(5)	573(5)	-157(4)	-02(4)	-192(4)
Te4	647(6)	460(5)	484(5)	-64(4)	-76(4)	-142(4)
Te5	476(4)	459(4)	557(5)	-76(4)	-142(4)	-221(4)
Te6	559(5)	463(5)	634(6)	-97(4)	-114(4)	-264(4)
Te7	503(5)	522(5)	596(5)	-43(4)	-143(4)	-221(4)
Te8	840(1)	157(2)	472(8)	-658(1)	27(8)	-367(1)
Te9a	307(5)	849(1)	711(1)	56(19)	-64(2)	-195(9)
Te9b	69(4)	50(4)	43(3)	-23(3)	1(3)	-22(3)
I1	602(6)	582(5)	775(7)	-204(5)	-30(5)	-331(5)
I2	667(6)	466(5)	750(7)	-54(4)	-125(5)	-133(5)
I3	583(5)	606(5)	665(6)	-65(4)	-46(5)	-308(5)
I4	701(6)	758(7)	635(6)	-166(5)	-196(5)	-316(5)
I5	604(6)	826(7)	578(6)	-64(5)	-205(5)	-254(5)
I6	524(5)	697(6)	736(7)	-160(5)	-117(5)	-130(5)
I7	1110(1)	207(2)	778(9)	-822(1)	-111(8)	-567(1)
I8	1428(2)	1609(2)	662(8)	-786(2)	-300(1)	-48(1)
I9	222(4)	169(2)	1059(16)	1(2)	63(19)	237(16)

Tabelle 45: Fourier-Koeffizienten der harmonischen Funktionen der modulierten Struktur von $\text{Rh}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K.

Atom	$A_1 \sin_{x1}$	$B_1 \cos_{x1}$	$C_1 \sin_{x2}$	$D_1 \cos_{x2}$	$E_1 \sin_{x3}$	$F_1 \cos_{x3}$
Rh1	-0,0005(2)	-0,0012(2)	0,00020(2)	0,00105(2)	-0,00017(2)	0,00068(2)
Te1	-0,0014(2)	0,0003(2)	0,00059(2)	0,00086(2)	-0,00018(2)	0,00118(2)
Te2	-0,0009(2)	-0,0011(2)	-0,00002(2)	0,00049(2)	0,00058(2)	0,00110(2)
Te3	-0,0014(2)	-0,0010(2)	0,00046(2)	0,00133(2)	-0,00007(2)	0,00127(2)
Te4	0,0003(2)	-0,0015(2)	-0,00024(2)	0,00084(2)	0,00036(2)	0,00079(2)
Te5	0,0003(2)	-0,0011(2)	-0,00021(2)	0,00100(2)	0,00010(2)	0,00075(2)
Te6	-0,0013(2)	-0,0007(2)	0,00037(2)	0,00108(2)	-0,00040(2)	0,00022(2)
Te7	0,0008(2)	-0,0005(2)	-0,00041(2)	0,00093(2)	-0,00019(2)	0,00143(2)
Te8	0	-0,0106(4)	0	0,0135(4)	0	-0,0016(3)
Te9a	0,0067(6)	-0,0369(5)	-0,0009(3)	-0,0055(3)	-0,0033(3)	0,0049(3)
I1	0,0012(2)	-0,0007(2)	-0,00056(2)	0,00151(2)	-0,00059(2)	0,00000(2)
I2	-0,0017(2)	0,0019(2)	-0,00001(2)	0,00148(2)	-0,0011(2)	0,0012(2)
I3	-0,0005(2)	0,0018(2)	0,00063(2)	0,00151(2)	0,00039(2)	0,00140(2)
I4	-0,0029(2)	-0,0003(2)	0,00247(2)	0,00109(2)	-0,00014(2)	-0,00031(2)
I5	0,0020(2)	-0,0006(2)	0,00024(2)	0,00084(2)	-0,00117(2)	0,00120(2)
I6	-0,0012(2)	-0,0006(2)	0,00164(2)	0,00288(2)	0,0011(2)	0,0014(2)
I7	-0,0068(3)	-0,0101(3)	0,0104(3)	0,0191(3)	-0,0016(3)	-0,0031(3)
I8	-0,0087(4)	-0,0173(4)	0,0126(3)	0,0151(3)	0,0015(3)	0,0016(2)
I9	-0,0192(5)	-0,0033(6)	0,0071(4)	-0,0041(4)	0,0022(4)	-0,0033(4)

Tabelle 46: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der gemittelten Struktur von $\text{Ir}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K.

