

**Untersuchungen zu Synthese, Struktur und  
Reaktivität binärer und ternärer Verbindungen  
ausgewählter Chalkogene, Halogene und  
Bor-Gruppen-Elemente**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Angelina Trappen  
aus Neuss

Düsseldorf, August 2024

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,  
Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Walter Frank

2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 26.09.2024

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum von April 2018 bis September 2023 am *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Walter Frank durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Walter Frank danke ich herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante und vielseitige Themenstellung sowie die immerwährende Unterstützung, auch in schwierigen Zeiten.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Diese Dissertation wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlichen Form vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Neuss, den \_\_\_\_\_

---

Angelina Trappen

*„ Die Kunst ist, einmal mehr aufzustehen,  
als man umgeworfen wird.“*

*Winston Churchill*



\*Shutterstock.com

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
1.1. Binäre Metallhalogenide.....	1
1.1.1. Metallhalogenide mit Elementen der 13. Gruppe.....	1
1.1.2. Galliumtrihalogenide .....	1
1.1.3. Niedervalente Galliumhalogenide .....	3
1.1.4. Weitere niedervalente Metallhalogenide mit Elementen der 13. Gruppe .....	8
1.2. Ternäre Chalkogenidohalogenide mit Elementen der 13. Gruppe .....	10
1.2.1. Chalkogenidohalogenide des Typs $MYX$ .....	10
1.2.2. Weitere ternäre Chalkogenidohalogenide .....	13
1.3. Metallhalogenid-Donor-Komplexe .....	15
1.3.1. $\pi$ -Aren-Komplexe des Typs $Ar-M^I M^I X_4$ .....	16
1.3.2. Neutrale Komplexe mit Metall–Metall-Bindung .....	18
2. Zielsetzung .....	19
3. Forschungsergebnisse .....	20
3.1. Untersuchungen zur Synthese von $Ga_3Br_7$ .....	20
3.2. Synthese und Charakterisierung von Galliumoxidohalogeniden .....	24
3.2.1. $GaOCl$ ( <b>1</b> ).....	24
3.2.2. $GaOBr$ ( <b>2</b> ) .....	33
3.2.3. $GaOI$ ( <b>3</b> ).....	42
3.2.4. Vergleichende Betrachtung der Oxidohalogenide.....	49
3.2.5. Versuche zu Galliumthiohalogeniden.....	52
3.3. Synthese und Charakterisierung von Galliumhalogenid-Donor-Komplexen .....	55
3.3.1. $\pi$ -Aren-Komplexe des Typs $Ar-M^I M^I X_4$ .....	55
3.3.1.1. $[(CH_3)_6C_6Ga][GaBr_4]$ ( <b>4</b> ).....	55
3.3.1.2. Übersicht zu Hexamethylbenzol-Gallium-Addukten .....	65
3.3.1.3. $[(1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3)_2Ga][GaBr_4]$ ( <b>5</b> ).....	66
3.3.1.4. Übersicht zu Mesitylen-Gallium-Addukten.....	74
3.3.1.5. Vergleichende Betrachtung von $\pi$ -Aren-Metall-Komplexen .....	75
3.3.2. Synthese und Charakterisierung von neutralen Galliumhalogenid-Komplexen mit Metall–Metall-Bindung.....	82
3.3.2.1. $[(C_5H_5N)_2][Ga_2Br_4]$ ( <b>6</b> ) .....	82
3.3.2.2. Übersicht zu neutralen Digalliumtetrahalogenid-Pyridin-Addukten.....	92
3.3.2.3. Vergleichende Betrachtung von neutralen Metallhalogenid-Komplexen.....	93
3.3.3. Vergleich der Verbindungstypen der Metallhalogenid-Komplexe.....	95

3.3.4. Weitere Syntheseveruche zu Galliumhalogenid-Komplexen .....	96
4. Zusammenfassung .....	98
5. Summary .....	100
6. Experimentalteil .....	102
6.1. Allgemeine Arbeitstechniken.....	102
6.2. Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel .....	104
6.2.1. Chemikalienregister.....	104
6.2.2. Aufreinigung von Feststoffen.....	105
6.2.3. Synthetisierte Verbindungen.....	105
6.3. Analysemethoden.....	106
6.3.1. Einkristallstrukturanalyse.....	106
6.3.2. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen.....	106
6.3.3. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....	107
6.3.4. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	107
6.3.5. Infrarot- und Raman-Spektroskopie .....	108
6.3.6. Elementaranalyse (CHNS-Analyse).....	108
6.3.7. Titration nach Fajans .....	109
6.3.8. Schmelzpunktbestimmung .....	112
6.4. Synthesevorschriften .....	113
6.4.1. Syntheseveruche zu Gallium(I)- $\mu$ -bromido-hexabromidodigallat(III), Ga <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> .....	113
6.4.2. Darstellung und Charakterisierung von Galliumoxidohalogeniden .....	114
6.4.2.1. Galliumoxidochlorid, GaOCl (1).....	114
6.4.2.2. Galliumoxidobromid, GaOBr (2) .....	115
6.4.2.3. Galliumoxidoiodid, GaOI (3).....	116
6.4.3. Darstellung und Charakterisierung von Galliumhalogenid-Komplex-Verbindungen .....	118
6.4.3.1. Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III), [((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][GaBr <sub>4</sub> ] (4).....	118
6.4.3.2. Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidogallat(III), [(1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ga][GaBr <sub>4</sub> ] (5) .....	120
6.4.3.3. Bis(pyridin)tetrabromidodigallium(II) ( <i>aP28</i> ), [(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> ][Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ] (6).....	121
7. Literaturverzeichnis .....	122
8. Anhang.....	134
8.1. Formelzeichenverzeichnis .....	134
8.2. Abkürzungsverzeichnis .....	135
8.3. Gleichungsverzeichnis.....	136
8.4. Abbildungsverzeichnis .....	137

8.5. Tabellenverzeichnis.....	141
8.6. Kristallographische Daten .....	143
8.6.1. Kristallographische Informationen zu Verbindung <b>1</b> .....	143
8.6.2. Kristallographische Informationen zu Verbindung <b>2</b> .....	143
8.6.3. Kristallographische Informationen zu Verbindung <b>4</b> .....	144
8.6.4. Kristallographische Informationen zu Verbindung <b>5</b> .....	146
8.6.5. Kristallographische Informationen zu Verbindung <b>6</b> .....	148
8.7. Pulverdiffraktogramme.....	149
Danksagung.....	153

## 1. Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei verschiedene Themenbereiche behandelt, deren Gemeinsamkeit eine Zusammensetzung aus einem Element der Gruppe 13 und Elementen der 16. und/oder 17. Gruppe ist. Mit Fokus auf Verbindungen des Galliums erfolgt zunächst eine Einführung in die Thematik der binären Metallhalogenide, darunter Trihalogenide und niedervalente Verbindungen. Nachfolgend wird die Synthese ternärer Metallchalkogenidohalogenide im Hinblick auf strukturelle Untersuchungen betrachtet. Zuletzt wird über diverse geladene Metallhalogenid-Komplexe bzw. neutrale Metallhalogenid-Komplexe und deren charakteristische Strukturmerkmale berichtet.

### 1.1. Binäre Metallhalogenide

#### 1.1.1. Metallhalogenide mit Elementen der 13. Gruppe

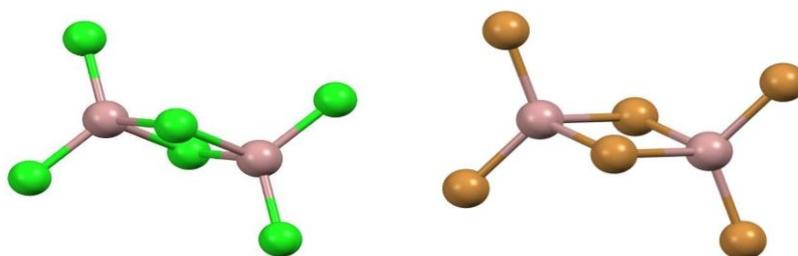
Aufgrund der drei Valenzelektronen des Metalls sind die Trihalogenide unter den binären Metallhalogeniden der Borgruppe die stabilsten Verbindungen, sodass alle Aluminium-<sup>[1-4]</sup>, Gallium-<sup>[5-7]</sup> und Indiumtrihalogenide<sup>[8-11]</sup> strukturell aufgeklärt werden konnten. Bei den Thalliumverbindungen scheint, aufgrund des steigenden Ionenradius, eine deutlich schwächere Metall-Halogen-Bindung vorzuliegen, weshalb bislang nur die beiden Verbindungen  $\text{TlF}_3$ <sup>[8]</sup> und  $\text{TlCl}_3$ <sup>[9]</sup> charakterisiert werden konnten.  $\text{TlBr}_3$  ist nur in hydratisierter Form stabil. Thalliumtriiodid besteht, anders als die übrigen Verbindungen, aus einwertigen Metall-Kationen und einfach negativ geladenen Polyiodid-Anionen.<sup>[12,13]</sup>

#### 1.1.2. Galliumtrihalogenide

Das Element Gallium wurde im Jahre 1875 von PAUL ÉMILE LECOQ DE BOISBAUDRAN in Paris entdeckt, der es nach dem antiken Namen Frankreichs „Gallia“ benannte. Anhand des Zusammenhangs von durch Funkenspektroskopie erhaltenen Spektrallinien und der Atommasse vermutete er ein fehlendes Element zwischen Aluminium und Indium, welches er wenige Jahre später in Zusammenarbeit mit É. JUNGFLIEß in großer Menge erhalten konnte. Außerdem erkannte er erste Hinweise auf eine niedervalente Halogenverbindung der Zusammensetzung „ $\text{GaCl}^{\ominus}$ “.<sup>[14-16]</sup>

Untersuchungen zu den Eigenschaften der Trihalogenide fanden in den 1930er Jahren unter anderem durch KLEMM und TILK<sup>[17,18]</sup> statt, die sich sowohl mit den Schmelz- und Siedepunkten, als auch mit den magnetischen Eigenschaften beschäftigten. MIESCHER und WEHRLI<sup>[19]</sup> untersuchten „dampfförmige“ Galliumhalogenide spektroskopisch, FISCHER und JÜBERMANN<sup>[20]</sup> erforschten Dampfdruck und -dichte der Trihalogenide. 1950 beschrieben CLUSIUS und HITZIG<sup>[21]</sup> Chlorierungsreaktionen mit verschiedenen Metallen, welche unter anderem zur Trennung der Galliumisotope nützlich sind. Des Weiteren wurden die katalytischen Eigenschaften des  $\text{GaBr}_3$ <sup>[22,23]</sup> untersucht, das System Ga-GaBr<sub>2</sub> in der Schmelze<sup>[24]</sup> genauer betrachtet sowie physikalische Eigenschaften des geschmolzenen  $\text{GaCl}_3$ <sup>[25]</sup> aufgezeigt. GREENWOOD und WORRALL<sup>[26]</sup> beschäftigten sich 1957 schließlich mit den ionischen und kovalenten Bindungsverhältnissen der Galliumtrihalogenide in verschiedenen Aggregatzuständen.

Obwohl bereits lange an den Trihalogeniden geforscht wurde, gelang es BREWER *et al.*<sup>[5]</sup> erstmals 1959 nadelförmige Kristalle von  $\text{GaF}_3$  zu synthetisieren und strukturell aufzuklären. Die Darstellung des  $\beta$ - $\text{GaF}_3$  erfolgte 1988 durch LE BAIL<sup>[27]</sup>, eine verbesserte Strukturlösung der  $\alpha$ -Verbindung im Jahr 2001 durch Roos *et al.*<sup>[28]</sup>. 1965 beschrieben WALLWORK und WORRALL<sup>[6]</sup> die Struktur des  $\text{GaCl}_3$  als Packung von Dimeren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , wobei sie Schwierigkeiten bezüglich der Präparation der Kristalle und der Röntgenaufnahmen erwähnten. Erst 2004 konnte die Struktur durch TROYANOV *et al.*<sup>[7]</sup> anhand besserer Daten vollständig in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  verfeinert werden. Im Jahre 1982 stellten KNIEP *et al.*<sup>[29]</sup> eine Isotypiebeziehung zwischen  $\text{GaI}_3$  und dem bereits bekannten  $\text{InI}_3$ <sup>[11]</sup> fest und dokumentierten somit den zugrundeliegenden Strukturtyp der Verbindung. Auch im Fall des  $\text{GaI}_3$  erfolgte die endgültige Charakterisierung erst 2004 durch TROYANOV *et al.*<sup>[7]</sup>. In selbiger Arbeit wurde die Struktur des  $\text{GaBr}_3$  aufgeklärt (vgl. Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Strukturen der dimeren Einheiten in den Kristallstrukturen der Verbindungen  $\text{GaCl}_3$  (links) und  $\text{GaBr}_3$  (rechts) (Ga rosé, Cl grün, Br gold).<sup>[7]</sup>

## 1.1.3. Niedervalente Galliumhalogenide

Durch thermoanalytische Untersuchungen an quasibinären Gallium-Galliumhalogenid-Systemen wurden bereits in den 1950er Jahren Hinweise auf eine niedervalente Verbindung der Form  $\text{GaCl}_2$ <sup>[30,31]</sup> gefunden, die letztlich 1957 von GARTON und POWELL<sup>[32]</sup> strukturell als  $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  aufgeklärt wurde. Die Festkörperstruktur zeichnet sich durch ein einfach geladenes  $\text{Ga}^+$ -Kation und ein tetraedrisches  $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion aus. PALKIN und OSTRIKOVA<sup>[33]</sup> sowie DUMAS<sup>[34]</sup> belegten in den 1970er Jahren die Existenz der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{Cl}_7$  und einer weiteren Modifikation des  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  (vgl. Abbildung 2).

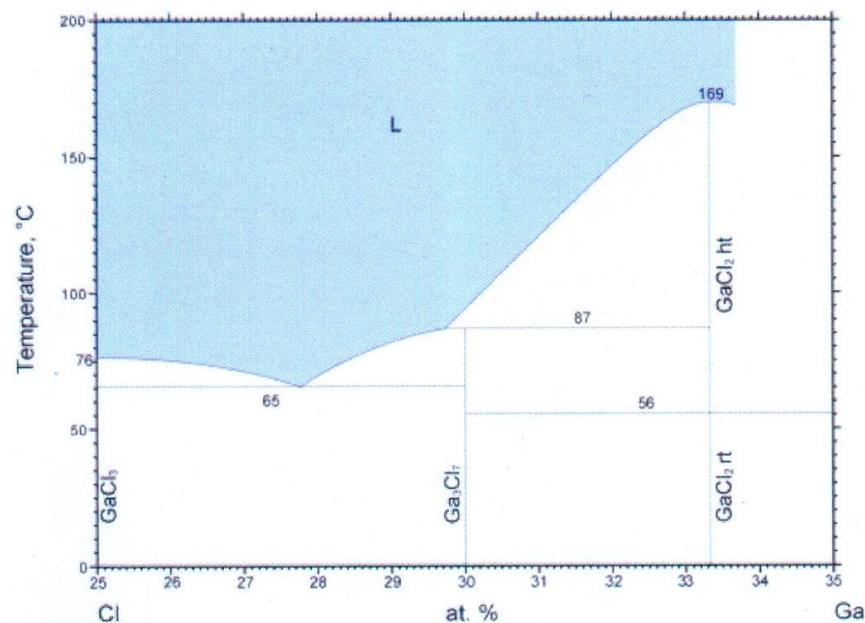
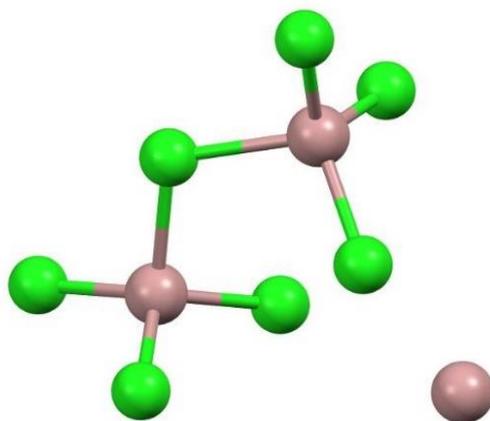


Abbildung 2: Phasendiagramms des Systems Ga-Cl.<sup>[34]</sup>

Es erfolgten Untersuchungen zu physikalischen<sup>[25,35-37]</sup> sowie spektroskopischen Eigenschaften<sup>[38-41]</sup>, alternativen Syntheserouten<sup>[42]</sup> und zum Verhalten in Lösungsmitteln<sup>[43-46]</sup>, wobei auch die Bildung von Anionen der Formen  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$  und  $[\text{Ga}_3\text{Cl}_{10}]^-$  beschrieben wurde. 1990 gelang es FRANK *et al.*<sup>[47]</sup> die Kristallstruktur des  $\text{Ga}_3\text{Cl}_7$  aufzuklären. Sie setzt sich aus einem  $\text{Ga}^+$ -Kation und einem zweikernigen Anion, dessen Galliumatome über ein zusätzliches Chloratom verbrückt sind, zusammen und ist isotyp zu  $\text{KGa}_2\text{Cl}_7$ <sup>[48]</sup> und  $\text{InGa}_2\text{Cl}_7$ <sup>[49]</sup> (vgl. Abbildung 3). Im selben Jahr konnten MEYER *et al.*<sup>[50]</sup> die Elementarzellenparameter der Hochtemperaturmodifikation von  $\beta\text{-Ga}_2\text{Cl}_4$  erhalten und eine

Isotypiebeziehung zur Verbindung  $\text{GaAlCl}_4$  aufzeigen. 2019 gelang KÜPPERS<sup>[51]</sup> die vollständige Strukturaufklärung. In weiteren Versuchen konnte eine  $\text{Ga}_5\text{Cl}_7$ -Einheit in donorstabilisierten Verbindungen identifiziert werden.<sup>[52,53]</sup>



**Abbildung 3:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{Cl}_7$  (Ga rosé, Cl grün).<sup>[47]</sup>

Auch am System Ga-Br wurden bereits in den 1960er Jahren umfangliche Untersuchungen durchgeführt, die im Allgemeinen die Verbindungen  $\text{GaBr}_3$ <sup>[21-24]</sup> bzw.  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$ <sup>[24,35,54-56]</sup> betrafen. CORBETT und HERSHAFT<sup>[57]</sup> bestätigten 1958 zwei temperaturabhängige Modifikationen des  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$ , POTIER<sup>[58]</sup> erstellte 1973 ein vorläufiges Phasendiagramm, das zudem die Existenz der Verbindungen  $\text{Ga}_2\text{Br}_3$  und  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  aufzeigte. Weitere Erkenntnisse von FRANK<sup>[59]</sup> ergänzten das Phasendiagramm (vgl. Abbildung 4).

1978 gelang es BEAMISH *et al.*<sup>[42]</sup> über einen neuen Syntheseweg, kristallines  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  durch moderates Erwärmen in Benzol zu erhalten, doch erst 1987 konnten die beiden Strukturen der Tieftemperaturform  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  durch SCHMIDBAUR *et al.*<sup>[44]</sup> und der Hochtemperaturform  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  durch HÖNLE *et al.*<sup>[60]</sup> aufgeklärt werden. Sie kristallisieren isotyp zu  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$ <sup>[32]</sup> bzw.  $\text{KGaBr}_4$ <sup>[61]</sup> und sind somit charakteristisch aus einem  $M^+$ -Kation und einem tetraedrischen  $[\text{GaBr}_4]^-$ -Anion aufgebaut. 1986 konnten HÖNLE *et al.*<sup>[62]</sup> die Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Ga}_2\text{Br}_3$  aufklären, die formal als  $\text{Ga}_2[\text{Ga}_2\text{Br}_6]$  formuliert werden kann. Abweichend von bereits erwähnten Strukturen, zeichnet sie sich durch ein ekliptisch konfiguriertes  $[\text{Ga}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Anion aus, das von zwei  $\text{Ga}^+$ -Kationen umgeben wird.

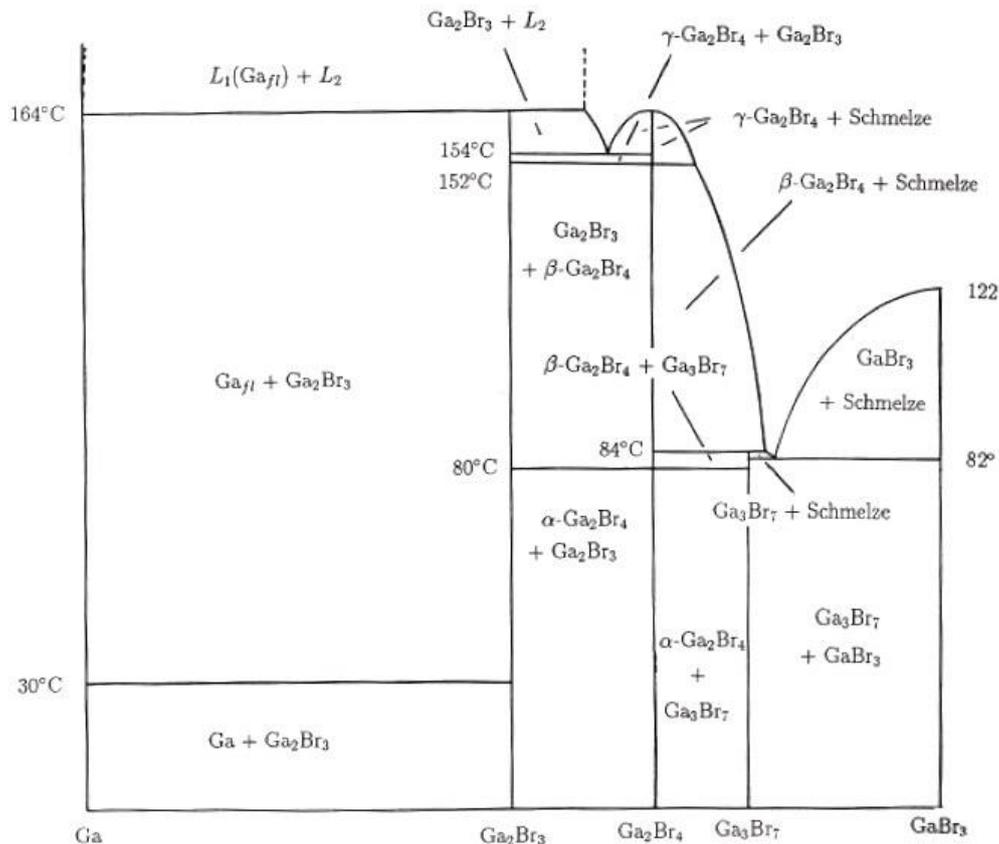
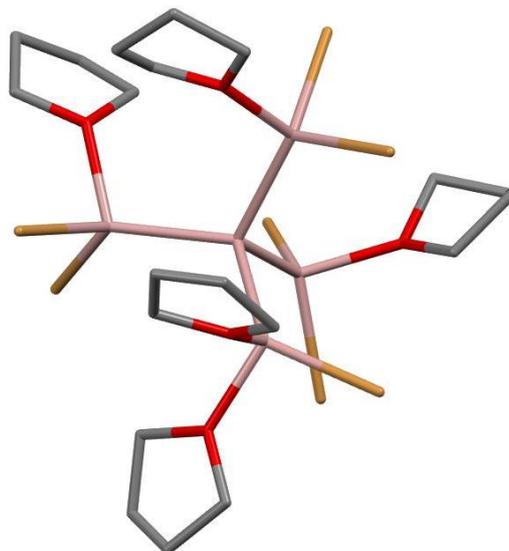


Abbildung 4: Phasendiagramm des Systems Ga-GaBr<sub>3</sub>.<sup>[59]</sup>

Auch in diesem System existieren, neben dem bereits umfänglich untersuchten tetraedrischen [GaBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion<sup>[24,35,54-56]</sup>, weitere anionische Spezies. EVANS<sup>[37,38]</sup> und TUCK<sup>[45]</sup> bestätigten das zuvor erwähnte Anion der Form [Ga<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, GRODZICKI und POTIER<sup>[39]</sup> sowie NAKAMOTO<sup>[63]</sup> dokumentierten [Ga<sub>2</sub>Br<sub>7</sub>]<sup>-</sup>-Anionen schwingungsspektroskopisch im Festkörper der Verbindung KGa<sub>2</sub>Br<sub>7</sub>. 1977 konnten letztlich Anionen der Form [Ga<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>]<sup>-</sup> durch MASCHERPA-CORALL und POTIER<sup>[64]</sup> nachgewiesen werden. Durch weiterführende Untersuchungen konnte auch ein donorstabilisiertes Fragment der Form Ga<sub>5</sub>Br<sub>7</sub> identifiziert werden (vgl. Abbildung 5).<sup>[53]</sup>



**Abbildung 5:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{Br}_7 \cdot 5 \text{THF}$  (Ga rosé, Br gold, O rot, C grau).<sup>[53]</sup>

Jüngst beschäftigte sich KÜPPERS<sup>[51]</sup> intensiv mit der Phasenbeziehung zwischen  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  und  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  sowie der noch unbekanntem Kristallstruktur des  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$ , die offenbar Anionen der Form  $[\text{Ga}_2\text{Br}_7]^{2-}$  enthält<sup>[39,65]</sup>. Die Gewinnung eines  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$ -Einkristalls aus der Schmelze, in der  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  und  $\beta\text{-Ga}_2\text{Br}_4$  nebeneinander vorliegen, erwies sich als schwierig. Um weitere strukturelle Erkenntnisse über den Aufbau zu erhalten, synthetisierte und charakterisierte er stattdessen die Verbindung  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$ , welche sich zwar isotyp zu den Verbindungen  $\text{Ga}_3\text{Cl}_7$ <sup>[47]</sup> und  $\text{NH}_4\text{Al}_2\text{Br}_7$ <sup>[66]</sup>, nicht aber zu  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  zeigte.

1955 befassten sich CORBETT und McMULLAN<sup>[67]</sup> mit dem System Ga-I und beschrieben die Verbindungen „GaI“, „GaI<sub>2</sub>“ und  $\text{GaI}_3$ . Aufgrund der Anwesenheit verschiedener Oxidationsstufen des Galliums wurde die Verbindung „GaI<sub>2</sub>“ als  $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{I}_4]$  formuliert und als  $\text{Ga}_2\text{I}_4$  erfasst. LINTI und SEIFERT beschrieben „GaI“ 2008 als ein „sonochemisch hergestelltes, in Toluol unlösliches Gemisch verschiedener subvalenter Iodide wie  $\text{Ga}_4\text{I}_6$ “<sup>[68]</sup>. Eine reine 1:1-Verbindung konnte nicht belegt werden. Weitere Untersuchungen von CHADWICK *et al.*<sup>[69]</sup> wiesen zudem auf die beiden Verbindungen  $\text{Ga}_2\text{I}_3$  und  $\text{Ga}_3\text{I}_5$  hin (vgl. Abbildung 6).

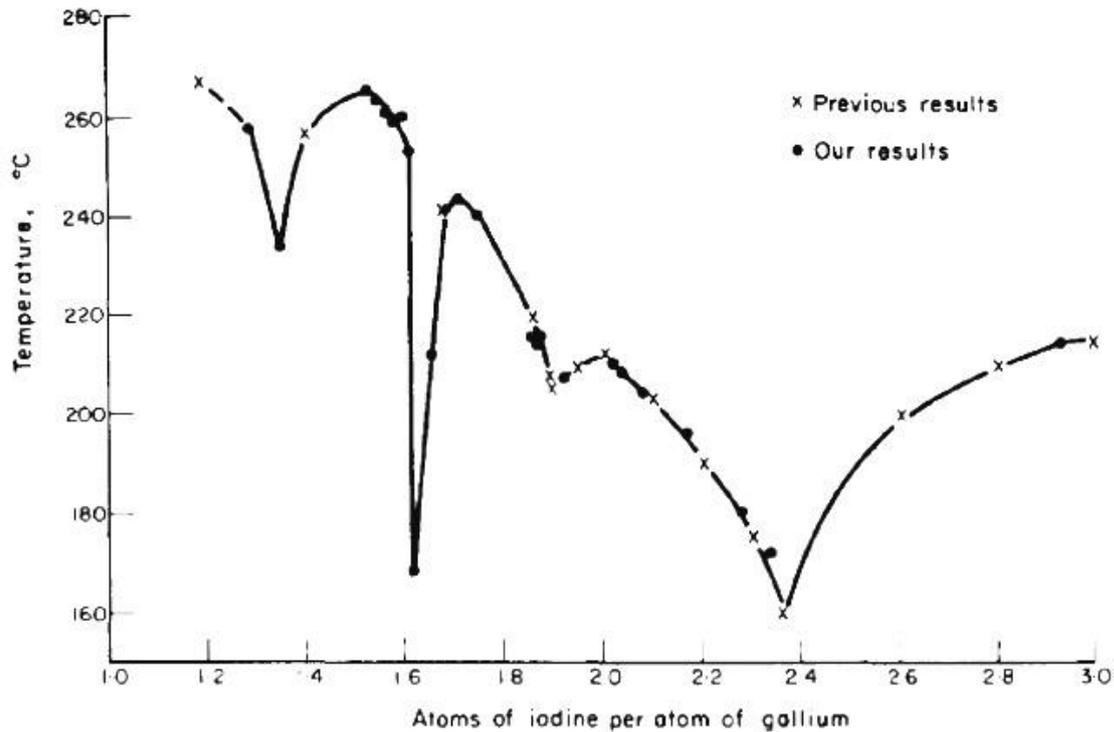


Abbildung 6: Liquiduskurve des Systems Ga-I.<sup>[69]</sup>

Diverse raman-spektroskopische Untersuchungen<sup>[37,38,55,70]</sup> belegten außerdem Anionen der Form  $[\text{GaI}_4]^-$  und  $[\text{Ga}_2\text{I}_6]^{2-}$ , und sie gaben Hinweise auf die Existenz der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{I}_5$ , die von WATERWORTH und WORRALL<sup>[70]</sup> als glasartig beschrieben wurde. 1978 gelang es BEAMISH *et al.*<sup>[42]</sup> die Synthese der Verbindungen  $\text{Ga}_2\text{I}_4$  und "Ga $_4\text{I}_6$ " durch moderates Erwärmen in Benzol zu vereinfachen. Schließlich wurden 1982 die Strukturen von  $\text{Ga}_2\text{I}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{I}_4$  durch Untersuchungen am Einkristall von GERLACH *et al.*<sup>[71]</sup> aufgeklärt.  $\text{Ga}_2\text{I}_3$  zeigt einen ähnlichen Aufbau wie  $\text{Ga}_2\text{Br}_3$  und wird als  $\text{Ga}_2[\text{Ga}_2\text{I}_6]$  formuliert, wobei die  $[\text{Ga}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Anionen in gestaffelter Konformation vorliegen.  $\text{Ga}_2\text{I}_4$  ist isotyp zu  $\beta\text{-Ga}_2\text{Br}_4$ <sup>[60]</sup>. Weitere Versuche zur Synthese der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{I}_5$  von KÜPPERS<sup>[65]</sup> im Jahre 2016 belegten lediglich die Existenz einer metastabilen Phase, die sich bei thermischer Belastung in  $\text{Ga}_2\text{I}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{I}_4$  zersetzt. Strukturchemisch charakterisiert wurde  $\text{Ga}_3\text{I}_5$  nur als donorstabilisierte Einheit in der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{I}_5 \cdot 3\text{PEt}_3$ <sup>[72]</sup>

Eine Übersicht der binären Galliumhalogenide ist in Tabelle 1 dargestellt. Niedervalente Verbindungen mit Fluor werden in der Literatur nicht erwähnt.

**Tabelle 1:** Übersicht der binären Galliumhalogenide. weiß: Struktur nicht bestimmt, grün: vollständige Kristallstrukturdaten.

		$\text{Ga}_2\text{X}_3$	$\text{Ga}_2\text{X}_4$	$\text{Ga}_3\text{X}_7$	$\text{GaX}_3$
<b>Halogen (X)</b>	<b>F</b>	-	-	-	$\alpha\text{-GaF}_3$ <sup>[28]</sup>
					$\beta\text{-GaF}_3$ <sup>[27]</sup>
	<b>Cl</b>	-	$\alpha\text{-Ga}_2\text{Cl}_4$ <sup>[32]</sup>	$\text{Ga}_3\text{Cl}_7$ <sup>[47]</sup>	$\text{GaCl}_3$ <sup>[7]</sup>
			$\beta\text{-Ga}_2\text{Cl}_4$ <sup>[50]</sup>		
	<b>Br</b>	$\text{Ga}_2\text{Br}_3$ <sup>[62]</sup>	$\alpha\text{-Ga}_2\text{Br}_4$ <sup>[44]</sup>	$\text{Ga}_3\text{Br}_7$ <sup>[51,59]</sup>	$\text{GaBr}_3$ <sup>[7]</sup>
			$\beta\text{-Ga}_2\text{Br}_4$ <sup>[60]</sup>		
	<b>I</b>	$\text{Ga}_2\text{I}_3$ <sup>[71]</sup>	$\text{Ga}_2\text{I}_4$ <sup>[71]</sup>	-	$\text{GaI}_3$ <sup>[7]</sup>

#### 1.1.4. Weitere niedervalente Metallhalogenide mit Elementen der 13. Gruppe

Weitere binäre niedervalente Metallhalogenide, mit Indium und Thallium, wurden strukturechemisch aufgeklärt und zeigen meist einen zu den analog zusammengesetzten Galliumverbindungen ähnlichen Aufbau. Verbindungen des Typs  $M_2X_4$ <sup>[69,73-76]</sup> ( $M = \text{In, Tl}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) sind charakteristisch aus einem einfach geladenen  $M^+$ -Kation und einem tetraedrischen Anion der Form  $[\text{MX}_4]^-$  aufgebaut. Verbindungen des Typs  $M_2X_3$  enthalten  $[\text{M}_2\text{X}_6]^{2-}$ -Anionen.  $\text{In}_2\text{Br}_3$ <sup>[77]</sup> wird, ebenso wie  $\text{Tl}_2\text{Cl}_3$ <sup>[78]</sup>, als dimere Form  $M^{\text{II}}_2[\text{M}^{\text{II}}_2\text{X}_6]$  formuliert, und ist isotyp zu  $\text{Ga}_2\text{Br}_3$ <sup>[62]</sup>. Abweichend sind hiervon die gemischtvalenten Verbindungen  $\text{In}_2\text{Cl}_3$ <sup>[79]</sup> und  $\text{Tl}_2\text{Br}_3$ <sup>[80]</sup> der Form  $M^{\text{I}}_2[\text{M}^{\text{III}}_2\text{X}_6]$ . Diverse neuartige Spezies ohne Entsprechung bei den Galliumverbindungen (vgl. Tabelle 1) existieren in Form von  $\text{MX}$ <sup>[81-84]</sup> ( $M = \text{In, Tl}$ ;  $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ),  $\text{In}_4\text{Br}_7$ <sup>[85]</sup>,  $\text{In}_5\text{Br}_7$ <sup>[10]</sup>,  $\text{In}_5\text{Cl}_9$ <sup>[86]</sup>,  $\text{In}_7\text{Cl}_9$ <sup>[87]</sup> und  $\text{In}_7\text{Br}_9$ <sup>[88]</sup>.  $\text{In}_4\text{Br}_7$  besteht aus oktaedrisch und tetraedrisch von Bromidionen umgebenen Indiumatomen,  $\text{In}_5\text{Br}_7$  kann als  $\text{In}^{\text{I}}_2[\text{In}^{\text{II}}_3\text{Br}_6]\text{Br}$  formuliert werden. Die Verbindung  $\text{In}_5\text{Cl}_9$  wird charakteristisch als  $[\text{In}_2\text{Cl}_9]$ -„Doppeloktaeder“ beschrieben und kristallisiert isotyp zu  $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$ <sup>[89]</sup> und  $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ <sup>[90]</sup>. Binäre niedervalente Aluminiumhalogenide wie  $\text{AlCl}$  und  $\text{AlBr}$  sind bisher nur in der Gasphase bei hohen Temperaturen, nicht aber in kristalliner Form bei Raumtemperatur bekannt.

Ferner wurden weitere diverse ternäre Metallhalogenide mit Elementen der 13. Gruppe strukturell aufgeklärt. Erwähnt seien hier nur die formal zu den binären Galliumhalogenidverbindungen vergleichbaren Typen. Verbindungen der Zusammensetzung  $M^I M^2 X_3$  wie beispielsweise  $\text{KInBr}_3$ <sup>[91]</sup>,  $\text{LiGaCl}_3$ <sup>[92]</sup>,  $\text{LiGaBr}_3$ <sup>[93]</sup> und  $\text{LiGaI}_3$ <sup>[92]</sup> lassen sich entsprechend der Formel  $M^I_2[M^2X_6]$  beschreiben und enthalten ein zweiwertiges Metall  $M^2$ . Verbindungen mit einwertigem Metall der 13. Gruppe sind für Indium bzw. Thallium bekannt. Neben  $\text{InSnCl}_3$ <sup>[94]</sup> sind einige bromidhaltige Indiumverbindungen<sup>[94-99]</sup>, wie beispielsweise  $\text{InMgBr}_3$ <sup>[96]</sup>,  $\text{InCrBr}_3$ <sup>[97]</sup> und  $\text{InMnBr}_3$ <sup>[98]</sup> bekannt. Für Thallium hingegen sind die Verbindungen  $\text{TlSnF}_3$ <sup>[100]</sup> und  $\text{TlFeBr}_3$ <sup>[101]</sup> die einzigen fluorid- bzw. bromidhaltigen Vertreter. Verbindungen der Form  $\text{Tl}M^2\text{Cl}_3$  ( $M^2 = \text{Mn}$ <sup>[102]</sup>,  $\text{Fe}$ <sup>[102]</sup>,  $\text{Co}$ <sup>[102]</sup>,  $\text{Ni}$ <sup>[102]</sup>,  $\text{Cd}$ <sup>[103]</sup>,  $\text{Pb}$ <sup>[94]</sup>) bzw. der Form  $\text{Tl}M^2\text{I}_3$  ( $M^2 = \text{Mn}$ <sup>[104]</sup>,  $\text{Fe}$ <sup>[104]</sup>,  $\text{Cd}$ <sup>[105]</sup>,  $\text{Ge}$ <sup>[106]</sup>,  $\text{Pb}$ <sup>[107]</sup>) sind mit diversen Metallen bekannt.

Unter den zahlreichen Verbindungen der Zusammensetzung  $M^I M^2 X_4$  sind auch solche mit Metallen der 13. Gruppe zu finden, die zum Großteil der Form  $M^I[M^2X_4]$  entsprechen ( $M^2 = \text{Al, Ga, In, Tl; X = F, Cl, Br, I}$ ). Berichtet wird vor allem über Verbindungen mit Ammonium oder einwertigen Alkali-Metallen ( $M^I = \text{NH}_4$ <sup>[108-112]</sup>,  $\text{Li}$ <sup>[113-117]</sup>,  $\text{Na}$ <sup>[61,111,117-121]</sup>,  $\text{K}$ <sup>[61,112,116,122-128]</sup>,  $\text{Rb}$ <sup>[61,108,112,116,129,130]</sup>,  $\text{Cs}$ <sup>[112,116,121,130-133]</sup>), aber auch von Verbindungen mit Übergangsmetallen wie  $\text{CuAlCl}_4$ <sup>[134,135]</sup>,  $\text{CuGaCl}_4$ <sup>[136]</sup>,  $\text{CuGaI}_4$ <sup>[137]</sup> und  $\text{CdAlCl}_4$ <sup>[138]</sup>. Des Weiteren existieren reduzierte Verbindungen mit Metallen der 13. Gruppe, wie beispielsweise  $\text{GaAlCl}_4$ <sup>[139]</sup>,  $\text{GaAlBr}_4$ <sup>[61]</sup>,  $\text{InAlBr}_4$ <sup>[61]</sup>,  $\text{InAlI}_4$ <sup>[140]</sup> und  $\text{InGaBr}_4$ <sup>[61]</sup>, sowie diverse  $\text{Tl}^+$ -Verbindungen<sup>[108,141-143]</sup>, wie zum Beispiel  $\text{TlAuCl}_4$ <sup>[144]</sup>,  $\text{TlGaCl}_4$ <sup>[141,145]</sup> und  $\text{TlSbF}_4$ <sup>[146]</sup>. Verbindungen dieser Art mit einem einwertigen Aluminium-Kation sind bisher nicht bekannt.

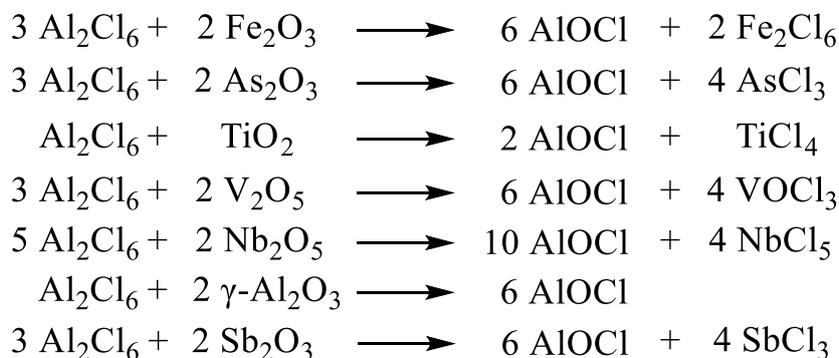
Zudem sind Verbindungen der Form  $M^I M^2_2 X_5$  wie beispielsweise  $\text{PrIn}_2\text{Cl}_5$ <sup>[147]</sup>,  $\text{InSn}_2\text{Br}_5$ <sup>[148]</sup>,  $\text{InSn}_2\text{I}_5$ <sup>[148]</sup> und  $\text{TlPb}_2\text{Cl}_5$ <sup>[149]</sup> respektive  $M^I_2 M^2 X_5$  wie die Verbindungen  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ <sup>[150]</sup>,  $\text{Tl}_2\text{AlF}_5$ <sup>[151]</sup>,  $\text{Cs}_2\text{TlCl}_5$ <sup>[152]</sup> und  $\text{Cs}_2\text{TlBr}_5$ <sup>[153]</sup> bekannt. Formal als  $M^I[M^{\text{III}}_2X_7]$  beschrieben, enthalten Verbindungen wie  $\text{NH}_4\text{Al}_2\text{Br}_7$ <sup>[66]</sup>,  $\text{KAl}_2\text{Br}_7$ <sup>[154]</sup>,  $\text{KGa}_2\text{Cl}_7$ <sup>[48]</sup>,  $\text{KIn}_2\text{F}_7$ <sup>[155]</sup>,  $\text{InY}_2\text{Cl}_7$ <sup>[156]</sup>,  $\text{InGa}_2\text{Cl}_7$ <sup>[49]</sup>,  $\text{TlBe}_2\text{F}_5$ <sup>[157]</sup>,  $\text{TlSb}_2\text{F}_7$ <sup>[158]</sup> und  $\text{TlBi}_2\text{Cl}_7$ <sup>[159]</sup> ein einwertiges Anion, das ein verbrückendes Halogenidion enthält. Eine Ausnahme unter den  $M_3X_7$ -Verbindungen ist die Struktur des  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ <sup>[160]</sup>, welche als  $\text{Ca}_2\text{F}[\text{AlF}_6]$  beschrieben werden kann.