Summenformel	$\text{Ir}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$
Molare Masse	4837,80 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$
Gitterparameter	$a = 1004,13(8)$ pm $b = 1248,74(1)$ pm $c = 1267,16(1)$ pm $\alpha = 66,96(1)^\circ$ $\beta = 72,72(1)^\circ$ $\gamma = 72,04(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1362,4(2)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 5,90$ g/cm ³
Messeinrichtung	Stoe IPDS-II Graphit-Monochromator, MoK _α -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$3,56^\circ \leq 2\theta \leq 60,92^\circ$ $-12 \leq h \leq 14$ $-17 \leq k \leq 17$ $-16 \leq l \leq 18$
Absorptionskorrektur	numerisch Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu = 24,0$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 34(3) \cdot 10^{-4}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	20700; 7859
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,081$; $R_\sigma = 0,062$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	180
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(6129 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,091$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,101$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,244$ GooF = 1,62
Restelektronendichte	$-6,67 / 6,68$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 47: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter der gemittelten Struktur von $\text{Ir}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Ir	$2i$	-0,11523(6)	0,15957(4)	0,00848(5)	318(2)
Te1	$2i$	-0,2139(1)	0,0602(1)	0,2355(1)	430(3)
Te2	$2i$	0,2730(1)	0,1380(1)	-0,2176(1)	463(3)
Te3	$2i$	0,0441(2)	-0,0866(1)	0,2955(1)	487(3)
Te4	$2i$	-0,0118(2)	0,2595(1)	-0,2192(1)	449(3)
Te5	$2i$	0,1469(1)	0,02427(9)	0,0347(1)	366(3)
Te6	$2i$	-0,0834(1)	0,33941(9)	0,0547(1)	423(3)
Te7	$2i$	-0,3760(1)	0,2912(1)	-0,0161(1)	425(3)
Te8	$1f$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	844(9)
Te9a ^{1a}	$2i$	0,4185(7)	0,4215(3)	0,5008(2)	1700(3)
Te9b ^{1b}	$2i$	0,187(1)	0,4288(7)	0,4837(7)	480(3)
I1	$2i$	-0,2369(2)	0,5154(1)	-0,1480(1)	564(3)
I2	$2i$	-0,3772(2)	0,3644(1)	0,2032(1)	517(3)
I3	$2i$	0,0393(2)	0,2028(1)	0,2600(1)	543(3)
I4	$2i$	0,1984(1)	0,3595(1)	-0,1081(1)	522(3)
I5	$2i$	-0,3867(2)	0,2624(1)	-0,2229(1)	556(3)
I6	$2i$	-0,5353(1)	0,1117(1)	0,1340(1)	568(4)
I7	$2i$	0,3222(3)	-0,1163(4)	0,4513(2)	1250(1)
I8	$2i$	0,2634(4)	0,2233(3)	0,4580(2)	1290(1)
I9	$2i$	0,1119(5)	0,5736(4)	0,5368(3)	1810(2)

1: Besetzungsfaktoren: a) 0,861(5); b) 0,139(5)

Tabelle 48: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 der gemittelten Struktur von $\text{Ir}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ir	320(3)	296(3)	354(3)	-80(2)	-63(3)	-133(2)
Te1	499(7)	391(5)	379(5)	-99(4)	-13(5)	-158(4)
Te2	451(7)	421(5)	482(6)	-163(5)	29(5)	-151(4)
Te3	599(8)	492(6)	386(5)	-89(5)	-149(6)	-149(4)
Te4	518(7)	362(5)	397(5)	-80(4)	-40(5)	-104(4)
Te5	341(5)	353(4)	477(6)	-85(4)	-106(5)	-188(4)
Te6	428(6)	364(5)	557(7)	-108(4)	-84(5)	-230(4)
Te7	363(6)	415(5)	505(6)	-46(4)	-108(5)	-176(4)
Te8	800(2)	1590(3)	398(9)	-780(2)	80(1)	-340(1)
Te9a	3440(7)	690(1)	560(1)	170(2)	-530(2)	-170(1)
Te9b	730(7)	370(4)	370(4)	-190(4)	-70(4)	-140(3)
I1	580(8)	351(5)	649(8)	-64(5)	-95(7)	-99(5)
I2	476(7)	484(6)	598(7)	-86(5)	-1(6)	-279(5)
I3	581(8)	635(7)	564(7)	-180(6)	-163(7)	-283(6)
I4	469(7)	495(6)	698(8)	-212(5)	9(6)	-308(5)
I5	486(8)	732(8)	483(7)	-84(6)	-166(6)	-220(6)
I6	388(7)	583(7)	649(8)	-168(5)	-84(6)	-83(6)
I7	1090(2)	2440(3)	710(1)	-1080(2)	-20(1)	-610(2)
I8	1670(3)	1830(3)	610(1)	-1210(3)	-280(1)	10(1)
I9	1950(4)	1460(3)	940(2)	-40(3)	20(2)	230(2)

Tabelle 49: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der modulierten Struktur von $\text{Ir}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K.

Superraumgruppe	$P\bar{1}(\alpha\beta\gamma)0$
Modulationsvektor	$\mathbf{q} = (0.383(1), 0, -0.251(1))$
gemessene Reflexe	62108
unabhängige Reflexe	23610; davon 7101 mit $I_o > 3\sigma(I_o)$
Hauptreflexe	7876; davon 5728 mit $I_o > 3\sigma(I_o)$
Satelliten erster Ordnung	15734; davon 1373 mit $I_o > 3\sigma(I_o)$
Gütwerte der Mittelung R_{int} ; R_{σ}	0,054; 0,032
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren; 514 Parameter
Restelektronendichte	-7,11 / 7,25 e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)
Gütwerte der Verfeinerung	
alle Reflexe:	
$R_1, wR_2(I_o > 3\sigma(I_o)) / R_1, wR_2(\text{alle } I_o)$	0,070; 0,146 / 0,144; 0,153
Hauptreflexe:	
$R_1, wR_2(I_o > 3\sigma(I_o)) / R_1, wR_2(\text{alle } I_o)$	0,063; 0,137 / 0,078; 0,139
Satelliten erster Ordnung:	
$R_1, wR_2(I_o > 3\sigma(I_o)) / R_1, wR_2(\text{alle } I_o)$	0,186; 0,348 / 0,491; 0,429

Tabelle 50: Parameter der eingeführten Treppenfunktion in der modulierten Struktur von $\text{Ir}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K.

Atom	Δ	x_4^0
Te9b	0,1	-0,055(3)

Tabelle 51: Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter der modulierten Struktur von $\text{Ir}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ir	0,38476(4)	0,65957(3)	0,00846(3)	252,2(1)
Te1	0,41654(8)	0,83924(5)	0,05478(6)	360(3)
Te2	0,28613(8)	0,56036(6)	0,23541(6)	366(3)
Te3	0,64674(7)	0,52439(5)	0,03466(6)	302(2)
Te4	0,22689(8)	0,36212(6)	0,21772(6)	400(3)
Te5	0,12407(7)	0,79120(6)	-0,01630(6)	358(3)
Te6	0,48815(8)	0,75924(6)	-0,21903(6)	385(3)
Te7	0,54432(9)	0,41336(6)	0,29569(6)	419(3)
Te8	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	769(1)
Te9	0,0774(4)	0,07806(1)	0,50057(1)	155(2)
Te10	0,3132(6)	0,0702(4)	0,5162(4)	340(2)
I1	0,69861(8)	0,85936(6)	-0,10823(7)	458(3)
I2	0,12289(8)	0,86453(6)	0,20324(7)	451(3)
I3	0,73698(9)	0,98454(6)	0,14789(7)	497(3)
I4	-0,03517(8)	0,61171(7)	0,13390(7)	501(3)
I5	0,11331(9)	0,76264(8)	-0,22286(7)	485(3)
I6	0,53917(9)	0,70295(7)	0,26011(7)	486(3)
I7	0,7643(2)	0,72098(2)	0,45708(1)	1117(1)
I8	-0,17750(2)	0,38279(2)	0,45152(1)	1084(1)
I9	0,3865(3)	-0,0760(2)	0,46202(2)	1837(2)

Tabelle 52: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 der modulierten Struktur von $\text{Ir}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ir	251,9(2)	244,3(1)	278,9(2)	-56,8(1)	-48,0(1)	-106,4(1)
Te1	364(4)	308(3)	478(4)	-88(2)	-63(3)	-203(3)
Te2	420(4)	335(3)	305(3)	-79(3)	12(3)	-130(2)
Te3	269(3)	303(3)	393(3)	-62(2)	-85(3)	-160(2)
Te4	383(4)	356(3)	411(4)	-145(3)	57(3)	-123(3)
Te5	289(3)	361(3)	423(4)	-23(2)	-86(3)	-153(3)
Te6	445(4)	310(3)	319(3)	-59(3)	-23(3)	-75(2)
Te7	513(5)	436(3)	306(3)	-55(3)	-129(3)	-122(3)
Te8	725(1)	1503(2)	317(5)	-736(1)	87(6)	-303(8)
Te9a	281(4)	680(9)	525(8)	-30(14)	-494(2)	-118(7)
Te9b	43(3)	26(2)	23(2)	-12(2)	1(2)	-101(2)
I1	404(4)	440(3)	615(5)	-192(3)	31(4)	-283(3)
I2	390(4)	434(3)	516(4)	-61(3)	27(4)	-251(3)
I3	504(5)	300(3)	563(4)	-35(3)	-81(4)	-69(3)
I4	322(4)	531(4)	559(5)	-150(3)	-63(4)	-60(3)
I5	402(4)	669(5)	404(4)	-52(3)	-147(4)	-196(3)
I6	519(5)	592(4)	484(4)	-167(4)	-148(4)	-251(3)
I7	1409(2)	1578(2)	522(6)	-972(2)	-247(9)	27(8)
I8	996(1)	207(2)	621(6)	-946(1)	-36(7)	-509(9)
I9	188(3)	152(2)	924(1)	-31(2)	79(2)	325(1)

Tabelle 53: Fourier-Koeffizienten der harmonischen Funktionen der modulierten Struktur von $\text{Ir}_2\text{Te}_{17}\text{I}_{18}$ bei 293(2) K.

Atom	$A_1 \sin_{x_1}$	$B_1 \cos_{x_1}$	$C_1 \sin_{x_2}$	$D_1 \cos_{x_2}$	$E_1 \sin_{x_3}$	$F_1 \cos_{x_3}$
Ir1	0,00041(1)	0,00036(1)	-0,00032(7)	-0,00070(7)	0,00066(8)	-0,00024(8)
Te1	0,0005(2)	0,0000(2)	-0,00068(1)	-0,00049(1)	0,00140(2)	-0,00067(2)
Te2	0,0010(2)	-0,0001(2)	-0,00101(1)	0,00017(1)	0,00060(2)	-0,00059(2)
Te3	-0,00007(2)	0,00074(2)	-0,00048(1)	-0,00102(1)	0,00029(2)	-0,00004(2)
Te4	0,0005(2)	0,0007(2)	-0,00090(1)	-0,00052(1)	0,00034(2)	0,00029(2)
Te5	0,00059(2)	-0,0002(2)	-0,00069(1)	-0,00119(1)	0,00053(2)	-0,00075(2)
Te6	0,0008(2)	0,0009(2)	0,00073(1)	-0,00075(1)	0,00106(2)	0,00023(2)
Te7	0,0003(2)	0,0003(2)	-0,00158(2)	0,00008(1)	0,00004(2)	0,00031(2)
Te8	0	0,0099(4)	0	-0,0134(3)	0	0,0018(3)
Te9a	-0,0091(6)	0,0394(5)	0,0011(2)	0,0060(2)	0,0032(3)	-0,0047(3)
I1	0,0010(2)	0,0006(2)	-0,00040(2)	-0,00145(2)	-0,00011(2)	0,00122(2)
I2	-0,0013(2)	-0,0019(2)	-0,00053(2)	-0,00015(2)	-0,00046(2)	-0,00209(2)
I3	-0,0031(2)	0,0004(2)	-0,00065(2)	-0,00112(1)	-0,00213(2)	-0,00060(2)
I4	0,0002(2)	0,0006(2)	-0,00054(2)	-0,00253(2)	-0,00052(2)	-0,00054(2)
I5	0,0008(2)	0,0002(2)	0,00180(2)	-0,00167(2)	-0,00021(2)	-0,00038(2)
I6	0,0015(2)	-0,0001(2)	-0,00331(2)	-0,00028(2)	0,00141(2)	0,00006(2)
I7	0,0083(4)	0,0197(4)	-0,0111(3)	-0,0177(3)	-0,0029(2)	-0,0016(2)
I8	0,0064(3)	0,0115(3)	-0,0090(3)	-0,0211(3)	0,0011(2)	0,0034(2)
I9	0,0180(5)	0,0041(5)	-0,0091(3)	0,0028(4)	-0,0041(3)	0,0038(3)