## 1.2. Ternäre Chalkogenidohalogenide mit Elementen der 13. Gruppe

Auch in diesem Bereich fällt die erste Erwähnung eines Metallchalkogenidohalogenids zurück auf den französischen Forscher LECOQ DE BOISBAUDRAN. Er berichtete, in einer weiteren Arbeiten von 1882, über eine beim Verdampfen einer wässrigen  $\text{GaCl}_3$ -Lösung isolierte Verbindung der Zusammensetzung  $\text{GaOCl} \cdot 2\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[161]</sup> Bis heute sind viele verschiedene Klassen der Chalkogenidohalogenide, wie beispielsweise  $\text{MYX}$ ,  $\text{MYX}_5$ ,  $\text{MY}_2\text{X}_4$  oder  $\text{M}_2\text{Y}_2\text{X}_7$  ( $M = \text{Al, Ga, In, Tl}$ ;  $\text{Y} = \text{O, S, Se, Te}$ ;  $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$ ) literaturbekannt und strukturchemisch aufgeklärt.

### 1.2.1. Chalkogenidohalogenide des Typs $\text{MYX}$

Bereits 1942 wurde  $\text{AlOCl}$  von MENZEL<sup>[162]</sup> bei der Spaltung von aliphatischen Äthern durch Aluminiumchlorid als Teil des Nebenproduktgemischs erhalten und charakterisiert. Die gezielte Synthese gelang SCHÄFER *et al.*<sup>[163,164]</sup> 1950 durch die Umsetzung mit verschiedenen Metalloxiden, von denen ausgewählte Beispiele in Gleichung 1 aufgelistet sind.



**Gleichung 1:** Darstellungsreaktionen von Aluminiumoxidochlorid.<sup>[163,164]</sup>

Nach weiteren Untersuchungen in den 1960er Jahren bezüglich der Eigenschaften der Aluminiumoxidohalogenide<sup>[165-170]</sup>, konnten HAGENMULLER *et al.*<sup>[171,172]</sup> kristallines Material der Verbindungen  $\text{AlOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) durch Umsetzung des jeweiligen Halogenids mit Arsenoxid erhalten und strukturchemisch einordnen. Die Zucht geeigneter Einkristalle gestaltet sich aufgrund der Empfindlichkeit der Substanzen als schwierig, sodass bis heute nur Elementarzellenparameter aus Pulveraufnahmen bekannt sind. Einzig die Verbindung  $\text{AlOF}$

konnte 2009 von VASILIEV *et al.*<sup>[173]</sup> als unerwartete Einschlussverbindung in SrAlF<sub>5</sub>-Kristallen erhalten und charakterisiert werden. Des Weiteren konnten HAGENMULLER *et al.*<sup>[172]</sup> die Verbindungen AlSX (X = Cl, Br, I) durch Reaktion des jeweiligen Halogenids mit Aluminiumsulfid synthetisieren und röntgenographisch untersuchen. Die geringe Aussagekraft der erlangten Daten sowie das Fehlen von geeigneten Einkristallen lassen bisher nur ein rhomboedrisches Schichtgitter vermuten. Die Strukturen der selenhaltigen Verbindungen AlSeX (X = Cl, Br, I) wurden 1967 von PALVADEAU und ROUXEL<sup>[174]</sup> sowie 1984 von ZHENGYAN *et al.*<sup>[175]</sup> untersucht, konnten bislang aber nicht vollständig aufgeklärt werden. Aluminiumtelluridohalogenide sind nicht literaturbekannt.

Erstmals 1963 reklamierten HAHN und KATSCHER<sup>[176]</sup> die Synthese diverser Verbindungen der Form GaYX (Y = O, S, Se, Te; X = F, Cl, Br, I) durch Umsetzung der Galliumhalogenide bzw. der jeweiligen Elemente mit Galliumoxid, die bis auf GaSeF und GaTeF in kristalliner Form erhalten werden konnten. Hierzu wurden die Ausgangskomponenten zu Pastillen gepresst und in evakuierten Metallgefäßen so zur Reaktion gebracht, dass ein Temperaturgradient von 20 °C erreicht wurde. Das gebildete Chalkogenidohalogenid soll sich dabei im heißeren Bereich absetzen. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit wurde das kristalline Material für röntgenographische Aufnahmen unter getrocknetem Toluol gehandhabt. Durch äquimolare Einwaagen und den Vergleich der erhaltenen Diffraktogramme der Produkte mit denen der Edukte wurde indirekt auf die vollständige Umsetzung im Verhältnis 1:1:1 geschlossen. Weitere Untersuchungen des kristallinen Materials erfolgten nicht, sodass der Syntheserfolg nicht unzweifelhaft ist.<sup>[176]</sup> Im gleichen Jahr gelang es den Eheleuten HARDY<sup>[177]</sup>, nach ersten Erkenntnissen in Zusammenarbeit mit HAGENMULLER<sup>[178]</sup>, ein rudimentäres Strukturmodell des GaOCl aus Pulverdaten zu erstellen. Teil aktueller Forschung ist die mögliche Anwendung der Verbindung als GaOCl-Monolayer für Nanobauteile im Bereich der Photokatalyse, Elektronik und Spintronik.<sup>[179,180]</sup> Trotz weiteren Untersuchungen bezüglich Synthese und Eigenschaften der Galliumoxidohalogenide konnte bislang keine weitere Verbindungen strukturell aufgeklärt werden.<sup>[170,181]</sup> 1985 analysierten KNIEP und WELZEL<sup>[182]</sup> die Phasenbeziehungen im System GaX<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und die intermediären Verbindungen GaSX (X = Cl, Br, I). Sie beschrieben GaSCl und GaSBr als nadelartige Kristalle, die durch sehr leichte Spaltbarkeit auf einen eindimensionalen Strukturzusammenhang hinweisen. Genauere Kenntnisse über den Aufbau der Verbindungen wurden nicht erlangt. Lediglich Komplexe der Form (GaSX)<sub>3</sub>L<sub>3</sub> sind

strukturell bekannt, in denen ein cyclisches Zentrum aus alternierenden Ga–S-Bindungen vorliegt.<sup>[183,184]</sup> KNIEP *et al.*<sup>[185]</sup> untersuchten die Phasenbeziehungen im System Ga<sub>2</sub>Y<sub>3</sub>-GaX<sub>3</sub> und die intermediären Verbindungen GaYX (Y = Se, Te; X = Cl, Br, I). Die Verbindungen konnten synthetisiert, aber bisher nicht strukturell beschrieben werden. Ausgenommen sind Angaben zu Elementarzellenparametern und Strukturtyp der Verbindung GaTeBr sowie die bereits 1981 aufgeklärte, isotype Struktur des GaTeCl.<sup>[185,186]</sup>

Im Bereich der Indiumchalkogenidohalogenide sind seit 1956 die Strukturen der Verbindungen InOCl und InOBr durch FORSBERG<sup>[187]</sup> veröffentlicht. Nach ersten Erkenntnissen 1967<sup>[188]</sup> folgte im Jahr 1973 die vollständige Strukturaufklärung des InOF durch VLASSE *et al.*<sup>[189]</sup>. Obwohl die Synthese des InOI<sup>[170]</sup> seit 1968 bekannt ist, bleibt die Kristallstruktur des reinen InOI bis heute ungeklärt. Anwendung findet die Substanz, analog zu GaOCl, im photokatalytischen Bereich als InOI-Monolayer.<sup>[179]</sup> In den 1960er Jahren synthetisierten und analysierten HAHN und NICKELS<sup>[190,191]</sup> diverse Verbindungen der Form InYX (Y = S, Se, Te; X = F, Cl, Br, I) durch Umsetzung der Indiumhalogenide mit In<sub>2</sub>Y<sub>3</sub>. Während für die schwefelhaltigen Verbindungen InSCl, InSBr und InSI nur wenige strukturelle Informationen bekannt sind,<sup>[182,192]</sup> konnten die Kristallstrukturen der Verbindungen InSeX (X = Cl, Br, I) bereits vollständig aufgeklärt werden.<sup>[192,193]</sup> Abgeschlossen wurde die Reihe der Indiumchalkogenidohalogenide durch Aufklärung der Strukturen InTeCl<sup>[194,195]</sup>, InTeBr<sup>[196]</sup> und InTeI<sup>[193]</sup>. Von Hinweisen auf die Existenz einer Verbindung InTeF wurde bislang nicht berichtet.

Über die Chalkogenidohalogenide des Thalliums ist in der Literatur generell nur wenig zu finden. Wie auch bei den Trihalogeniden sind Bindungen an ein dreiwertiges Thalliumatom eher schwach. Ebenso gestaltet sich die Synthese durch Festkörperreaktionen schwierig, da reine Trihalogenide aufgrund der mangelnden Stabilität als Edukte ausscheiden. Schon 1909 gelang GEWECKE<sup>[197]</sup> die Synthese einer Verbindung „TIOF“ durch die Umsetzung von HF mit Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die jedoch 1968 nach weiteren Erkenntnissen von SIEGEL<sup>[170]</sup> als Hydroxidfluorid der Form TlF(OH)<sub>2</sub> beschrieben wurde. Kurz darauf konnten GRANNEC *et al.*<sup>[198]</sup> die wasserfreie Verbindung TIOF synthetisieren und zudem eine kubische Kristallsymmetrie vorschlagen. 1972 gelang VLASSE *et al.*<sup>[199]</sup> die vollständige Strukturaufklärung des TIOF in der Raumgruppe  $\bar{I}43m$ . 1966 konnten KAUFFMANN und DEHNICKE<sup>[200]</sup> zwei weitere Oxidohalogenide synthetisieren und charakterisieren. Sie erhielten TIOCl durch die Reaktion

von TlCl mit Dichloroxid, TlOBr wiederum durch die Reaktion einer Lösung aus TlBr in Br<sub>2</sub> mit Ozon. 1969 wurden die Verbindungen TlSCl, TlSBr und TlSI von FILATKINA und BATSANOVA<sup>[201]</sup> synthetisiert und strukturechemisch aufgeklärt. Darüber hinaus existieren keine Anzeichen für weitere Thalliumchalkogenidohalogenide im Verhältnis 1:1:1. Zur Übersicht sind alle Metallchalkogenidohalogenide mit dem jeweils aktuellen Stand der Strukturaufklärung in Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2:** Übersicht über Verbindungen des Typs MYX ( $M = \text{Al, Ga, In, Tl}$ ;  $Y = \text{O, S, Se, Te}$ ;  $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ). weiß: Struktur nicht bestimmt, hellgrün: nur Zellparameter, grün: vollständige Kristallstrukturdaten.

Y	X	M (Metall der 13. Gruppe)			
		Aluminium	Gallium	Indium	Thallium
O	F	AlOF <sup>[173]</sup>	GaOF <sup>[176]</sup>	InOF <sup>[189]</sup>	TlOF <sup>[199]</sup>
	Cl	AlOCl <sup>[172]</sup>	GaOCl <sup>[177]</sup>	InOCl <sup>[187]</sup>	TlOCl <sup>[200]</sup>
	Br	AlOBr <sup>[171,172]</sup>	GaOBr <sup>[176]</sup>	InOBr <sup>[187]</sup>	TlOBr <sup>[200]</sup>
	I	AlOI <sup>[171,172]</sup>	GaOI <sup>[176]</sup>	InOI <sup>[170]</sup>	-
S	F	-	GaSF <sup>[176]</sup>	InSF <sup>[191]</sup>	-
	Cl	AlSCl <sup>[172]</sup>	GaSCl <sup>[176,182]</sup>	InSCl <sup>[182,192]</sup>	TlSCl <sup>[201]</sup>
	Br	AlSBr <sup>[172]</sup>	GaSBr <sup>[176,182]</sup>	InSBr <sup>[182,192]</sup>	TlSBr <sup>[201]</sup>
	I	AlSI <sup>[172]</sup>	GaSI <sup>[176,182]</sup>	InSI <sup>[182,192]</sup>	TlSI <sup>[201]</sup>
Se	F	-	-	InSeF <sup>[191]</sup>	-
	Cl	AlSeCl <sup>[174,175]</sup>	GaSeCl <sup>[176,185]</sup>	InSeCl <sup>[192]</sup>	-
	Br	AlSeBr <sup>[174,175]</sup>	GaSeBr <sup>[176,185]</sup>	InSeBr <sup>[192]</sup>	-
	I	AlSeI <sup>[174,175]</sup>	GaSeI <sup>[176,185]</sup>	InSeI <sup>[193]</sup>	-
Te	F	-	-	-	-
	Cl	-	GaTeCl <sup>[186]</sup>	InTeCl <sup>[194,195]</sup>	-
	Br	-	GaTeBr <sup>[185]</sup>	InTeBr <sup>[196]</sup>	-
	I	-	GaTeI <sup>[176,185]</sup>	InTeI <sup>[193]</sup>	-

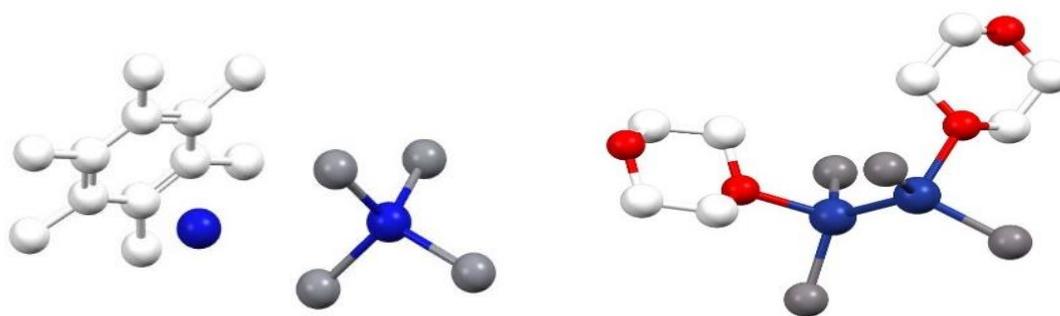
### 1.2.2. Weitere ternäre Chalkogenidohalogenide

Neben den in Kapitel 1.2.1 aufgelisteten Verbindungen wurden zahlreiche weitere ternäre Metallchalkogenidohalogenide unterschiedlichster Zusammensetzung synthetisiert und strukturechemisch aufgeklärt, von denen hier nur einige exemplarisch beschrieben werden sollen. Verbindungen der Form MYX<sub>7</sub><sup>[202-207]</sup> ( $M = \text{Al, Ga, In}$ ;  $Y = \text{S, Se, Te}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) als [YX<sub>3</sub>][MX<sub>4</sub>] formuliert, enthalten, wie die Verbindungen des Typs M<sup>1</sup>[M<sup>2</sup>X<sub>4</sub>] (s. Kapitel 1.1), tetraedrische [M<sup>2</sup>X<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anionen. Auch die Verbindungen Al<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>[208]</sup>, Ga<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>[209]</sup> und Ga<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Br<sub>7</sub><sup>[210]</sup>, als Y<sub>4</sub>[M<sub>2</sub>X<sub>7</sub>]<sub>2</sub> beschrieben, weisen bereits bekannte, verbrückte M<sub>2</sub>X<sub>7</sub><sup>-</sup>-Anionen auf. Auffällig ist, dass einige Zusammensetzungen wie beispielsweise TlTeF<sub>5</sub><sup>[211]</sup>,

$\text{Tl}_2\text{TeX}_6$ <sup>[212,213]</sup>,  $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{X}$ <sup>[214-216]</sup>,  $\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{I}$ <sup>[217]</sup>,  $\text{Tl}_6\text{SX}_4$ <sup>[215,218,219]</sup> und  $\text{Tl}_6\text{SeI}_4$ <sup>[218]</sup> (X = Cl, Br, I) ausschließlich in Verbindung mit Thallium vorliegen, sowie Verbindungen des Typs  $\text{In}_5\text{Y}_5\text{X}$ <sup>[220,221]</sup> (Y = S, Se; X = Cl, Br, I) einzig mit Indium-Beteiligung. Für Aluminium zeigen sich die Verbindungen  $\text{AlSe}_2\text{Cl}_4$ <sup>[222]</sup><sub>2</sub>,  $\text{AlTe}_2\text{Cl}_4$ <sup>[223]</sup> und  $\text{AlSe}_4\text{Cl}_4$ <sup>[224]</sup> spezifisch, die als  $\text{Se}_4[\text{AlCl}_4]_2$ ,  $\text{Te}_4[\text{AlCl}_4]_2$  bzw.  $\text{Se}_8[\text{AlCl}_4]_2$  formuliert werden können.

### 1.3. Metallhalogenid-Donor-Komplexe

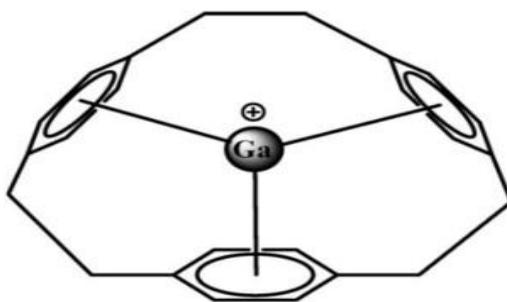
Erste Aufzeichnungen über  $\pi$ -Aren-Komplexe mit Hauptgruppenmetallen gibt es bereits seit dem späten 19. Jahrhundert, als SMITH<sup>[225]</sup> ein Produkt aus wässriger Lösung von Antimon(III)-chlorid und Naphthalin in Form farbloser, nadelartiger Kristalle erhielt. Die Entstehung von Chlorwasserstoff ließ ihn zunächst auf eine Substitutionsreaktion durch ein oder mehrere Naphtyl-Reste schließen. Die erste Strukturaufklärung zu dieser Verbindung, tatsächlich ein Neutralkomplex der Formel  $[\text{C}_{10}\text{H}_8][\text{SbCl}_3]_2$ , gelang HULME und SZYMANSKI<sup>[226]</sup> 1969. Allgemein lassen sich  $\pi$ -Aren-Komplexe durch die Reaktion eines niedervalenten Metallhalogenids mit Arenen bilden, indem das positiv geladene bzw. partiell positiv geladene Metallzentrum an den partial negativen Bereich des Arens bindet. Je elektronenreicher das Aren ist, desto stabiler ist die Bindung zum niedervalenten Metall. Im Bereich der  $\pi$ -Aren-Komplexe mit Elementen der 13. Gruppe sind vor allem Verbindungen des Typs  $\text{Ar}-M^I M^2 X_4$  vertreten, der durch die Bildung eines schwach koordinierenden, tetraedrischen Anions der Form  $[\text{M}^2 X_4]^-$  gekennzeichnet ist. Das Aren-Molekül wird auf Basis von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem LUMO des einwertigen  $M^I$ -Kations und dem HOMO des Arens koordiniert.<sup>[227-233]</sup> Bemerkenswerte neutrale  $\sigma$ -Komplexe, die sich durch eine Struktur mit homonuklearer Metall–Metall-Bindung auszeichnen, lassen sich durch die Reaktion niedervalenter Metallhalogenide in Donorlösungsmitteln wie beispielsweise 1,4-Dioxan oder Pyridin synthetisieren (vgl. Abbildung 7).<sup>[234-236]</sup>



**Abbildung 7:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen des  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ga}][\text{GaCl}_4]$  (links) und des  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  (rechts) (Ga blau, Cl grau, C weiß, O rot).<sup>[228,234]</sup>

1.3.1.  $\pi$ -Aren-Komplexe des Typs  $\text{Ar}-M^1M^2X_4$ 

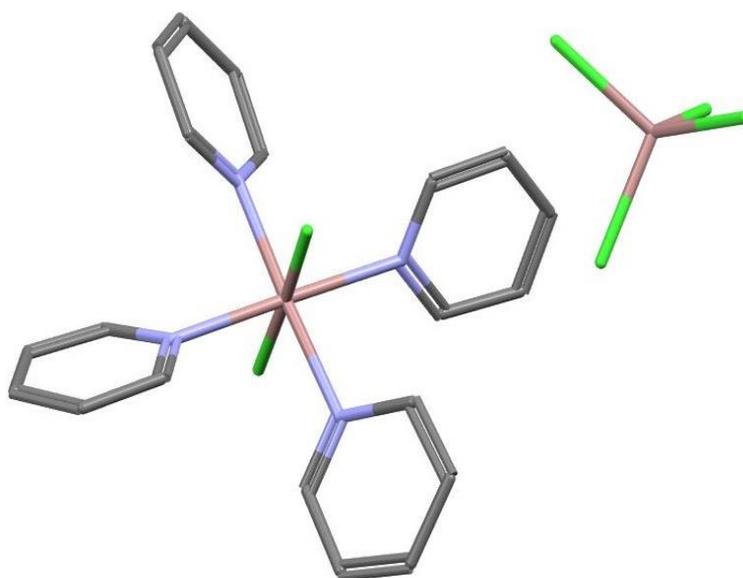
Allgemein lassen sich Verbindungen des Typs  $\text{Ar}-M^1M^2X_4$  ( $M^1$  = einwertiges Metall;  $M^2$  = dreiwertiges Metall;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) als quasibinär bzw. quasiternär beschreiben. Zahlreiche rein galliumhaltige Verbindungen dieser Art wurden bereits synthetisiert und charakterisiert<sup>[228,229,233,237-242]</sup>, wie beispielsweise  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ga}][\text{GaCl}_4] \cdot 1,5 (\text{C}_6\text{H}_6)$ <sup>[243]</sup>,  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ga}][\text{GaBr}_4] \cdot 1,5 (\text{C}_6\text{H}_6)$ <sup>[244]</sup> und  $[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ga}][\text{GaCl}_4]$ <sup>[245]</sup>. Aus einer Lösung von [2,2]Paracyclophan in Benzol konnte zudem eine Verbindung mit dreifacher  $\pi$ -Koordination  $[\text{Ga}((p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_3)][\text{GaBr}_4]$ <sup>[246]</sup> mit käfigartiger Struktur (vgl. Abbildung 8) erhalten werden. SCHMIDBAUR *et al.*<sup>[247]</sup> synthetisierten eine gemischte Bis-Aren-Verbindung  $[(\text{C}_6\text{Et}_6)(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Ga}][\text{GaCl}_4] \cdot 0,5 (\text{C}_6\text{Et}_6)$  aus Hexaethylbenzol und Toluol. EBENHÖCH *et al.*<sup>[248]</sup> konnten 1984 eine quasibinäre Indiumverbindung  $[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{In}][\text{InBr}_4]$  charakterisieren.



**Abbildung 8:** Käfigartige Struktur des Kations, Ausschnitt aus der Kristallstruktur des  $[\text{Ga}((p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_3)][\text{GaBr}_4]$ .<sup>[246]</sup>

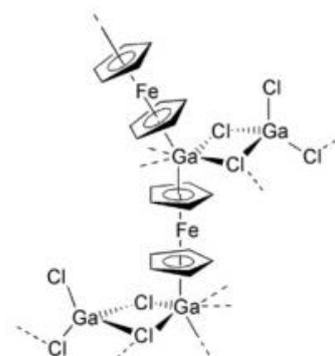
Des Weiteren sind die quasiternären Verbindungen  $[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{H}_3\text{C}_6)_6\text{Tl}_4][\text{GaBr}_4]_4$ <sup>[249]</sup>,  $[1,2,4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Tl}][\text{GaCl}_4]$ <sup>[250]</sup> und  $[\text{Tl}((p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_2)][\text{GaCl}_4]$ <sup>[251]</sup> mit Tetrahalogenidogallat-Anionen literaturbekannt. In der Klasse der Aluminate konnte KÜPPERS<sup>[51,252]</sup> 2019 diverse Verbindungen synthetisieren, charakterisieren und ihre Strukturen aufklären. Neben Pentamethylbenzol-, Xylol-, Durol- und Hexaethylbenzol-Komplexen mit Chlorido- bzw. Bromidoaluminationen konnten auch die beiden iodidhaltigen Verbindungen  $[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}][\text{AlI}_4]$  und  $[((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Ga}][\text{AlI}_4]$  strukturechemisch beschrieben werden. Als Beispiele für quasiternäre Tl-Al-Verbindungen sind  $[1,2,4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Tl}][\text{AlCl}_4]$  und  $[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Tl}][\text{AlCl}_4]$  von FRANK *et al.*<sup>[250,253]</sup> zu benennen.

Ferner wurden auch Strukturen diverser  $\pi$ -Aren-Komplexe mit Elementen der 14. Gruppe, wie beispielsweise  $[\text{Sn}((p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_2)[\text{GaCl}_4]^{[251]}$ ,  $[\text{C}(\text{CH}_3)_6\text{GeCl}][\text{AlCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5^{[254]}$  und  $[(1,2,3,4\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{MCl}_4]_2^{[255]}$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) aufgeklärt.<sup>[256-259]</sup> Nach der Synthese eines Komplexes mit heteroleptischen, tetraedrischen Anionen der Form  $[\text{GaF}_2\text{Me}_2]^-$ , gelang BOUR *et al.*<sup>[260]</sup> 2014 die Darstellung eines  $\sigma$ -NHC-Komplexes mit reinem  $[\text{GaF}_4]^-$ -Anion. SINCLAIR *et al.*<sup>[261]</sup> synthetisierten die Verbindung  $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2][\text{GaCl}_4]$ , die als Zentrum eine vierfach  $\sigma$ -Koordinierte  $\text{GaCl}_2$ -Einheit enthält (vgl. Abbildung 9).



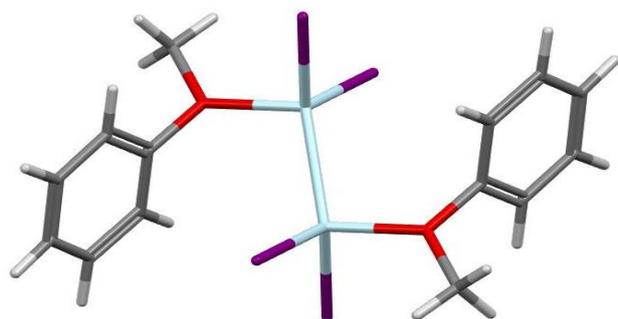
**Abbildung 9:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur des  $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2][\text{GaCl}_4]$  (Ga rosé, Cl grün, O lila, C grau).<sup>[261]</sup>

Auch ein Gallium-Ferrocen-Sandwich-Komplex<sup>[262]</sup> konnte 2002 synthetisiert werden. Die roten Plättchen der Verbindung  $[-\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)-]_n[\text{GaCl}_4]_{2n}$  werden durch eine Redoxreaktion von  $\text{GaCl}_3$  und Ferrocen in Benzol erhalten. Die Struktur besteht aus einem  $\text{Ga}^+$ -Kation, das verzerrt oktaedrisch von zwei Cyclopentadienyl-Liganden und vier Chloratomen umgeben wird. Ein Tetrachloridogallat-Anionen koordiniert jeweils zwei  $\text{Ga}^+$ -Kationen, sodass Polymerstränge ausgebildet werden (vgl. Abbildung 10).



**Abbildung 10:** Darstellung des Sandwich-Komplexes.<sup>[262]</sup>

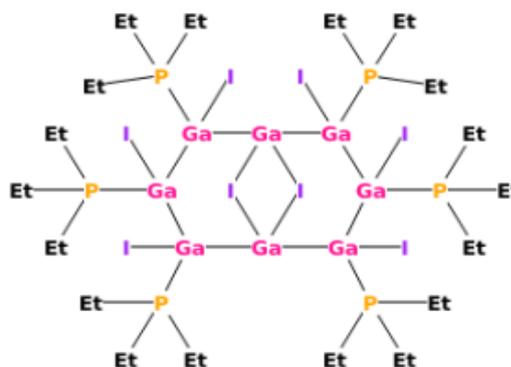
## 1.3.2. Neutrale Komplexe mit Metall–Metall-Bindung



**Abbildung 11:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur des  $(C_7H_8O)_2Al_2Br_4$  (Al hellblau, Br lila, O rot, C grau, H weiß).<sup>[264]</sup>

Durch die Reaktion niedervalenter Metallhalogenide mit Donorlösungsmitteln lassen sich diverse neutrale Komplexe synthetisieren. Mit der allgemeinen Formel  $M_2X_4 \cdot 2L$  ( $M$  = Metall der 13. Gruppe,  $L$  = Ligand) sind zahlreiche Verbindungen bekannt. Neben wenigen Aluminium-Halogen-Verbindungen<sup>[263,264]</sup> dieses Formeltyps (vgl. Abbildung 11), sind auch Indiumverbindungen<sup>[265-267]</sup> synthetisiert worden. In Komplexen wie beispielsweise  $In_2Cl_4(THF)_4$ <sup>[268]</sup> und  $[In_2Br_4(tmeda)_2]$ <sup>[269]</sup> liegen die Indiumatome vierfach koordiniert vor. Am häufigsten sind Gallium-Halogen-Verbindungen vertreten. Bereits 1979 konnten BEAMISH *et al.*<sup>[234]</sup> das Chlorid  $(C_4H_8O_2)_2Ga_2Cl_4$  synthetisieren und charakterisieren, das sich strukturell durch eine homonukleare Metall–Metall-Bindung auszeichnet. Das entsprechende Bromid-Derivat folgte 1982 durch SMALL und WORRALL<sup>[235]</sup>. 2017 konnte zudem eine zusätzliche Modifikation des  $(C_4H_8O_2)_2Ga_2Cl_4$ <sup>[270]</sup> strukturell aufgeklärt werden. Neben weiteren Komplexen mit cyclischen Liganden wie beispielsweise THF<sup>[271-273]</sup>, Pyridin<sup>[236,274]</sup>, Methylpyridin<sup>[275]</sup>, 3,5-Dimethylpyridin<sup>[276]</sup> und NHCs<sup>[277,278]</sup> sind auch Strukturen mit Aminen<sup>[272,278-280]</sup> und Phosphanen<sup>[281-283]</sup> bekannt. Allen zugrunde liegt eine dimerartige Molekülstruktur, die oftmals eine  $C_2$ -Symmetrieachse aufweist. Thalliumhaltige Verbindungen dieser Art sind bislang nicht bekannt.

Ferner sind Komplexe wie beispielsweise  $((C_9H_{12})_2GaF)_2$  bekannt, in denen ein oder mehrere Halogenidionen zwischen den Galliumatomen verbrücken.<sup>[284-286]</sup> Ein besonderes Beispiel stellt dabei die Verbindung  $Ga_8I_8 \cdot 6 PEt_3$ <sup>[287]</sup> dar, die eine cyclische  $Ga_8I_8$ -Einheit im Zentrum enthält (vgl. Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Cyclische  $Ga_8I_8$ -Einheit.<sup>[287]</sup>

### 2. Zielsetzung

Der Fokus der vorliegenden Arbeit soll auf binären bzw. ternären Galliumhalogenidverbindungen liegen. Zum einen werden neue Erkenntnisse zur Synthese und Kristallstruktur des  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  angestrebt, zum anderen sollen Galliumchalkogenidohalogenide sowie diverse Galliumhalogenid-Komplexe synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden.

Binäre Galliumhalogenide und ihre Eigenschaften waren in der Vergangenheit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Mittels Festkörperreaktionen konnten die Galliumtrihalogenide sowie diverse niedervalente Verbindungen als kristallines Material erhalten und die meisten Strukturen durch Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall aufgeklärt werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen weitere Versuche zur Aufklärung der bislang unbekanntes Kristallstruktur von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  durchgeführt werden. Neben Versuchen zur Synthese geeigneter Einkristalle, sollen Pulverproben mit variierendem Eduktverhältnis thermisch behandelt und pulverdiffraktometrisch analysiert werden. Durch den Vergleich der Diffraktogramme soll die Zuordnung substanzeigener Reflexe ermöglicht und somit das optimale Eduktverhältnis für eine vollständige Umsetzung ermittelt werden.

Des Weiteren sind strukturelle Informationen der ternären Galliumchalkogenidohalogenide erstrebenswert, da Erkenntnisse über die Festkörperstrukturen der Galliumverbindungen bis heute nur in Einzelfällen erhalten werden konnten.<sup>[177,185,186]</sup> Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und die strukturelle Aufklärung weiterer Galliumchalkogenidohalogenide. Anschließend sollen die Verbindungen strukturchemisch mit bekannten Metallchalkogenidohalogeniden verglichen und somit in das Literaturumfeld eingeordnet werden.

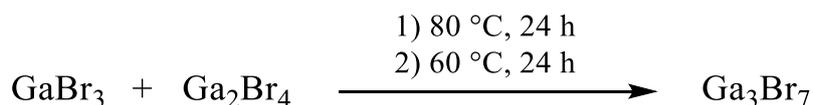
Zuletzt sollen im Themenbereich der Komplex-Verbindungen mit Elementen der 13. Gruppe des Periodensystems weitere Vertreter der Aren-Komplexe dargestellt und analysiert werden. Der Fokus soll dabei auf quasibinären Galliumhalogenid-Komplexen mit  $\pi$ -Aren-Bindung oder  $\sigma$ -gebundenen organischen Liganden gelegt werden. Der anschließende Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen soll eine Aussage über die Stabilität der Komplexe ermöglichen.

### 3. Forschungsergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neben neuen Erkenntnissen zur Synthese der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  die Kristallstrukturen von Galliumoxidohalogeniden sowie von Galliumhalogenid-Komplexen unterschiedlicher Typen gewonnen werden. Die Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben und durch den Vergleich mit strukturverwandten Verbindungen in das bestehende Literaturumfeld eingeordnet.

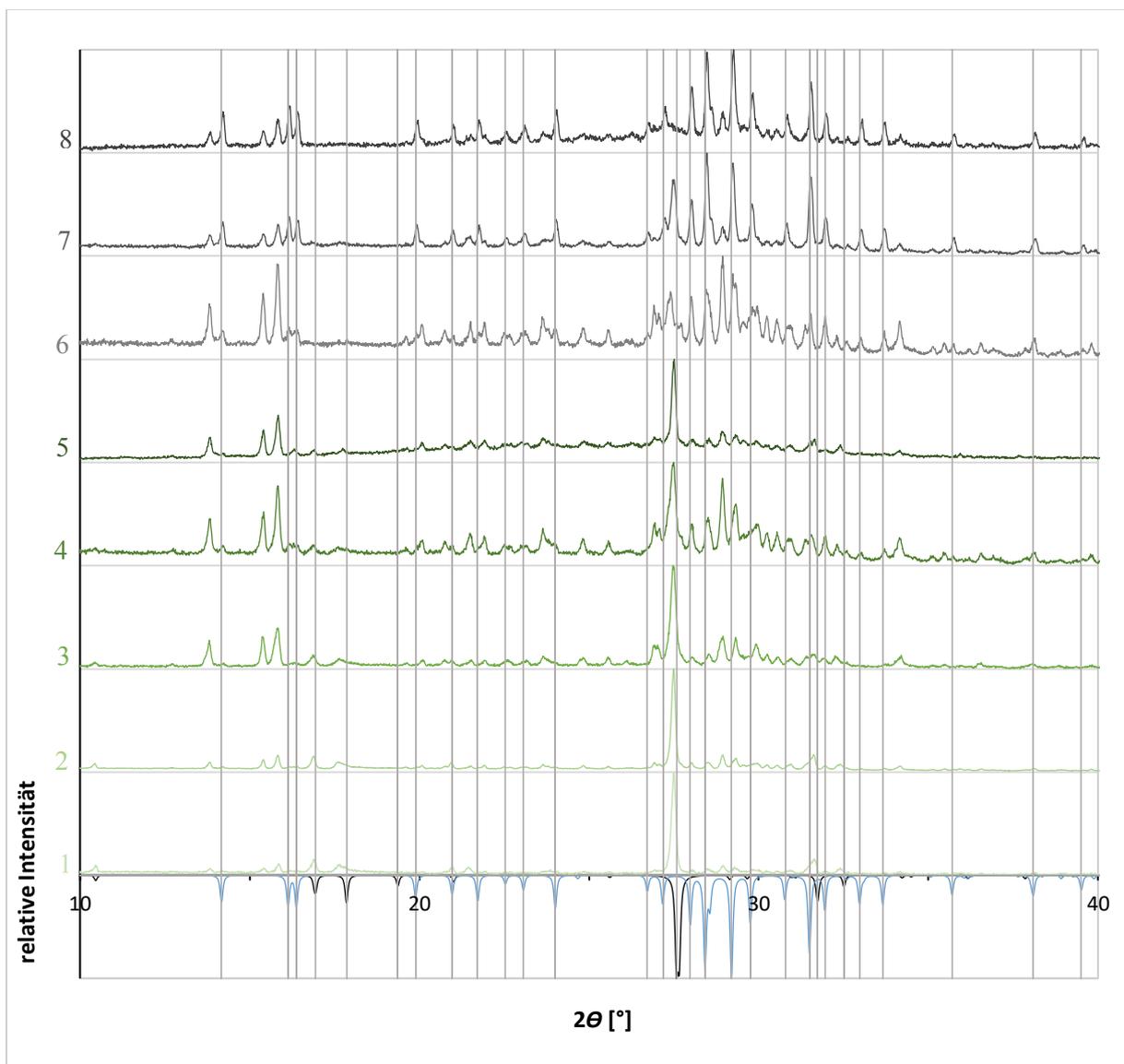
#### 3.1. Untersuchungen zur Synthese von $\text{Ga}_3\text{Br}_7$

Der Versuch der Strukturaufklärung der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  über geeignete Einkristalle gestaltet sich bis heute problematisch. Das Phasendiagramm des Systems Ga-GaBr<sub>3</sub> (vgl. Kapitel 1.1, Abbildung 4) zeigt die sehr nah beieinanderliegenden thermischen Effekte der  $\alpha/\beta$ -Umwandlung des  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  und der peritektischen Bildung des  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$ , weshalb die Kristallisation des  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  aus der Schmelze nicht leicht zu realisieren ist. Alternative Versuche, die Festkörperstruktur des  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  mittels Röntgenbeugungsexperiment am Pulver zu bestimmen, werden durch die polykristalline Beschaffenheit des Produktgemischs und das komplexe Pulverdiffraktogramm erschwert.<sup>[51,59]</sup> Da die thermische Zersetzung des  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  bereits bei moderaten Temperaturen einsetzt, ist eine nachträgliche Aufreinigung des Produkts ebenfalls nicht zielführend. Ziel dieser Arbeit ist folglich das optimale Verhältnis der Edukte ( $\text{Ga}_2\text{Br}_4:\text{GaBr}_3$ ) zu ermitteln, um möglichst reines kristallines Material der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  zu erhalten. Hierzu werden diverse Proben mit schrittweise variierendem Eduktverhältnis erstellt (s. Kapitel 6.4.1, Tabelle 28), thermisch behandelt und das erhaltene Produktgemisch anschließend pulverdiffraktometrisch analysiert. Die Synthese wird dabei analog zu Gleichung 2 durchgeführt. Anschließend sollen die Reflexe des komplexen Diffraktogramms den Verbindungen  $\text{GaBr}_3$ ,  $\beta\text{-Ga}_2\text{Br}_4$  und  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  zugeordnet werden.



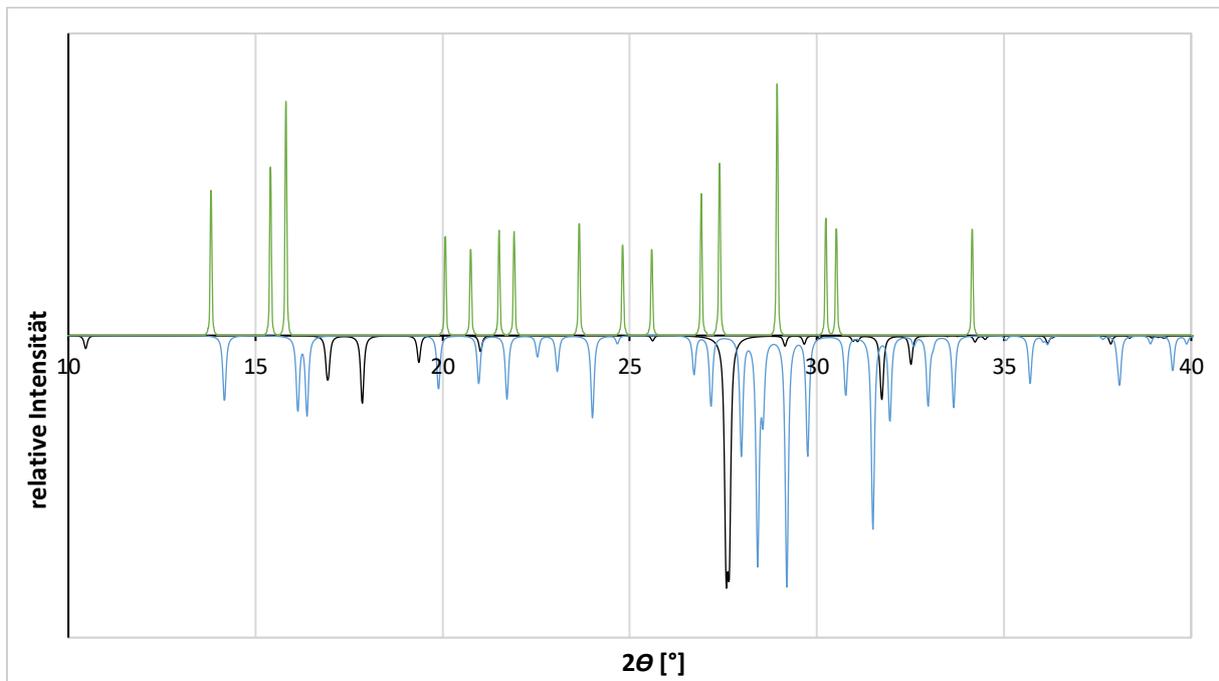
**Gleichung 2:** Darstellungsreaktion von Gallium(I)- $\mu$ -bromido-hexabromidodigallat(III).

Die bei Raumtemperatur gemessenen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 13 den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen der Edukte  $\text{GaBr}_3$  und  $\beta\text{-Ga}_2\text{Br}_4$  gegenübergestellt. Reflexe der  $\alpha$ -Phase von  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  sind aufgrund der Umwandlung bei höheren Temperaturen in diesen Diffraktogrammen nicht zu detektieren. Um die Fremdreflexe der Edukte leichter zuordnen zu können, werden Hilfslinien senkrecht durch die Reflexe der Edukt-diffraktogramme dargestellt. Minimale Verschiebungen der Reflexe zu kleineren  $2\theta$ -Werten können dabei durch die tieferen Messtemperaturen bei der Einkristallstrukturanalyse der Edukte erklärt werden.