Tabelle 54: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$ bei 293(2) K.

Summenformel	$\text{Ir}_4\text{Te}_{28}\text{In}_2\text{Br}_{32}$
Molare Masse	7128,36 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$
Gitterparameter	$a = 1091,58(5)$ pm $b = 1285,11(5)$ pm $c = 1702,31(7)$ pm $\alpha = 78,31(0)^\circ$ $\beta = 86,23(0)^\circ$ $\gamma = 65,52(0)^\circ$
Zellvolumen	$V = 2127,80(2)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 5,56$ g/cm ³
Messeinrichtung	Bruker AXS: KAPPA APEX II Graphit-Monochromator, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung
Messbereich	$\lambda = 71,073$ pm $5,14^\circ \leq 2\theta \leq 56,66^\circ$ $-14 \leq h \leq 14$ $-17 \leq k \leq 17$ $-22 \leq l \leq 22$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 31,2$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 26(1) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	102142; 10558
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,041$; $R_{\sigma} = 0,022$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	299
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(9419 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,026$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,032$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,066$ $\text{Goof} = 1,02$
Restelektronendichte	$-2,43 / 3,43$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 55: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Ir1	$2i$	0,82599(2)	0,57986(2)	0,05275(1)	172,0(5)
Ir2	$2i$	0,54325(2)	0,82968(2)	0,51454(1)	176,1(5)
Te1	$2i$	0,91801(5)	0,72908(4)	0,08603(3)	332(1)
Te2	$2i$	0,97264(6)	0,22852(4)	0,06447(3)	381(1)
Te3	$2i$	0,82381(5)	0,43532(4)	-0,13952(3)	296(1)
Te4	$2i$	0,73563(4)	0,43078(4)	0,01868(3)	261,3(9)
Te5	$2i$	1,06868(4)	0,40554(4)	0,09411(2)	211,6(8)
Te6	$2i$	0,58931(4)	0,75526(4)	0,00998(3)	285(1)
Te7	$2i$	0,72708(5)	0,56193(4)	0,19912(3)	271,5(9)
Te8	$2i$	0,41071(5)	0,84023(4)	0,65134(3)	262,1(9)
Te9	$2i$	0,48385(5)	1,02485(4)	0,28778(3)	318(1)
Te10	$2i$	0,18663(5)	1,04514(4)	0,59581(3)	304(1)
Te11	$2i$	0,67418(5)	0,82013(4)	0,37632(3)	355(1)
Te12	$2i$	0,34733(4)	1,03337(3)	0,44715(3)	222,8(8)
Te13	$2i$	0,74071(5)	0,63077(4)	0,58086(3)	295(1)
Te14	$2i$	0,43293(5)	0,69803(4)	0,47578(3)	316(1)
Br1	$2i$	0,54053(8)	0,68679(8)	-0,11709(5)	425(2)
Br2	$2i$	0,60412(8)	0,82971(7)	0,15573(5)	421(2)
Br3	$2i$	0,68548(8)	0,90574(7)	-0,06682(6)	466(2)
Br4	$2i$	0,47967(8)	0,60075(9)	0,12794(6)	487(2)
Br5	$2i$	0,8038(1)	0,33869(8)	0,23193(6)	569(3)
Br6	$2i$	0,93278(8)	0,56915(8)	0,27160(5)	416(2)
Br7	$2i$	0,93933(8)	0,67987(7)	0,50308(6)	443(2)
Br8	$2i$	0,70965(8)	0,53335(7)	0,44929(5)	404(2)
Br9	$2i$	0,5475(1)	0,54910(8)	0,65276(7)	669(3)
Br10	$2i$	0,7642(1)	0,70805(7)	0,70945(5)	466(2)
Br11	$2i$	0,42226(7)	0,77890(6)	0,31831(4)	323(2)
Br12	$2i$	0,18333(9)	0,82093(9)	0,51304(7)	559(3)
Br13	$2i$	0,1697(1)	0,88953(9)	0,08241(6)	552(2)
Br14	$2i$	-0,19780(9)	1,02476(9)	0,17189(6)	526(2)
Br15	$2i$	0,0980(1)	1,06481(8)	0,27171(7)	595(3)
Br16	$2i$	0,1014(1)	0,73777(8)	0,30609(6)	509(2)
In1	$2i$	0,04781(6)	0,92592(5)	0,21066(4)	380(1)