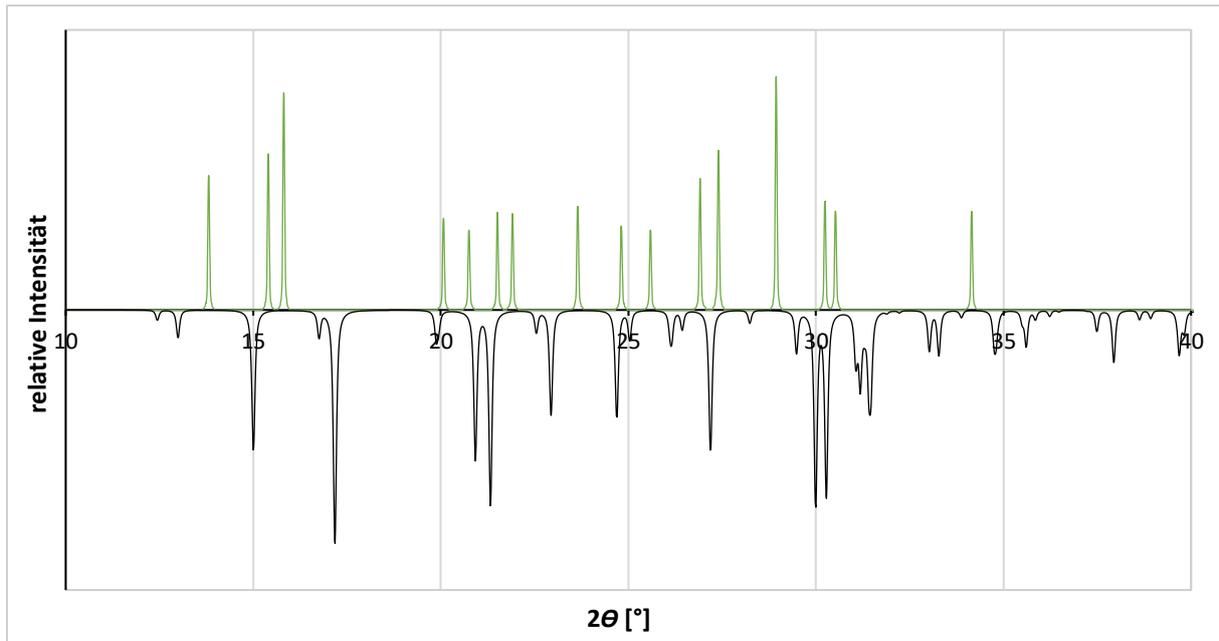
**Abbildung 13:** Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Proben verschiedener Zusammensetzungen von Ansatz 1 (hellgrün) bis 8 (dunkelgrau) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{GaBr}_3$  (schwarz, invertiert) sowie  $\beta\text{-Ga}_2\text{Br}_4$  (blau, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 10 - 40 °.

Der Vergleich zeigt die wachsende bzw. rückläufige Intensität der Eduktreflexe sowie zusätzlicher Reflexe, die folglich der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  zugeordnet werden können. Die maximale Intensität der  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$ -Reflexe wird bei einem Eduktverhältnis von 6:4 ( $\text{Ga}_2\text{Br}_4$ : $\text{GaBr}_3$ ) in Ansatz 6 erhalten. Durch die Zuordnung der einzelnen Reflexe des Pulverdiffraktogramms konnte ein eduktfreies Diffraktogramm für  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  modelliert werden (vgl. Abbildung 14). Dabei sei zu erwähnen, dass eine eindeutige Zuordnung aufgrund des reflexreichen Pulverdiffraktogramms und der möglichen Verschiebung der  $2\theta$ -Werte der Vergleichsdiffraktogramme erschwert ist. Zudem könnten die Reflexe der Edukte einzelne Reflexe von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  überdecken. Das auf diesem Weg generierte Diffraktogramm für  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  ist folglich das anhand der gesammelten Daten bestmögliche Reflexmuster.



**Abbildung 14:** Vergleich des generierten Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{GaBr}_3$  (schwarz, invertiert) sowie  $\beta\text{-Ga}_2\text{Br}_4$  (blau, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 10 - 40 °.

Obwohl die Kristallstruktur von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  bis heute nicht aufgeklärt werden konnte, gibt es erste Hinweise auf ein verbrückendes Anion der Form  $\text{Ga}_2\text{Br}_7^-$ .<sup>[65]</sup> Ein Vergleich der Diffraktogramme der formelanalogen Verbindungen  $\text{Ga}_3\text{Cl}_7$ <sup>[47]</sup> (vgl. Abbildung 15),  $\text{KGa}_2\text{Cl}_7$ <sup>[51]</sup> sowie den Verbindungen  $\text{Al}_2\text{Te}_2\text{Cl}_7$ <sup>[208]</sup>,  $\text{Ga}_2\text{Te}_2\text{Cl}_7$ <sup>[209]</sup> und  $\text{Ga}_2\text{Te}_2\text{Br}_7$ <sup>[210]</sup>, die ein gleicherweise aufgebautes Anion aufweisen, zeigt jedoch keine Übereinstimmung.



**Abbildung 15:** Vergleich des generierten Pulverdiffraktogramms von Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub> (grün) und dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von Ga<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub><sup>[47]</sup> (schwarz, invertiert). Bereich 2θ: 10 - 40 °.

Die Optimierung des Eduktverhältnisses sowie die Zuordnung der Reflexe über das generierte Pulverdiffraktogramm von Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub> können als Grundlage für Modellrechnungen verwendet werden. Erste Versuche, die Kristallstruktur mittels Rietveld-Methoden zu bestimmen, blieben bislang erfolglos. Die Produktverbindung ist sehr temperaturempfindlich, sodass trotz diverser Variationen der Reaktionsparameter kein phasenreines Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub> erhalten werden konnte. Ein mögliches Problem könnte die Temperaturschwankung bei der thermischen Behandlung der Proben sein, die apparativbedingt bei ca. 1 °C liegt. Folglich wäre eine weitere Option, phasenreines, kristallines Material von Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub> durch eine Festkörperreaktion zu erhalten, eine thermische Behandlung des Eduktgemischs mit einer maximalen Temperaturschwankung von beispielsweise 0,1 °C. Auf diesem Wege könnte zusätzlich die optimale Reaktionstemperatur ermittelt und eine pulverdiffraktometrische Analyse während der Reaktion angestrebt werden.

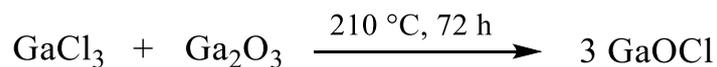
### 3.2. Synthese und Charakterisierung von Galliumoxidohalogeniden

Der Stand der Forschung zu Metallchalkogenidohalogeniden des Typs *MYX* mit Elementen der 13. Gruppe wurde in Kapitel 1.2.1 veranschaulicht. Wie in Tabelle 2 dargelegt ist, ist vor allem die strukturelle Aufklärung der galliumhaltigen Verbindungen noch unvollständig, da neben den rudimentären Angaben zu den Kristallstrukturen von  $\text{GaOCl}^{[177]}$  und  $\text{GaTeCl}^{[186]}$  lediglich noch die Elementarzellenparameter der Verbindung  $\text{GaTeBr}^{[185]}$  literaturbekannt sind. Im Rahmen dieser Arbeit sollen vorrangig die Oxidohalogenide des Galliums genauer betrachtet werden.

#### 3.2.1. $\text{GaOCl}$ (1)

Die Elementarzelle und ungefähre Ortskoordinaten des Galliumoxidochlorids wurden bereits 1963 durch die Eheleute HARDY<sup>[177]</sup> in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  beschrieben. Die Verbindung konnte unter anderem durch die Festkörperreaktion von Galliumoxid mit Galliumchlorid im Überschuss in einem geschlossenen Reaktionsgefäß synthetisiert werden. Das Strukturmodell wurde anhand der Erkenntnisse aus der untersuchten Pulverprobe und der Isotypiebeziehung zu  $\text{AlOCl}$  erstellt. Eine vollständige Strukturaufklärung am Einkristall erfolgte bisher nicht.

Folglich soll die Substanz erneut synthetisiert und anschließend umfangreich analysiert werden, um weiterführende Erkenntnisse über die Kristallstruktur zu erhalten. Für die Synthese wird  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  mit  $\text{GaCl}_3$  im geringen Überschuss homogenisiert und in einer abgeschmolzenen Ampulle 72 h lang bei 210 °C zur Reaktion gebracht. Nach 6 h wird ein Temperaturgradient von 50 °C angelegt, sodass sich die Kristalle im oberen, heißeren Teil der Ampulle bei ca. 260 °C abscheiden.



**Gleichung 3:** Darstellungsreaktion von Galliumoxidochlorid (1).

Es bilden sich farblose, hydrolyse- und druckempfindliche Plättchen, die zu unregelmäßigen Verwachsungen neigen (vgl. Abbildung 16). Die Kristalle werden begutachtet und solche mit anhaftendem Pulver vor der Durchführung der Analytik aussortiert, um Eduktreste auszuschließen. Die restlichen Kristalle werden homogenisiert und zunächst pulverdiffraktometrisch untersucht.



Abbildung 16: Farblose Kristalle von 1.

In Abbildung 17 ist das experimentelle Pulverdiffraktogramm den aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen der Edukte gegenübergestellt. Der Vergleich erfolgt anhand der relativen Intensitäten der Reflexe in absoluter Lage. Durch die Abwesenheit der Eduktreflexe ist die gemessene Probe als eduktfrei einzustufen. Ein weiterer Vergleich erfolgt mit dem aus den Strukturdaten simulierten Diffraktogramm der Verbindung  $\text{GaOCl}^{[177]}$  (s. Kapitel 8.7, Abbildung 84) Die Übereinstimmung bestätigt die erfolgreiche Synthese der Verbindung  $\text{GaOCl}$  in reiner Form.

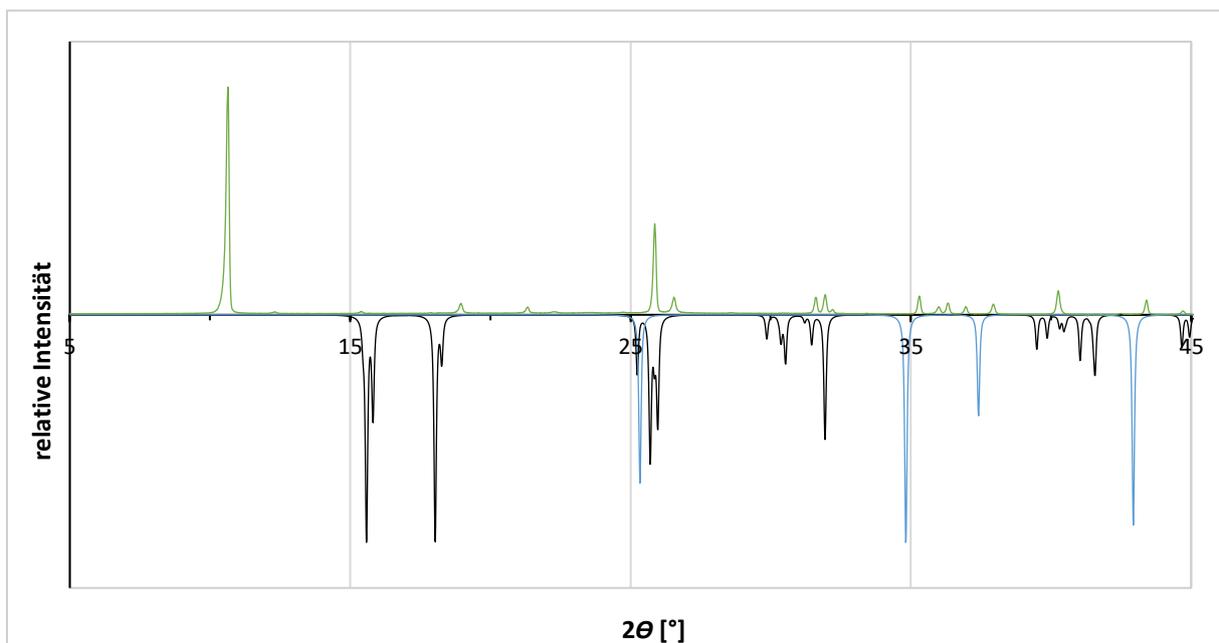
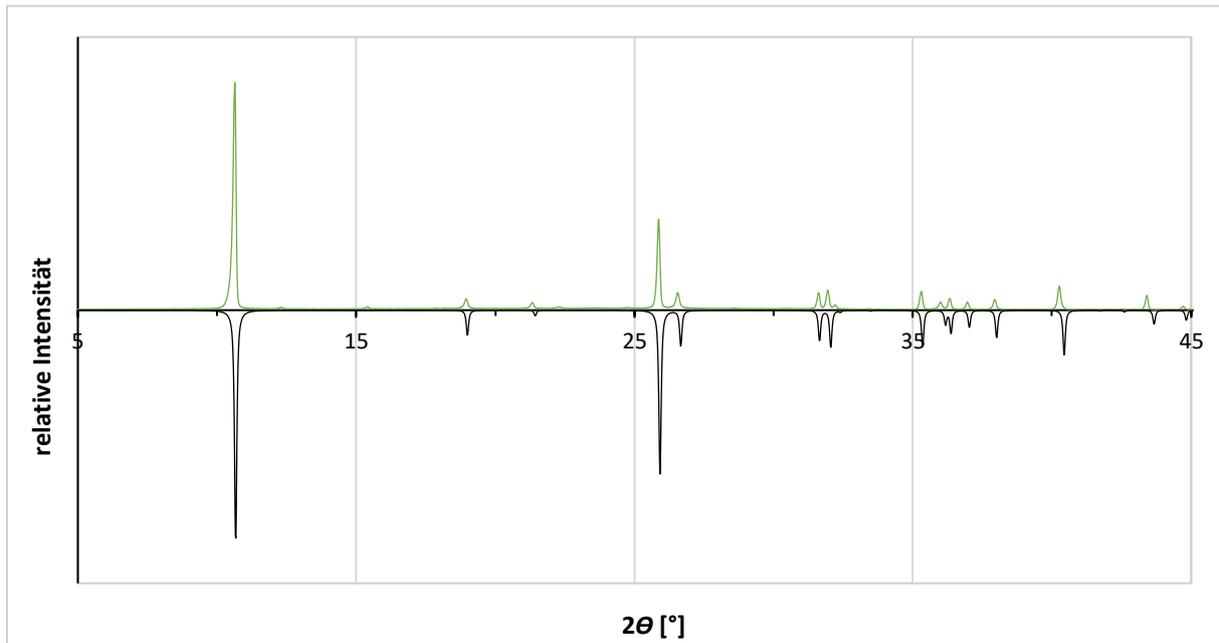


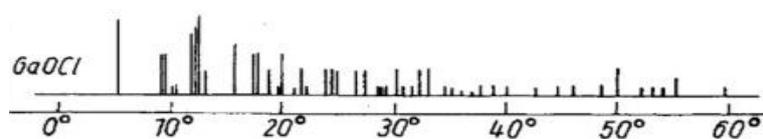
Abbildung 17: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{GaCl}_3$  (schwarz, invertiert) sowie  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (blau, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 45°.

Trotz der sehr kleinen, verwachsenen Kristalle konnte ein geeigneter Einkristall isoliert und mittels Röntgenbeugungsexperiment bei einer Temperatur von  $-173\text{ °C}$  untersucht werden. Abbildung 18 zeigt den Vergleich der bei Raumtemperatur gemessenen Pulverprobe mit dem aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm der Verbindung GaOCl (**1**). Die leicht abweichenden Intensitäten der Reflexe lassen sich durch die unterschiedlichen Messtemperaturen erklären.



**Abbildung 18:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von GaOCl (**1**) (schwarz, invertiert). Bereich  $2\theta$ :  $5 - 45^\circ$ .

Ein weiterer Vergleich mit dem literaturbekannten Diffraktogramm der vermeintlichen Verbindung GaOCl von HAHN und KATSCHER<sup>[176]</sup> zeigt keine Übereinstimmung (vgl. Abbildung 19). Sowohl die hohe Anzahl an Reflexen als auch die daraus gefolgerte komplexe Struktur der Verbindung konnte durch die aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Daten widerlegt werden.

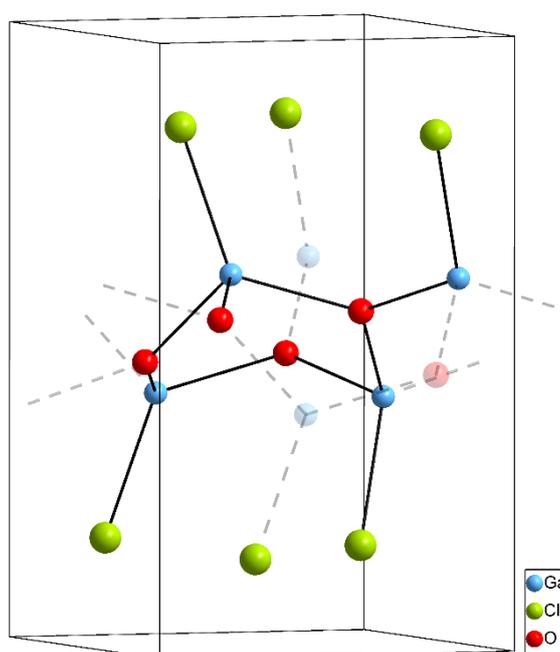


**Abbildung 19:** Pulverdiffraktogramm des vermeintlichen GaOCl von HAHN und KATSCHER.

**Tabelle 3:** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **1**.

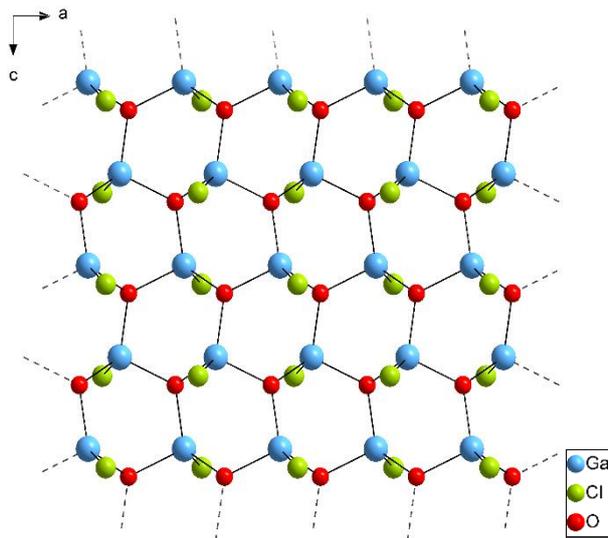
Verbindung 1: GaOCl	
Empirische Formel	GaOCl
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Molare Masse [g/mol]	121,17
Messtemperatur [K]	100(2)
Kristallgröße [mm]	0,03 x 0,07 x 0,13
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pca2_1$
Gitterparameter [Å/°]	$a = 5,6497(1)$ $\alpha = 90$ $b = 8,2849(3)$ $\beta = 90$ $c = 5,0710(1)$ $\gamma = 90$
$V$ (Elementarzelle) [Å <sup>3</sup> ]	237,36(1)
$Z$	4
$\rho$ (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	3,390
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	23,145
Diffraktometer	Rigaku XtraLAB
Strahlung, Wellenlänge [Å]	Cu-K $\alpha$ ; $\lambda = 1,54184$
Absorptionskorrektur	Multiscan
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,153; 0,544
$F_{000}$	224
Indexgrenzen	$-6 \leq h \leq 6$ $-10 \leq k \leq 10$ $-5 \leq l \leq 6$
Messbereich ( $\theta$ ) [°]	$5,339 \leq \theta \leq 67,684$
Vollständigkeit [%]	100
Gemessene Reflexe	3956
Unabhängige Reflexe	436 [ $R_{\text{int}} = 0,033$ ]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	429
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
$R$ -Werte [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	$R_1 = 0,0290$ ; $wR_2 = 0,0707$
$R$ -Werte [Alle Daten]	$R_1 = 0,0293$ ; $wR_2 = 0,0710$
GooF ( $S$ )	1,086
Reflexe (n) / Parameter (p) / restraints	436 / 28 / 1
$\Delta\rho_{\max}$ ; $\Delta\rho_{\min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	1,09; -0,54
$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }; \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + (bP)}; \quad P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}; \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$	

Die Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Verbindung **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit den Elementarzellenparametern  $a = 5,6497(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,2849(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,0710(1) \text{ \AA}$  und  $\alpha / \beta / \gamma = 90,0^\circ$ . Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur wird als ein gewinkeltes Cl–Ga–O-Fragment gewählt und ist entsprechend der Anzahl der Formeleinheiten viermal in der Elementarzelle enthalten (vgl. Abbildung 20). Die Chloratome erstrecken sich teilweise über die Grenzen der Elementarzelle hinaus, sodass sich insgesamt ein Verhältnis von 4:4:4 (Ga:O:Cl) ergibt.

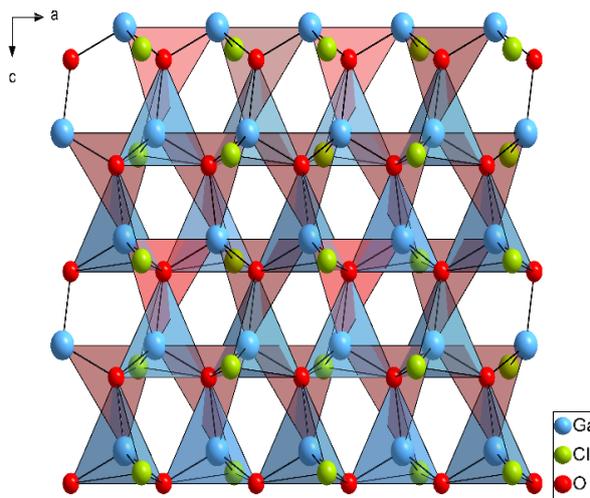


**Abbildung 20:** Elementarzelle von GaOCl (**1**). Die Ellipsoide der Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Durch die alternierenden Bindungen zwischen den Gallium- und Sauerstoffatomen werden Sechsringe gebildet, die parallel zur kristallographischen  $ac$ -Ebene ein zweidimensionales, wabenartiges Motiv darstellen (vgl. Abbildung 21). Je drei Galliumatome spannen eine dreieckige Fläche auf, in deren Zentrum ein Sauerstoffatom liegt. Die Galliumatome werden zudem tetraedrisch von drei Sauerstoffatomen und einem Chloridatom umgeben (vgl. Abbildung 22). Mit O–Ga–O-Winkeln von  $101,2^\circ$  -  $107,4^\circ$  und Cl–Ga–O-Winkeln zwischen  $110,7^\circ$  und  $122,0^\circ$  sind die heterogenen Tetraeder leicht verzerrt. Die Ga–Cl-Bindungen mit  $2,10 \text{ \AA}$  und die Ga–O-Bindungen mit Werten zwischen  $1,86 \text{ \AA}$  und  $1,88 \text{ \AA}$  sind im Vergleich mit den Edukten durchschnittlich um ca.  $0,05 \text{ \AA}$  verkürzt.

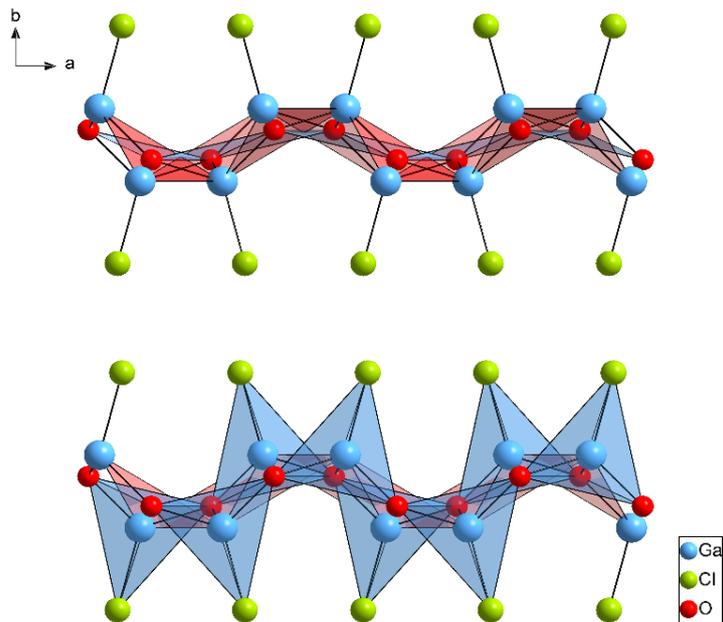


**Abbildung 21:** Wabenartige Festkörperpackung von **1**. Betrachtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.



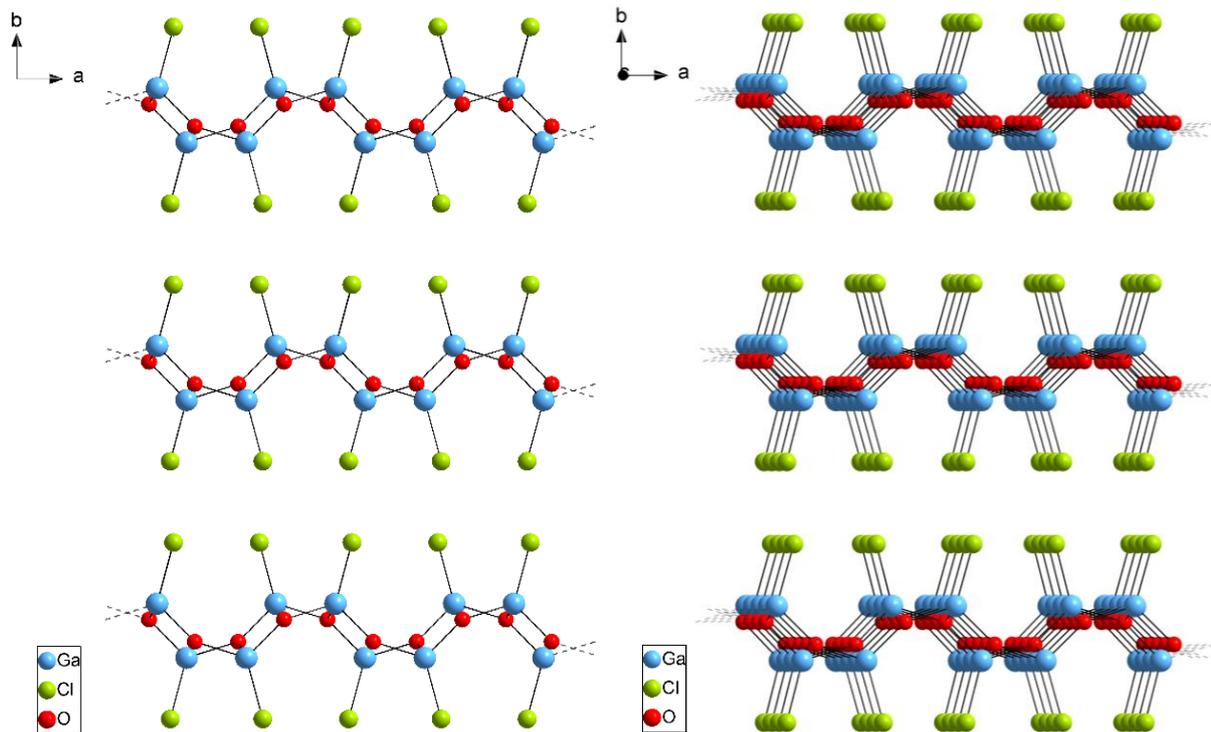
**Abbildung 22:** Dreieckige Flächen (rot) und tetraedrische Koordinationspolyeder (blau) von **1**.

Durch das wabenartige Strukturmotiv und die abwechselnd herausragenden Chloratome entsteht eine schichtartige Festkörperstruktur (vgl. Abbildung 23). Dabei sind die Ga–O-Sechsringe nicht planar, sodass die Polyeder und Dreiecksflächen nicht auf einer Ebene, sondern zueinander verkippt vorliegen.



**Abbildung 23:** Verkippte Dreiecksflächen in einer Schicht (oben) und zusätzliche tetraedrische Gallium-Koordinationspolyeder (unten) von **1**.

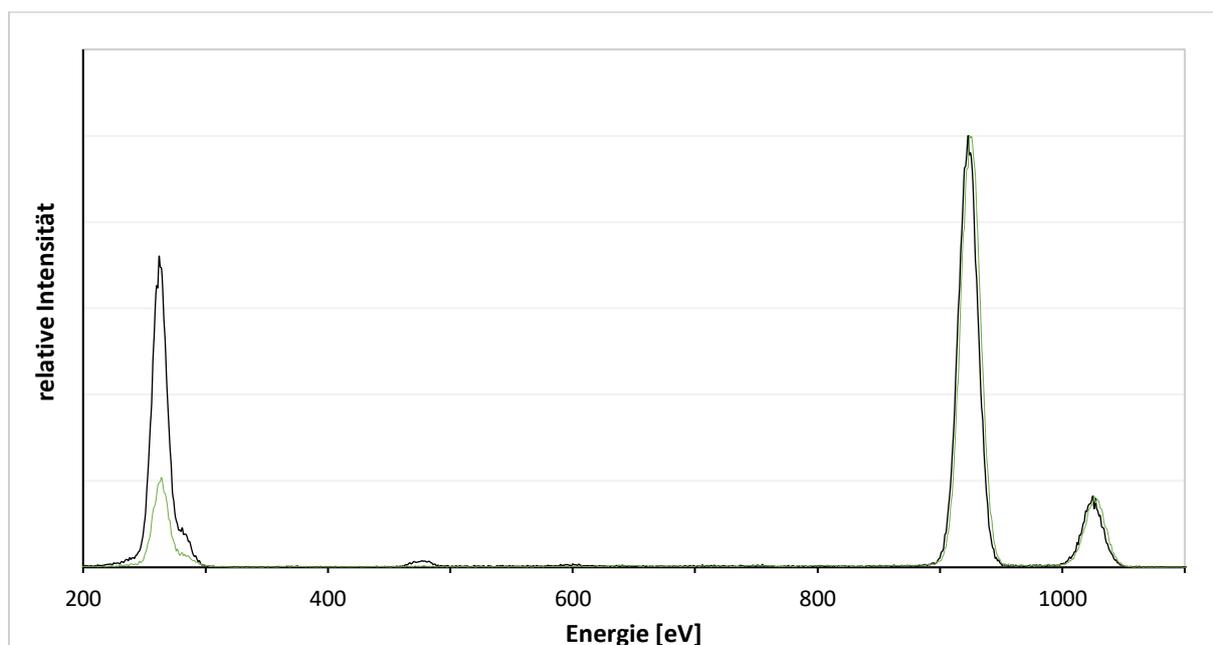
Die Schichten verlaufen parallel zueinander und werden lediglich über Van-der-Waals-Wechselwirkungen in einem dreidimensionalen Verbund zusammengehalten (vgl. Abbildung 24). Mit einem  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Abstand von  $3,64 \text{ \AA}$  sind die Schichten untereinander nur schwach gebunden, wodurch sich die plättchenförmigen, druckempfindlichen Kristalle und die erschwerte Bildung qualitativ hochwertiger Einkristalle erklären lassen.



**Abbildung 24:** Schichtartige Festkörperpackung von **1**.

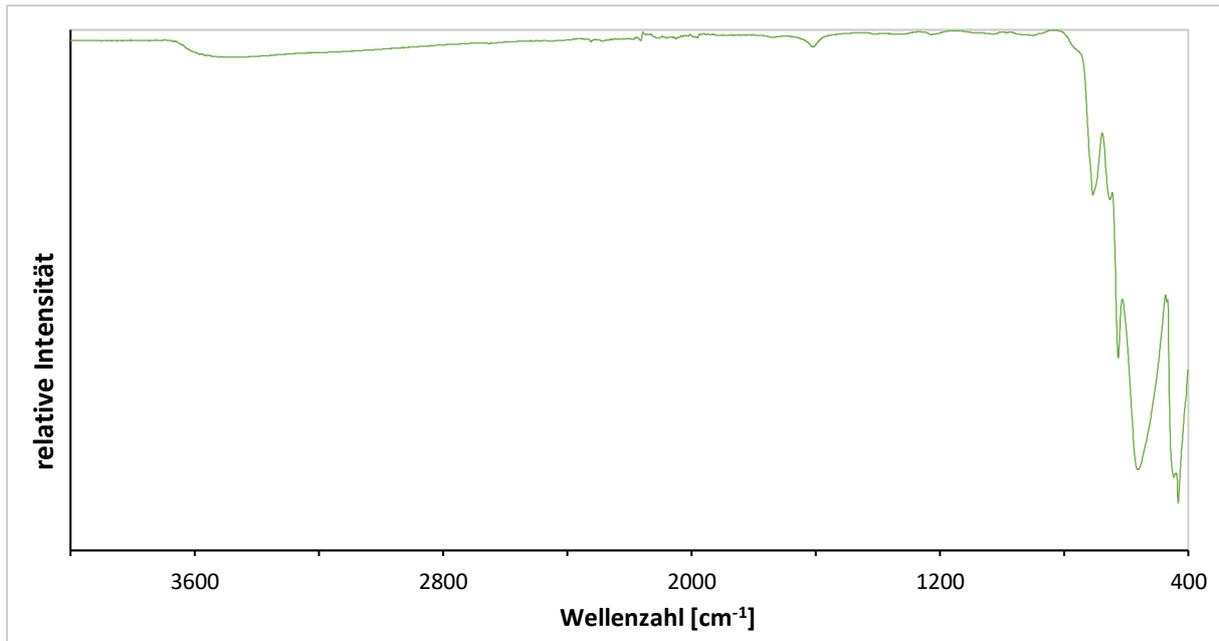
Zur weiteren Charakterisierung wird die Substanz mittels Röntgenfluoreszenzanalyse sowie spektroskopisch und thermoanalytisch untersucht. Abschließend wird der Halogenidgehalt titrimetrisch bestimmt. Für die Analytik werden geeignete Kristalle unter inerten Bedingungen isoliert und homogenisiert, um mögliche Verunreinigungen durch anhaftende Eduktreste auszuschließen.

Für eine aussagekräftige Röntgenfluoreszenzanalyse werden Verbindung **1** sowie das Edukt  $\text{GaCl}_3$  als Referenz vermessen (vgl. Abbildung 25). Die Integrale der Gallium-Signale werden normiert und anschließend das Verhältnis der Integrale der Chlor-Signale berechnet. Mit einem Wert von 0,30 entspricht der Chlorgehalt der Probe einem Drittel des Chlorgehalts der Referenz (theor. Wert: 0,33). Somit wird die Zusammensetzung 1:1 ( $\text{Ga}:\text{Cl}$ ) in Verbindung **1** bestätigt.



**Abbildung 25:** Vergleich der gemessenen Röntgenfluoreszenzspektren der Probe von **1** (grün) und des Edukts  $\text{GaCl}_3$  (schwarz). Bereich Energie: 200 - 1100 eV. Signalkoordnung: Ga: 925 eV, 1030 eV, Cl: 260 eV.

Das IR-Spektrum von Verbindung **1** zeigt wie erwartet Banden im Bereich von  $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abbildung 26). Im Spektrum lassen sich zwei lokale Maxima im Bereich von  $440 - 420 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $570 - 550 \text{ cm}^{-1}$  identifizieren, die nach NAKAMOTO<sup>[63]</sup> der Ga–Cl- bzw. der Ga–O–Ga-Valenzschwingung zuzuordnen sind. Die breite Bande mit geringer Intensität im Bereich hoher Wellenzahlen bei ca.  $3400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{O–H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) sowie die Bande bei ca.  $1500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{O–H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) verdeutlichen die hygroskopischen Eigenschaften der empfindlichen Substanz, die bereits bei geringem Luftkontakt Feuchtigkeit aufnimmt. Obgleich ist eine nahezu wasserfreie Synthese der Verbindung zu bestätigen. Eine sinnvolle Auswertung des Raman-Spektrums von Verbindung **1** ist aufgrund hoher Fluoreszenz-Effekte mit der verfügbaren apparativen Ausstattung nicht möglich.



**Abbildung 26:** Gemessenes IR-Spektrum der Probe von 1. Bereich Wellenzahl: 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>.

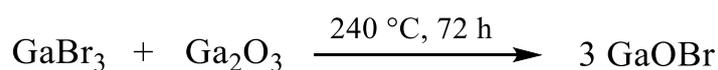
Bei der thermischen Behandlung verflüchtigt sich die Probe ab einer Temperatur >400 °C teilweise. Das zurückbleibende Pulver ist wasserunlöslich, sodass bei hohen Temperaturen anscheinend eine Zersetzung der Substanz in die Edukte GaCl<sub>3</sub> (flüchtig) und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (unlöslich) stattfindet. Die Chlorid-Bestimmung erfolgt titrimetrisch (s. Kapitel 6.3.7, Abbildung 83). Das Ergebnis einer Mehrfachbestimmung zeigt mit einem gemittelten Chloridgehalt von 28,38 % eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert (theor. Wert: 29,45 %).

Demzufolge konnte die Verbindung GaOCl erfolgreich synthetisiert, die Festkörperstruktur erstmals am Einkristall vollständig aufgeklärt und die Substanz weiterführend charakterisiert werden.

## 3.2.2. GaOBr (2)

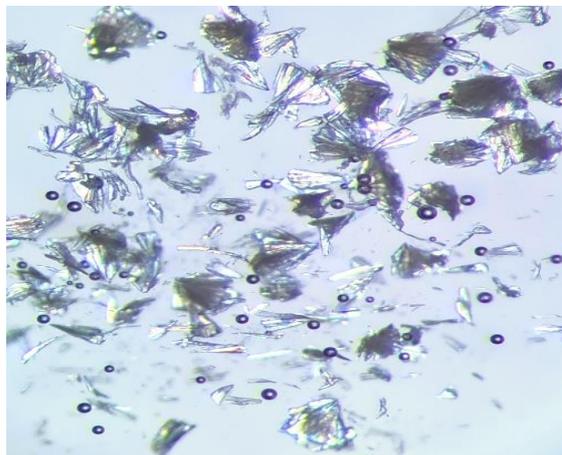
HAHN und KATSCHER<sup>[176]</sup> synthetisierten in den 1960er Jahren durch die Umsetzung von Galliumoxid mit Galliumbromid im Überschuss farblose Plättchen, die zwar einigermaßen beständig, für eine Strukturaufklärung aber ungeeignet waren. Sie postulierten anhand von Zersetzungsreaktionen eine Verbindung der Form GaOBr. Untersuchungen am reinen Pulver erfolgten jedoch nicht, sodass die Zusammensetzung des Produkts bis heute strittig ist.

Daher soll die Substanz erneut synthetisiert und im Anschluss umfangreich analysiert werden, um die Zusammensetzung des Produkts bestimmen zu können. Entsprechend der Literaturvorschrift wird Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit GaBr<sub>3</sub> im geringen Überschuss homogenisiert und in einer abgeschmolzenen Ampulle 72 h lang bei 240 °C zur Reaktion gebracht. Analog zur Synthese von Verbindung **1** wird nach 6 h ein Temperaturgradient von 50 °C angelegt, sodass sich die Kristalle im oberen, heißeren Teil der Ampulle bei ca. 290 °C abscheiden.



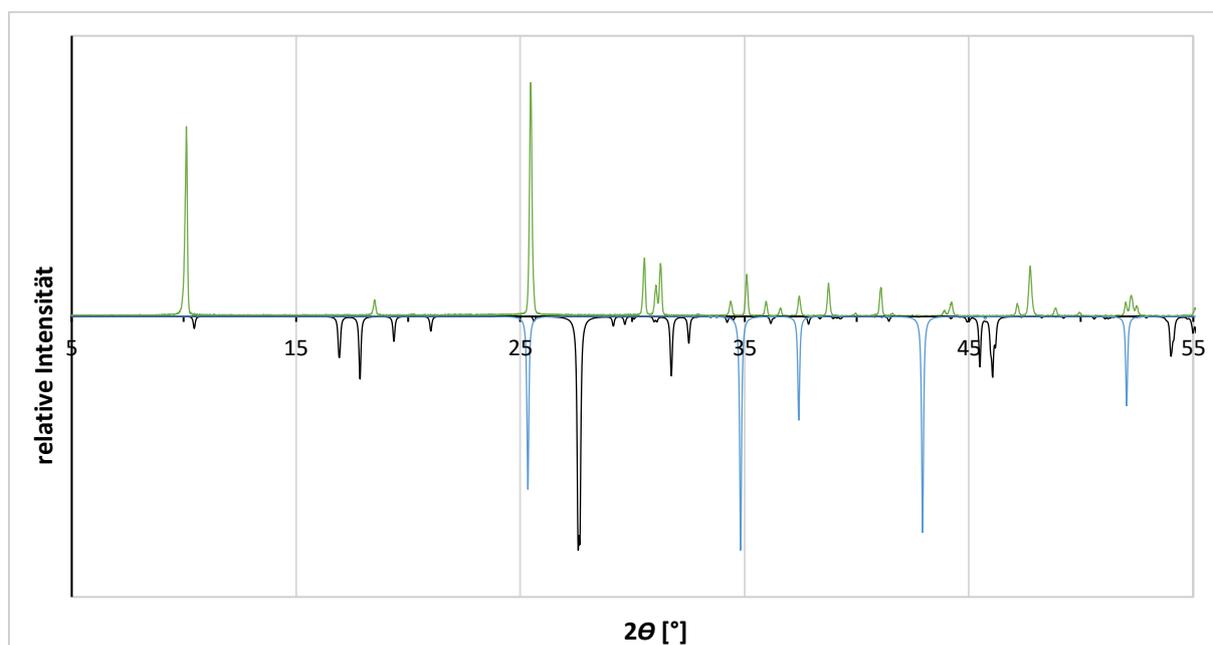
**Gleichung 4:** Darstellungsreaktion von Galliumoxidobromid (2).

Es bilden sich farblose, plättchenförmige Kristalle, die zum Großteil fächerartig verwachsen sind (vgl. Abbildung 27). Die Kristalle sind hydrolyse- und druckempfindlich und brechen bereits bei geringer Kraffteinwirkung. Nach mehreren Synthesversuchen können zudem geeignete Einkristalle für ein Röntgenbeugungsexperiment erhalten werden.