Tabelle 56: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 von $(\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Br}_{12})_2(\text{InBr}_4)_2$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}kll^*c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ir1	152(1)	184(1)	184(1)	-70,3(8)	11,2(8)	-45,4(8)
Ir2	185(1)	148(1)	185(1)	-62,2(8)	5,2(8)	-21,3(8)
Te1	326(2)	332(2)	446(3)	-195(2)	92(2)	-200(2)
Te2	526(3)	257(2)	399(3)	-226(2)	23(2)	-6(2)
Te3	259(2)	388(3)	289(2)	-149(2)	-8(2)	-126(2)
Te4	228(2)	313(2)	310(2)	-161(2)	39(2)	-105(2)
Te5	176(2)	246(2)	177(2)	-65(2)	-10(1)	-6(2)
Te6	183(2)	258(2)	377(2)	-43(2)	-12(2)	-76(2)
Te7	279(2)	325(2)	238(2)	-141(2)	78(2)	-98(2)
Te8	318(2)	222(2)	239(2)	-121(2)	61(2)	-25(2)
Te9	381(3)	307(2)	210(2)	-72(2)	-28(2)	-66(2)
Te10	231(2)	324(2)	352(2)	-112(2)	77(2)	-85(2)
Te11	413(3)	270(2)	281(2)	-62(2)	135(2)	-51(2)
Te12	198(2)	194(2)	266(2)	-82(2)	-58(2)	3(2)
Te13	282(2)	197(2)	302(2)	-22(2)	-2(2)	12(2)
Te14	402(3)	291(2)	358(2)	-229(2)	80(2)	-118(2)
Br1	336(4)	519(5)	383(4)	-118(3)	-100(3)	-101(3)
Br2	411(4)	397(4)	416(4)	-64(3)	40(3)	-232(3)
Br3	295(4)	352(4)	515(5)	-10(3)	-22(3)	160(3)
Br4	254(4)	711(6)	615(5)	-251(4)	92(4)	-297(5)
Br5	628(6)	349(4)	542(5)	-119(4)	255(5)	63(4)
Br6	281(4)	654(5)	282(3)	-138(4)	10(3)	-143(3)
Br7	237(3)	359(4)	623(5)	-68(3)	0(3)	28(4)
Br8	387(4)	272(3)	530(5)	-81(3)	66(3)	-165(3)
Br9	845(8)	302(4)	794(7)	-256(5)	417(6)	-44(4)
Br10	581(5)	366(4)	304(4)	-55(4)	-174(4)	8(3)
Br11	322(3)	317(3)	376(4)	-139(3)	-90(3)	-118(3)
Br12	332(4)	577(6)	904(8)	-270(4)	115(4)	-285(5)
Br13	554(6)	537(5)	626(6)	-266(5)	213(5)	-213(5)
Br14	346(4)	675(6)	548(5)	-180(4)	36(4)	-171(5)
Br15	677(6)	360(4)	758(7)	-185(4)	-309(5)	-91(4)
Br16	642(6)	357(4)	526(5)	-218(4)	49(4)	-63(4)
In1	377(3)	326(3)	463(3)	-163(2)	22(2)	-96(2)

Tabelle 57: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ bei 293(2) K.

Summenformel	RhTe_6Cl_3
Molare Masse	974,86 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $R\bar{3}c$ (Nr. 167)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 6$
Gitterparameter	$a = 1424,78(9)$ pm $c = 967,68(6)$ pm
Zellvolumen	$V = 1701,21(2)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 5,71$ g/cm ³
Messeinrichtung	Bruker AXS: KAPPA APEX II Graphit-Monochromator, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$5,72^\circ \leq 2\theta \leq 58,18^\circ$ $-19 \leq h \leq 19$ $-19 \leq k \leq 19$ $-13 \leq l \leq 11$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 17,3$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 22,9(5) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	8434; 502
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,042$; $R_{\sigma} = 0,012$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	18
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(452 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,021$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,027$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,018$ GooF = 1,93
Restelektronendichte	$-0,69 / 0,74$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 58: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Rh	$6a$	0	0	$\frac{1}{4}$	169(2)
Te	$36f$	0,17756(2)	0,09942(2)	0,40635(3)	211,7(9)
Cl	$18e$	0,2700(1)	0	$\frac{1}{4}$	494(5)

Tabelle 59: Auslenkungsparameter $U_{\text{ij}}/\text{pm}^2$ von $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rh	163(2)	163(2)	183(3)	81(1)	0	0
Te	173(1)	217(1)	225(1)	82(1)	-4(1)	8(1)
Cl	353(5)	710(1)	530(1)	357(7)	-164(5)	-330(1)

Tabelle 60: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Br}_3$ bei 293(2) K.

Summenformel	RhTe_6Br_3
Molare Masse	1108,24 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $R\bar{3}c$ (Nr. 167)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 6$
Gitterparameter	$a = 1461,94(7)$ pm $c = 977,73(4)$ pm
Zellvolumen	$V = 1809,71(1)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 6,10$ g/cm ³
Messeinrichtung	Bruker AXS: KAPPA APEX II Graphit-Monochromator, MoK _{α} -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$8,94^\circ \leq 2\theta \leq 66,40^\circ$ $-22 \leq h \leq 22$ $-22 \leq k \leq 22$ $-15 \leq l \leq 14$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 25,5$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 41,6(1) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	10396; 768
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,035$; $R_\sigma = 0,014$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	18
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(714 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,011$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,013$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,022$ Goof = 1,06
Restelektronendichte	$-0,50 / 0,65$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 61: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Br}_3$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Rh	$6a$	0	0	$\frac{1}{4}$	115,1(6)
Te	$36f$	0,17286(1)	0,09858(1)	0,40626(1)	155,7(4)
Br	$18e$	0,27117(2)	0	$\frac{1}{4}$	400,5(9)

Tabelle 62: Auslenkungsparameter $U_{\text{ij}}/\text{pm}^2$ von $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Br}_3$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rh	118,5(8)	118,5(8)	108(1)	59,3(4)	0	0
Te	133,5(6)	163,9(6)	151,6(5)	60,7(4)	-0,4(3)	7,9(3)
Br	282(1)	644(2)	395(2)	322(1)	-146,1(7)	-292(1)

Tabelle 63: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{I}_3$ bei 293(2) K.