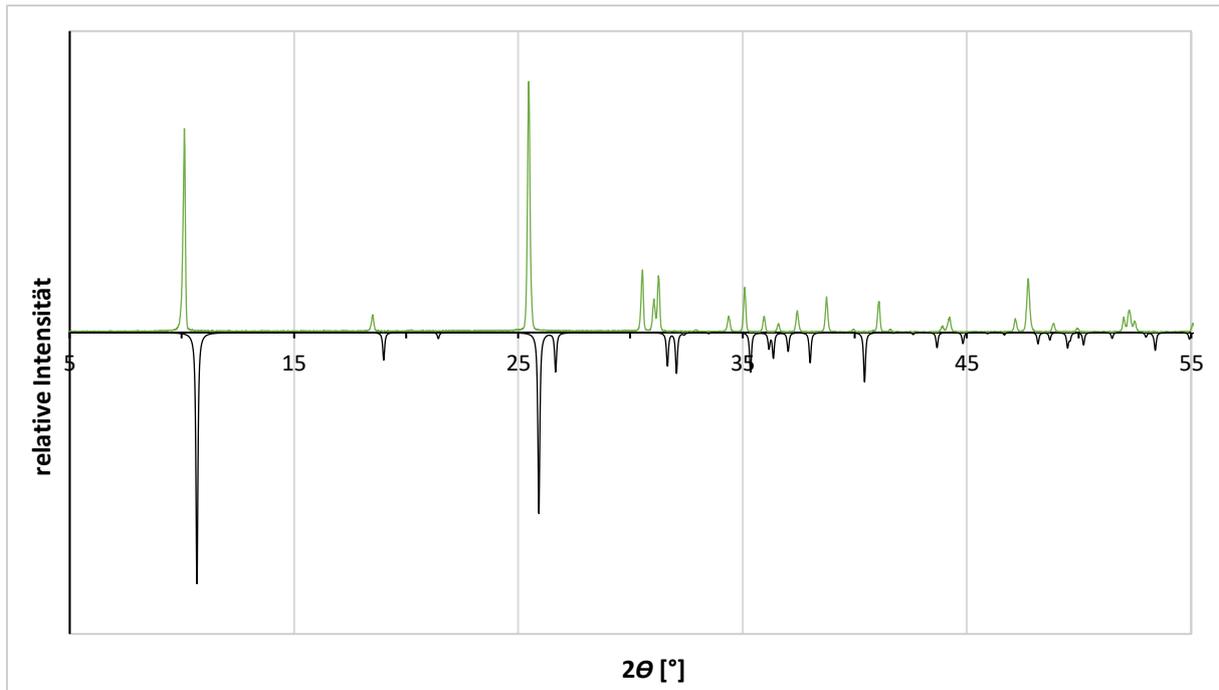
**Abbildung 27:** Farblose Kristalle von **2**.

Ein Teil der Kristalle wird homogenisiert und zunächst pulverdiffraktometrisch untersucht. In Abbildung 28 ist das experimentelle Pulverdiffraktogramm den aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen der Edukte gegenübergestellt. Der Vergleich erfolgt anhand der relativen Intensitäten der Reflexe in absoluter Lage. Durch das Fehlen der Fremdreflexe ist die Probe als eduktfrei einzustufen. Auch der Vergleich mit den simulierten Diffraktogrammen der Verbindungen  $\text{Ga}_2\text{Br}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  zeigt keine Übereinstimmung, sodass die Synthese einer bislang strukturell unbekannten Verbindung bestätigt werden kann.



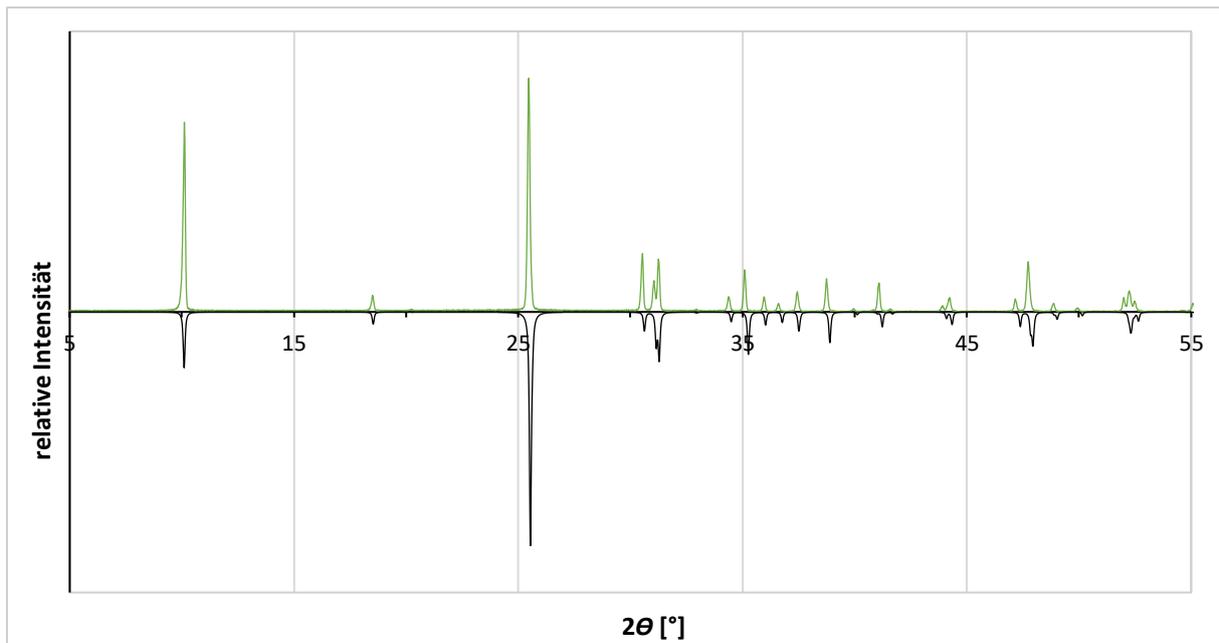
**Abbildung 28:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{GaBr}_3$  (schwarz, invertiert) sowie  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (blau, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 55°.

Das aus den Einkristallstrukturdaten simulierte Diffraktogramm des Chlor-Derivats  $\text{GaOCl}$  (**1**) zeigt ein analoges Reflexmuster, was auf eine Isotypiebeziehung der beiden Verbindungen hinweist (vgl. Abbildung 29). Die Reflexe des gemessenen Diffraktogramms scheinen zu kleineren  $2\theta$ -Winkeln verschoben zu sein. Dieser Effekt kann durch die größeren Bromatome und die dadurch resultierenden größeren Netzebenenabstände erklärt werden.



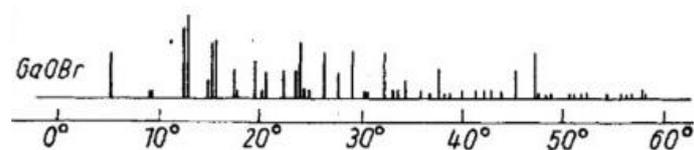
**Abbildung 29:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von GaOCl (**1**) (schwarz, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 55°.

Trotz der sehr kleinen, fächerartig verwachsenen Kristalle konnte ein geeigneter Einkristall isoliert und mittels Röntgenbeugungsexperiment bei einer Temperatur von -173 °C untersucht werden. Das Ergebnis der Strukturanalyse zeigt die zu GaOCl (**1**) isotype Verbindung GaOBr (**2**). In Abbildung 30 ist das experimentelle Pulverdiffraktogramm dem aus der Einkristallstrukturbestimmung simulierten Diffraktogramm von Verbindung **2** gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt ein übereinstimmendes Reflexmuster. Die zum Teil abweichenden Intensitäten der Reflexe lassen sich durch die unterschiedlichen Messtemperaturen erklären.



**Abbildung 30:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und dem aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaOBr (2) (schwarz, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 55°.

Ein weiterer Vergleich mit dem literaturbekannten Diffraktogramm der vermeintlichen Verbindung GaOBr von HAHN und KATSCHER<sup>[176]</sup> zeigt keine Übereinstimmung (vgl. Abbildung 31). Sowohl die hohe Anzahl an Reflexen als auch die daraus gefolgerte komplexe Struktur der Verbindung konnte durch die aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Daten widerlegt werden.

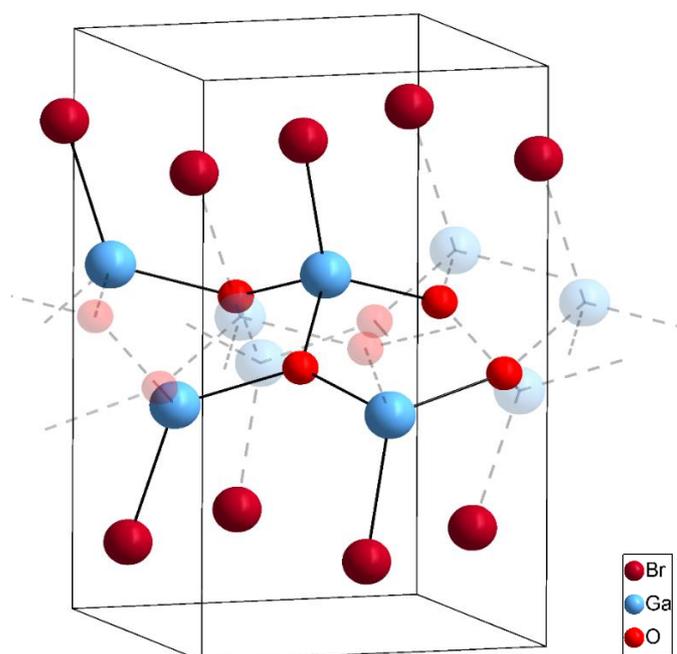


**Abbildung 31:** Pulverdiffraktogramm des vermeintlichen GaOBr von HAHN und KATSCHER.

**Tabelle 4:** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **2**.

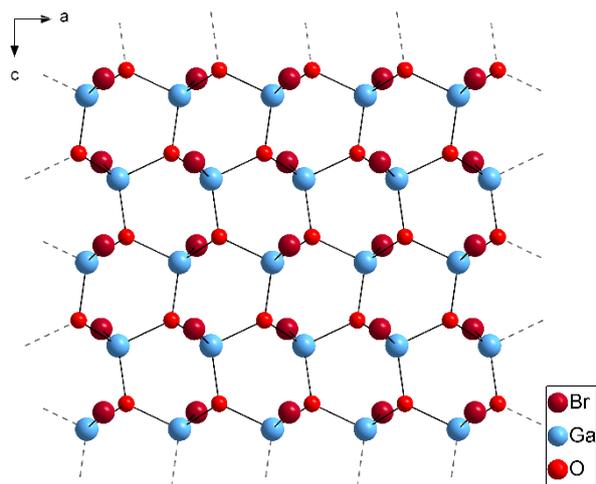
<b>Verbindung 2: GaOBr</b>	
Empirische Formel	GaOBr
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Molare Masse [g/mol]	165,63
Messtemperatur [K]	100(2)
Kristallgröße [mm]	0,03 x 0,04 x 0,12
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pca2_1$
Gitterparameter [Å/°]	$a = 5,7137(3)$ $\alpha = 90$ $b = 8,7505(3)$ $\beta = 90$ $c = 5,0866(2)$ $\gamma = 90$
$V$ (Elementarzelle) [Å <sup>3</sup> ]	254,31(2)
$Z$	4
$\rho$ (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	4,326
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	30,35
Diffraktometer	Rigaku XtraLAB
Strahlung, Wellenlänge [Å]	Cu-K $\alpha$ ; $\lambda = 1,54184$
Absorptionskorrektur	Multiscan
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,122; 0,463
$F_{000}$	296
Indexgrenzen	$-5 \leq h \leq 6$ $-10 \leq k \leq 10$ $-6 \leq l \leq 6$
Messbereich ( $\theta$ ) [°]	$5,054 \leq \theta \leq 67,684$
Vollständigkeit [%]	100
Gemessene Reflexe	1838
Unabhängige Reflexe	458 [ $R_{\text{int}} = 0,042$ ]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	455
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
$R$ -Werte [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	$R_1 = 0,0275$ ; $wR_2 = 0,0673$
$R$ -Werte [Alle Daten]	$R_1 = 0,0278$ ; $wR_2 = 0,0675$
GooF ( $S$ )	1,115
Reflexe (n) / Parameter (p) / restraints	458 / 28 / 1
$\Delta\rho_{\max}$ ; $\Delta\rho_{\min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	1,10; -0,56
$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }; \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + (bP)}; \quad P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}; \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$	

Die Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Das Ergebnis der Strukturbestimmung zeigt einen zu GaOCl (1) isotypen Aufbau. Verbindung 2 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit den Elementarzellenparametern  $a = 5,7137(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,7505(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,0866(2) \text{ \AA}$  und  $\alpha/\beta/\gamma = 90,0^\circ$ . Die Zahl der Formeleinheiten beträgt  $Z = 4$  und die asymmetrische Einheit wurde so gewählt, dass sie einem gewinkelten Br–Ga–O-Fragment entspricht. Die Bromatome erstrecken sich teilweise über die Grenzen der Elementarzelle hinaus, sodass sich insgesamt ein Verhältnis von 4:4:4 (Ga:O:Br) ergibt (vgl. Abbildung 32).

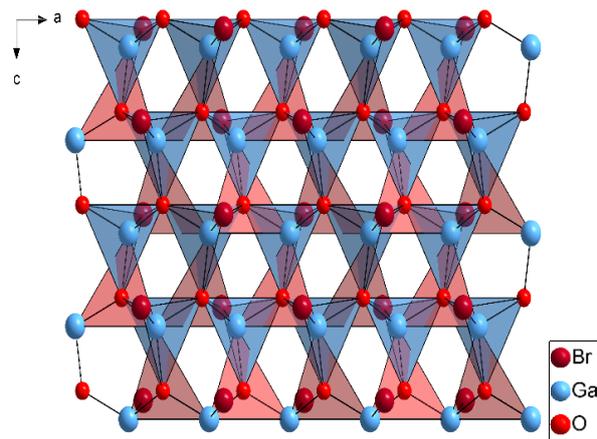


**Abbildung 32:** Elementarzelle von GaOBr (2). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Durch die alternierenden Bindungen zwischen den Gallium- und Sauerstoffatomen werden wie beim isotypen Oxidochlorid  $\text{Ga}_3\text{Y}_3$ -Sechsringe gebildet, die parallel zur kristallographischen  $ac$ -Ebene zu einem zweidimensionalen, wabenartigen Motiv kantenverknüpft sind (vgl. Abbildung 33). Die Galliumatome werden tetraedrisch von drei Sauerstoffatomen und einem Bromatom umgeben (vgl. Abbildung 34). Die Ga–Br-Bindungen mit  $2,24 \text{ \AA}$  und die Ga–O-Bindungen mit Werten zwischen  $1,86 \text{ \AA}$  und  $1,89 \text{ \AA}$  sind im Vergleich mit den Edukten durchschnittlich ca.  $0,05 \text{ \AA}$  kürzer. Mit O–Ga–O-Winkeln zwischen  $101,3^\circ$  und  $107,5^\circ$  und Br–Ga–O-Winkeln von  $111,2^\circ$  -  $120,9^\circ$  sind die heteroleptischen Tetraedereinheiten leicht verzerrt.

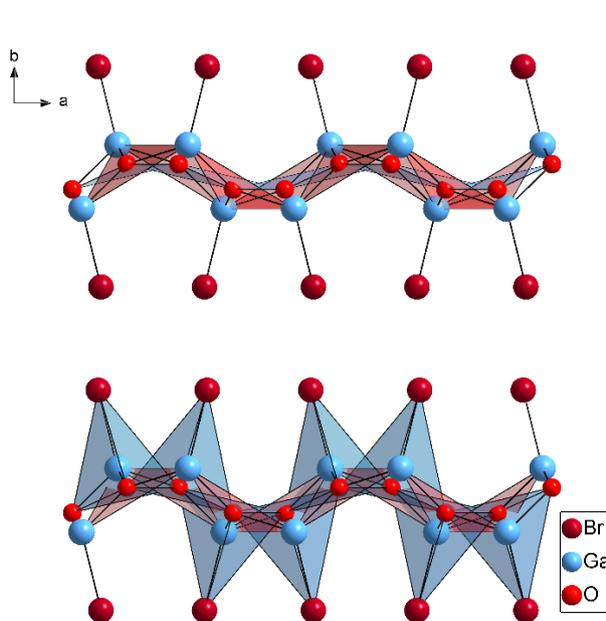


**Abbildung 33:** Wabenartige Festkörperpackung von **2**. Betrachtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

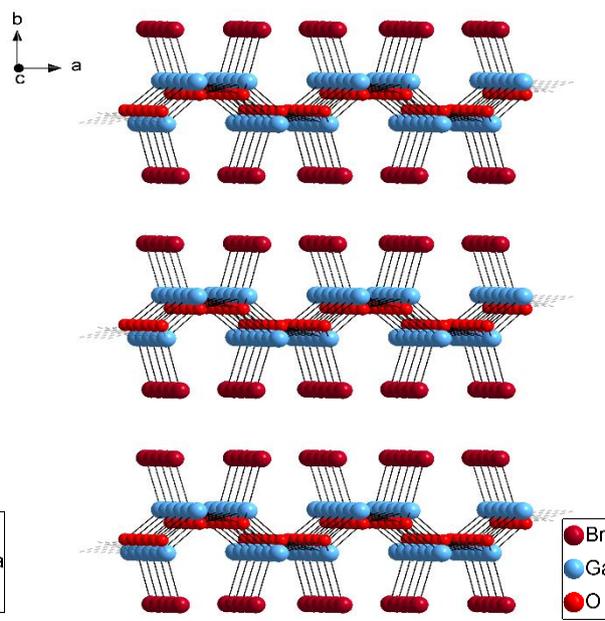


**Abbildung 34:** Dreieckige Flächen (rot) und tetraedrische Gallium-Koordinationspolyeder (blau) von **2**.

Die Schichten verlaufen auch bei Verbindung **2** parallel zueinander und werden lediglich über Van-der-Waals-Wechselwirkungen in einem dreidimensionalen Verbund zusammengehalten (vgl. Abbildung 35). Der Br...Br-Abstand beträgt dabei 3,78 Å, weshalb auch Verbindung **2** in druckempfindlichen Plättchen kristallisiert. Unter Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien liegen die Schichten in Verbindung **2** geringfügig näher aneinander als in Verbindung **1**.



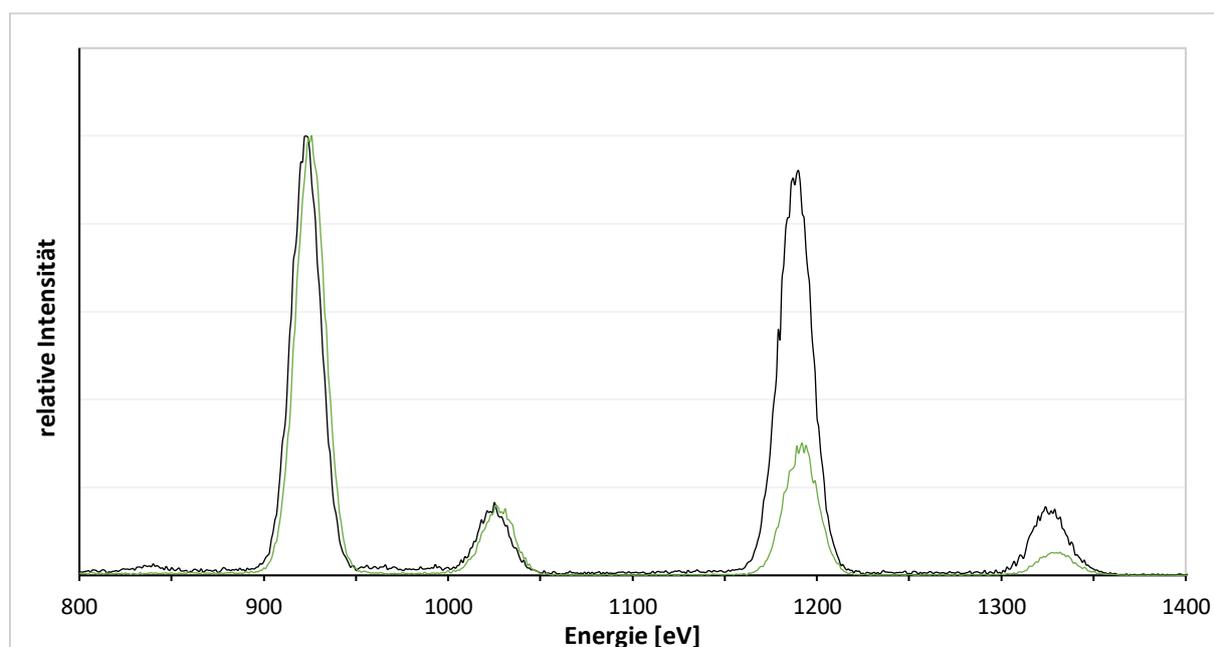
**Abbildung 35:** Verkippte Dreiecksflächen und tetraedrische Gallium-Koordinationspolyeder von **2**.



**Abbildung 36:** Schichtartige Festkörperpackung von **2**.

Zur weiteren Charakterisierung wird die Substanz mittels Röntgenfluoreszenzanalyse sowie spektroskopisch und thermoanalytisch untersucht. Abschließend wird der Halogenidgehalt titrimetrisch bestimmt. Um mögliche Verunreinigungen durch anhaftende Eduktreste zu vermeiden, werden für die Analytik geeignete Kristalle unter inerten Bedingungen isoliert und homogenisiert.

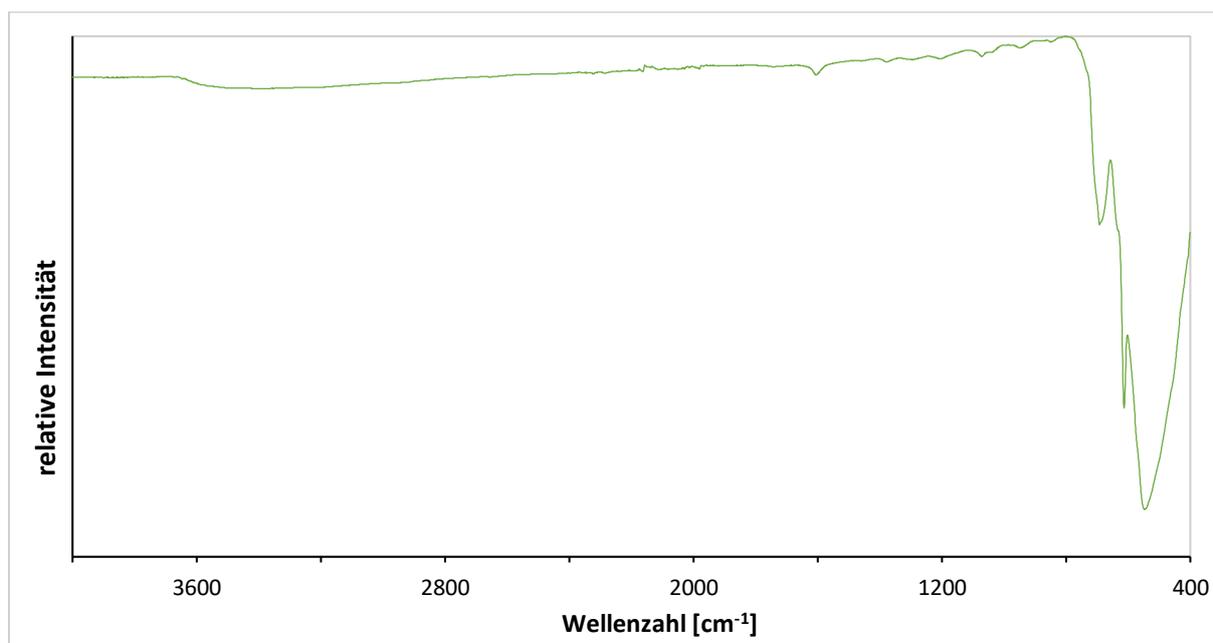
Für eine aussagekräftige Röntgenfluoreszenzanalyse werden Verbindung **2** sowie das Edukt GaBr<sub>3</sub> als Referenz vermessen (vgl. Abbildung 37). Die Integrale der Gallium-Signale werden normiert und anschließend das Verhältnis der Integrale der Brom-Signale berechnet. Mit einem Wert von 0,32 entspricht der Bromgehalt der Probe einem Drittel des Bromgehalts der Referenz (theor. Wert: 0,33). Somit wird die Zusammensetzung 1:1 (Ga:Br) in Verbindung **2** bestätigt.



**Abbildung 37:** Vergleich der gemessenen Röntgenfluoreszenzspektren der Probe von **2** (grün) und des Edukts GaBr<sub>3</sub> (schwarz). Bereich Energie: 800 - 1400 eV. Signalzuordnung: Ga: 925 eV, 1030 eV, Br: 1190eV, 1330eV.

Das IR-Spektrum von Verbindung **2** zeigt wie erwartet Banden im Bereich von 800 - 400 cm<sup>-1</sup> (vgl. Abbildung 38). Ein breites Maximum im Bereich von 560 - 535 cm<sup>-1</sup> und eine starke Bande bei 613 cm<sup>-1</sup> können den Banden der Ga-Br- bzw. Ga-O-Ga-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die breite Bande mit geringer Intensität im Bereich hoher Wellenzahlen bei ca. 3400 cm<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{O-H})$ , H<sub>2</sub>O) sowie die Bande bei

ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{O-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) verdeutlichen die hygroskopischen Eigenschaften der empfindlichen Substanz, die bereits bei geringem Luftkontakt Feuchtigkeit aufnimmt. Dennoch ist eine nahezu wasserfreie Synthese der Verbindung zu bestätigen. Eine sinnvolle Auswertung des Raman-Spektrums von Verbindung **2** ist aufgrund hoher Fluoreszenz-Effekte mit der verfügbaren apparativen Ausstattung nicht möglich.



**Abbildung 38:** Gemessenes IR-Spektrum der Probe von **2**. Bereich Wellenzahl:  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ .

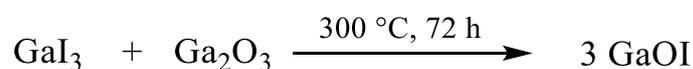
Bei der thermischen Behandlung der Probe setzt ab einer Temperatur  $>400\text{ °C}$  die Zersetzung ein. Ein Teil der Probe verflüchtigt sich, der Rückstand ist wasserunlöslich. Es ist anzunehmen, dass sich die Substanz bei hohen Temperaturen in die Edukte  $\text{GaBr}_3$  (flüchtig) und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (unlöslich) zersetzt. Die Bromid-Bestimmung erfolgt titrimetrisch (s. Kapitel 6.3.7, Abbildung 83). Das Ergebnis einer Mehrfachbestimmung zeigt mit einem gemittelten Bromidgehalt von  $47,44\%$  eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert (theor. Wert:  $48,25\%$ ).

Abschließend lässt sich zweifelsfrei festhalten, dass die Verbindung  $\text{GaOBr}$  erfolgreich synthetisiert, vollständig strukturechemisch aufgeklärt und umfangreich charakterisiert werden konnte.

## 3.2.3. GaOI (3)

HAHN und KATSCHER<sup>[176]</sup> veröffentlichten neben den beiden vermeintlichen Oxidohalogeniden GaOCl und GaOBr in selbiger Arbeit auch Angaben über eine Verbindung, die sie als GaOI betitelten. Die empfindliche Substanz kristallisiert büschelartig in Form weißer, unbeständiger Nadeln, die für eine Strukturanalyse nicht geeignet waren. Auch hier erfolgte keine Analytik am reinen Produkt, sodass die getroffene Aussage bezüglich der Zusammensetzung bislang nicht bestätigt werden konnte. Laut einer Privatmitteilung von FRANK<sup>[59]</sup> sollen größere Kristalle von GaOI eine blassgelbe Farbe aufweisen.

Mit Blick auf diesen unzureichenden Stand der Forschung soll versucht werden, die Substanz basierend auf den Erfahrungen mit GaOCl und GaOBr herzustellen und anschließend umfassend zu charakterisieren. Anders als bei den Verbindungen GaOCl und GaOBr erfolgte die Umsetzung laut HAHN und KATSCHER<sup>[176]</sup> nicht direkt mit GaI<sub>3</sub>, sondern mit elementarem Gallium und Iod, da diese bereits bei geringer Temperatur kontrolliert zu GaI<sub>3</sub> reagieren. Dieser Syntheseweg wurde für die ersten Versuche gewählt, erwies sich jedoch aufgrund der Sublimationsfreudigkeit des Iods bei geringen Temperaturabweichungen als umständlich. Für die Synthese wird schließlich Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem geringen Überschuss an GaI<sub>3</sub> homogenisiert und in einer abgeschmolzenen Ampulle 72 h lang bei 300 °C zur Reaktion gebracht. Nach 6 h wird ein Temperaturgradient von 50 °C angelegt, sodass sich das Produkt im oberen, heißeren Teil der Ampulle bei ca. 350 °C abscheiden kann. Nach der Reaktion befindet sich ein gräulicher Schmelzkuchen am Boden und es zeigen sich sehr kleine, weiße Kristallite am Glasrand der Ampulle.



**Gleichung 5:** Modifizierte Darstellungsreaktion von Galliumoxidoiodid nach HAHN und KATSCHER<sup>[176]</sup>.

Entgegen der Erwartung ist kein Produkt im heißeren Reaktionsbereich zu finden, sodass die Synthesebedingungen für weitere Versuche angepasst werden. Trotz mehrfacher Variation der Parameter (Eduktverhältnis, Reaktionszeit, Heizrate, Reaktionstemperatur, Temperaturgradient) bleibt die Bildung größerer Kristalle aus (vgl. Tabelle 5). Die Produkte der verschiedenen Ansätze werden pulverdiffraktometrisch analysiert. Neben den Eduktgemengen ist teilweise auch die Bildung der Verbindung  $\text{Ga}_2\text{I}_4$  zu belegen. In Ansatz 2 wird ein einzelner Reflex bei einem  $2\theta$ -Winkel von ca.  $9,0^\circ$  detektiert, der keiner literaturbekannten Verbindung zugeordnet werden kann. Trotz vielfacher Versuche ist jedoch keine Probe mit höherem Anteil der zugehörigen Phase zu erreichen.

**Tabelle 5:** Reaktionsbedingungen zur Synthese von GaOI nach Gleichung 5.

Ansatz	$\text{Ga}_2\text{O}_3$		$\text{GaI}_3$		Rkt.-Temp.	Heizrate	Temp.-gradient	Rkt.-Zeit
	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	$T_{\text{max.}}$ [°C]	$\Delta T$ [°C/h]	$\Delta T$ [°C]	t [h]
Ansatz 1	0,048	0,260	0,150	0,330	300	30	50	72
Ansatz 2	0,048	0,260	0,150	0,330	300	50	50	72
Ansatz 3	0,048	0,260	0,150	0,330	300	50	20	96
Ansatz 4	0,048	0,260	0,150	0,330	250	30	50	96
Ansatz 5	0,048	0,260	0,150	0,330	400	50	20	72
Ansatz 6	0,054	0,290	0,130	0,290	300	30	50	72
Ansatz 7	0,054	0,290	0,130	0,290	300	50	50	72
Ansatz 8	0,054	0,290	0,130	0,290	300	50	20	96
Ansatz 9	0,054	0,290	0,130	0,290	250	30	50	96
Ansatz 10	0,054	0,290	0,130	0,290	400	50	20	72

Für eine alternative Synthese wird  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  als Oxidionenquelle eingesetzt und mit der dreifachen Menge  $\text{GaI}_3$  zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung erfolgt zunächst in einer kurzen Ampulle, um den Reaktionsverlauf im Muffelofen optisch verfolgen zu können. Bereits bei geringer Temperatur wird der Reaktionsraum von gasförmigem Iod gefüllt (vgl. Abbildung 39). Nach dem Abkühlen wird ein mehrfarbiger Schmelzkuchen erhalten, der eine Umsetzung zu  $\text{SbI}_3$  (rot) neben Resten von  $\text{GaI}_3$  (gelb) vermuten lässt (vgl. Abbildung 40).

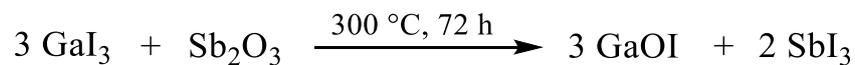


**Abbildung 39:** Sublimation von Iod während der Reaktion.



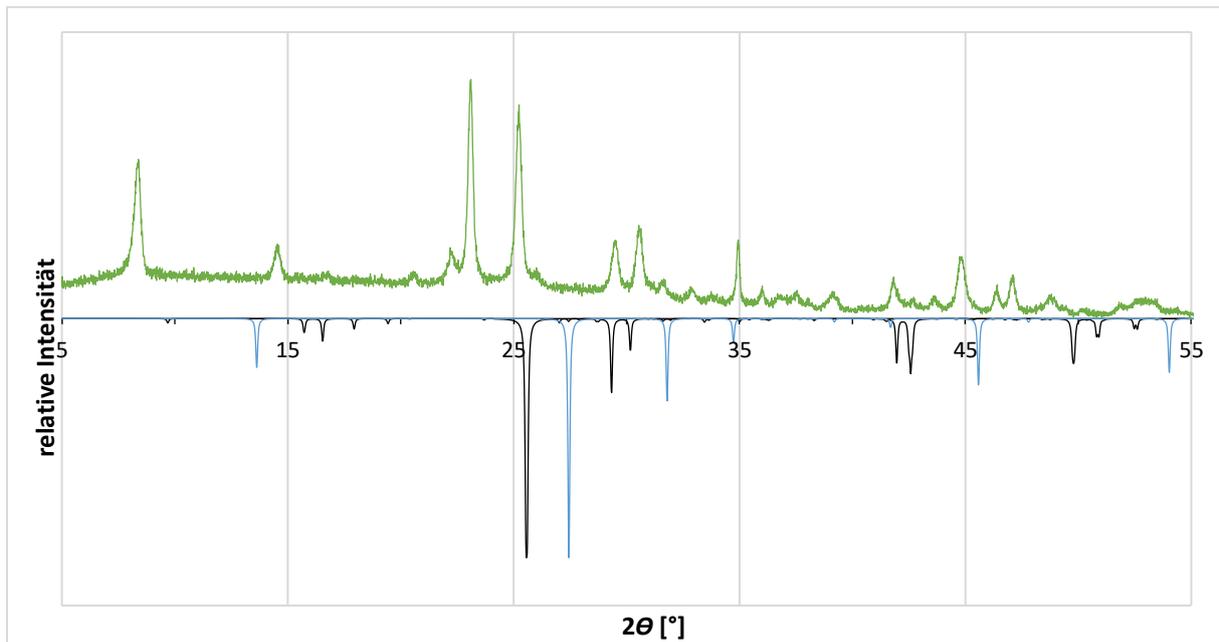
**Abbildung 40:** Schmelzkuchen nach der Umsetzung im Muffelofen.

Das Nebenprodukt wird durch Sublimation in den oberen, kälteren Teil der Ampulle überführt und anschließend mittels Pulverdiffraktometrie analysiert. Das Ergebnis bestätigt die Bildung von  $\text{SbI}_3$ . Die Analyse des grünlischen Rückstands weist neben einer unbekannt Phase jedoch nach wie vor einen hohen Anteil an Eduktresten sowie  $\text{SbI}_3$  auf. Um ein möglichst reines Produkt zu erhalten, wird die Sublimation von  $\text{SbI}_3$  während der Reaktion angestrebt. Die Umsetzung erfolgt 72 h lang in einer langen Ampulle bei  $300\text{ °C}$ . Nach 6 h wird ein Temperaturgradient von  $50\text{ °C}$  angelegt, sodass sich die Eduktreste und Nebenprodukte in den oberen, kühleren Bereich der Ampulle bei ca.  $250\text{ °C}$  abscheiden. Kristalle konnten auf diesem Wege nicht gewonnen werden, doch ist das erhaltene Pulver optisch deutlich heller als das vorheriger Versuche, die ohne Temperaturgradienten durchgeführt wurden.



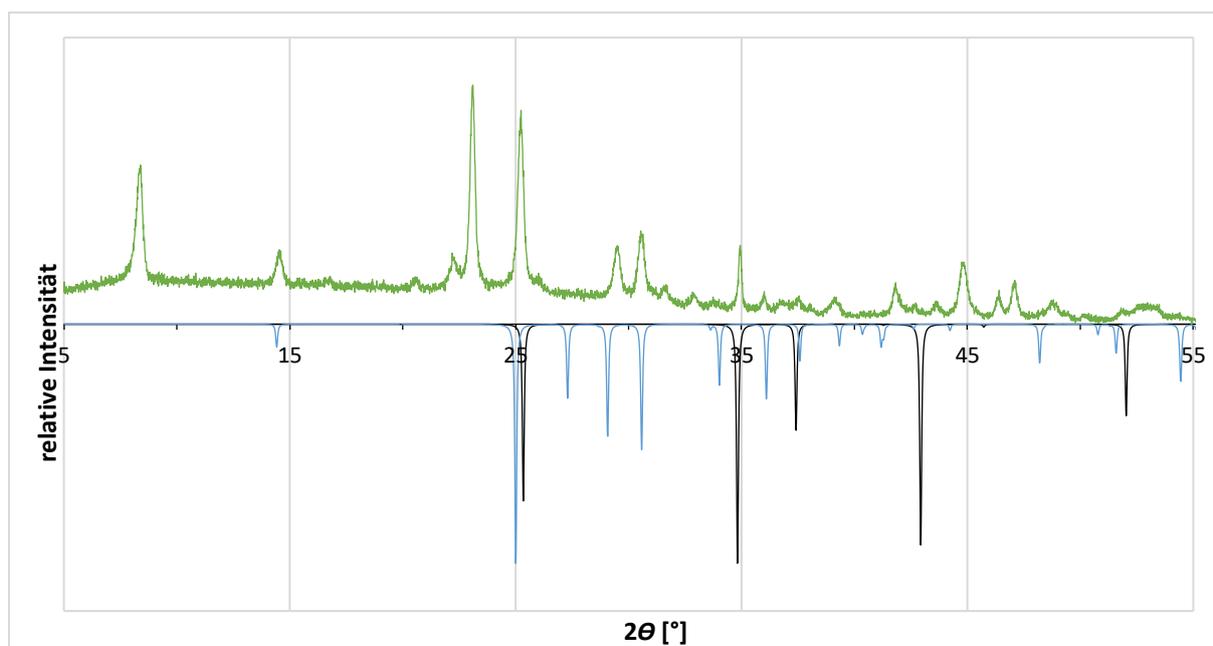
**Gleichung 6:** Alternative Syntheseroute von Galliumoxidoiodid (3).

Der hellgraue Rückstand wird mittels Röntgenbeugungsexperiment analysiert und das gemessene Pulverdiffraktogramm den aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen der Edukte gegenübergestellt (vgl. Abbildung 41). Der Vergleich erfolgt anhand der relativen Intensitäten der Reflexe in absoluter Lage. Wegen der Abwesenheit der Eduktreflexe ist die Probe als eduktfrei einzustufen. Die unterschiedlich breiten Reflexe sind dennoch als Hinweise auf ein Gemenge unbekannter Substanzen oder verschiedene Modifikationen zu deuten.



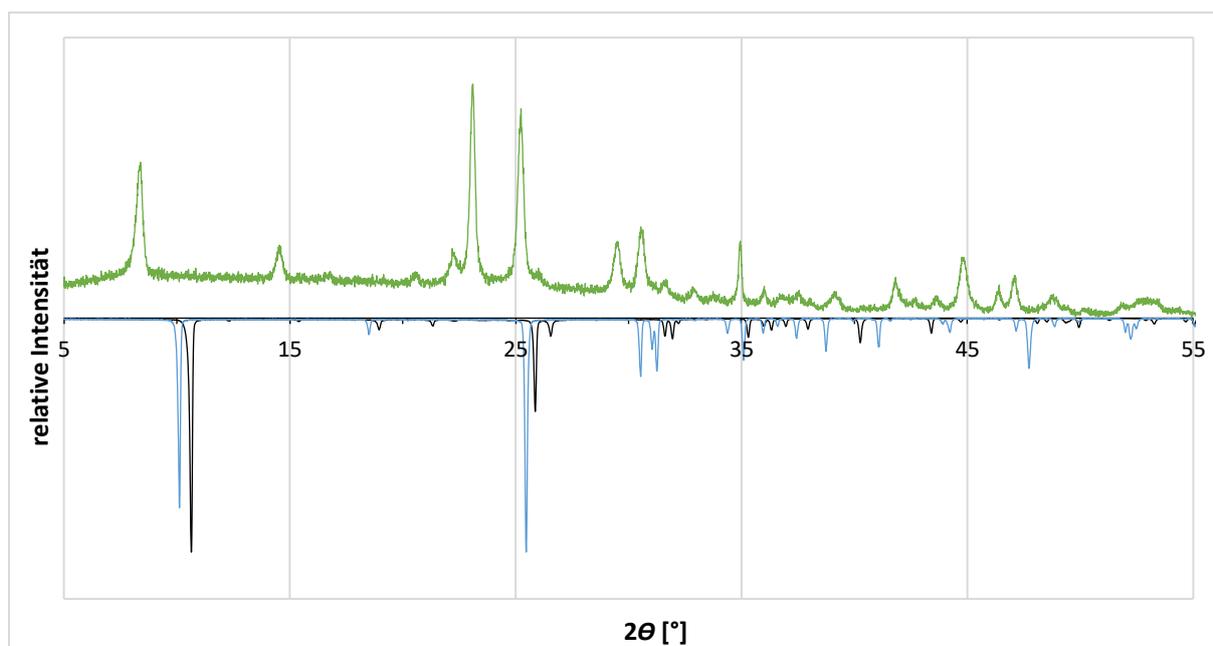
**Abbildung 41:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaI<sub>3</sub> (schwarz, invertiert) sowie Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (blau, invertiert). Bereich 2θ: 5 - 55°.

Ein weiterer Vergleich erfolgt mit den simulierten Diffraktogrammen der Verbindungen Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (vgl. Abbildung 42). Eine exakte Zuordnung der Reflexe gestaltet sich als schwierig, doch kann durch die Identifizierung einiger Fremdreflexe eine Verunreinigung der Probe durch Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vermutet werden. Anhand der intensiven Reflexe bei 8,4° bzw. 23,1°, die keiner literaturbekannten Verbindung zugordnet werden können, lässt sich die Synthese einer bislang strukturell unbekanntem Verbindung bestätigen.



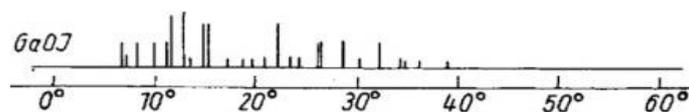
**Abbildung 42:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (schwarz, invertiert) sowie Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (blau, invertiert). Bereich 2 $\theta$ : 5 - 55°.

Das Reflexmuster der unbekanntan Verbindung weist durch den intensiven Reflex bei einem kleinen 2 $\theta$ -Winkel und das eher reflexarme Diffraktogramm einige Gemeinsamkeiten mit denen der beiden Galliumoxidohalogenide GaOCl (**1**) und GaOBr (**2**) auf (vgl. Abbildung 43). Auffällig ist, dass auch hier die Verschiebung der Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln durch die voluminöseren Halogenidionen im Vergleich zu Verbindung **1** und **2** festzustellen ist. Die Differenz der 2 $\theta$ -Werte der ersten beiden Reflexe liegt bei allen drei Verbindungen bei ca. 15°. Trotz des zusätzlichen Reflexes bei 25,2°, der ggf. durch eine Verunreinigung durch Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hervorgerufen wird, könnten die Reflexe bei 8,4° bzw. 23,1° dem Trend nach auf einen ähnlichen Strukturaufbau von Verbindung **3** hinweisen. Ein Vergleich der Galliumverbindungen mit den analogen Aluminiumoxidohalogeniden unterstützt diese Hypothese (s. Kapitel 3.2.4). Diese Merkmale und der Nachweis des erwarteten Nebenprodukts SbI<sub>3</sub> können als Hinweis auf eine erfolgreiche Synthese einer Verbindung der Zusammensetzung GaOI (**3**) nach Gleichung 6 gedeutet werden.



**Abbildung 43:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe von **3** (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Difraktogrammen der Verbindung GaOCl (**1**) (schwarz invertiert) sowie GaOBr (**2**) (blau, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 55°.

Ein weiterer Vergleich mit dem literaturbekannten Difraktogramm der vermeintlichen Verbindung GaOI von HAHN und KATSCHER<sup>[176]</sup> zeigt keine Übereinstimmung (vgl. Abbildung 44).



**Abbildung 44:** Pulverdiffraktogramm des „GaOI“ von HAHN und KATSCHER.

Um die Aussage über die Zusammensetzung von Verbindung **3** zu unterstützen, wird die Substanz thermoanalytisch untersucht und der Halogenidgehalt titrimetrisch bestimmt. Bei der thermischen Behandlung verfärbt sich die Probe ab einer Temperatur von ca. 250 °C blassgelb, ein Schmelzen des Pulvers ist dabei nicht zu beobachten. Aufgrund dessen kann eine Zersetzung in die Edukte GaI<sub>3</sub> (gelb) und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (farblos) angenommen werden. Ab einer Temperatur >400 °C verflüchtigt sich ein Teil der Probe, was die Annahme der Zersetzung unterstützt. Der hellgraue Rückstand ist wasserunlöslich. Die Iodid-Bestimmung erfolgt

titrimetrisch (s. Kapitel 6.3.7, Abbildung 83). Das Ergebnis einer Mehrfachbestimmung zeigt mit einem gemittelten Iodidgehalt von 64,61 % eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert (theor. Wert: 59,68 %). Die Abweichung ist auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen.

Abschließend ist die erfolgreiche Synthese einer bislang strukturell unbekanntem Verbindung festzuhalten. Die Erkenntnisse der durchgeführten Analytik sowie die Analogie der Pulverdiffraktogramme zu denen der Galliumoxidohalogenide GaOCl (**1**) und GaOBr (**2**) lassen eine isoformeltypische Zusammensetzung der Substanz als GaOI vermuten.

### 3.2.4. Vergleichende Betrachtung der Oxidhalogenide

Wie bereits in Kapitel 1.2.1 aufgeführt, sind bislang nur wenige Festkörperstrukturen der Oxidhalogenide umfangreich aufgeklärt worden. Sofern kristallines Material erhalten werden konnte, wurde die Struktur mithilfe von Röntgenbeugungsexperimenten am Einkristall oder am Pulver analysiert. Die Strukturparameter der in dieser Arbeit charakterisierten sowie der literaturbekannten Verbindungen sind in Tabelle 6 zusammengetragen.

**Tabelle 6:** Übersicht der Strukturparameter der Oxidhalogenide. weiß: Struktur nicht bestimmt, hellgrün: nur Zellparameter, grün: vollständige Kristallstrukturdaten.

Verbindung	RG	Probe	Z	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]
AlOF <sup>[173]</sup>	<i>Pnma</i>	EK	12	8,825	8,408	4,669	90	90	90
AlOCl <sup>[172]</sup>	<i>Pca2<sub>1</sub></i>	Pulver	4	5,50	8,23	4,92	90	90	90
AlOBr <sup>[172]</sup>	<i>Pca2<sub>1</sub></i>	Pulver	4	6,73	10,02	4,92	90	90	90
AlOI <sup>[172]</sup>	<i>Pca2<sub>1</sub></i>	Pulver	4	6,86	11,03	4,92	90	90	90
GaOF	/	/	/	/	/	/	/	/	/
GaOCl (1)	<i>Pca2<sub>1</sub></i>	EK	4	5,6492	8,2838	5,0733	90	90	90
GaOBr (2)	<i>Pca2<sub>1</sub></i>	EK	4	5,7137	8,7505	5,0866	90	90	90
GaOI	/	/	/	/	/	/	/	/	/
InOF <sup>[189]</sup>	<i>Fddd</i>	EK	16	8,356	10,186	7,039	90	90	90
InOCl <sup>[187]</sup>	<i>Pmmn</i>	EK	2	4,065	3,523	8,080	90	90	90
InOBr <sup>[187]</sup>	<i>Pmmn</i>	EK	2	4,049	3,611	8,649	90	90	90
InOI	/	/	/	/	/	/	/	/	/
TiOF <sup>[199]</sup>	<i>I43m</i>	EK	32	10,78	10,78	10,78	90	90	90
TiOCl	/	/	/	/	/	/	/	/	/
TiOBr	/	/	/	/	/	/	/	/	/
TiOI	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

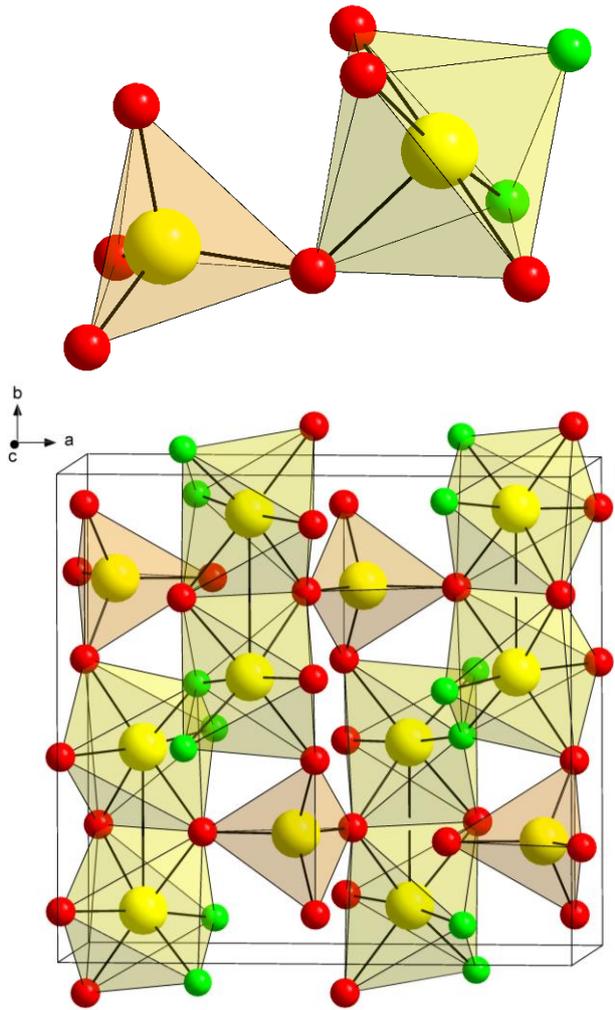
EK: Einkristall, /: Struktur nicht bestimmt, n. b.: Substanz nicht bekannt

Für die Aluminium- und Galliumverbindungen werden sehr ähnliche Parameter dokumentiert. Die Aluminiumoxidhalogenide, ausgenommen AlOF, kristallisieren isotyp zu GaOCl (1) bzw. GaOBr (2) in der Raumgruppe *Pca2<sub>1</sub>* mit *M*-O-Schichten in Form kantenverknüpfter Al<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>-Sechsringe, umgeben von zwei Halogenid-Schichten. Die Schichtdicke spiegelt sich jeweils in dem vergleichsweise hohen Wert der Kantenlänge *b* wider, der, wie der von *a*, mit zunehmendem Ionenradius des Halogenids steigt. Auffallend ist der annähernd konstante Wert von *c*, der folglich vom Halogenid unabhängig ist und nur durch das Metallion beeinflusst wird. Aufgrund der beschriebenen Trends kann für GaOI (3) ebenfalls eine isotype Kristallstruktur

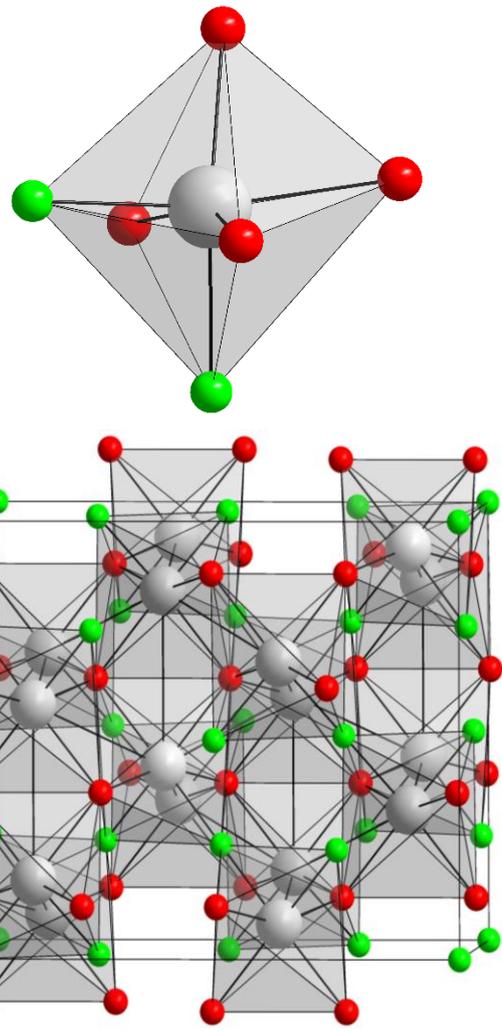
erwartet werden. Unter der Annahme der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit den Gitterparametern  $a > 5,71 \text{ \AA}$ ,  $b > 8,75 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 5,08 \text{ \AA}$  wird, ausgehend von den Einkristallstrukturdaten des GaOBr (**2**), unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Van-der-Waals-Radien ein Pulverdiffraktogramm simuliert und dieses mit dem gemessenen Diffraktogramm von Verbindung **3** verglichen (s. Kapitel 8.7, Abbildung 85). Die Reflexmuster stimmen nicht überein, weshalb die Vermutung der Isotypiebeziehung nicht bestätigt werden kann.

Die Festkörperstrukturen von InOCl und InOBr sind grundsätzlich ähnlich aufgebaut. Ein heterogenes In–O-Grundgerüst wird beidseitig durch herausstehende Halogenidionen eingerahmt. Die so ausgebildeten Schichten werden durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen in einem dreidimensionalen Verbund zusammengehalten. Abweichend zu den Aluminium- und Galliumverbindungen sind hier die Sauerstoffatome statt der Metallatome tetraedrisch umgeben, was auf den deutlich größeren Ionenradius des Indiums zurückzuführen ist. Auch bei den Indiumverbindungen lassen sich die zuvor beschriebenen Trends bezüglich der Gitterparameter erkennen. Die Schichten werden hier entlang der kristallographischen  $c$ -Achse gestapelt, sodass der Wert von  $c$  mit der Schichtdicke korreliert. Mit steigendem Ionenradius nehmen folglich die Werte von  $b$  und  $c$  zu.  $a$  ist annähernd konstant und somit ausschließlich von der Größe des Metallions abhängig. Allgemein kann durch den schichtartigen Aufbau der MOX-Verbindungen die Ausbildung plättchenförmiger Kristalle erklärt werden. Der unbeständige und druckempfindliche Charakter der Kristalle erklärt zudem die meist verwachsenen Individuen.

Die Strukturen der Oxidfluoride weichen vom Aufbau der bisher beschriebenen Verbindungen ab. AlOF kristallisiert in der Raumgruppe  $Pnma$  mit tetraedrisch bzw. oktaedrisch umgebenen Aluminiumionen. Die Oktaeder (gelb) sind untereinander kantenverknüpft und bilden eine bandartige Struktur aus. Die Tetraeder (orange) sind an den Ecken mit den Oktaedern verknüpft und werden somit von diesen eingerahmt (vgl. Abbildung 45). InOF kristallisiert in der Raumgruppe  $Fddd$  mit verzerrt oktaedrisch umgebenen Indiumatomen und bildet ebenfalls eine bandartige Struktur aus (vgl. Abbildung 46). TlOF kristallisiert, bislang als einzige Verbindung der Klasse der Oxidohalogenide, in der kubischen Raumgruppe  $\bar{I}43m$  mit kubisch umgebenen Thalliumatomen.



**Abbildung 45:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur von AlOF. (Al gelb, O rot, F grün).<sup>[173]</sup>



**Abbildung 46:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur von InOF. (In grau, O rot, F grün).<sup>[189]</sup>

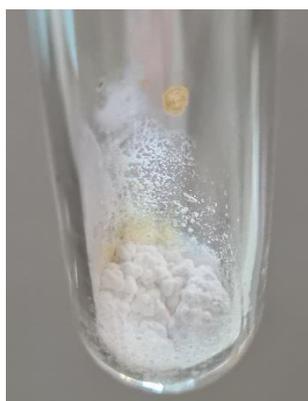
## 3.2.5. Versuche zu Galliumthiohalogeniden

Auch die Strukturaufklärung von Galliumthiohalogeniden wird angestrebt. In Anlehnung an die Literaturvorschriften von HAHN und KATSCHE<sup>[176]</sup> wird im Rahmen von Syntheseversuchen Gallium mit dem jeweiligen Galliumhalogenid und elementarem Schwefel zusammengegeben und in einer abgeschmolzenen Ampulle im Ofen erhitzt.



**Gleichung 7:** Darstellungsreaktion der Galliumthiohalogenide nach HAHN und KATSCHE<sup>[176]</sup>. X = Cl, Br, I.

Das erhaltene Produkt ist ein zumeist weiches Material mit watteartiger Konsistenz, das sich nur mäßig präparieren lässt (vgl. Abbildung 47). Untersuchungen mittels Pulverdiffraktometrie zeigen oftmals Eduktreste oder Nebenprodukte der Form  $\text{Ga}_2\text{X}_4$ . Da auch durch Variation der Reaktionsparameter über diesen Syntheseweg kein kristallines Material für eine Analyse generiert werden konnte, wird für weitere Versuche, in Anlehnung an die Synthese der Verbindungen **1** bis **3**, das Anlegen eines Temperaturgradienten getestet. Bei den chlorid- und bromidhaltigen Proben bilden sich im heißeren Teil der Ampulle farblose, sehr feine Nadeln, die bereits unter geringem Druck zerbrechen (vgl. Abbildung 48).

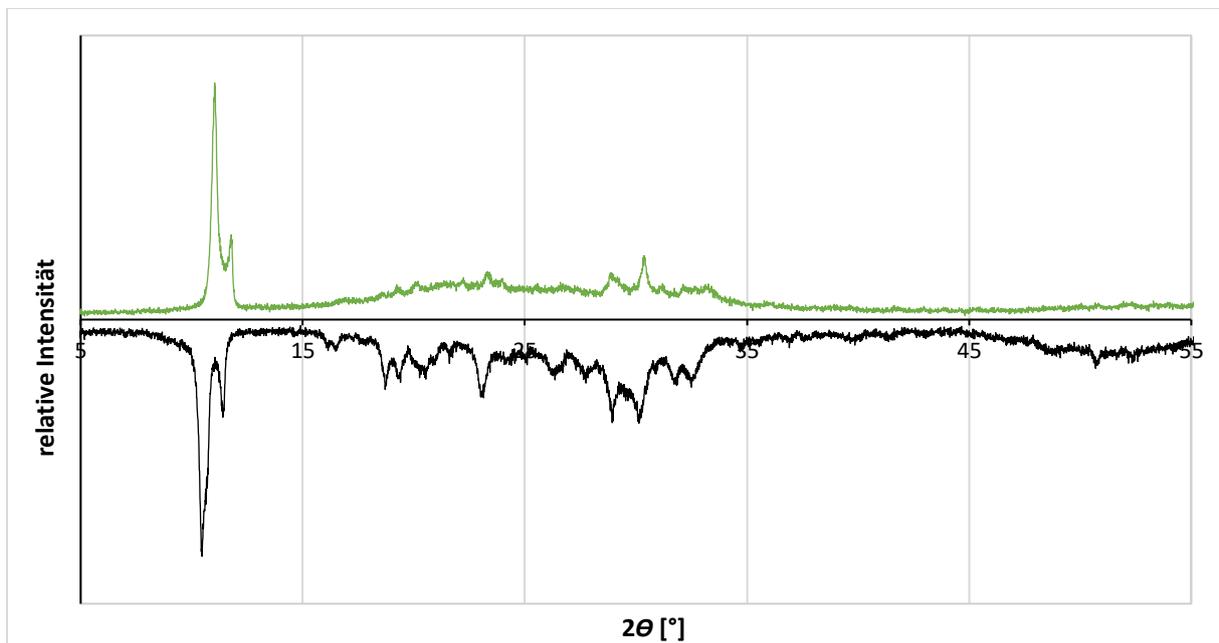


**Abbildung 47:** Produkt watteartiger Konsistenz.



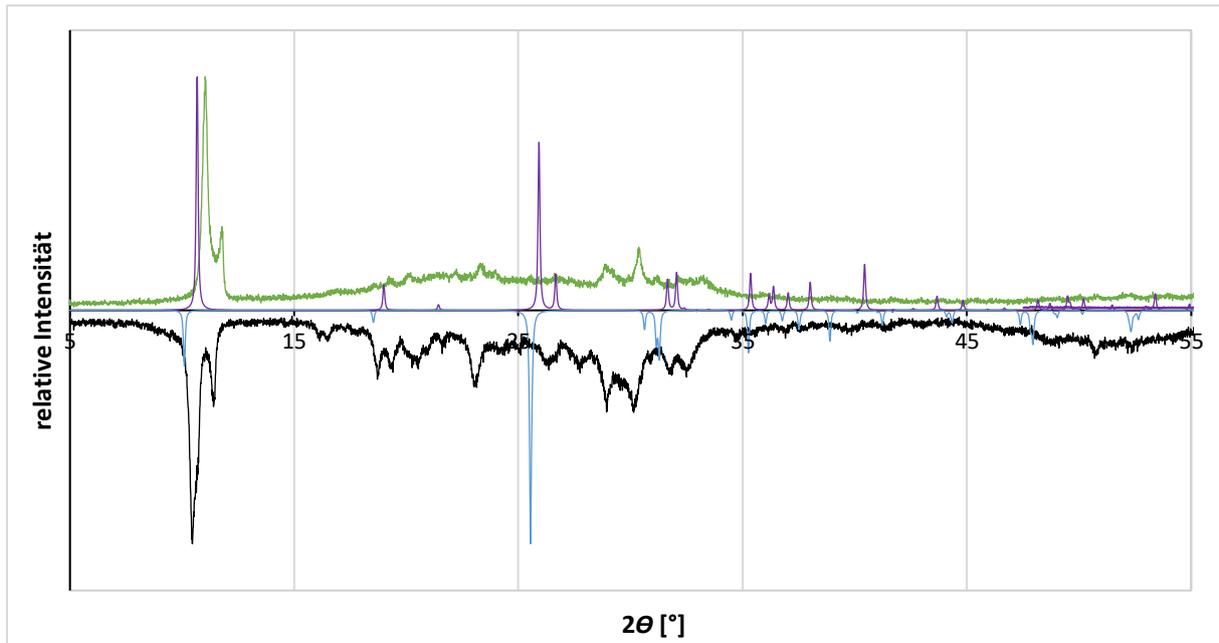
**Abbildung 48:** Farblose, feine Nadeln.

Um die Probenpräparation zu erleichtern, werden die Pulverproben mit einem geringen Anteil Glaspulver verrieben und anschließend mittels Pulverdiffraktometrie analysiert. Die gemessenen Diffraktogramme sind in Abbildung 49 dargestellt. Der bauchige Untergrund ist auf das Glaspulver zurückzuführen. Der Vergleich mit den aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen der Edukte sowie der Verbindungen  $\text{Ga}_2\text{X}_4$  erfolgt anhand der relativen Intensitäten der Reflexe in absoluter Lage (s. Kapitel 8.7, Abbildung 86 und 87). Trotz einiger Fremdreflexe ist jeweils eine bisher strukturell unbekannte Phase zu identifizieren. Die eng aufeinanderfolgenden Reflexe im Bereich von  $10 - 12^\circ$  deuten auf eine ähnliche oder sogar isotype Festkörperstruktur der beiden Verbindungen hin.



**Abbildung 49:** Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der chloridhaltigen Probe (grün) sowie der bromidhaltigen Probe (schwarz, invertiert). Bereich  $2\theta$ :  $5 - 55^\circ$ .

Durch den ersten intensiven Reflex bei einem kleinen  $2\theta$ -Winkel und die reflexarmen Diffraktogramme ist eine gewisse Analogie zu denen der Oxidhalogeniden des Galliums festzustellen. Auch die Verschiebung des Diffraktogramms zu kleineren  $2\theta$ -Winkeln mit steigendem Halogenidradius kann beobachtet werden (vgl. Abbildung 50).



**Abbildung 50:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen chloridhaltigen Probe (grün), der gemessenen bromidhaltigen Probe (schwarz, invertiert) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Difraktogrammen von GaOCl (lila) sowie GaOBr (blau, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 55°.

Abschließend lassen sich die erfolgreichen Synthesen einer unbekanntem chloridhaltigen und einer unbekanntem bromidhaltigen Verbindung festhalten. Die Ergebnisse der diffraktometrischen Analysen können durch die Analogie zu den Galliumoxydhalogeniden als Hinweis auf die Zusammensetzungen der Verbindungen als GaSCl bzw. GaSBr gedeutet werden.

### 3.3. Synthese und Charakterisierung von Galliumhalogenid-Donor-Komplexen

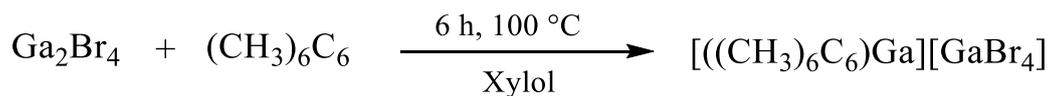
#### 3.3.1. $\pi$ -Aren-Komplexe des Typs $\text{Ar}-M^1M^2X_4$

In Kapitel 1.3.1 wurde der Stand der Forschung zu Verbindungen des Typs  $\text{Ar}-M^1M^2X_4$  ( $M^1$  = einwertiges Metall;  $M^2$  = dreiwertiges Metall;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) beschrieben. Die anorganische Basis besteht aus einem einfach negativ geladenen Tetrahalogenidometallat-Ion und einem einfach positiv geladenen Metall-Kation, an das als organischer Bestandteil ein oder mehrere Aren-Moleküle über  $\pi$ -Bindungen koordinieren. Generell erfolgt die Synthese derartiger Komplexe über die Reaktion eines gemischtvalenten Metallats bzw. bei festen Arenen ein Metallat-Aren-Gemisch mit einem Donor-Lösungsmittel. Alternativ können neue Verbindungen durch die Substitution der Aren-Moleküle leicht zugänglicher Addukte erhalten werden.

##### 3.3.1.1. $[((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Ga}][\text{GaBr}_4]$ (4)

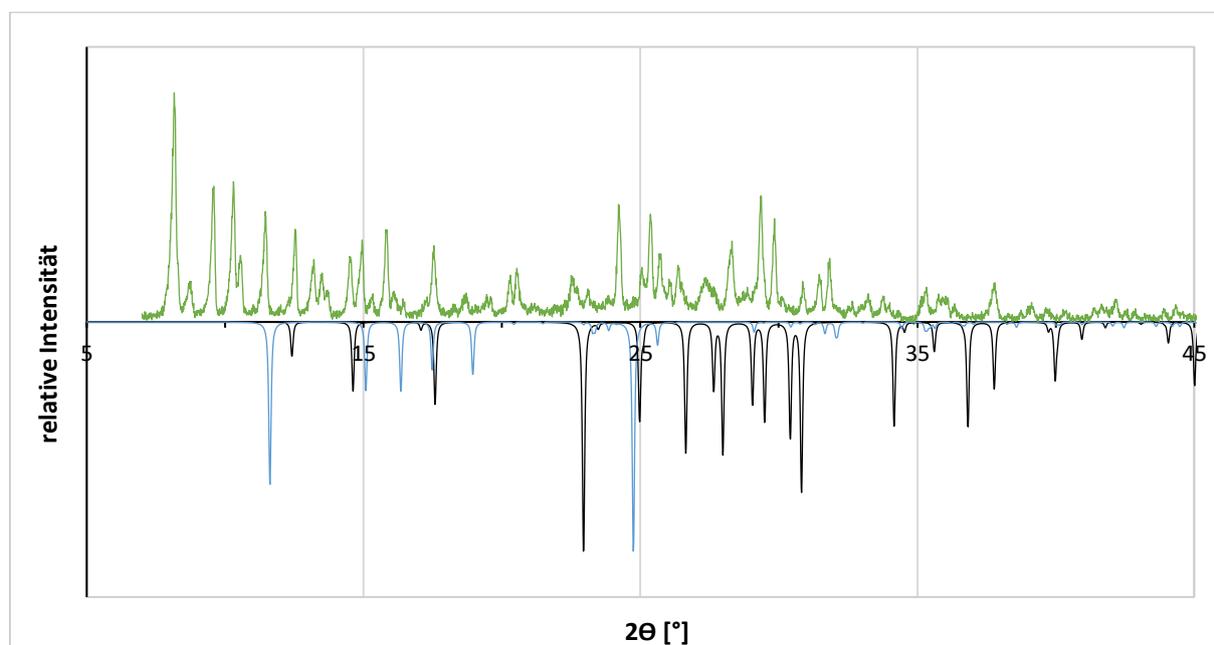
SCHMIDBAUR *et al.*<sup>[237]</sup> synthetisierten 1984 den ersten Monoaren-Komplex mit einem einfach geladenen Gallium-Kation. Durch die Umsetzung von Galliumtetrabromidogallat und Hexamethylbenzol in Toluol konnten Kristalle der Verbindung Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III) erhalten werden. Durch die Röntgenstrukturanalyse am Einkristall wurde ein erstes Strukturmodell aufgestellt, das die Koordinationssituation innerhalb der Verbindung gut beschreibt. Die Positionsparameter der Wasserstoffatome fehlen jedoch gänzlich, sodass eine Verfeinerung der Kristallstruktur und ergänzende Analytik für eine vollumfängliche Charakterisierung angestrebt werden.

Für die Umsetzung wird, statt des in der Literatur erwähnten Toluols, alternativ ein Xylol-Gemisch aus ca. 80 % *meta*-Xylol und 20 % *para*-Xylol verwendet.  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  wird zusammen mit einem Überschuss an Hexamethylbenzol bei 100 °C in Xylol gelöst und die Lösung anschließend 6 h lang gerührt. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich kleine, farblose Plättchen, die sehr druckempfindlich sind.



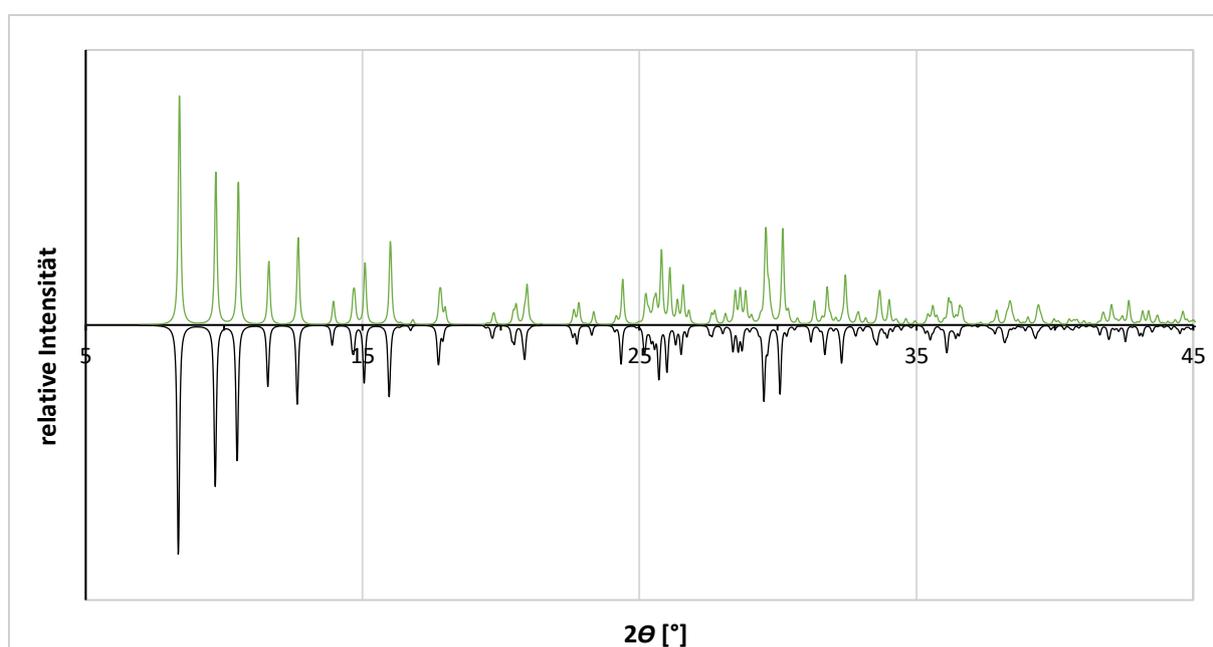
**Gleichung 8:** Darstellungsreaktion von Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III) (4).

Ein Teil der Kristalle wird isoliert und für eine erste Untersuchung mittels Pulverdiffraktometrie verwendet. In Abbildung 51 ist das experimentelle Pulverdiffraktogramm den aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen der Edukte gegenübergestellt. Der Vergleich erfolgt anhand der relativen Intensitäten der Reflexe in absoluter Lage. Die unterschiedlich breiten Reflexe des gemessenen Diffraktogramms deuten auf eine mehrphasige Probe hin. Da keine Eduktreflexe mit nennenswerter Intensität identifiziert werden können, ist dennoch von einer nahezu eduktfreien Probe auszugehen. Ein weiterer Vergleich erfolgt mit dem aus den Einkristallstrukturdaten der Erstbestimmung simulierten Diffraktogramm<sup>[237]</sup> (s. Kapitel 8.7, Abbildung 88). Die Detailanalyse bestätigt die erfolgreiche Synthese der Verbindung Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III). Vereinzelt zeigen die leichte Verunreinigung durch eine kristalline Phase unbekannter Zusammensetzung an.



**Abbildung 51:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  (schwarz, invertiert) sowie Hexamethylbenzol (blau, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 45°.

Trotz der sehr kleinen Kristallplättchen konnte ein geeigneter Einkristall isoliert und mittels Röntgenbeugungsexperiment untersucht werden. In Abbildung 52 ist das aus den Einkristallstrukturdaten simulierte Pulverdiffraktogramm von Verbindung **4** dem aus den literaturbekannten Strukturdaten simulierten Diffraktogramm gegenübergestellt. Durch den Vergleich der relativen Intensitäten der Reflexe in absoluter Lage lässt sich die Synthese der Verbindung Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III) (**4**) in reiner Form bestätigen. Die zum Teil geringe Verschiebung der Reflexe der Erstbestimmung (schwarz) zu größeren  $2\theta$ -Werten ist auf die tiefere Messtemperatur bei  $-40^\circ\text{C}$  zurückzuführen.

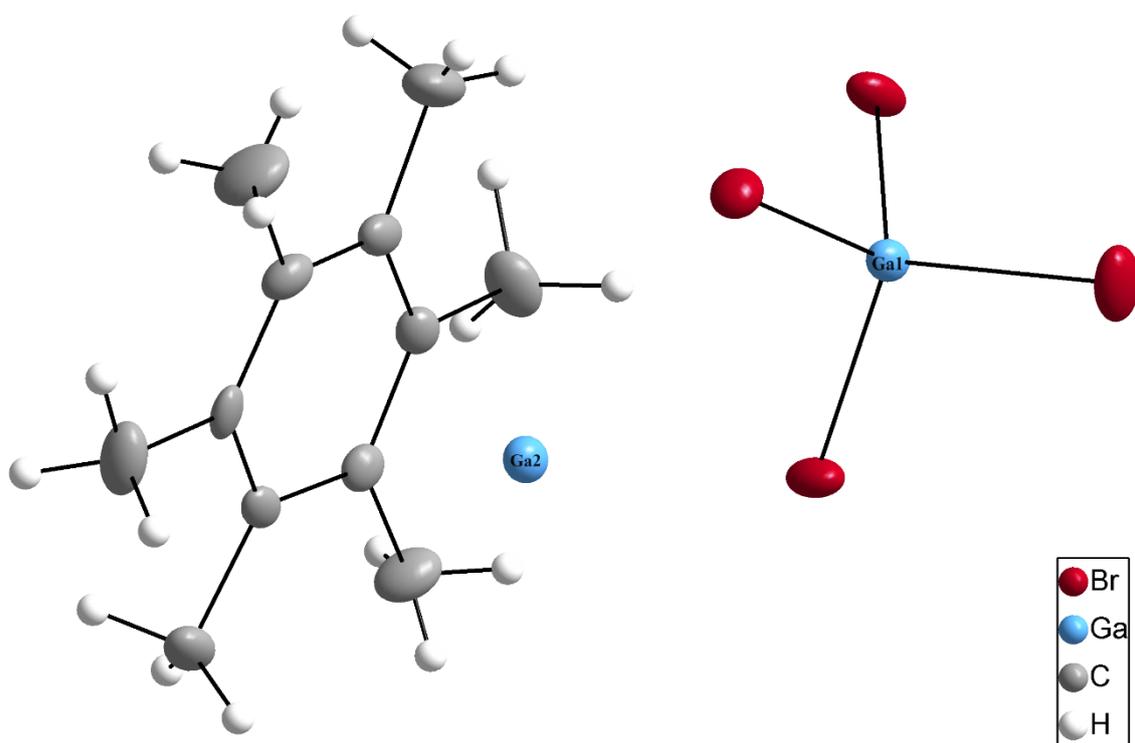


**Abbildung 52:** Vergleich der aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramme von **4** (grün) sowie von  $[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga)}[\text{GaBr}_4]]^{[237]}$  aus der Erstbestimmung (schwarz, invertiert). Bereich  $2\theta$ :  $5 - 45^\circ$ .

Tabelle 7: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 4.

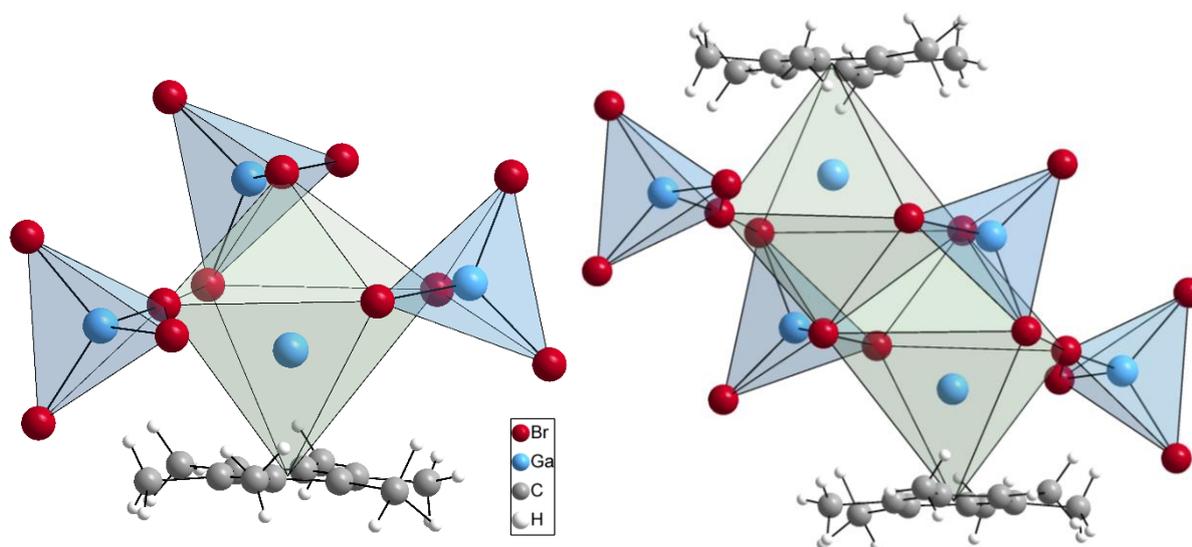
<b>Verbindung 4: <math>[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga}][\text{GaBr}_4]</math></b>	
Empirische Formel	$\text{Ga}_2\text{OC}_{12}\text{Br}_4\text{H}_{18}$
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Molare Masse [g/mol]	178,65
Messtemperatur [K]	273(2)
Kristallgröße [mm]	0,4 x 0,5 x 0,2
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Gitterparameter [ $\text{\AA}^\circ$ ]	$a = 10,8548(10)$ $\alpha = 90$ $b = 13,9570(12)$ $\beta = 103,924(4)$ $c = 12,3952(11)$ $\gamma = 90$
$V$ (Elementarzelle) [ $\text{\AA}^3$ ]	1822,7(3)
$Z$	4
$\rho$ (ber.) [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,092
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	17,35
Diffraktometer	Bruker Apex II
Strahlung, Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	Mo-K $\alpha$ ; $\lambda = 0,71073$
Absorptionskorrektur	Multiscan
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,317; 1,000
$F_{000}$	1539
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15$ $-19 \leq k \leq 19$ $-16 \leq l \leq 17$
Messbereich ( $\theta$ ) [ $^\circ$ ]	$2,235 \leq \theta \leq 25,242$
Vollständigkeit [%]	99,8
Gemessene Reflexe	18285
Unabhängige Reflexe	5343 [ $R_{\text{int}} = 0,0676$ ]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4361
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
$R$ -Werte [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	$R_1 = 0,0442$ ; $wR_2 = 0,1272$
$R$ -Werte [Alle Daten]	$R_1 = 0,0568$ ; $wR_2 = 0,1358$
GooF ( $S$ )	0,904
Reflexe (n) / Parameter (p) / restraints	5343 / 163 / 0
$\Delta\rho_{\max}$ ; $\Delta\rho_{\min}$ [ $\text{e/\AA}^3$ ]	1,250; -1,029
$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }; \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + (bP)}; \quad P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}; \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$	

Die Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Elementarzellenparametern  $a = 10,8548(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,9570(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,3952(11) \text{ \AA}$  und  $\beta = 103,924(4)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur wurde so gewählt, dass sie aus einem vollständigen Tetrabromidogallat-Ion und einem  $\text{Ga}^+$ -Ion besteht, an das über eine  $\pi$ -Bindung direkt ein Hexamethylbenzol-Molekül koordiniert ist (vgl. Abbildung 53). Die Ga1–Br-Bindungslängen des Tetrabromidogallat-Ions entsprechen mit Werten von  $2,31 \text{ \AA}$  -  $2,32 \text{ \AA}$  denen des Edukts  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$ . Mit Br–Ga1–Br-Winkeln zwischen  $108,5^\circ$  und  $111,75^\circ$  ist das Tetraeder geringfügig verzerrt (idealer Tetraederwinkel:  $109,5^\circ$ ). Die Ga2···C-Abstände des Kohlenstoffatom-Sechsrings liegen zwischen  $2,86 \text{ \AA}$  und  $2,91 \text{ \AA}$  und belegen eine geringe Abweichung zur optimalen  $\eta^6$ -Koordination. Zudem liegt das Kohlenstoffatom-Gerüst des Aren-Moleküls im Gegensatz zu unkoordiniertem Hexamethylbenzol nicht planar vor, da die Methylgruppen alternierend aus der Ebene herausragen.



**Abbildung 53:** Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III) (**4**). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Das einfach positiv geladene Gallium-Kation wird von drei Tetrabromidogallat-Ionen und einem Hexamethylbenzol-Molekül umgeben, sodass fünf Bromatome und der Mittelpunkt des Kohlenstoffatom-Sechsrings ein verzerrtes Oktaeder aufspannen (vgl. Abbildung 54, links). Die  $\text{Ga} \cdots \text{Br}$ -Abstände liegen zwischen 3,19 Å und 3,57 Å. Der  $\text{Ga} \cdots \text{Z}$ -Abstand zum Zentrum des Kohlenstoffatom-Sechsrings ist mit 2,53 Å deutlich kürzer, sodass das  $\text{Ga}^+$ -Ion nicht in der Mitte des Oktaeders sondern zum Hexamethylbenzol-Molekül verschoben vorliegt.



**Abbildung 54:** Tetraedrische (blau) und oktaedrische (grün) Koordinationspolyeder von **4** in einfacher (links) und erweiterter Umgebung (rechts).

Wird die Polyederverknüpfung betrachtet, so zeigt sich ein Verbund aus zwei Hexamethylbenzol-Molekülen mit zwei Oktaedern und vier Tetraedern (vgl. Abbildung 54, rechts). Die Oktaeder sind paarweise untereinander und zusätzlich mit zwei gemeinsamen Tetraedern kantenverknüpft. Das jeweils dritte Tetraeder ist eckenverknüpft und somit die Brücke zum nächstgelegenen Verbund. Jedes Tetraeder ist insgesamt mit drei Oktaedern verknüpft, sodass eine netzartige Schicht parallel zur kristallographischen  $bc$ -Ebene entsteht (vgl. Abbildung 55). Entlang der kristallographischen  $a$ -Achse werden die Schichten lediglich durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten, was auch erklärt, dass die Kristalle der Verbindung sehr druckempfindlich sind (vgl. Abbildung 56). Die größte Stabilität erzeugen dabei die organischen Bereiche der paarweise parallel orientierten Hexamethylbenzol-Moleküle. Die Werte der  $\text{C} \cdots \text{H}$ -Abstände liegen dabei im Bereich von 2,86 Å - 3,28 Å.

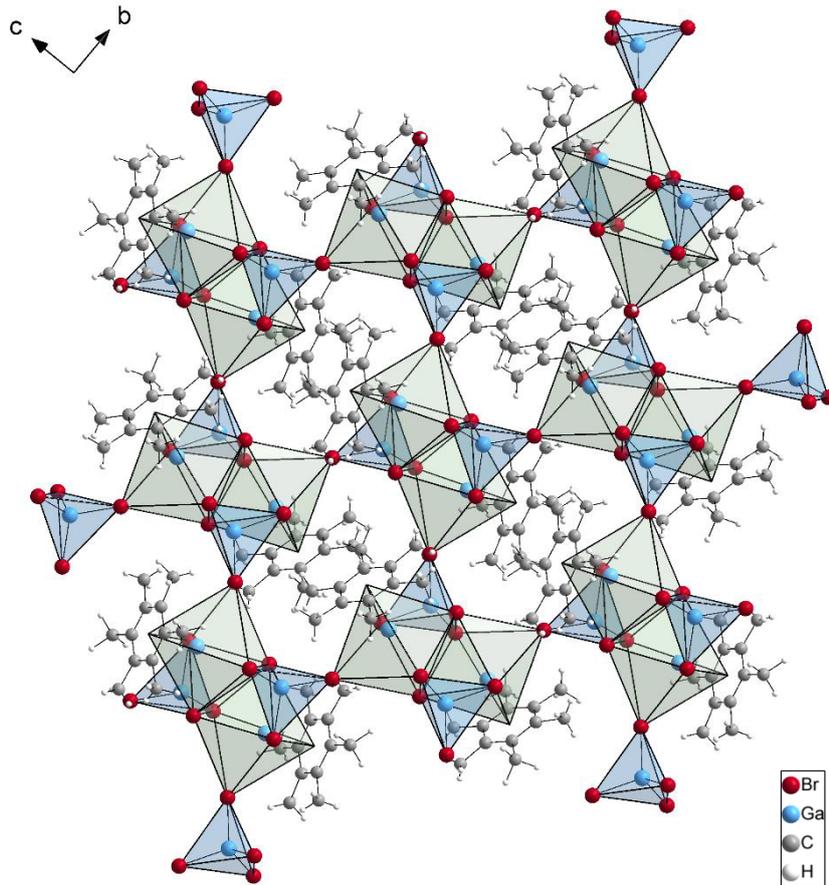


Abbildung 55: Darstellung der netzartigen Verknüpfung der Polyeder von 4.