Summenformel	RhTe_6I_3
Molare Masse	1249,21 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $R\bar{3}c$ (Nr. 167)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 6$
Gitterparameter	$a = 1525,83(4)$ pm $c = 993,89(2)$ pm
Zellvolumen	$V = 2003,92(8)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 6,21$ g/cm ³
Messeinrichtung	Bruker AXS: KAPPA APEX II Graphit-Monochromator, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$8,76^\circ \leq 2\theta \leq 52,78^\circ$ $-19 \leq h \leq 19$ $-18 \leq k \leq 19$ $-12 \leq l \leq 12$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 21,0$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 1,9(4) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	6968; 456
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,036$; $R_{\sigma} = 0,016$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	18
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(404 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,012$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,017$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,020$ GooF = 1,00
Restelektronendichte	$-0,53 / 0,67$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 64: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{I}_3$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Rh	$6a$	0	0	$\frac{1}{4}$	124(1)
Te	$36f$	0,16475(2)	0,09670(2)	0,40524(2)	164,8(8)
I	$18e$	0,26975(2)	0	$\frac{1}{4}$	401(1)

Tabelle 65: Auslenkungsparameter $U_{\text{ij}}/\text{pm}^2$ von $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{I}_3$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rh	137(2)	137(2)	97(2)	69(1)	0	0
Te	157(1)	178(1)	140(1)	69(1)	-2,8(8)	4,8(8)
I	301(2)	688(3)	344(2)	344(2)	-142,2(8)	-284(2)

Tabelle 66: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ bei 293(2) K.

Summenformel	IrTe_6Cl_3
Molare Masse	1064,15 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $R\bar{3}c$ (Nr. 167)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 6$
Gitterparameter	$a = 1426,26(4)$ pm $c = 971,41(3)$ pm
Zellvolumen	$V = 1711,32(9)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 6,20$ g/cm ³
Messeinrichtung	Bruker AXS: KAPPA APEX II Graphit-Monochromator, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$5,72^\circ \leq 2\theta \leq 105,44^\circ$ $-31 \leq h \leq 31$ $-31 \leq k \leq 31$ $-21 \leq l \leq 16$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 27,4$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 10,6(4) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	45716; 2226
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,028$; $R_{\sigma} = 0,012$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	18
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(1890 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,015$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,022$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,026$ Goof = 1,05
Restelektronendichte	-1,10 / 1,66 e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 67: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Ir	$6a$	0	0	$\frac{1}{4}$	115,5(2)
Te	$36f$	0,17724(1)	0,09866(1)	0,40569(1)	156,9(2)
Cl	$18e$	0,27034(3)	0	$\frac{1}{4}$	450(2)

Tabelle 68: Auslenkungsparameter $U_{\text{ij}}/\text{pm}^2$ von $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ir	110,1(2)	110,1(2)	126,3(3)	55,0(1)	0	0
Te	118,1(3)	162,1(3)	168,6(3)	53,7(2)	-3,6(2)	5,5(2)
Cl	292(1)	676(4)	510(3)	38(2)	-173(2)	-346(3)

Tabelle 69: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{Br}_3$ bei 293(2) K.

Summenformel	IrTe_6Br_3
Molare Masse	1197,53 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $R\bar{3}c$ (Nr. 167)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 6$
Gitterparameter	$a = 1462,4(2)$ pm $c = 984,80(1)$ pm
Zellvolumen	$V = 1823,9(4)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 6,54$ g/cm ³
Messeinrichtung	Stoe IPDS-I Graphit-Monochromator, MoK _α -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$8,88^\circ \leq 2\theta \leq 50,82^\circ$ $-17 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-11 \leq l \leq 11$
Absorptionskorrektur	numerisch Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu = 34,9$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 0,2(1) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	4089; 361
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,046$; $R_{\sigma} = 0,015$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	18
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(342 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,023$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,026$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,043$ GooF = 1,11
Restelektronendichte	$-0,72 / 1,56$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 70: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{Br}_3$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Ir	$6a$	0	0	$\frac{1}{4}$	155(2)
Te	$36f$	0,17297(4)	0,09811(4)	0,40604(5)	197(2)
Br	$18e$	0,27191(9)	0	$\frac{1}{4}$	546(5)

Tabelle 71: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 von $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{Br}_3$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ir	144(3)	144(3)	176(4)	72(1)	0	0
Te	154(3)	192(3)	236(3)	79(2)	22(2)	29(2)
Br	349(5)	840(1)	620(0)	418(6)	-223(4)	-446(9)

Tabelle 72: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{I}_3$ bei 293(2) K.