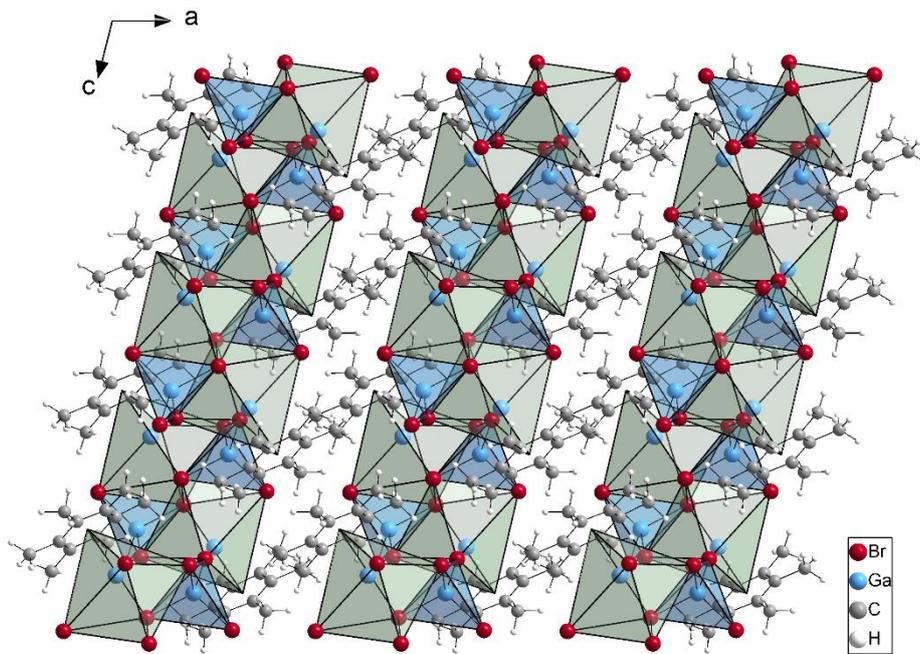


Abbildung 56: Packungsbild von 4 mit isolierten Polyederschichten.

Zur weiteren Charakterisierung wird die Substanz spektroskopisch, elementaranalytisch und thermoanalytisch untersucht. Abschließend wird der Halogenidgehalt titrimetrisch bestimmt. Für die Analytik werden geeignete Kristalle unter inerten Bedingungen isoliert, um mögliche Verunreinigungen durch anhaftende Eduktreste auszuschließen.

Alle NMR-Spektren von Verbindung **4** werden in Toluol- $d_8$  aufgenommen. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Singulets bei einer Verschiebung von 132,48 ppm und 16,87 ppm detektiert, die durch die C-Atome der Kohlenstoffatom-Sechsringe und die C-Atome der Methyl-Gruppen der Hexamethylbenzol-Moleküle hervorgerufen werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei einer Verschiebung von 2,29 ppm, das den äquivalenten H-Atomen der Methyl-Gruppen zuzuordnen ist. Folglich liegen die Hexamethylbenzol-Moleküle planar vor, was entweder auf freie Aren-Moleküle oder auf koordinierende Aren-Moleküle, die in einer sehr schnellen Austauschreaktion im dynamischen Gleichgewicht vorliegen, zurückzuführen ist.

Abbildung 57 zeigt das IR-Spektrum von Verbindung **4**. Die breite Bande im Bereich hoher Wellenzahlen bei ca.  $3400\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{O-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) sowie die Bande bei ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{O-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) verdeutlichen die hygroskopischen Eigenschaften der Verbindung, die bereits bei geringem Luftkontakt während der Probenpräparation Feuchtigkeit bindet. Dennoch können die prägnanten IR-Banden identifiziert und mit Hilfe der Literatur<sup>[63,288]</sup> zugeordnet werden. Die Banden im Bereich von  $3060 - 2820\text{ cm}^{-1}$  können den symmetrischen und asymmetrischen C-H-Streckschwingungen des Hexamethylbenzol-Liganden zugeordnet werden. Die Bande bei  $1446\text{ cm}^{-1}$  wird durch die Valenzschwingungen der C-C-Doppelbindungen des Kohlenstoffatom-Sechsrings hervorgerufen. Die charakteristische, scharfe Bande der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen ist, trotz des breiten Nachbarsignals, bei  $1380\text{ cm}^{-1}$  gut zu erkennen. Die Banden der C-H-Deformationsschwingungen liegen bei  $1059\text{ cm}^{-1}$  und  $994\text{ cm}^{-1}$ . Eine weitere Bande bei  $794\text{ cm}^{-1}$  kann der Ga-Br-Valenzschwingung zugeordnet werden. Abbildung 58 zeigt das Raman-Spektrum von Verbindung **4**. Die Linien bei  $2908\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1565\text{ cm}^{-1}$ ,  $1388\text{ cm}^{-1}$ ,  $555\text{ cm}^{-1}$ ,  $455\text{ cm}^{-1}$ ,  $354\text{ cm}^{-1}$  und  $85\text{ cm}^{-1}$  sind den Schwingungen der Hexamethylbenzol-Moleküle zuzuordnen. Die Linien  $301\text{ cm}^{-1}$ ,  $212\text{ cm}^{-1}$  und  $142\text{ cm}^{-1}$  werden durch die Schwingungen der Tetrabromidogallat-Ionen

hervorgerufen. Weitere schwache Signale sprechen für eine beginnende Zersetzung der empfindlichen Substanz.

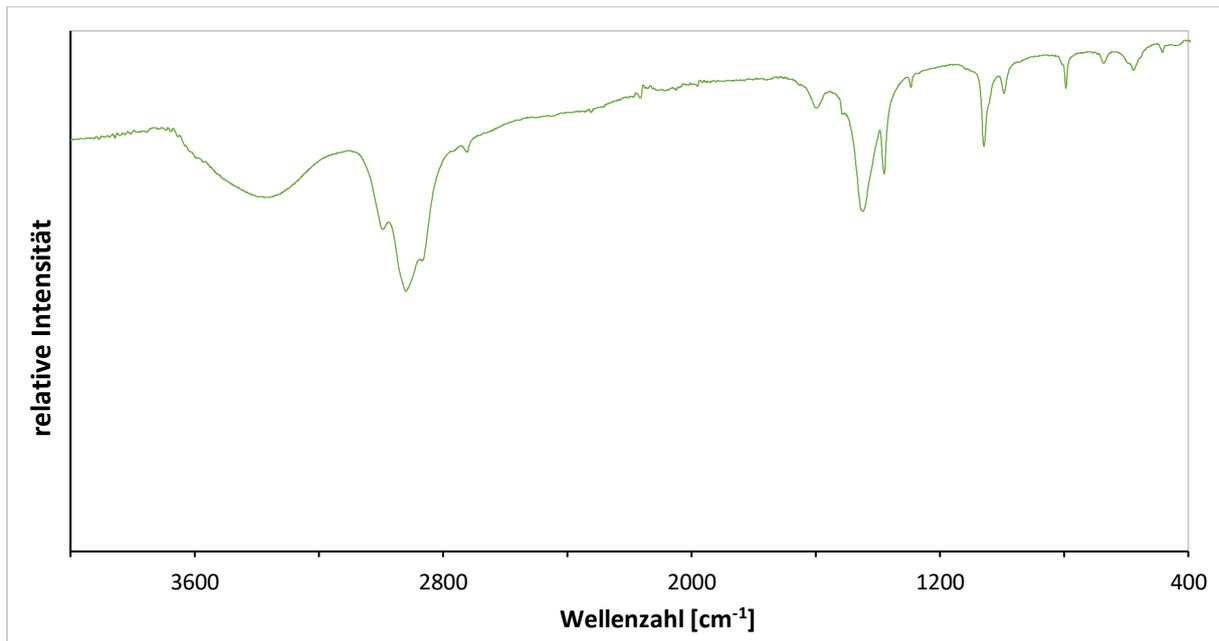


Abbildung 57: Gemessenes IR-Spektrum der Probe von 4. Bereich Wellenzahl: 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>.

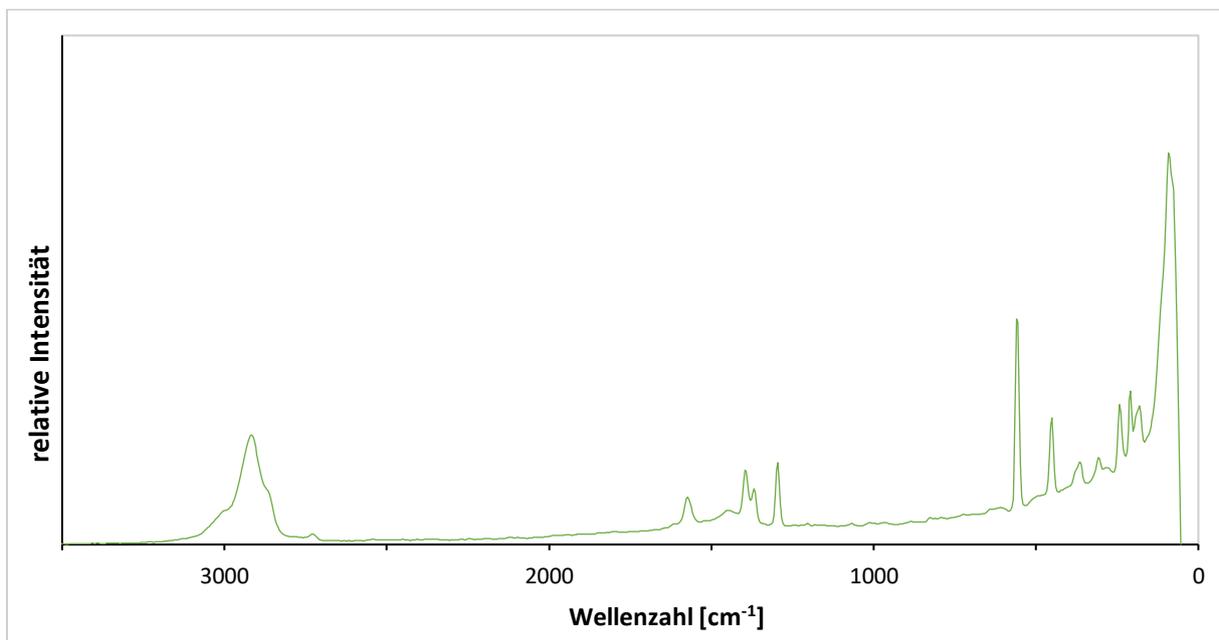


Abbildung 58: Gemessenes Raman-Spektrum der Probe von 4. Bereich Wellenzahl: 3500 – 0 cm<sup>-1</sup>.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen trotz der hygroskopischen Eigenschaften der Substanz eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten auf. Geringfügige Abweichungen können durch die beginnende Zersetzung der Verbindung durch Luftkontakt während der Probenpräparation erklärt werden. Unter thermischer Belastung schmilzt die Substanz bei einer Temperatur von 147 °C. Bestimmt wurde die maximale Temperatur zum Zeitpunkt des vollständigen Schmelzens. Die titrimetrische Bromid-Bestimmung zeigt mit einem gemittelten Bromidgehalt von 49,58 % eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert (theor. Wert: 51,44 %).

Folglich konnte die Verbindung Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III) erfolgreich einem abgewandelten Syntheseverfahren folgend synthetisiert und die Substanz weiterführend und umfassend charakterisiert werden. Die Kristallstruktur wurde maßgeblich verfeinert und durch die Bestimmung der Ortskoordinaten der Wasserstoffatome vervollständigt.

## 3.3.1.2. Übersicht zu Hexamethylbenzol-Gallium-Addukten

In der Literatur sind bisher vier Addukte von Gallium(I)-Verbindungen mit Hexamethylbenzol-Liganden bekannt. Neben den quasibinären Chlorid- und Bromid-Derivaten des Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrahalogenidogallat(III) wurden auch zwei quasiternäre Gallium-Aluminate von KÜPPERS<sup>[51]</sup> synthetisiert und charakterisiert. Allen zugrunde liegt der gleiche Aufbau der asymmetrischen Einheit, die aus einem Tetrahalogenidometallat-Ion der Form  $[MX_4]^-$  und einem einwertigen Gallium-Kation besteht, das über eine  $\eta^6$ -Bindung an ein Hexamethylbenzol-Molekül koordiniert. In Tabelle 8 sind die Raumgruppen und Gitterparameter zusammengefasst. Auffallend ist, dass die Chlorid-Verbindungen jeweils in einer trigonalen Raumgruppe kristallisieren und die beiden anderen Verbindungen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  aufgestellt und sogar isotyp zueinander sind. Ein detaillierter Vergleich der genannten Verbindungen mit strukturverwandten  $\pi$ -Aren-Komplexen erfolgt in Kapitel 3.3.1.5.

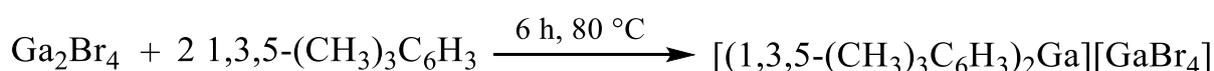
Tabelle 8: Strukturparameter der Hexamethylbenzol-Gallium-Addukte

Verbindung	RG	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]
[(HMB)Ga][GaCl <sub>4</sub> ] <sup>[228]</sup>	<i>R3m</i>	12,449(3)	12,449(3)	12,449(3)	91,01(2)	91,01(2)	91,01(2)
[(HMB)Ga][GaBr <sub>4</sub> ] ( <b>4</b> )	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	10,906(3)	13,994(5)	12,415(4)	90	103,90(2)	90
[(HMB)Ga][AlCl <sub>4</sub> ] <sup>[51]</sup>	<i>R3</i>	17,733(6)	17,733(6)	21,419(8)	90	90	90
[(HMB)Ga][AlI <sub>4</sub> ] <sup>[51]</sup>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	11,112(3)	14,503(4)	13,111(3)	90	104,01(2)	90

HMB: Hexamethylbenzol

3.3.1.3. [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga][GaBr<sub>4</sub>] (**5**)

Im Jahr 1984 konnte mit der Verbindung Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrachloridogallat(III) von SCHMIDBAUR *et. al.*<sup>[245]</sup> ein Bis(mesitylen)-Komplex eines Metalls der 13. Gruppe des Periodensystems synthetisiert und charakterisiert werden. Die Synthese eines analogen Tetrabromidogallats soll nun folgen. Entsprechend der Herstellung des Chloridogallats wird für die Synthese Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> in Mesitylen gelöst und die Lösung anschließend 6 h lang bei 80 °C gerührt. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich kleine Kristalle, die in Form farbloser Nadeln wachsen und sehr zerbrechlich sind.

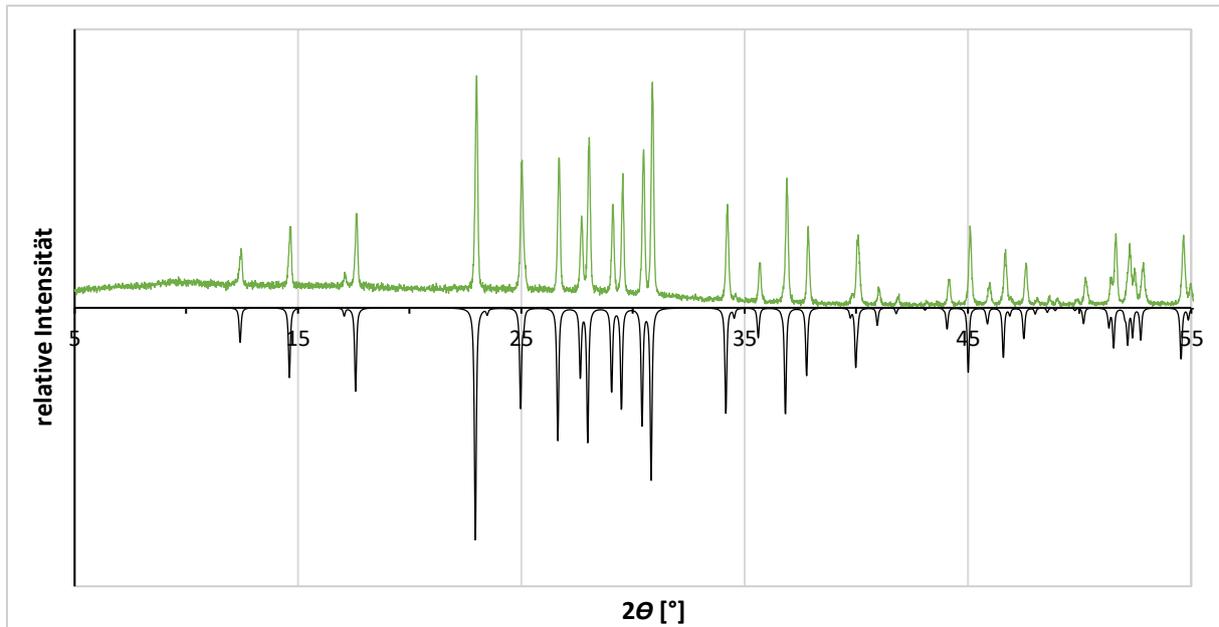


**Gleichung 9:** Darstellungsreaktion von Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidogallat(III) (**5**).

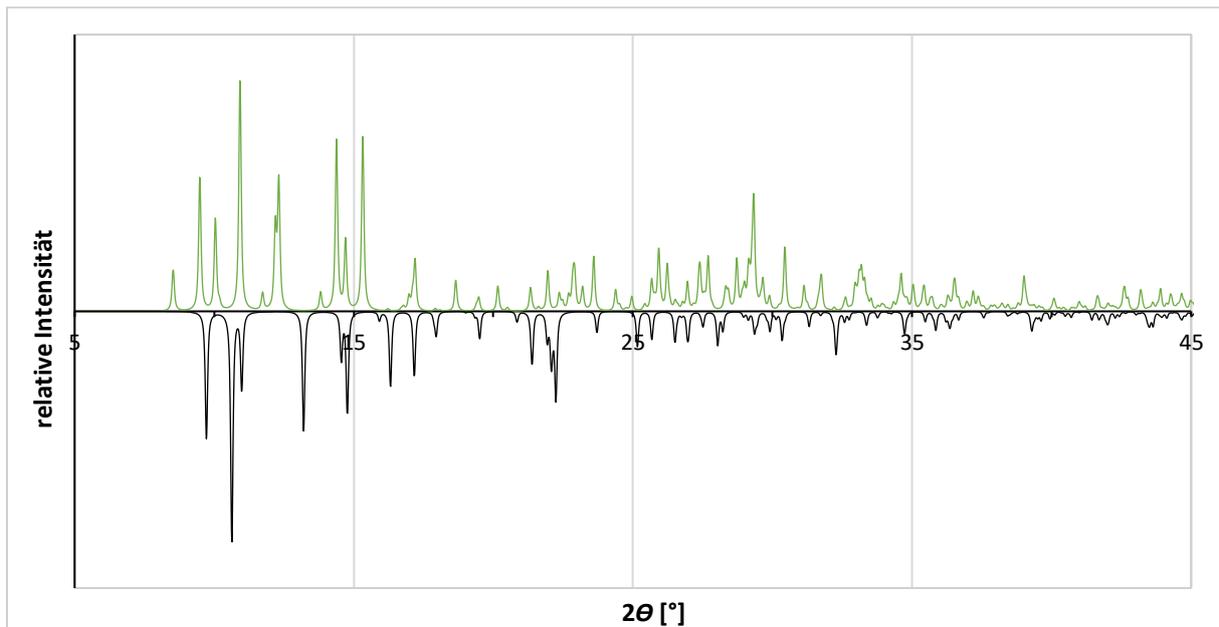
Ein Teil der Kristalle wird isoliert und für eine erste pulverdiffraktometrische Untersuchung versucht die Substanz im Vakuum von anhaftendem Lösungsmittel zu befreien, wobei allerdings ein Zerfall der Kristalle zu weißem Pulver zu beobachten ist. Das experimentelle Pulverdiffraktogramm wird dem aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm des Edukts Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> gegenübergestellt (vgl. Abbildung 59). Durch den Vergleich der relativen Intensitäten der Reflexe in absoluter Lage ist zu erkennen, dass die gemessene Probe ausschließlich Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> enthält. Offensichtlich ist die aus der Reaktionslösung erhaltene Substanz arenhaltig, aber nicht vakuumstabil. Auch diverse Versuche, die Kristalle behutsam zu trocknen, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis, sodass eine Aussage bezüglich der Zusammensetzung auf diesem Wege nicht zu erreichen ist. Daher wird eine Strukturbestimmung am Einkristall angestrebt.

Obwohl nur sehr kleine, zerbrechliche Nadeln verfügbar waren, konnte ein geeignetes Exemplar isoliert und mittels Röntgenbeugungsexperiment untersucht werden. Das Ergebnis bestätigt die Synthese der bislang unbekanntes Verbindung Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidogallat(III) (**5**). Das aus den erhaltenen Strukturdaten simulierte Pulverdiffraktogramm dieses Bis(aren)komplexes zeigt keine Fremdre reflexe des Edukts Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (s. Kapitel 8.7, Abbildung 89) oder anderer möglicher Zersetzungsprodukte. Die Kristallnadeln

scheinen somit in perfluoriertem Öl kurzzeitig stabil zu sein. Eine Gegenüberstellung mit dem simulierten Diffraktogramm des formelanalogen Chloridderivats erfolgt in Abbildung 60. Aufgrund der gänzlich unterschiedlichen Reflexmuster kann eine Isotypiebeziehung der beiden Verbindungen ausgeschlossen werden.



**Abbildung 59:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probenach Einwirkung von Vakuum (grün) und dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (schwarz, invertiert). Bereich 2 $\theta$ : 5 - 55°.

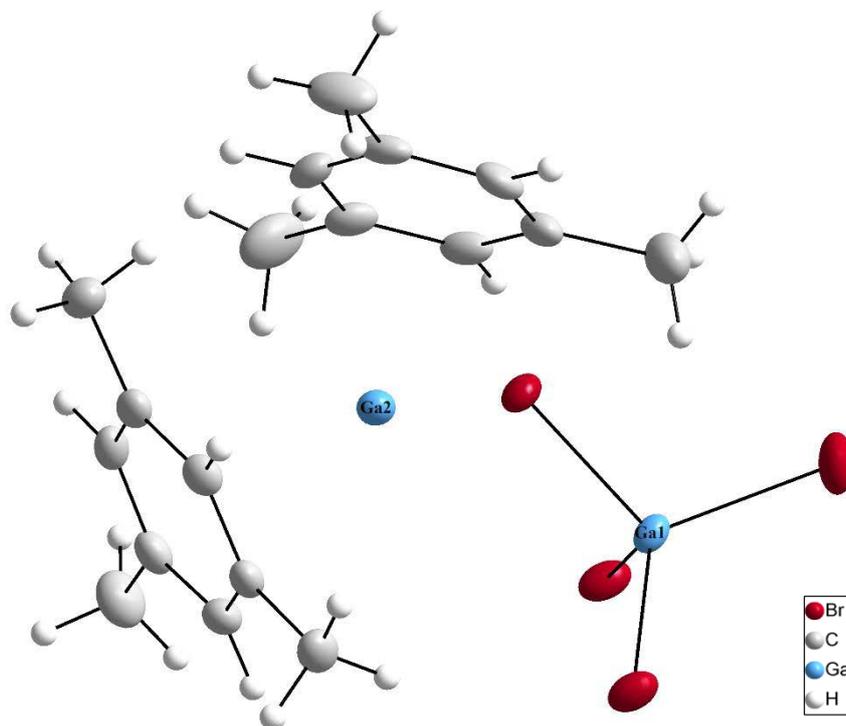


**Abbildung 60:** Vergleich der aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramme von **5** (grün) sowie [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga][GaCl<sub>4</sub>]<sup>[245]</sup> (schwarz, invertiert). Bereich 2 $\theta$ : 5 - 45°.

Tabelle 9: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 5.

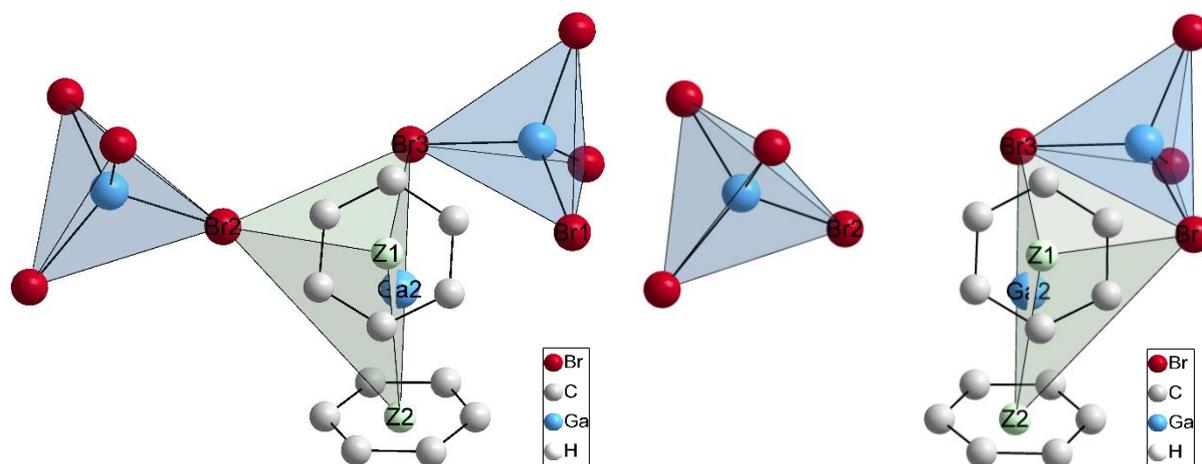
<b>Verbindung 5: [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga][GaBr<sub>4</sub>]</b>	
Empirische Formel	Ga <sub>2</sub> C <sub>18</sub> Br <sub>4</sub> H <sub>24</sub>
Habitus, Farbe	Nadeln, farblos
Molare Masse [g/mol]	699,45
Messtemperatur [K]	100(2)
Kristallgröße [mm]	0,07 x 0,11 x 0,04
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Gitterparameter [Å/°]	<i>a</i> = 10,4711(1) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 12,8099(2) <i>β</i> = 94,674(1) <i>c</i> = 17,6601(3) <i>γ</i> = 90
<i>V</i> (Elementarzelle) [Å <sup>3</sup> ]	2360,94(6)
<i>Z</i>	2
<i>ρ</i> (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1,986
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	10,710
Diffraktometer	Rigaku XtraLAB
Strahlung, Wellenlänge [Å]	Cu-K <sub>α</sub> ; <i>λ</i> = 1,54184
Absorptionskorrektur	Multiscan
<i>T</i> <sub>min</sub> ; <i>T</i> <sub>max</sub>	0,442; 1,000
<i>F</i> <sub>000</sub>	1336
Indexgrenzen	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Messbereich ( <i>θ</i> ) [°]	4,269 ≤ <i>θ</i> ≤ 65,000
Vollständigkeit [%]	100
Gemessene Reflexe	20890
Unabhängige Reflexe	4022 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0384]
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	3821
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
<i>R</i> -Werte [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0285; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0769
<i>R</i> -Werte [Alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0303; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0779
GooF ( <i>S</i> )	1,081
Reflexe ( <i>n</i> ) / Parameter ( <i>p</i> ) / restraints	4022 / 223 / 0
Δ <i>ρ</i> <sub>max</sub> ; Δ <i>ρ</i> <sub>min</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0,973; -0,714
$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }; \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + (bP)}; \quad P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}; \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$	

Die Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Verbindung **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Elementarzellenparametern  $a = 10,4711(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,8099(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,6601(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 94,674(1)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit wurde so gewählt, dass sie aus einem vollständigem Tetrabromidogallat-Ion und einem  $\text{Ga}^+$ -Ion besteht, an das über  $\pi$ -Bindungen zwei Mesitylen-Moleküle koordiniert sind (vgl. Abbildung 61).



**Abbildung 61:** Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidogallat(III) (**5**). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Die Ga1–Br-Bindungslängen des Tetrabromidogallat-Ions entsprechen mit Werten zwischen 2,31 Å und 2,34 Å denen des Edukts  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$ . Mit Br–Ga1–Br-Winkeln von  $106,3^\circ$  -  $110,4^\circ$  ist das Tetraeder geringfügig verzerrt (idealer Tetraederwinkel:  $109,5^\circ$ ). Die Ga2 $\cdots$ C-Abstände zu den Kohlenstoffatom-Sechsringen liegen zwischen 2,97 Å und 3,05 Å bzw. zwischen 3,00 Å und 3,14 Å und belegen jeweils eine geringe Abweichung von der optimalen  $\eta^6$ -Koordination. Betrachtet man die Umgebung des einwertigen  $\text{Ga}^+$ -Ions sind zwei flächenverknüpfte, verzerrte Tetraeder zu erkennen, die jeweils durch zwei Bromatome und die beiden Zentren (Z) der  $\text{C}_6$ -Ringe der Mesitylen-Moleküle aufgespannt werden (vgl. Abbildung 62). Ga2 liegt dabei auf der gemeinsamen Fläche der Tetraeder.



**Abbildung 62:** Darstellung der Tetraeder von **5** mit jeweils einem der beiden verzerrten Tetraeder um Ga2 (grün). (Die Methyl-Gruppen der Mesitylen-Moleküle werden für eine bessere Übersicht vernachlässigt.)

Die beiden Tetrabromidogallat-Tetraeder (blau) sind an das erste Tetraeder um Ga2 (grün) eckenverknüpft (vgl. Abbildung 62, links). Das zweite Tetraeder um Ga2 (grün) hingegen wird nur von einem Gallat-Ion (blau), dafür aber chelatisierend gebunden und ist somit kantenverknüpft (vgl. Abbildung 62, rechts). Die Atomabstände sind in Tabelle 10 aufgelistet und zeigen mit deutlich kürzeren Abständen von Ga2 zu Z1 bzw. Z2 eine Verschiebung des Ga2 in Richtung der Mesitylen-Moleküle. Die Winkel belegen mit Werten von  $67,6^\circ$  -  $134,4^\circ$  (vgl. Tabelle 11) die starke Verzerrung der tetraedrischen Koordination.

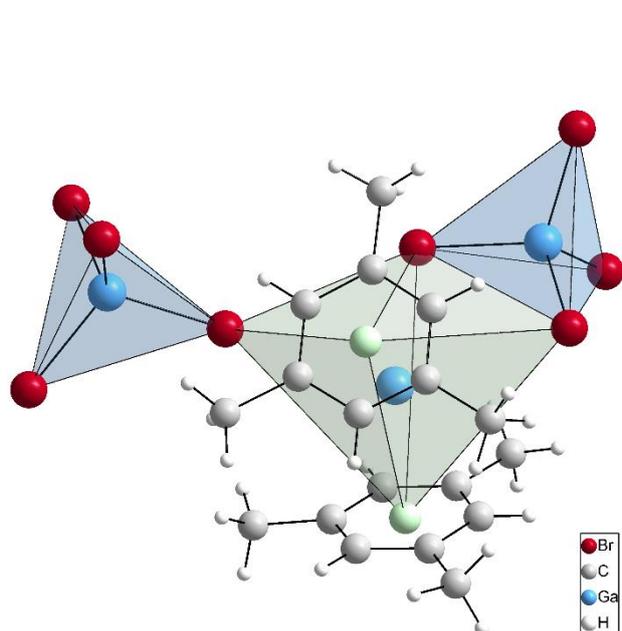
**Tabelle 10:** Ausgewählte Atomabstände der tetraedrisch angeordneten Nachbaratome von Ga2

Einfach koordinierende Tetragallat-Tetraeder			Chelatisierendes Tetragallat-Tetraeder		
Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]	Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Ga2	Br2	3,59	Ga2	Br1	3,37
Ga2	Br3	3,35	Ga2	Br3	3,35
Ga2	Z1	2,67	Ga2	Z1	2,67
Ga2	Z2	2,74	Ga2	Z2	2,74

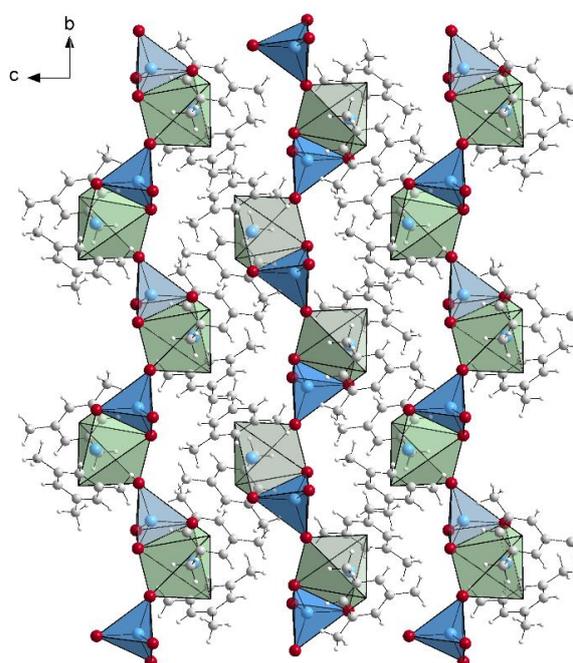
**Tabelle 11:** Ausgewählte Winkel zu den tetraedrisch angeordneten Nachbaratomen von Ga2

Einfach koordinierende Tetragallat-Tetraeder				Chelatisierendes Tetragallat-Tetraeder			
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
Z1	Ga2	Z2	134,4	Z1	Ga2	Z2	134,4
Z1	Ga2	Br2	95,9	Z1	Ga2	Br1	97,6
Z1	Ga2	Br3	112,5	Z1	Ga2	Br3	112,5
Z2	Ga2	Br2	98,4	Z2	Ga2	Br1	101,6
Z2	Ga2	Br3	113,0	Z2	Ga2	Br3	113,0
Br2	Ga2	Br3	68,4	Br1	Ga2	Br3	67,6

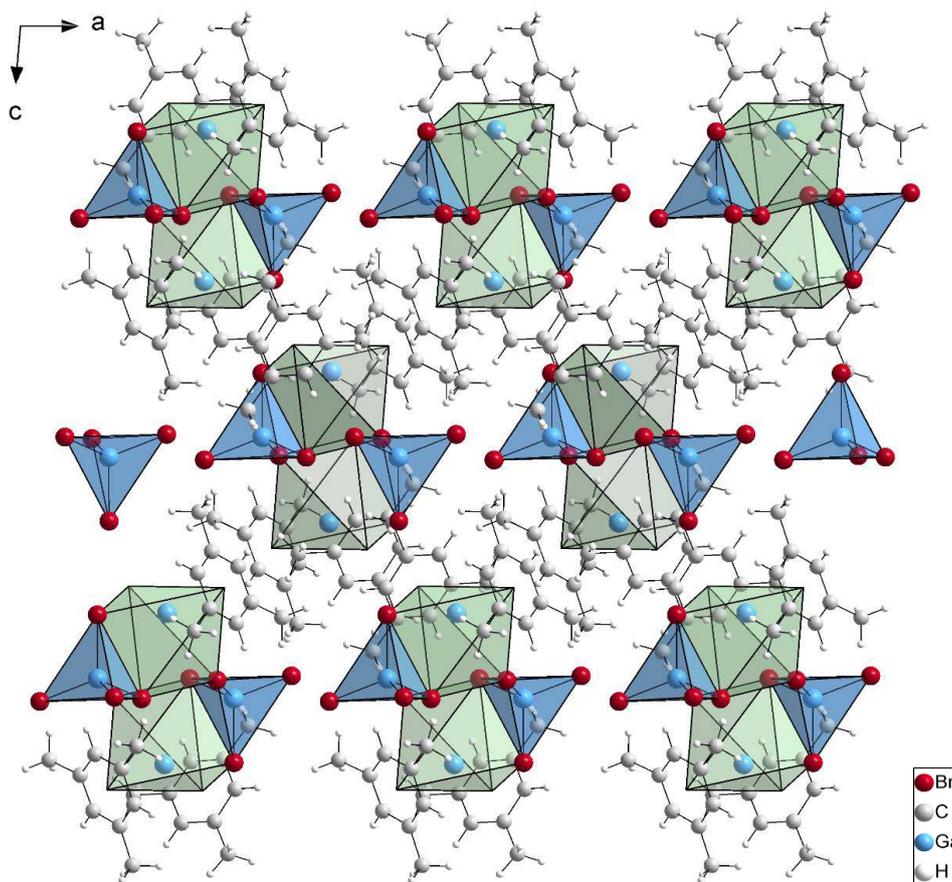
Die vollständige Koordinationssphäre des Ga<sub>2</sub> ist in Abbildung 63 dargestellt. Durch die alternierende Verknüpfung der Polyeder werden zickzackartige anorganische Ketten ausgebildet, die durch die Aren-Moleküle, also durch organische Strukturbereiche, isoliert werden (vgl. Abbildung 64). Ein dreidimensionaler Verbund wird lediglich über Van-der-Waals-Wechselwirkungen erreicht, die vor allem zwischen den paarweise parallel angeordneten Mesitylen-Molekülen ausgebildet werden (vgl. Abbildung 65). Die C···H-Abstände liegen dabei im Bereich von 3,27 Å - 3,67 Å. Dieser Festkörperaufbau erklärt die druckempfindlichen, nadelartigen Kristalle von Verbindung **5**.



**Abbildung 63:** Vollständige Koordinationsumgebung des Ga<sup>+</sup>-Kations und verknüpfte Tetrabromidogallat-Ionen (blau).



**Abbildung 64:** Festkörperpackung von **5** mit kettenartiger Verknüpfung der Polyeder.



**Abbildung 65:** Packungsbild von **5** mit isolierten Polyederketten entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Zur weiteren Charakterisierung wird die Substanz spektroskopisch, elementaranalytisch und thermoanalytisch untersucht. Abschließend wird der Halogenidgehalt titrimetrisch bestimmt. Für die Analytik werden geeignete Kristalle unter inerten Bedingungen isoliert und bei behutsamer Vorgehensweise annähernd vollständig *in vacuo* von anhaftendem Lösungsmittel befreit, um eine vorzeitige Zersetzung der Verbindung unter zu geringem Druck zu verhindern.

Die NMR-Spektren von Verbindung **5** werden in THF-*d*<sub>8</sub> aufgenommen. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden drei Singulets bei einer Verschiebung von 138,12 ppm (**C**<sub>arom</sub>), 127,63 ppm (CH) und 21,38 ppm (CH<sub>3</sub>) detektiert, die durch die C-Atome des Kohlenstoffatom-Sechsrings und die C-Atome der Methyl-Gruppen der Mesitylen-Moleküle hervorgerufen werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ein Signal der äquivalenten H-Atome der Methyl-Gruppen bei einer Verschiebung von 2,22 ppm und ein Signal der an den aromatischen Kohlenstoffatom-Sechsring gebundenen H-Atome bei einer Verschiebung von 6,74 ppm. Eine Aussage über die Koordination der Mesitylen-Moleküle kann nicht getroffen werden.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen trotz der hygroskopischen Eigenschaften der Substanz eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten auf. Geringfügige Abweichungen können durch beginnende Zersetzung der empfindlichen Verbindung erklärt werden. Unter thermischer Belastung zersetzt sich die Substanz ab einer Temperatur von ca. 106 °C. Die titrimetrische Bromid-Bestimmung zeigt mit einem gemittelten Bromidgehalt von 44,63 % eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert (theor. Wert: 45,70 %).

Folglich konnte die bislang unbekannte Verbindung Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidogallat(III) erfolgreich synthetisiert, die Kristallstruktur vollständig aufgeklärt und die Substanz umfangreich charakterisiert werden.

## 3.3.1.4. Übersicht zu Mesitylen-Gallium-Addukten

Mesitylen spielt als Ligand für die Verbindungsklasse der  $\pi$ -Aren-Komplexe eine wichtige Rolle. Einige Verbindungen mit Mesitylen, einem einwertigen Gallium-Kation und einem Tetrahalogenidometallat-Ion der Form  $[MX_4]^-$  sind bereits literaturbekannt. Zu den quasiternären Verbindungen zählen die chlorid- und bromidhaltigen Bis(aren)addukte der Tetrahalogenidoaluminat- und insbesondere das einzige iodidhaltige und zugleich alleinige monoarenkoordinierte Mesitylengallium(I)-tetraiodidoaluminat(III), die alle von FRANK und KÜPPERS<sup>[252]</sup> synthetisiert und charakterisiert wurden. Dem quasibinären Tetrachloridogallat konnte im Rahmen dieser Arbeit nun auch die Kristallstruktur des Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidogallat(III) (**5**) an die Seite gestellt werden, das isotyp zum Aluminat  $[(\text{Mes})_2\text{Ga}][\text{AlBr}_4]$  ist. In Tabelle 12 sind die Raumgruppen und Gitterparameter der Verbindungen zusammengefasst. Auffallend ist, dass allen Festkörperpackungen ein monoklines Kristallsystem zugrunde liegt und bislang nur zwei verschiedene Raumgruppen zu finden sind. Ein detaillierter Vergleich der genannten Verbindungen mit strukturverwandten  $\pi$ -Aren-Komplexen erfolgt im nachfolgenden Kapitel 3.3.1.5.

Tabelle 12: Strukturparameter der Mesitylen-Gallium-Addukte.

Verbindung	RG	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]
$[(\text{Mes})_2\text{Ga}][\text{AlCl}_4]$ <sup>[252]</sup>	<i>Cc</i>	17,748(14)	10,858(6)	12,988(10)	90	110,21(6)	90
$[(\text{Mes})_2\text{Ga}][\text{AlBr}_4]$ <sup>[252]</sup>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	10,555(4)	13,005(6)	17,726(7)	90	94,62(3)	90
$[(\text{Mes})\text{Ga}][\text{AlI}_4]$ <sup>[252]</sup>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	8,396(3)	13,868(3)	15,749(6)	90	100,93(3)	90
$[(\text{Mes})_2\text{Ga}][\text{GaCl}_4]$ <sup>[245]</sup>	<i>Cc</i>	17,717(3)	10,856(2)	12,959(2)	90	110,21(1)	90
$[(\text{Mes})_2\text{Ga}][\text{GaBr}_4]$ ( <b>5</b> )	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	10,471(1)	12,810(2)	17,660(3)	90	94,67(1)	90

Mes: Mesitylen

3.3.1.5. Vergleichende Betrachtung von  $\pi$ -Aren-Metall-Komplexen

In der Literatur ist eine beachtliche Anzahl von Metall-Komplexen mit  $\pi$ -Aren-Koordination und einfach negativ geladenen Tetrahalogenidometallat-Ionen zu finden. Neben Verbindungen mit Lanthanoiden sind auch solche mit Metallen der 13. und 14. Gruppe sowie mit Übergangsmetallen zahlreich vertreten. Für eine sinnvolle Einordnung der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen in das umfangreiche Literaturumfeld werden daher ausschließlich strukturverwandte Komplexe mit Metallen der 13. Gruppe betrachtet, die dem Formeltyp  $\text{Ar}-M^l M^2 X_4$  folgen. Wie bereits in Kapitel 1.3.1 beschrieben, beinhalten die Kristallstrukturen dieses Typs ein Tetrahalogenidometallat-Ion mit einem dreiwertigen Metall ( $M^2$ ), das insgesamt eine negative Ladung trägt, und ein einwertiges Metall-Kation ( $M^l$ ), das an ein oder mehrere Aren-Moleküle koordiniert. Die Vielfalt der Aren-Moleküle reicht dabei von Benzol bis Hexaethylbenzol, und sogar Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Cyclophanen sind bekannt, welche von der Arbeitsgruppe um H. SCHMIDBAUR<sup>[238,239,242,246,251]</sup> charakterisiert wurden.

Durch einen detaillierten Vergleich der Bindungssituationen soll eine Aussage bezüglich der Stabilität der Komplexe getroffen werden. Betrachtet wird zunächst der Abstand des einwertigen Metall-Kations zu den Aren-Molekülen sowie zu den angrenzenden Halogenidionen der Tetrahalogenidometallate. Die Metallionen und Arene sind dabei bezüglich des sterischen Anspruchs aufsteigend gelistet (vgl. Tabelle 13). Auffällig ist, dass bisher keine Verbindungen mit einem einwertigen Aluminium als Zentralatom, aber vor allem Verbindungen mit dem ähnlich großen  $\text{Ga}^+$ -Kation bekannt sind. Der geringere Van-der-Waals-Radius und die hohe Elektronegativität von Gallium im Vergleich zu den anderen Metallen der 13. Gruppe scheinen besonders geeignet für eine stabile Koordination an ein oder mehrere Aren-Moleküle zu sein. Bei genauerer Betrachtung ist zu erkennen, dass der  $M^l$ -Z-Abstand des  $\text{Ga}^+$ -Kations zum Zentrum des Aren-Sechsrings mit steigender Zahl der Methylgruppen des Arens sinkt. Dieser Trend wird durch den zunehmenden induktiven Effekt der Methylgruppen und die somit steigende Basizität der Aren-Moleküle hervorgerufen. Die  $M^l$ -X-Abstände des einwertigen Kations zu den Halogenidionen des anionischen Tetraeders spielen ebenso eine wichtige Rolle für die Stabilität der Verbindungen. Sie sind meist deutlich größer als die  $M^l$ -Z-Abstände und binden folglich schwächer an das Kation. Dennoch vervollständigen sie die polyedrische Umgebung des  $\text{Ga}^+$ -Kations. Generell sind die Atomabstände der genannten

Festkörperstrukturen im Vergleich zu denen anderer Verbindungen relativ groß, weshalb sie nur mäßig stabile, kleine und druckempfindliche Kristalle bilden.

Auch einige Verbindungen mit Indium bzw. Thallium als Zentralatom, die allesamt mindestens als Bis(aren)-Komplexe vorliegen, sind in der Literatur zu finden. Bemerkenswert ist, dass die beiden einzigen bekannten Indiumverbindungen (**XX**, **XXI**) quasibinäre Bromid-Derivate sind. Sie werden als äußerst instabil beschrieben, sodass dies auch für weitere  $\text{In}^{\text{I}}$ -Verbindungen dieses Formeltyps zu erwarten ist. Bereits 1984 wurde über die Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung Hexamethylbenzolindium(I)-tetrabromidoindat(III) berichtet, doch erfolgte bis heute keine Veröffentlichung struktureller Daten.<sup>[248]</sup> Für Verbindungen mit  $\text{Tl}^+$ -Kationen sind sowohl Tetrachloridoaluminate als auch chlorid- und bromidhaltige Gallate bekannt. Wie bereits in der Einleitung erwähnt (s. Kapitel 1.1.), wird die einwertige Form des Thallium-Kations energetisch bevorzugt, weshalb Thallium, im Vergleich zu Indium, stabilere Verbindungen ausbildet, obwohl es das größere Atom ist und eine geringere Elektronegativität besitzt. Neben diesen Kenngrößen hat auch die Struktur und die Größe der Aren-Moleküle einen Einfluss auf die Stabilität der  $\text{Tl}^+$ -Verbindungen. Gering methylierte Aren-Moleküle bilden, ebenso wie sterisch anspruchsvolle Moleküle, keine stabilen Verbindungen mit Thallium-Kationen als Zentralatom aus. Bevorzugt werden demnach teilmethylierte Arene, die einen begrenzten sterischen Anspruch besitzen, sodass die Liganden optimal ineinander verzahnen können. Zudem muss der induktive Effekt, der durch die Methylgruppen erzeugt wird, ausreichend groß sein, um die Verbindung elektronisch stabilisieren zu können. Allgemein ist festzustellen, dass vor allem Mesitylen ein geeignetes Aren für diesen Verbindungstyp darstellt, da für jede bisher bekannte Kombination der Metalle der 13. Gruppe mindestens ein Komplex mit diesem Aren existiert. Dazu zählen sowohl Chloridometallate (**III**, **XIII**) und Bromidometallate (**IV**, **5**, **XX**, **XXIII**, **XXVI**) und auch ein Iodidometallat (**V**) ist bekannt. Zusätzliche Modifikationen von Verbindungen des vorliegenden Formeltyp sind bisher nicht bekannt.

### 3. Forschungsergebnisse

**Tabelle 13:** Strukturinformationen der  $\pi$ -Aren-Komplexe mit Metallen der 13. Gruppe.

#	M <sup>1</sup>	M <sup>2</sup>	X	Aren(e)	M <sup>1</sup> -C [Å]	M <sup>1</sup> -Z [Å]	M <sup>1</sup> -X [Å]	Z <sup>1</sup> ...M <sup>1</sup> ...Z <sup>2</sup> [°]
I <sup>[51]</sup>	Ga	Al	Cl	<i>meta</i> -Xylol <i>para</i> -Xylol	2,95 - 3,03	2,65 2,63	3,24 - 3,43 3,10 - 3,44	-
II <sup>[51]</sup>	Ga	Al	Br	<i>meta</i> -Xylol	2,95 - 3,02	2,65	3,26 - 3,52	-
III <sup>[252]</sup>	Ga	Al	Cl	Mesitylen Mesitylen	2,96 - 3,04 2,97 - 3,05	2,69 2,69	3,27 - 3,32	136,2
IV <sup>[252]</sup>	Ga	Al	Br	Mesitylen Mesitylen	2,99 - 3,05 3,03 - 3,10	2,68 2,76	3,37 - 3,70	133,5
V <sup>[252]</sup>	Ga	Al	I	Mesitylen	3,01 - 3,06	2,69	3,43 - 3,55	-
VI <sup>[51]</sup>	Ga	Al	Cl	Durol	2,74 - 2,99	2,49	3,24 - 3,85	-
VII <sup>[51]</sup>	Ga	Al	Cl	Pentamethylbenzol	2,91 - 2,93 2,84 - 2,98	2,56 2,56	3,22 - 3,49 3,15 - 3,54	-
VIII <sup>[51]</sup>	Ga	Al	Cl	Hexamethylbenzol	2,85 - 2,95 2,79 - 2,80	2,52 2,53	3,12 - 3,66 3,55 - 3,60	-
IX <sup>[51]</sup>	Ga	Al	I	Hexamethylbenzol	2,89 - 2,94	2,56	3,37 - 3,57	-
X <sup>[51]</sup>	Ga	Al	Cl	Hexaethylbenzol	2,81 - 2,95	2,51	3,20 - 3,21	-
XI <sup>[243]</sup>	Ga	Ga	Cl	Benzol Benzol	3,19 - 3,29 3,02 - 3,15	2,76 2,93	3,72	118,1
XII <sup>[244]</sup>	Ga	Ga	Br	Benzol Benzol	3,04 - 3,16 3,24 - 3,36	2,78 3,00	3,21 - 3,48	116,9
XIII <sup>[245]</sup>	Ga	Ga	Cl	Mesitylen Mesitylen	2,98 - 3,05 2,97 - 3,06	2,67 2,67	3,25 - 3,27	136,5
5	Ga	Ga	Br	Mesitylen Mesitylen	2,97 - 3,05 3,00 - 3,14	2,67 2,74	3,35 - 3,59	134,4
XIV <sup>[240]</sup>	Ga	Ga	Cl	Tetramethylbenzol Toluol	2,98 - 3,02 3,21 - 3,45	2,64 3,04	3,11 - 3,99	118,7
XV <sup>[228]</sup>	Ga	Ga	Cl	Hexamethylbenzol	2,77 - 2,91	2,43 2,51	2,77 - 2,91	-
4	Ga	Ga	Br	Hexamethylbenzol	2,68 - 2,91	2,53	3,19 - 3,37	-
XVI <sup>[239]</sup>	Ga	Ga	Br	[2.2]Paracyclophan	2,92 - 3,25	2,73	3,38 - 3,47	131,1
XVII <sup>[242]</sup>	Ga	Ga	Br	1,4-Naphthalino- [2.2]Paracyclophan	2,89 - 3,15 3,06 - 3,35	2,68 2,85	3,31 - 3,52	124,8
XVIII <sup>[238]</sup>	Ga	Ga	Br	[3.3]Paracyclophan [3.3]Paracyclophan	3,02 - 3,19	2,76	3,43 - 3,48	134,2
XIX <sup>[246]</sup>	Ga	Ga	Br	[2.2.2]Paracyclophan	2,91 - 3,07 2,91 - 3,08 2,92 - 3,02	2,64 2,65 2,64	3,39	-
XX <sup>[248]</sup>	In	In	Br	Mesitylen Mesitylen	3,11 - 3,20 3,11 - 3,28	2,83 2,89	3,45 - 3,53	130,0
XXI <sup>[251]</sup>	In	In	Br	[2.2]Paracyclophan [2.2]Paracyclophan	3,14 - 3,44	2,95	3,37 - 3,47	124,4
XXII <sup>[250]</sup>	Tl	Al	Cl	Pseudocumol Pseudocumol	3,25 - 3,30 3,30 - 3,41	2,96 3,05	3,33 - 3,52	115,9
XXIII <sup>[253]</sup>	Tl	Al	Cl	Mesitylen Mesitylen	3,25 - 3,32 3,29 - 3,33	2,95 3,00	3,29 - 3,68	126,2
XXIV <sup>[250]</sup>	Tl	Ga	Cl	Pseudocumol	3,24 - 3,42	2,96 3,09	3,33 - 3,52	115,9
XXV <sup>[251]</sup>	Tl	Ga	Cl	[2.2]Paracyclophan [2.2]Paracyclophan	3,16 - 3,44	2,95	3,27 - 3,37	119,0
XXVI <sup>[249]</sup>	Tl	Ga	Br	Mesitylen Mesitylen Mesitylen	3,19 - 3,32 3,20 - 3,42 3,30 - 3,42	2,94 3,01 3,03	3,52 - 3,68 3,35 - 4,03	119,7

Z: Zentrum des Aren-Sechsrings

Abschließend wird die Struktur der Tetrahalogenidometallat-Anionen betrachtet (vgl. Tabelle 14). Auffällig ist, dass, abgesehen von den beiden Indaten (**XX**, **XXI**), nur Tetrahalogenidometallate mit Aluminium- oder Galliumionen vertreten sind. Obwohl ebenfalls literaturbekannt, sind tetraedrische Anionen des Thalliums für diese Verbindungsklasse nicht zu finden. Dies könnte auf eine mögliche Reduktion des  $Tl^{3+}$ -Kations durch ein elektronenreiches Aren-Molekül zurückzuführen sein. Wie erwartet zeigt der Vergleich der Aluminate und Gallate, dass sowohl die Größe des Metall-Kations als auch die des Halogenidoliganden eine Auswirkung auf die Bindungssituation des Tetrahalogenidometallat-Ions hat. Zudem nimmt die Koordination einzelner Halogenidoliganden an das einwertige Zentralatom Einfluss auf die Struktur des Anions. Je stärker die  $M^I-X$ -Wechselwirkung ist, desto kürzer ist entsprechend der  $M^I-X$ -Abstand. Dies führt wiederum zu unterschiedlich langen  $M^2-X$ -Bindungen innerhalb des Tetrahalogenidometallats und einer verzerrt tetraedrischen Struktur.

Bemerkenswert ist auch, dass neben den unterschiedlichsten chlorid- und bromidhaltigen Verbindungen bisher nur zwei Iodid-Derivate (**V**, **IX**) strukturell aufgeklärt werden konnten. Beide Substanzen sind Monoaren-Komplexverbindungen und beinhalten ein Tetraiodidoaluminat-Ion sowie ein einwertiges Gallium-Kation. Die Winkel innerhalb des Anions weichen jeweils geringfügig vom idealen Tetraederwinkel ab, doch sind die  $M^2-X$ -Bindungslängen bei beiden Verbindungen nahezu identisch. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Iodatome und der hohen Elektronegativität ist zu vermuten, dass die Struktur des Anions nur geringfügig durch das koordinierende Metall-Kation beeinflusst werden kann. Im Gegensatz zu den deutlich flexibleren chlorid- und bromidhaltigen Anionen ist das Tetraiodidoaluminat eher starr und ermöglicht deshalb auch nur die Bildung weniger stabiler Verbindungen des Typs  $Ar-M^I M^2 X_4$ . Ferner sind Aluminium- und Galliumverbindungen mit Tetrafluoridometallat-Ionen sowie heteroleptische Tetrahalogenidometallate literaturbekannt, jedoch für  $\pi$ -Aren-Komplexe nicht zu finden.

Tabelle 14: Strukturinformationen der Tetrahalogenidometallat-Anionen der  $\pi$ -Aren-Komplexe.

#	$M^1$	$M^2$	X	Aren(e)	$M^2-X$ [Å]	$X \cdots M^2 \cdots X$ [°]
I <sup>[51]</sup>	Ga	Al	Cl	<i>meta</i> -Xylol, <i>para</i> -Xylol	2,11 - 2,13 2,12 - 2,14	106,9 - 112,2 107,0 - 111,4
III <sup>[252]</sup>	Ga	Al	Cl	Mesitylen Mesitylen	2,10 - 2,14	108,2 - 113,1
VI <sup>[51]</sup>	Ga	Al	Cl	Durol	1,81 - 2,21	101,5 - 114,1
VII <sup>[51]</sup>	Ga	Al	Cl	Pentamethylbenzol	2,11 - 2,15 2,13 - 2,14	107,2 - 111,1 107,4 - 112,3
VIII <sup>[51]</sup>	Ga	Al	Cl	Hexamethylbenzol	1,75 - 2,69	109,3 - 109,6 105,7 - 111,8
X <sup>[51]</sup>	Ga	Al	Cl	Hexaethylbenzol	2,11 - 2,14	107,7 - 111,1
II <sup>[51]</sup>	Ga	Al	Br	<i>meta</i> -Xylol	2,29 - 2,30	109,0 - 109,8
IV <sup>[252]</sup>	Ga	Al	Br	Mesitylen Mesitylen	2,28 - 2,31	106,5 - 110,7
V <sup>[252]</sup>	Ga	Al	I	Mesitylen	2,52 - 2,53	108,4 - 110,9
IX <sup>[51]</sup>	Ga	Al	I	Hexamethylbenzol	2,53 - 2,54	107,7 - 111,3
XI <sup>[243]</sup>	Ga	Ga	Cl	Benzol Benzol	2,15 - 2,18	108,3 - 110,5
XIII <sup>[245]</sup>	Ga	Ga	Cl	Mesitylen Mesitylen	2,16 - 2,18	108,0 - 112,5
XIV <sup>[240]</sup>	Ga	Ga	Cl	Tetramethylbenzol Toluol	2,15 - 2,17	107,0 - 111,3
XV <sup>[228]</sup>	Ga	Ga	Cl	Hexamethylbenzol	2,17 - 2,19	105,3 - 111,7
XII <sup>[244]</sup>	Ga	Ga	Br	Benzol Benzol	2,30 - 2,34	107,7 - 110,3
5	Ga	Ga	Br	Mesitylen Mesitylen	2,31 - 2,34	106,3 - 110,4
4	Ga	Ga	Br	Hexamethylbenzol	2,31 - 2,32	108,5 - 111,8
XVI <sup>[239]</sup>	Ga	Ga	Br	[2.2]Paracyclophan	2,31 - 2,35	107,8 - 111,2
XVII <sup>[242]</sup>	Ga	Ga	Br	1,4-Naphthalino- [2.2]Paracyclophan	2,30 - 2,34	105,4 - 111,2
XVIII <sup>[238]</sup>	Ga	Ga	Br	[3.3]Paracyclophan [3.3]Paracyclophan	2,31 - 2,34	107,2 - 109,9
XIX <sup>[246]</sup>	Ga	Ga	Br	[2.2.2]Paracyclophan	2,31 - 2,33	106,2 - 112,6
XX <sup>[248]</sup>	In	In	Br	Mesitylen Mesitylen	2,46 - 2,50	106,3 - 111,7
XXI <sup>[251]</sup>	In	In	Br	[2.2]Paracyclophan [2.2]Paracyclophan	2,47 - 2,49	106,8 - 113,1
XXII <sup>[250]</sup>	Tl	Al	Cl	Pseudocumol Pseudocumol	2,14 - 2,18	107,3 - 111,4
XXIII <sup>[253]</sup>	Tl	Al	Cl	Mesitylen Mesitylen	2,11 - 2,15 2,12 - 2,15	107,1 - 111,3 106,7 - 111,4
XXIV <sup>[250]</sup>	Tl	Ga	Cl	Pseudocumol	2,11 - 2,14	108,1 - 111,2
XXV <sup>[251]</sup>	Tl	Ga	Cl	[2.2]Paracyclophan [2.2]Paracyclophan	2,16 - 2,19	107,2 - 112,1
XXVI <sup>[249]</sup>	Tl	Ga	Br	Mesitylen Mesitylen Mesitylen	2,30 - 2,37	106,0 - 111,1

Um die in dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen **4** und **5** in das Literaturumfeld einzuordnen, werden ausgewählte Verbindungen genauer betrachtet (vgl. Tabelle 15).

**Tabelle 15:** Strukturinformationen ausgewählter Verbindungen.

#	$M^1$	$M^2$	X	Aren(e)	$M^1-Z$ [Å]	$M^1-X$ [Å]	$M^2-X$ [Å]	$X \cdots M^2 \cdots X$ [°]
<b>IX</b> <sup>[51]</sup>	<b>Ga</b>	Al	<b>I</b>	HMB	2,56	3,37 - 3,57	2,53 - 2,54	107,7 - 111,3
<b>4</b>	<b>Ga</b>	<b>Ga</b>	<b>Br</b>	HMB	2,53	3,19 - 3,37	2,31 - 2,32	108,5 - 111,8
<b>IV</b> <sup>[252]</sup>	<b>Ga</b>	Al	<b>Br</b>	Mes Mes	2,68 2,76	3,37 - 3,70	2,28 - 2,31	106,5 - 110,7
<b>5</b>	<b>Ga</b>	<b>Ga</b>	<b>Br</b>	Mes Mes	2,67 2,74	3,35 - 3,59	2,31 - 2,34	106,3 - 110,4
<b>XX</b> <sup>[248]</sup>	In	In	<b>Br</b>	Mes Mes	2,83 2,89	3,45 - 3,53	2,46 - 2,50	106,3 - 111,7

Z: Zentrum des Aren-Sechsrings, HMB: Hexamethylbenzol, Mes: Mesitylen

Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III) (**4**) kristallisiert isotyp zu dem quasiternären Aluminat [(HMB)Ga][AlI<sub>4</sub>] (**IX**) in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die beiden Monoarenverbindungen enthalten ein Hexamethylbenzol-Molekül, das über eine  $\pi$ -Bindung an ein einwertiges Gallium-Kation koordiniert, sowie ein einfach negativ geladenes Tetrahalogenidometallat-Anion. Die Br–Ga1–Br-Winkel der Tetrabromidogallat-Ionen von **4** sind mit Werten zwischen 108,5 - 111,8 ° nahezu ideal geformt. Die Ga1–Br-Bindungslängen weichen nicht signifikant voneinander ab. Die Form der Tetraiodidoaluminat-Ionen von **IX** ist vergleichbar symmetrisch. Die größeren Werte der Al–I-Bindungslängen sind durch den deutlich größeren Ionenradius der Iodidionen zu erklären (vgl. Tabelle 16). Wird die Bindungssituation zwischen den Fragmenten der  $\pi$ -Aren-Komplexe betrachtet, zeigen sich unter Berücksichtigung der Ionenradien keine signifikanten Abweichungen. Demnach wird die Stabilität der Komplexe maßgeblich durch die  $\pi$ -Aren-Bindung bestimmt.

Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidogallat(III) (**5**) ist zu Verbindung **IV**, dem quasiternären Aluminat [(Mes)<sub>2</sub>Ga][AlBr<sub>4</sub>], und ebenso zu dem quasibinären Indat [(Mes)<sub>2</sub>In][InBr<sub>4</sub>] (**XX**) isotyp. Sie kristallisieren im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/n$ . Der Vergleich der Bindungslängen von Verbindungen **5** und **IV**, die sich ausschließlich durch das dreiwertige Aluminium im Anion unterscheiden, weist nur eine minimale Abweichung auf. Die Werte des Indats **XX** sind deutlich größer, was auf den deutlich größeren Ionenradius des Indiums

zurückzuführen ist. Gemessen am Unterschied der Radien der einfach positiv geladenen Metallionen ( $r_{\text{Ion}}$ :  $\text{In}^+$ : 1,32 Å<sup>[289]</sup>,  $\text{Ga}^+$ : 1,27 Å) ist die Aren-Indium-Bindung zumindest beim direkten Vergleich der Verbindungen **5** und **XX** als signifikant schwächer einzustufen, was unter Berücksichtigung der höheren Polarisierbarkeit des weicheren  $\text{In}^+$ -Ions nicht unmittelbar vorhersagbar erschien. Der Ionenradius von  $\text{Ga}^+$  wurde dazu anhand der Verbindungen  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  abgeschätzt.

**Tabelle 16:** Ausgewählte Ionenradien

$M^{3+}$	$r_{\text{Ion}}$ [pm]	
	KoZ 4	KoZ 6
Al	53	67,5
Ga	61	76
In	76	94
Tl	89	112

$X^-$	$r_{\text{Ion}}$ [pm]
	KoZ 6
F	119
Cl	167
Br	182
I	206

$r_{\text{Ion}}$ : Ionenradius, KoZ: Koordinationszahl

### 3.3.2. Synthese und Charakterisierung von neutralen Galliumhalogenid-Komplexen mit Metall–Metall-Bindung

In Kapitel 1.3.2 wurde der Aufbau von neutralen Komplexen mit Metall–Metall-Bindung erläutert, die entsprechend der Formel  $M_2X_4 \cdot 2L$  mit  $\sigma$ -gebundenen Liganden beschrieben werden können. Allgemein erfolgt die Synthese derartiger Komplexe über die direkte Reaktion eines gemischtvalenten Metallats mit einem Donor-Lösungsmittel. Alternativ kann das Metallat in einem Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol vorgelegt und ein geeigneter Ligand zur Reaktion hinzugefügt werden. Auch Substitutionsreaktionen der Liganden leicht zugänglicher Addukte, wie beispielsweise  $Ga_2Br_4 \cdot 2(\text{Dioxan})$ , waren erfolgreich.

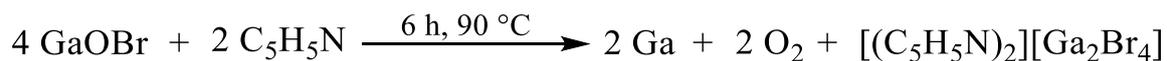
#### 3.3.2.1. $[(C_5H_5N)_2][Ga_2Br_4]$ (**6**)

Durch solch eine Substitutionsreaktion synthetisierten SMALL und WORRALL<sup>[274]</sup> 1982 die Verbindung Bis(pyridin)tetrabromidodigallium(II), die in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  kristallisiert. Durch die Röntgenstrukturanalyse am Einkristall wurde ein erstes Strukturmodell aufgestellt, das die Koordinationssituation innerhalb der Verbindung beschreibt. Jedoch fehlen die Ortsparameter der Wasserstoffatome gänzlich, sodass eine Verfeinerung der Kristallstruktur und weiterführende Analytik für eine vollumfängliche Charakterisierung angestrebt werden.

Erste Versuche, die Zielverbindung aus einer direkten Umsetzung von  $Ga_2Br_4$  mit Pyridin zu erhalten, scheiterten. Nach Zugabe des Pyridins färbt sich die Suspension sofort dunkelgrau und es bildet sich ein farbloses Gas. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein metallischer Spiegel am Glasrand ab (vgl. Abbildung 66). Kristallines Material wurde nicht erhalten. Alternativ wird die während dieser Forschungsarbeit erhaltene Verbindung **2**,  $GaOBr$ , als Edukt verwendet und mit Pyridin umgesetzt. Auch hier ist sofort eine Graufärbung der Reaktionslösung und die Entwicklung eines farblosen Gases zu beobachten. Der nach kurzer Zeit gebildete metallische Spiegel ist jedoch deutlich kleiner. Die Reaktionslösung wird auf 90 °C erhitzt und 6 h lang gerührt. Im Laufe von einigen Tagen bilden sich sehr kleine, farblose Kristallite, die für mehrere Wochen im Kühlschrank vergrößert werden.

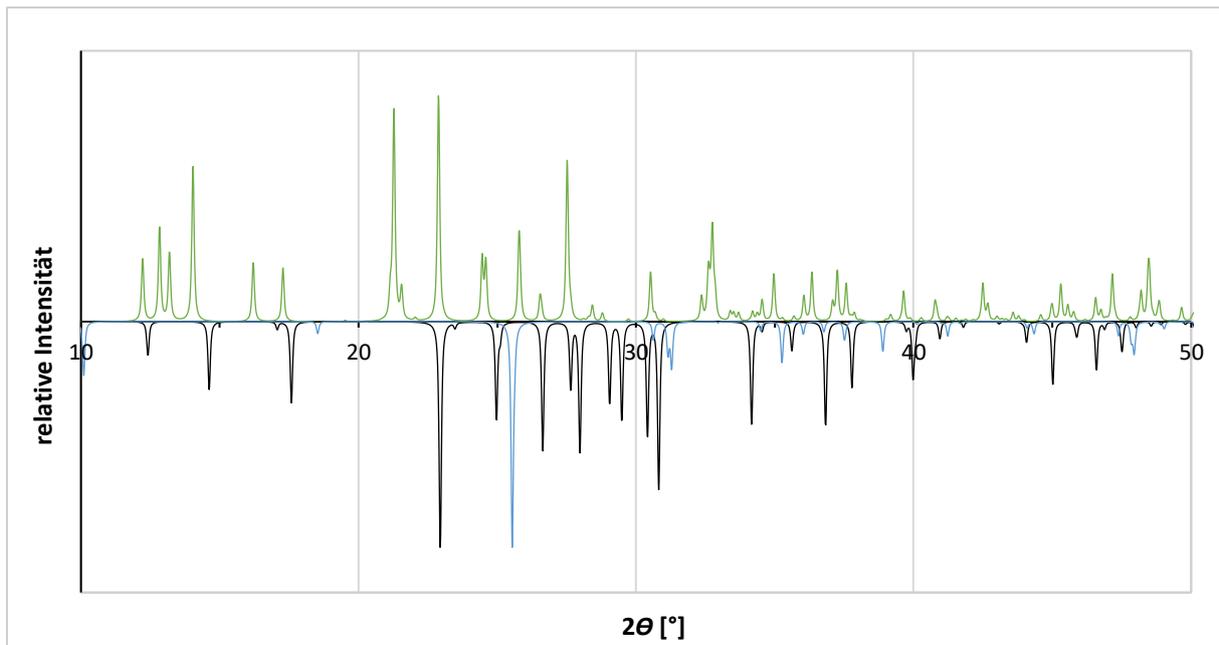


**Abbildung 66:**  
Metallischer  
Ga-Spiegel.

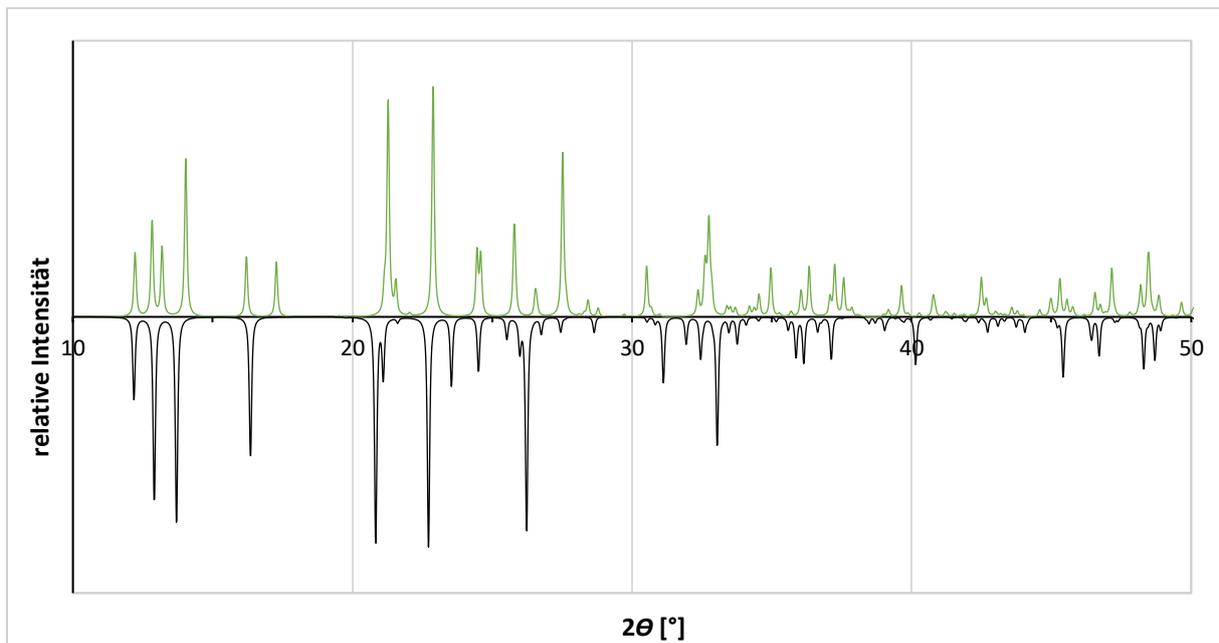


**Gleichung 10:** Darstellungsreaktion von Bis(pyridin)tetrabromidodigallium(II) (6).

Die wenigen erhaltenen Kristalle sind allerdings auch nach Wochen noch sehr klein und zerbrechlich und liegen als verschichtete Plättchen vor. Für eine erste Analyse mittels Pulverdiffraktometrie werden einige Kristalle isoliert und homogenisiert. Das experimentelle Pulverdiffraktogramm wird den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen des Edukts GaOBr sowie Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> gegenübergestellt (s. Kapitel 8.7, Abbildung 90). Der Vergleich erfolgt anhand der relativen Intensitäten der Reflexe in absoluter Lage. Die vielen unterschiedlich breiten Reflexe des gemessenen Diffraktogramms deuten auf ein Gemenge an Substanzen hin. Eine eindeutige Zuordnung der Reflexe ist nicht zu erreichen, doch ist aufgrund einiger übereinstimmender Fremdreﬂexe ein Restanteil von Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> zu vermuten. Um die Zusammensetzung der Kristalle zu ermitteln, wird eine Strukturbestimmung am Einkristall angestrebt. Trotz der sehr kleinen, zerbrechlichen Exemplare konnte ein geeigneter Kristall isoliert und mittels Röntgenbeugungsexperiment untersucht werden. Obwohl der Kristall als Zwilling gewachsen ist, kann ein vollständiges Strukturmodell unter Anwendung eines Zwillingsgesetzes erstellt werden. Das Ergebnis der Untersuchung bestätigt die Synthese der Zielverbindung Bis(pyridin)tetrabromidodigallium(II) (6), jedoch kristallisiert diese im gegebenen Fall in einer anderen Raumgruppe als in der Literatur angegeben. Ein Vergleich des aus den erhaltenen Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramms mit den simulierten Diffraktogrammen von GaOBr und Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> zeigt keine Übereinstimmung (vgl. Abbildung 67). Der Vergleich des simulierten Pulverdiffraktogramms von Verbindung 6 mit dem aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm der literaturbekannten, monoklin aufgestellten Struktur von Bis(pyridin)tetrabromidodigallium(II)<sup>[274]</sup> zeigt kein übereinstimmendes Reflexmuster, wodurch die Bildung einer weiteren Modifikation zusätzlich bestätigt wird.



**Abbildung 67:** Vergleich der aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramme von **6** (*aP28*) (grün), GaOBr (**2**) (blau, invertiert) sowie  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (schwarz, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 10 - 50°.

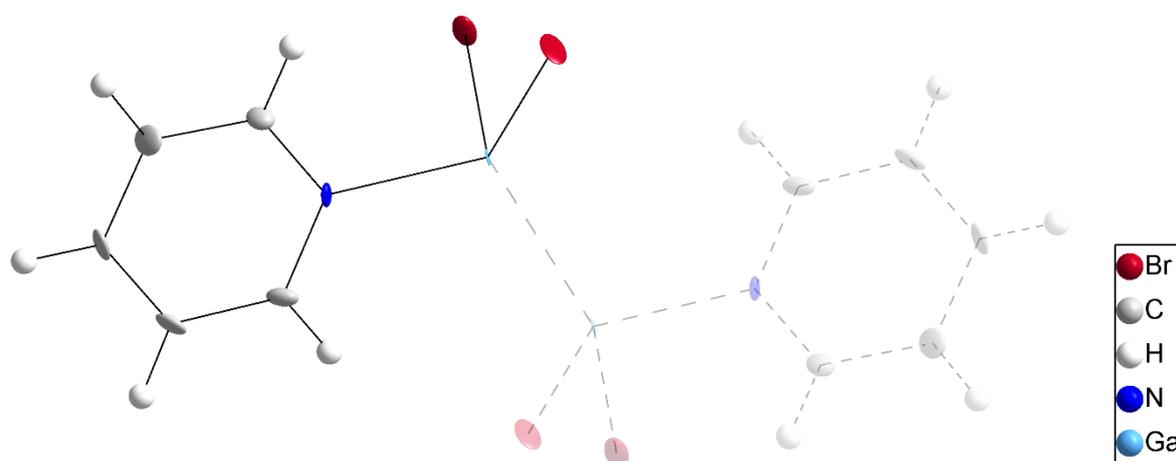


**Abbildung 68:** Vergleich der aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramme von **6** (*aP28*) (grün) sowie der monoklinen Phase (*mS28*)<sup>[274]</sup> (schwarz, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 10 - 50°.

Tabelle 17: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 6.

<b>Verbindung 6: [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>][Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]</b>	
Empirische Formel	Ga <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>10</sub> Br <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Molare Masse [g/mol]	617,26
Messtemperatur [K]	105(2)
Kristallgröße [mm]	0,30 x 0,27 x 0,21
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Gitterparameter [Å/°]	$a = 7,3121(2)$ $\alpha = 64,044(2)$ $b = 7,7227(2)$ $\beta = 67,630(2)$ $c = 8,7462(2)$ $\gamma = 86,195(2)$
$V$ (Elementarzelle) [Å <sup>3</sup> ]	407,66(2)
$Z$	2
$\rho$ (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	2,514
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	15,41
Diffraktometer	Rigaku XtraLAB
Strahlung, Wellenlänge [Å]	Cu-K $\alpha$ ; $\lambda = 1,54184$
Absorptionskorrektur	Multiscan
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,321; 1,000
$F_{000}$	286
Indexgrenzen	$-8 \leq h \leq 8$ $-9 \leq k \leq 9$ $-10 \leq l \leq 10$
Messbereich ( $\theta$ ) [°]	$11,452 \leq \theta \leq 67,684$
Vollständigkeit [%]	97,8
Gemessene Reflexe	21132
Unabhängige Reflexe	1508 [ $R_{\text{int}} = 0,1190$ ]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1504
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
$R$ -Werte [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	$R_1 = 0,0530$ ; $wR_2 = 0,1536$
$R$ -Werte [Alle Daten]	$R_1 = 0,0531$ ; $wR_2 = 0,1538$
GooF ( $S$ )	1,089
Reflexe (n) / Parameter (p) / restraints	1508 / 83 / 0
$\Delta\rho_{\max}$ ; $\Delta\rho_{\min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	1,647; -2,679
$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }; \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + (bP)}; \quad P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}; \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$	

Die Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Verbindung **6** (*aP28*) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Elementarzellenparametern  $a = 7,3121(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,7227(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,7462(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 64,044(2)^\circ$ ,  $\beta = 67,630(2)^\circ$  und  $\gamma = 86,195(2)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur besteht aus einem GaBr<sub>2</sub>-Baustein mit einem  $\sigma$ -gebundenen Pyridin-Liganden. Das vollständige Molekül setzt sich über das Inversionszentrum im Mittelpunkt der Ga–Ga-Bindung dimerartig zusammen, wobei die Azin-Liganden trans-konfiguriert zueinander stehen (vgl. Abbildung 69).



**Abbildung 69:** Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Bis(pyridin)tetrabromidodigallium(II) (**6**). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Die Substanz weist einen strukturellen Bezug zur Verbindung Ga<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> auf, da diese ebenfalls einen Ga<sub>2</sub>L<sub>6</sub>-Baustein enthält. Die zweiwertigen Galliumatome werden tetraedrisch von den drei Liganden und dem zweiten Galliumatom umgeben (vgl. Abbildung 70). Bedingt durch das Inversionszentrum sind die Bindungslängen und Winkel der beiden Tetraeder identisch. Die Ga–Ga-Bindungslänge beträgt 2,40 Å und ist vergleichbar mit der Ga–Ga-Bindungslänge des Ga<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. Die Ga–N-Bindungslänge beträgt 2,02 Å und entspricht den Ga–N-Bindungslängen bekannter Verbindungen mit Amininen<sup>[272]</sup>. Die Ga–Br-Bindungen sind mit 2,35 Å erwartungsgemäß länger. Die Winkel liegen zwischen 103,1° und 116,0° und weichen somit deutlich vom theoretischen Wert ab (idealer Tetraederwinkel: 109,5°).

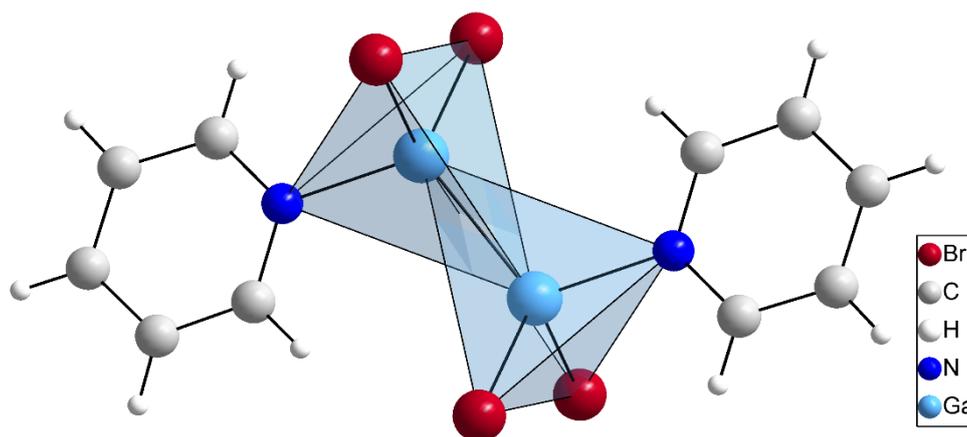


Abbildung 70: Darstellung der tetraedrischen Umgebung der Galliumatome.

In der literaturbekannten Modifikation der Verbindung liegen die Galliumatome und Pyridin-Moleküle vollständig in einer Ebene, wodurch auch die höhere Symmetrie erklärt werden kann. In Verbindung **6** sind die Pyridin-Ringe zur Ebene verkippt (vgl. Abbildung 71). Sie enthält weder Spiegelebenen noch Drehachsen. Der dreidimensionale Aufbau der beiden Modifikationen ist dennoch sehr ähnlich.

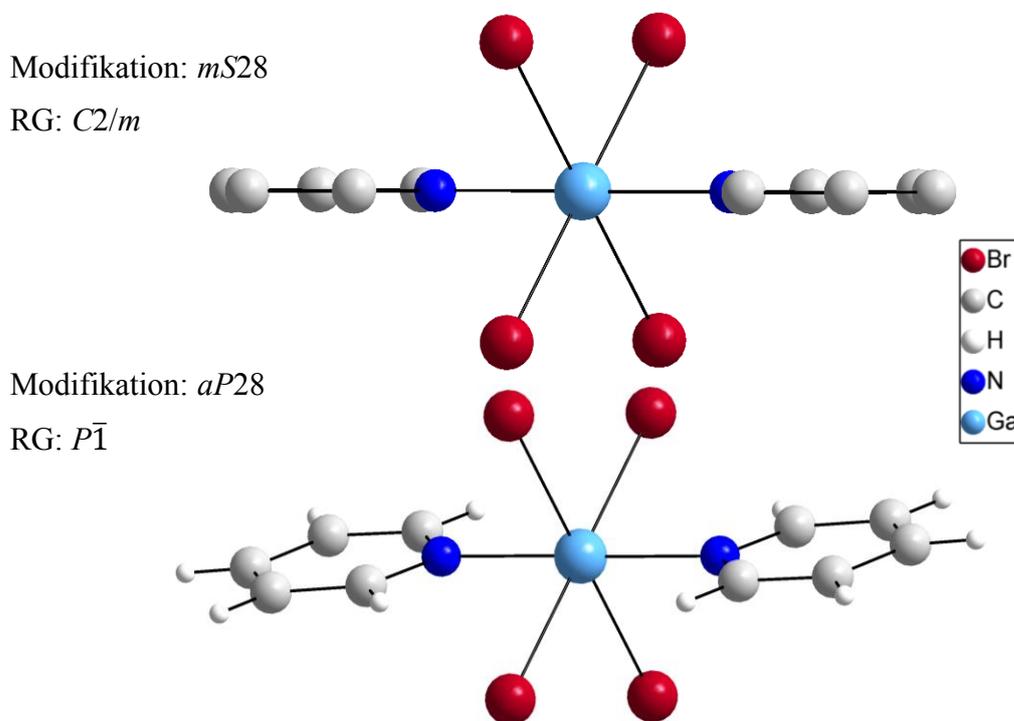


Abbildung 71: Vergleich der Molekülstrukturen in der literaturbekannten Modifikation (*mS28*)<sup>[270]</sup> (oben) und in Verbindung **6** (*aP28*) (unten). Blickrichtung entlang der Ga–Ga-Bindungen. (Die Gallium- und Stickstoffatome liegen jeweils in einer Ebene.)