Summenformel	IrTe_6I_3
Molare Masse	1338,50 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $R\bar{3}c$ (Nr. 167)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 6$
Gitterparameter	$a = 1527,62(2)$ pm $c = 995,94(2)$ pm
Zellvolumen	$V = 2012,77(5)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 6,63$ g/cm ³
Messeinrichtung	Bruker AXS: KAPPA APEX II Graphit-Monochromator, MoK _{α} -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$8,74^\circ \leq 2\theta \leq 52,74^\circ$ $-19 \leq h \leq 19$ $-18 \leq k \leq 19$ $-12 \leq l \leq 12$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 29,6$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 9,2(4) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	12644; 455
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,030$; $R_\sigma = 0,008$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	18
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(438 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,009$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,009$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,017$ GooF = 1,11
Restelektronendichte	$-0,51 / 0,57$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 73: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{I}_3$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Ir	$6a$	0	0	$\frac{1}{4}$	119,7(7)
Te	$36f$	0,16461(1)	0,09598(1)	0,40449(2)	157,5(6)
I	$18e$	0,27059(2)	0	$\frac{1}{4}$	418(1)

Tabelle 74: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 von $[\text{Ir}(\text{Te}_6)]\text{I}_3$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ir	133,4(9)	133,4(9)	92(1)	66,7(4)	0	0
Te	148(1)	172(1)	134,5(9)	66,2(7)	1,5(6)	9,6(6)
I	304(1)	719(2)	370(2)	360(1)	-157,7(8)	-315(2)

Tabelle 75: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ bei 293(2) K.

Summenformel	$\text{Ru}_2\text{Te}_{12}\text{Br}_{16}$
Molare Masse	3011,90 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 2$
Gitterparameter	$a = 944,16(2)$ pm $b = 1646,21(3)$ pm $c = 1255,80(3)$ pm $\beta = 99,72(0)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1923,87(7)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 5,20$ g/cm ³
Messeinrichtung	Bruker AXS: KAPPA APEX II Graphit-Monochromator, MoK _{α} -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$5,60^\circ \leq 2\theta \leq 60,00^\circ$ $-13 \leq h \leq 13$ $-22 \leq k \leq 23$ $-17 \leq l \leq 17$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 26,3$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 2,2(1) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	24236; 5578
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,027$; $R_\sigma = 0,024$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	136
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(4507 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,022$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,033$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,038$ GooF = 1,14
Restelektronendichte	$-1,25/1,14$ e ⁻ / (10^6pm^3)

Tabelle 76: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Ru	$4e$	0,10726(2)	0,07960(2)	0,16357(2)	177,1(6)
Te1	$4e$	0,10848(2)	-0,08066(1)	0,14103(2)	239,0(5)
Te2	$4e$	-0,16777(2)	0,08120(1)	0,07086(2)	242,8(6)
Te3	$4e$	0,17690(2)	0,08992(1)	-0,03392(2)	248,3(6)
Te4	$4e$	0,04023(2)	0,05921(2)	0,35620(2)	289,8(6)
Te5	$4e$	0,11671(2)	0,23953(1)	0,17833(2)	291,1(6)
Te6	$4e$	0,37647(2)	0,08011(1)	0,25710(2)	278,9(6)
Br1	$4e$	-0,06383(6)	-0,08790(3)	0,33907(4)	541(1)
Br2	$4e$	-0,21307(5)	0,11263(4)	0,33817(5)	662(2)
Br3	$4e$	0,16352(5)	0,22541(3)	0,40333(4)	516(1)
Br4	$4e$	-0,13408(4)	0,28833(3)	0,18168(4)	501(1)
Br5	$4e$	0,07084(5)	0,26656(2)	-0,03579(4)	431(1)
Br6	$4e$	0,45008(4)	0,20080(3)	0,13088(5)	557(2)
Br7	$4e$	0,48033(4)	-0,02813(3)	0,14805(4)	449(1)
Br8	$4e$	0,32912(5)	-0,03405(3)	0,40418(4)	481(1)

Tabelle 77: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 von $[\text{Ru}_2(\text{Te}_6)](\text{TeBr}_3)_4(\text{TeBr}_2)_2$ bei 293(2) K.
 Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ru	183(1)	178(1)	174(1)	-13,1(9)	40(1)	-14(1)
Te1	286(1)	194(1)	225(1)	3,6(8)	6,7(9)	1(1)
Te2	201(1)	277(1)	253(1)	17,3(8)	42,1(9)	-70(1)
Te3	245(1)	291(1)	222(1)	-66,5(9)	78,4(9)	-16(1)
Te4	319(1)	371(1)	191(1)	-46(1)	77(1)	-29(1)
Te5	310(1)	195(1)	348(2)	-17,2(9)	-1(1)	-35(1)
Te6	220(1)	296(1)	302(2)	-24,8(9)	-9(1)	-30(1)
Br1	810(3)	508(3)	355(3)	-349(2)	241(2)	-58(2)
Br2	403(3)	1012(4)	640(4)	160(3)	290(2)	82(3)
Br3	723(3)	475(3)	307(3)	-172(2)	-36(2)	-114(2)
Br4	410(2)	497(3)	571(3)	176(2)	5(2)	-105(2)
Br5	667(3)	261(2)	357(3)	-48(2)	64(2)	60(2)
Br6	398(2)	535(3)	723(4)	-196(2)	49(2)	211(3)
Br7	318(2)	508(3)	533(3)	65(2)	103(2)	-108(2)
Br8	489(2)	520(3)	402(3)	22(2)	-21(2)	185(2)

Tabelle 78: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ bei 293(2) K.

Summenformel	RuTe_8Cl_2
Molare Masse	1192,77 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$ (Nr. 15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$
Gitterparameter	$a = 921,70(1)$ pm $b = 1440,90(1)$ pm $c = 1049,90(1)$ pm $\beta = 113,34(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1280,2(2)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 6,19$ g/cm ³
Messeinrichtung	Stoe IPDS-II Graphit-Monochromator, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$5,58^\circ \leq 2\theta \leq 59,98^\circ$ $-12 \leq h \leq 12$ $-18 \leq k \leq 20$ $-14 \leq l \leq 13$
Absorptionskorrektur	numerisch Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu = 19,5$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 72(4) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	8938; 1817
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,059$; $R_{\sigma} = 0,033$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	55
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(1599 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,023$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,030$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,051$ Goof = 1,03
Restelektronendichte	$-0,88 / 1,16$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 79: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Ru	$4a$	0	0	0	133(1)
Te1	$8f$	0,06217(4)	-0,15419(2)	0,14766(3)	157,6(9)
Te2	$8f$	0,13203(4)	0,11325(2)	0,21202(3)	173,5(9)
Te3	$8f$	0,27163(4)	0,01943(2)	0,47086(3)	168,4(8)
Te4	$8f$	0,34990(4)	-0,14173(3)	0,36764(4)	268(1)
Cl1	$4e$	$\frac{1}{2}$	0,0923(2)	$\frac{1}{4}$	460(6)
Cl2	$4d$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	316(4)

Tabelle 80: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 von $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ru	151(2)	140(2)	118(2)	0(2)	62(2)	2(2)
Te1	184(2)	156(2)	142(2)	0(1)	75(1)	2(1)
Te2	225(2)	157(2)	141(2)	-30(1)	76(1)	-9(1)
Te3	153(1)	187(2)	164(2)	-13(1)	60(1)	-14(1)
Te4	188(2)	252(2)	300(2)	53(1)	29(1)	-58(2)
Cl1	710(20)	370(10)	350(10)	0	260(1)	0
Cl2	470(10)	252(9)	340(10)	-74(8)	280(9)	-70(8)

Tabelle 81: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmungen der Verbindung $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ bei 293(2) K.

Summenformel	$\text{RuTe}_9\text{In}_2\text{Cl}_8$
Molare Masse	1762,71 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$ (Nr. 15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$
Gitterparameter	$a = 2041,9(3)$ pm $b = 1189,1(2)$ pm $c = 1021,8(2)$ pm $\beta = 92,59(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 2478,4(7)$ 10^6pm^3
Berechnete Dichte	$\rho = 4,72$ g/cm ³
Messeinrichtung	Stoe IPDS-I Graphit-Monochromator, MoK _α -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich	$5,56^\circ \leq 2\theta \leq 50,84^\circ$ $-24 \leq h \leq 24$ $-14 \leq k \leq 14$ $-11 \leq l \leq 11$
Absorptionskorrektur	numerisch Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt
Absorptionskoeffizient	$\mu = 13,7$ mm ⁻¹
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktion ($x = 14,0(1) \cdot 10^{-5}$)
gemessene; unabhängige Reflexe	8979; 2138
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}} = 0,032$; $R_\sigma = 0,022$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von F_o^2 -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameterzahl	94
Gütwerte der Verfeinerung	$R_1(1884 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,021$ $R_1(\text{alle Daten}) = 0,027$ $wR_2(\text{alle Daten}) = 0,037$ Goof = 1,17
Restelektronendichte	$-0,63 / 0,74$ e ⁻ /(10 ⁶ pm ³)

Tabelle 82: Ortskoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Koeffizienten $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ der anisotropen Auslenkungsparameter von $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Ru	$4a$	0	0	0	144(1)
Te1	$4e$	0	0,30181(4)	$\frac{1}{4}$	285(1)
Te2	$8f$	0,07526(1)	0,14364(3)	0,13325(3)	173,7(9)
Te3	$8f$	0,10922(1)	0,04810(3)	0,37943(3)	179,6(9)
Te4	$8f$	0,15284(2)	-0,14569(3)	0,26767(4)	240(1)
Te5	$8f$	0,03504(2)	-0,18202(3)	0,13494(4)	176,9(9)
In	$8f$	0,17054(2)	0,48400(3)	0,42244(5)	299(1)
Cl1	$8f$	0,26031(7)	0,6077(1)	0,4281(2)	386(4)
Cl2	$8f$	0,17564(9)	0,3655(2)	0,2380(2)	636(6)
Cl3	$8f$	0,1860(1)	0,3559(2)	0,5964(3)	847(8)
Cl4	$8f$	0,06943(8)	0,5768(2)	0,4191(2)	556(5)

Tabelle 83: Auslenkungsparameter U_{ij}/pm^2 von $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ bei 293(2) K. Die Koeffizienten U_{ij} des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Atome sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*]\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ru	139(3)	150(3)	144(4)	-1(2)	6(2)	-5(2)
Te1	290(3)	149(3)	425(4)	0	123(2)	0
Te2	160(2)	180(2)	181(2)	-24(1)	14(1)	-9(1)
Te3	160(2)	204(2)	175(2)	-18(1)	2(1)	-6(1)
Te4	165(2)	216(2)	336(3)	34(1)	-14(1)	-14(2)
Te5	189(2)	159(2)	183(2)	8(1)	5(1)	-7(1)
In	221(2)	227(2)	450(3)	-31(2)	26(2)	16(2)
Cl1	294(7)	375(8)	490(1)	-138(6)	15(6)	-28(7)
Cl2	440(1)	630(1)	830(2)	-158(9)	78(9)	-390(1)
Cl3	950(2)	600(1)	980(2)	-90(1)	40(10)	500(1)
Cl4	284(8)	490(1)	890(2)	99(7)	24(8)	-20(1)

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde an der Professur für Anorganische Chemie II der Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. Ruck im Zeitraum von September 2007 bis August 2011 angefertigt. Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden. Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23. Februar 2011 an.

Dresden, den 2. August 2011

Anja Günther