Die Struktur von Verbindung **6** (*aP28*) besteht aus diskreten Molekülen, die über  $\pi$ - $\pi$ - bzw. Van-der-Waals-Wechselwirkungen in einem dreidimensionalen Verbund zusammengehalten werden. Entlang der kristallographischen *b*-Achse sind die Moleküle so orientiert, dass die Pyridin-Ringe parallel ausgerichtet und leicht versetzt übereinander liegen (vgl. Abbildung 73). Die Ringebenen haben einen Abstand von 3,51 Å, sodass die ausgebildeten  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen den Pyridin-Ringen die einzelnen diskreten Moleküle in einem netzartigen Schichtmotiv aus organische Strängen parallel zur kristallographischen *bc*-Ebene zusammenhalten. Entlang der kristallographischen *a*-Achse werden ausschließlich Van-der-Waals-Wechselwirkungen ausgebildet (vgl. Abbildung 72). Durch die deutlich größeren Atomabstände und die damit einhergehende geringere Anzahl an C $\cdots$ H-Kontakten der nebeneinanderliegenden Azin-Ringe, werden die einzelnen netzartigen Schichten nur schwach zusammengehalten, wodurch die verschichteten Kristallplättchen zu erklären sind (vgl. Tabelle 18).

**Tabelle 18:** Ausgewählte Atomabstände zwischen den benachbarten Molekülen von **6**.

Entlang der krist. <i>a</i> -Achse		
Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
C2	H5'	3,88
C3	H5'	4,44
C5	H2'	3,88
C3	H3''	4,13
C4	H4'''	4,43
Br1	C1'	4,16
Br1	C2'	4,07
Br2	C1'	4,09
Br2	C2'	3,91

Entlang der krist. <i>b</i> -Achse		
Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
C1	H4'	3,73
C1	H5'	4,14
C2	H4'	4,17
C2	H5'	3,75
C3	H5'	3,93
C4	H1'	4,06
C4	H5'	4,43
C5	H1'	4,44
C5	H2'	4,12
C5	H3'	4,15
C5	H4'	4,44
C1	H1''	4,27
C1	H2''	3,77
C1	H3''	3,86
C2	H1''	3,82
C2	H2''	4,12
C2	H5''	4,44
C3	H1''	3,52
C3	H2''	4,24
C4	H1''	3,75
C4	H2''	4,03
C5	H1''	4,20
C5	H2''	3,66

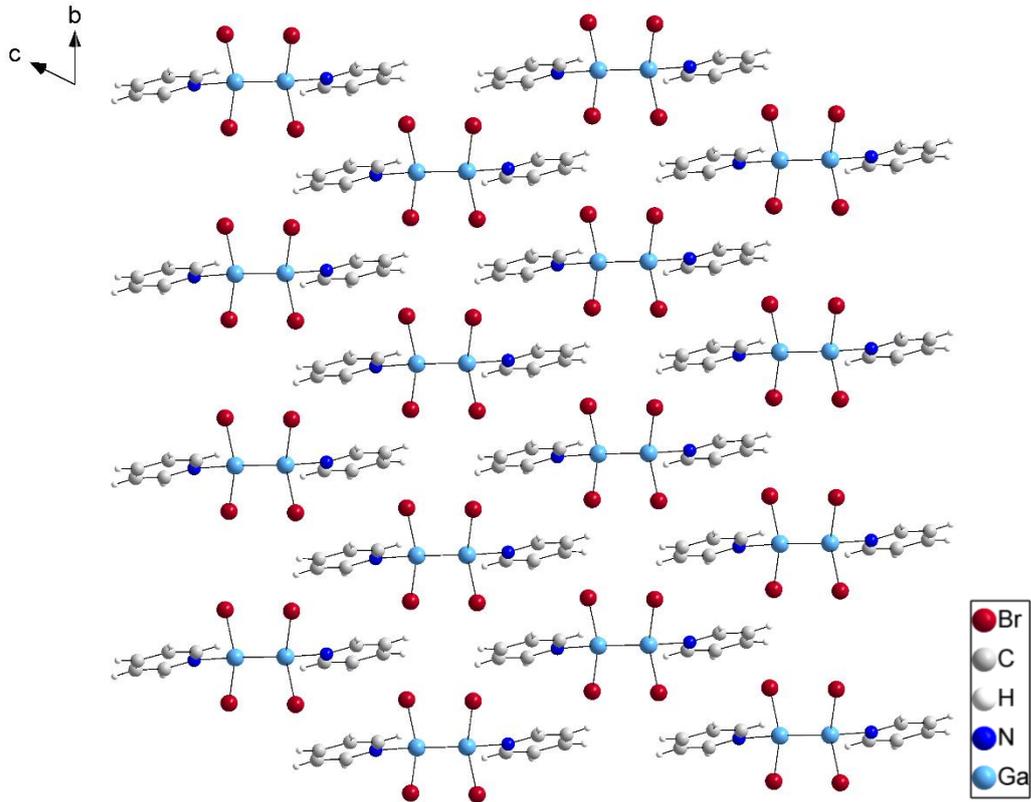


Abbildung 72: Netzartige Molekülpackung von **6** parallel zur kristallographischen *bc*-Ebene.

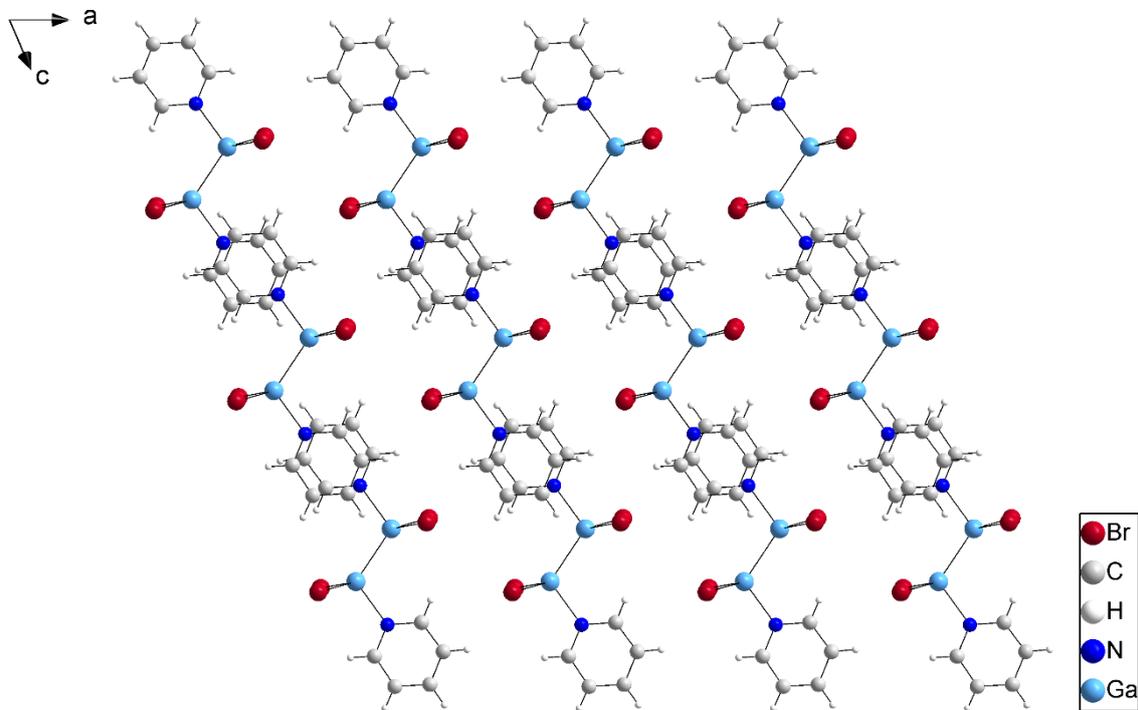
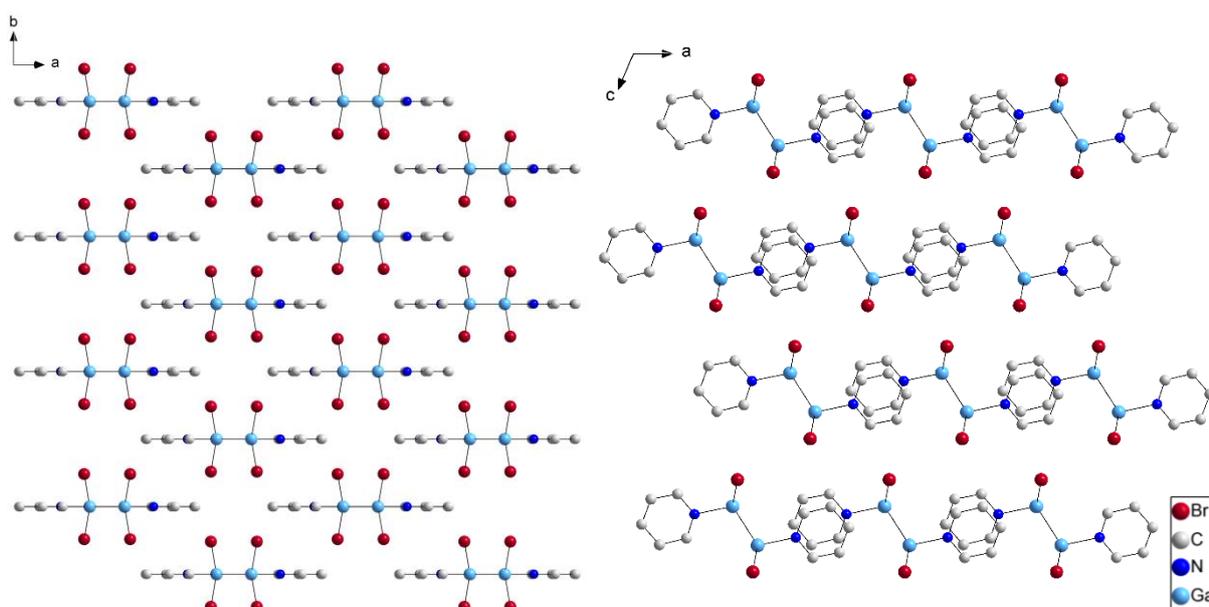


Abbildung 73: Anordnung der netzartigen Schichten von **6**.

Die Struktur der monoklinen Modifikation (*mS28*) hat einen analogen Aufbau. Sie besteht ebenfalls aus diskreten Molekülen, die über  $\pi$ - $\pi$ - bzw. Van-der-Waals-Wechselwirkungen in einem dreidimensionalen Verbund zusammengehalten werden (vgl. Abbildung 74). Abweichend zur triklinen Modifikation (*aP28*) liegen jedoch alle Atome der Pyridin-Ringe mit den Gallium-Atomen in einer Ebene. Der Abstand der Ringebenen liegt bei 3,89 Å.



**Abbildung 74:** Netzartige Molekülpackung der monoklinen Modifikation parallel zur kristallographischen *ab*-Ebene (links) bzw. *ac*-Ebene (rechts).<sup>[270]</sup>

Zur weiteren Charakterisierung wird die Substanz spektroskopisch, elementaranalytisch und thermoanalytisch untersucht. Abschließend wird der Halogenidgehalt titrimetrisch bestimmt. Für die Analytik werden geeignete Kristallite unter inerten Bedingungen isoliert, um mögliche Verunreinigungen durch anhaftende Eduktreste auszuschließen.

Alle NMR-Spektren von Verbindung **6** werden in THF-*d*<sub>8</sub> aufgenommen. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden drei Singulets bei einer Verschiebung von 147,50 ppm (-NC), 142,26 ppm (-NCCC) und 126,89 ppm (-NCC) detektiert, die durch die unterschiedlich umgebenen Kohlenstoffatome des Pyridins hervorgerufen werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt drei Multiplets bei einer Verschiebung von 8,83 ppm (-NCH), 8,18 ppm (-NCCCH) und 7,75 ppm (-NCCH). Eine geringe Verunreinigung der Probe kann durch Zersetzungsprodukte

während der Probenpräparation zustande kommen. Das Ergebnis der Analyse bestätigt, dass Pyridin in der Probe enthalten ist. Eine Aussage über die Koordination der Aren-Moleküle kann auf Basis dieser Daten nicht getroffen werden.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen trotz der Empfindlichkeit der Substanz eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten auf. Geringfügige Abweichungen können durch beginnende Zersetzung der Verbindung bei der Probenpräparation erklärt werden. Unter thermischer Belastung schmilzt die Substanz bei einer Temperatur von 116 °C. Bestimmt wurde die maximale Temperatur zum Zeitpunkt des vollständigen Schmelzens. Die titrimetrische Bromid-Bestimmung zeigt mit einem gemittelten Bromidgehalt von 49,88 % eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert (theor. Wert: 51,78 %).

Folglich konnte eine bislang unbekannte Modifikation der Verbindung Bis(pyridin)tetrabromidodigallium(II) erfolgreich synthetisiert und umfangreich charakterisiert werden.

## 3.3.2.2. Übersicht zu neutralen Digalliumtetrahalogenid-Pyridin-Addukten

Neutrale Galliumhalogenid-Komplexe mit  $\sigma$ -gebundenen organischen Liganden sind in der Literatur als Gallium(I)-, Gallium(II)- oder Gallium(III)-Verbindungen vertreten. Im Fall der Gallium(II)-Verbindungen können sowohl cyclische als auch acyclische Liganden einfach an ein  $X_2Ga-GaX_2$ -Gerüst gebunden werden. Von Pyridin-Addukten dieses Typs sind jedoch bislang nur zwei Vertreter bekannt, die isotyp in der Raumgruppe  $C2/m$  kristallisieren. Durch die Synthese und Charakterisierung einer weiteren Modifikation des Bis(pyridin)tetrabromidodigallium(II) (**6**) im Rahmen dieser Arbeit ist nun auch eine triklin Phase bekannt. Die Strukturparameter der Verbindungen sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Ein detaillierter Vergleich der genannten Verbindungen mit strukturverwandten neutralen Metall-Halogenid-Komplexen erfolgt im nachfolgenden Kapitel 3.3.2.3

**Tabelle 19:** Strukturparameter der Digalliumtetrahalogenid-Pyridin-Addukte.

Verbindung	RG	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]
[(Py) <sub>2</sub> ][Ga <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>[236]</sup>	<i>C2/m</i>	15,43(2)	7,527(5)	7,350(5)	90	113,49(3)	90
[(Py) <sub>2</sub> ][Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ] ( <i>mS28</i> ) <sup>[274]</sup>	<i>C2/m</i>	15,79(2)	7,772(5)	7,586(5)	90	113,17(3)	90
[(Py) <sub>2</sub> ][Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ] ( <b>6</b> , <i>aP28</i> )	<i>P1</i>	7,312(2)	7,723(2)	8,746(2)	64,04(2)	67,63(2)	86,20(2)

Py: Pyridin

## 3.3.2.3. Vergleichende Betrachtung von neutralen Metallhalogenid-Komplexen

Neutrale Metallhalogenid-Komplexe sind in der Literatur für die meisten Metalle zu finden. Verbindungen dieser Klasse mit Metallen der 13. Gruppe in der Oxidationsstufe II haben ein Grundgerüst mit einer homonuklearen Metall–Metall-Bindung, an das vier Halogenidionen und zwei organische Liganden gebunden sind. Die finale Struktur wird dabei durch den sterischen Anspruch bzw. die Koordinationsmöglichkeiten der Liganden vorgegeben. Die meisten Verbindungen sind galliumhaltig, doch auch wenige Exemplare mit Aluminium und Indium sind zu finden. Verbindungen dieses Strukturtyps mit einer homonuklearen Tl–Tl-Bindung sind bisher nicht literaturbekannt.

Der Vergleich erfolgt anhand der Länge der Metall–Metall-Bindungen sowie der Bindungslängen zu den jeweiligen Liganden. Die organischen Liganden sind dabei nach sterischem Anspruch bzw. cyclischem oder acyclischem Aufbau gelistet (vgl. Tabelle 20). Zunächst fällt auf, dass die Metall–Metall-Bindungslängen der Galliumverbindungen, trotz des etwas größeren Kovalenzradius, stets kleiner als die der Aluminiumverbindungen sind. Die Metall–Metall-Bindungslängen von Verbindungen desselben Metalls weichen nur sehr gering voneinander ab, sodass der Einfluss der Liganden auf die homonukleare Bindung minimal ist. Die Werte liegen dabei für Aluminium zwischen 2,52 Å und 2,57 Å, für Gallium im Bereich von 2,39 Å–2,46 Å sowie für Indium zwischen 2,73 Å und 2,75 Å. Die Metall–Halogen-Bindungslängen hingegen werden sowohl durch das Metallatom als auch das Halogenatom beeinflusst, sodass diese Werte über eine deutlich größere Spanne verteilt vorliegen. Die *M*–oL-Bindungslängen weichen aufgrund der unterschiedlich großen Bindungsatome der organischen Liganden sehr stark voneinander ab. Dabei liegen die *M*–oL-Bindungslängen der Aluminium- und Galliumverbindungen für stickstoffgebundene Liganden bei 2,00 Å - 2,08 Å, für oxido-Liganden zwischen 1,85 Å und 2,14 Å und für phosphorgebundene Liganden bei 2,42 Å - 2,44 Å. Bemerkenswert ist außerdem der Komplex [InBrCl(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**xxxii**), der bisher als einzige Verbindung mit zwei verschiedenen Halogensubstituenten bekannt ist.

Die meisten der gelisteten Verbindungen kristallisieren in den Raumgruppentypen  $P\bar{1}$  oder  $P2_1/c$  bzw.  $P2_1/n$ . Für drei der neutralen Komplexe sind zudem weitere Modifikationen (**iv/v**, **xii/xiii**, **6/xxiii**) bekannt, die über unterschiedliche Synthesewege erhalten werden können. Auch sind einige Isotypiebeziehungen für die Verbindungen **i/ii**, **vi/x**, **ix/xviii**, **xiv/xxiii** und **xxxi/xxxii** zu finden. Verbindung **6** ist durch ihren sehr ähnlichen Aufbau eine quasiisotype homeotype Verbindung zu  $[(4\text{-}^t\text{Butylpyridin})_2][\text{Ga}_2\text{Br}_4]$  (**xxiv**). Des Weiteren weist die Verbindung  $[(\text{NHEt}_3)_2][\text{Ga}_2\text{Br}_4]$  (**xvii**) einen vergleichbaren Aufbau der Festkörperstruktur auf.

**Tabelle 20:** Strukturinformationen der neutralen  $\sigma$ -Donor-Komplexe mit Metallen der 13. Gruppe in der Oxidationsstufe II.

#	RG	$M^{2+}$	X	oL	$M-M$ [Å]	$M-X$ [Å]	$M-oL$ [Å]
<b>i</b> <sup>[263]</sup>	$P\bar{1}$	Al	Cl	-NMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	2,57	2,16; 2,18	2,00
<b>ii</b> <sup>[263]</sup>	$P\bar{1}$	Al	Br	-NMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	2,56	2,33; 2,34	2,00
<b>iii</b> <sup>[264]</sup>	$P2_1/n$	Al	Br	-OMePh	2,53	2,30; 2,31	1,93
<b>iv</b> <sup>[263]</sup>	$P\bar{1}$ C <sub>i</sub>	Al	I	-OEt <sub>2</sub>	2,52	2,54; 2,54	1,86
<b>v</b> <sup>[263]</sup>	$P\bar{1}$ C <sub>1</sub>	Al	I	-OEt <sub>2</sub>	2,53	2,53 - 2,56	1,85
<b>vi</b> <sup>[263]</sup>	$P2_1/n$	Al	I	-PEt <sub>3</sub>	2,55	2,56; 2,56	2,44
<b>vii</b> <sup>[273]</sup>	$Pca2_1$	Al	I	THF	2,52	2,51 - 2,59	1,85; 1,86
<b>viii</b> <sup>[280]</sup>	$P2_1/n$	Ga	Cl	-NMe <sub>3</sub>	2,42	2,19; 2,19	2,05
<b>ix</b> <sup>[272]</sup>	$P2_1/c$	Ga	Cl	-NEt <sub>3</sub>	2,45	2,22; 2,23	2,08
<b>x</b> <sup>[282]</sup>	$Pbca$	Ga	Cl	-PEt <sub>3</sub>	2,43	2,23; 2,23	2,43
<b>xi</b> <sup>[281]</sup>	$P2_1/n$	Ga	Cl	-OP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	2,39	2,19; 2,20	1,88
<b>xii</b> <sup>[234]</sup>	$P\bar{1}$	Ga	Cl	1,4-Dioxan	2,41	2,17 - 2,18	2,02; 2,03
<b>xiii</b> <sup>[270]</sup>	$Fddd$	Ga	Cl	1,4-Dioxan	2,39	2,18; 2,19	2,14
<b>xiv</b> <sup>[236]</sup>	$C2/m$	Ga	Cl	Pyridin	2,40	2,20	2,00
<b>xv</b> <sup>[275]</sup>	$C2/m$	Ga	Cl	4-Methylpyridin	2,42	2,20	2,01
<b>xvi</b> <sup>[276]</sup>	$C2/m$	Ga	Cl	3,5-Dimethylpyridin	2,40	2,19	2,02
<b>xvii</b> <sup>[272]</sup>	$P\bar{1}$	Ga	Br	-NHEt <sub>2</sub>	2,44	2,35 - 2,38	2,04; 2,03
<b>xviii</b> <sup>[272]</sup>	$P2_1/c$	Ga	Br	-NEt <sub>3</sub>	2,45	2,36 - 2,37	2,09
<b>xiv</b> <sup>[282]</sup>	$P2_1/n$	Ga	Br	-PEt <sub>3</sub>	2,43	2,37; 2,38	2,40
<b>xx</b> <sup>[272]</sup>	$P2_1/n$	Ga	Br	THF	2,41	2,31 - 2,34	1,98
<b>xxi</b> <sup>[235]</sup>	$P\bar{1}$	Ga	Br	1,4-Dioxan	2,40	2,27 - 2,34	2,01; 2,04
<b>xxii</b> <sup>[283]</sup>	$P2_1/n$	Ga	Br	-PCy <sub>2</sub> H	2,44	2,36; 2,38	2,42
<b>6</b>	$P\bar{1}$	Ga	Br	Pyridin	2,40	2,35	2,02
<b>xxiii</b> <sup>[274]</sup>	$C2/m$	Ga	Br	Pyridin	2,42	2,35	2,02
<b>xxiv</b> <sup>[272]</sup>	$P\bar{1}$	Ga	Br	4- <i>t</i> -Butylpyridin	2,41	2,34 - 2,35	2,03
<b>xxv</b> <sup>[279]</sup>	$P2_1/c$	Ga	I	<i>t</i> -Butylamin	2,42	2,57; 2,58	2,04
<b>xxvi</b> <sup>[279]</sup>	$Pbcn$	Ga	I	<i>t</i> -Butylphosphin	2,45	2,58; 2,59	2,45
<b>xxvii</b> <sup>[290]</sup>	$P2_1/n$	Ga	I	-AsEt <sub>3</sub>	2,43	2,56; 2,57	2,48
<b>xxviii</b> <sup>[279]</sup>	$P2_1/n$	Ga	I	-PCy <sub>2</sub> H	2,44	2,58; 2,59	2,42
<b>xxix</b> <sup>[279]</sup>	$Pccn$	Ga	I	-NCyH <sub>2</sub>	2,43	2,57; 2,60	2,02
<b>xxx</b> <sup>[279]</sup>	$P2_1/c$	Ga	I	-NCy <sub>2</sub> H	2,46	2,59	2,08
<b>xxxi</b> <sup>[268]</sup>	$P2_1/c$	In	Cl	THF	2,72	2,37 - 2,39	2,33 - 2,38
<b>xxxii</b> <sup>[271]</sup>	$P2_1/c$	In	Cl/Br	THF	2,72	2,45 - 2,53	2,33 - 2,41
<b>xxxiii</b> <sup>[265]</sup>	$P2_1/n$	In	I	-PPr <sub>3</sub>	2,75	2,75; 2,75	2,59

oL: organischer Ligand, *t*:- *tert*-, Cy: Cyclohexyl, THF: Tetrahydrofuran

## 3.3.3. Vergleich der Verbindungstypen der Metallhalogenid-Komplexe

Die Synthese von Galliumhalogenid-Komplexen erfolgt für beide in dieser Arbeit behandelten Verbindungstypen nach demselben Grundprinzip entweder durch Umsetzung eines niedervalenten Metallhalogenids mit einem geeigneten Donor-Lösungsmittel oder durch Substitutionsreaktion des organischen Liganden. Anhand des Vergleichs der Verbindungstypen sollen die ausschlaggebenden Merkmale betrachtet werden, um für weitere Komplexe den Verbindungstyp vorhersagen zu können (vgl. Tabelle 21). Allgemein ist die Diversität der organischen Liganden bei den  $\pi$ -Aren-Komplexen deutlich kleiner als bei den neutralen  $\sigma$ -Donor-Komplexen. Vor allem die Beschränkung auf Nichtdonoratome, d. h. auf die beteiligten Elemente C und H, lassen unter Berücksichtigung des sterischen Anspruchs nur eine begrenzte Anzahl an potenziellen Liganden für die  $\pi$ -Aromat-Komplexe zu. Demnach bilden kleine bis mittelgroße Aromaten und Cyclophane ausschließlich Verbindungen des Typs  $Ar-M^I M^2 X_4$ . Acyclische Liganden so wie cyclische nicht-Aromaten bilden bevorzugt neutrale  $\sigma$ -gebundene Komplexe des Typs  $M_2 X_4 \cdot 2L$ .

Tabelle 21: Übersicht der Merkmale beider Verbindungstypen

Merkmal	$\pi$ -Aren-Komplexe	neutrale Komplexe
	$Ar-M^I M^2 X_4$	$M_2 X_4 \cdot 2L$
bevorzugte Raumgruppe	$P\bar{1}, P2_1/c, P2_1/n$	$P\bar{1}, P2_1/c, P2_1/n$
Habitus	Plättchen, Nadeln	Plättchen
Aufbau	Schichten, Stränge	Schichten, Stränge
Stabilität	druckempfindlich	druckempfindlich
Modifikationen	nein	ja
Metalle	Al, Ga, In, Tl	Al, Ga, In
Halogenide	Cl, Br, I	Cl, Br, I
organischer Ligand (oL)	Aromat, Cyclophan	acyclisch, cyclisch
Elemente im oL	C, H	As, P, N, C, H
Koordination/Bindung an M	$\eta^6$ -Koordination	$\sigma$ -Bindung
Ladung	ionisch	neutral
homogen/heterogen	homogen, heterogen	homogen
Bindungsstärke	schwach	eher schwach

## 3.3.4. Weitere Syntheseveruche zu Galliumhalogenid-Komplexen

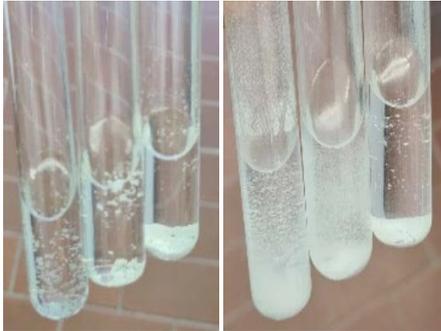
Weitere Syntheseveruche erfolgen mit den in Tabelle 22 gelisteten Lösungsmitteln. Da die Verwendung des GaOBr (**2**) ebenfalls erfolgreich war, werden für weitere Versuche die Verbindungen Ga<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, GaOCl (**1**), Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, GaOBr (**2**) und Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub> als Edukte eingesetzt. Für Versuche mit einem Aren in fester Form, wie 1,2,3,4-Tetramethylbenzol oder Hexamethylbenzol, wird als Lösungsmittel ein Xylol-Gemisch (ca. 80 % *meta*-Xylol und 20 % *para*-Xylol) verwendet.

Tabelle 22: Auflistung der verwendeten Lösungsmittel.

Verwendete Lösungsmittel		
Cyclische Liganden		acyclische Liganden
Benzol	1,2,3-Trimethylbenzol	Dimethylsulfoxid
Pyridin	1,2,4-Trimethylbenzol	Acetonitril
Toluol	<i>m-/p</i> -Xylol (80/20)	N,N-Dimethylformamid
Hexafluorbenzol	2,6-Di- <i>tert</i> -butylpyridin	Diethylether
Brombenzol	Tetrahydrofuran	
Chlorbenzol	1,4-Dioxan	
4-Chlortoluol		

Bei den meisten Reaktionen mit chlorid- und bromidhaltigen Edukten resultieren farblose bis blassgelbe Lösungen, in denen sich nach dem Abkühlen bzw. nach wenigen Stunden farbloses Pulver absetzt (vgl. Abbildung 75). Die Analyse mittels Pulverdiffraktometrie belegt die Rückgewinnung von Ga<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> bzw. Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Erst nach einigen Tagen sind wenige, mikroskopisch kleine, farblose Kristalle an der Flüssigkeitsgrenze zu erkennen, die jedoch für eine Einkristallstrukturanalyse ungeeignet sind. Um größere Kristalle zu erhalten, werden die Ansätze für einige Tage bei ca. 6 °C im Kühlschrank gelagert. Trotz mehrfacher Versuche und Variation der Versuchsparameter (Eduktverhältnis, Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Abkühlrate, Lagerungstemperatur) konnten keine geeigneten Kristalle für eine Analyse gewonnen werden. Auch die Substanzmenge des kristallinen Materials konnte nur in wenigen Ansätzen ausreichend erhöht werden, um eine Pulveranalyse durchzuführen. Vielversprechend zeigt sich, neben den bereits beschriebenen Verbindungen **4** bis **6**, der Ansatz **A1**, der nach der Umsetzung von GaOBr in Pseudocumol ein Produktgemisch aus Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> und einer unbekannt Phase aufweist (vgl. Kapitel 8.7, Abbildung 91). Weitere Versuche, geeignete Einkristalle des

Produkts durch vorsichtiges Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* zu erhalten, scheiterten. Die direkte Umsetzung eines Galliumhalogenids mit 1,4-Dioxan führte, ebenso wie die Reaktion mit Pyridin (s. Kapitel 3.3.2.1), zu einer Redox-Reaktion, bei der sich ein graublauer metallischer Galliumniederschlag am Glasrand absetzt (vgl. Abbildung 76).



**Abbildung 75:** Reaktionslösungen mit farblosen Niederschlägen.



**Abbildung 76:** graublauer Metallischer Niederschlag aus Gallium.

Versuchsansätze mit Galliumiodiden bilden farbige, teilweise sehr dunkle Lösungen, jedoch sind auch nach diversen Versuchen und Variation der Parameter sowie der Lagerung über Wochen bei niedrigen Temperaturen keine Kristallite zu erkennen (vgl. Abbildung 77).



**Abbildung 77:** Versuchsansätze mit Galliumiodiden.

### 4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnten neue Erkenntnisse in den drei Themenbereichen der niedervalenten Galliumhalogenide, der Galliumoxidohalogenide sowie zu quasibinären Galliumaddukten gewonnen werden. Zunächst wurde die Synthese der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  erneut untersucht. Durch die Analyse von Pulverproben mit systematisch variiertem Eduktverhältnis ( $\text{GaBr}_3/\text{Ga}_2\text{Br}_4$ ) konnten die substanzeigenen Reflexe des komplexen Pulverdiffraktogramms des Produktgemischs den verschiedenen Verbindungen zugeordnet und folglich ein Diffraktogramm für  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  modelliert werden.

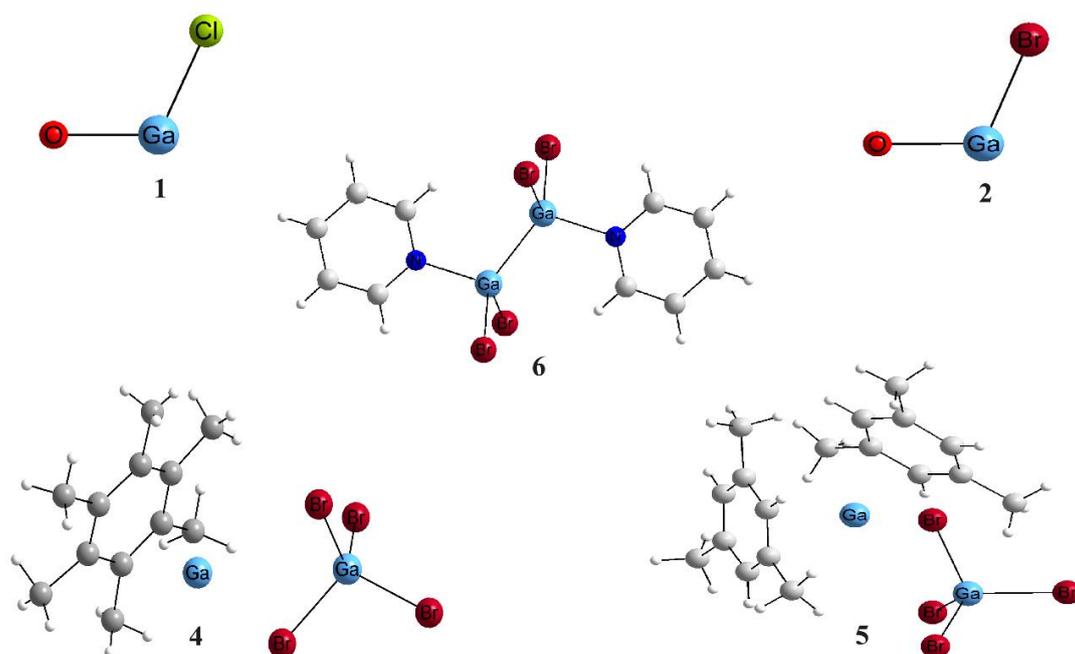
Des Weiteren konnten im Bereich der Galliumoxidohalogenide drei neue Verbindungen durch Festkörperreaktionen synthetisiert und anschließend charakterisiert werden. Dabei konnten zwei der sehr empfindlichen Substanzen in Form von Einkristallen erhalten und ihre Festkörperstrukturen erstmals umfassend einkristallstrukturanalytisch aufgeklärt werden. Die Synthese der Verbindung  $\text{GaOI}$  konnte zudem hinreichend belegt werden. Durch den Vergleich mit weiteren Metallchalkogenidohalogeniden mit Metallen der 13. Gruppe des Periodensystems wurden strukturelle Gemeinsamkeiten und Trends innerhalb der Elementarzellenparameter erörtert. Diese dienten anschließend für die Extrapolation der Strukturparameter von  $\text{GaOI}$ .

Im Bereich der Galliumaddukte konnten weitere Verbindungen der  $\pi$ -Aren-Komplexe sowie ein neutraler Komplex synthetisiert und strukturanalytisch aufgeklärt werden. Dabei wurde die bisher rudimentäre Festkörperstruktur von Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III) maßgeblich verfeinert und die Struktur um die fehlenden Ortskoordinaten der Wasserstoffatome ergänzt und somit vervollständigt. Die Verbindung Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidogallat(III) stellt einen neuen Vertreter der  $\pi$ -Aren-Komplexe dar. Durch die Betrachtung strukturverwandter Verbindungen mit Metallen der 13. Gruppe des Periodensystems konnten zum einen Isotypiebeziehungen aufgewiesen und zum anderen die Stabilität der verschiedenen Komplexe analysiert werden. Der detaillierte Vergleich der Bindungssituation der  $\pi$ -Aren-Komplexe zeigt, dass die Aren-Metall-Bindung die Stabilität der Verbindungen maßgeblich beeinflusst. Zudem spielt die Zahl der Methylgruppen und somit der sterische Anspruch der Arene eine große Rolle für den Aufbau der Festkörperstrukturen.

Der neutrale Komplex Bis(pyridin)tetrabromidogallium(II) (*aP28*) ist eine weitere Modifikation der bereits seit 1982 literaturbekannten monoklinen Verbindung. Der Vergleich der neutralen  $\sigma$ -gebundenen Komplexe belegt erwartungsgemäß den Einfluss der organischen Liganden auf den Aufbau der Festkörperstruktur. Die diskreten Moleküle werden dabei über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräfte schichtartig zusammengehalten. Durch einen Überblick der  $\pi$ -Aren-Komplexe bzw. der  $\sigma$ -gebundenen Komplexe konnte anhand der Struktur der Arene/Liganden eine Aussage über die bevorzugte strukturelle Anordnung getätigt werden. Demnach bilden kleine bis mittelgroße Aromaten und Cyclophane ausschließlich Verbindungen des Typs  $\text{Ar}-M^I M^2 X_4$ . Acyclische Liganden so wie cyclische nicht-Aromaten bilden bevorzugt neutrale  $\sigma$ -gebundene Komplexe des Typs  $M_2 X_4 \cdot 2L$ . In Tabelle 23 sind die synthetisierten Verbindungen zusammengefasst, Abbildung 78 zeigt einen Überblick der verfeinerten Festkörperstrukturen.

**Tabelle 23:** Übersicht der synthetisierten Verbindungen

#	Verbindung	Lösemittel/Ligand	KSA
1	GaOCl	-	✓
2	GaOBr	-	✓
3	GaOI	-	✗
4	$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga}][\text{GaBr}_4]$	Hexamethylbenzol	✓
5	$[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ga}][\text{GaBr}_4]$	Mesitylen	✓
6	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{Ga}_2\text{Br}_4]$	Pyridin	✓



**Abbildung 78:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 1,2,4,5 und 6.

## 5. Summary

In this dissertation, new findings have been made in three key areas: low-valent gallium halides, gallium oxidohalides and quasibinary gallium adducts. Firstly, the synthesis of the compound  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  was re-examined. By analyzing powder samples with systematically varied ratios of  $\text{GaBr}_3/\text{Ga}_2\text{Br}_4$ , the substance-specific reflexes of the complex powder diffractogram of the product mixture were assigned to the different compounds. Subsequently a diffractogram for  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  could be modeled.

Furthermore, in the study of gallium oxidohalides, three new compounds were synthesized through solid-state reactions and subsequently characterized. Two of these highly sensitive substances were obtained as single crystals and their structures were comprehensively elucidated for the first time using single-crystal structure analysis. The synthesis of the compound  $\text{GaOI}$  was also successfully demonstrated. By comparison this with other metal chalcogenidohalides containing group 13 metals, structural similarities and trends within the elementary cell parameters were discussed. These trends were then used to extrapolate the structural parameters of  $\text{GaOI}$ .

In the area of gallium adducts, additional  $\pi$ -arene complexes and a neutral complex were synthesized and structurally characterised. The previously incomplete solid-state structure of (hexamethylbenzene)gallium(I)-tetrabromidogallate(III) was significantly refined, completing the structure determining the missing coordinates of the hydrogen. The compound bis(mesitylene)gallium(I)-tetrabromidogallate(III) is a new representative of the  $\pi$ -arene complexes. By examining structurally related compounds with group 13 metals, isotypic relationships were identified, and the stability of various complexes was analyzed. A detailed comparison of the bonding situation of the  $\pi$ -arene complexes reveals that the arene-metal bond significantly influences the stability of these compounds. Additionally, the number of methyl groups, and thus the steric demand of the arenes, plays a major role in determining the composition of the solid-state structures.

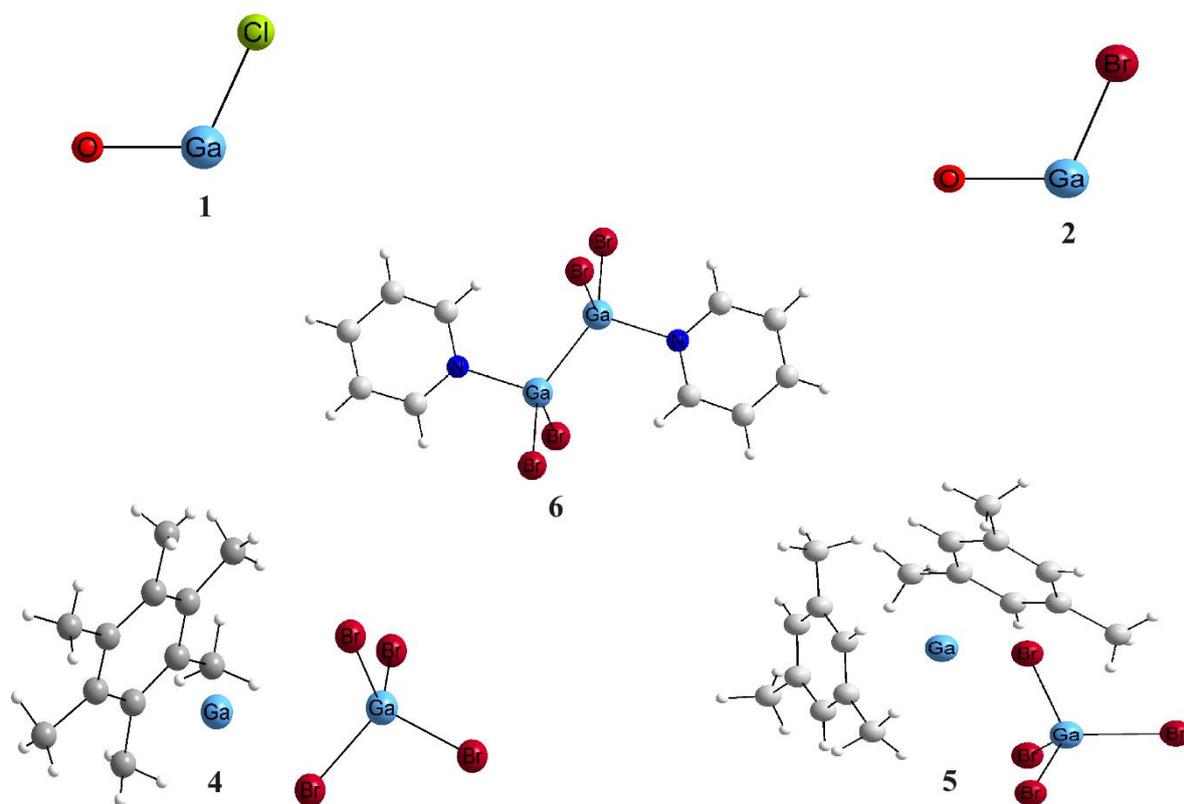
The neutral complex bis(pyridine)-tetrabromidogallium(II) (*aP28*) is another modification of the monoclinic compound known since 1982. As anticipated, comparing the neutral  $\sigma$ -bonded complexes demonstrates the influence of the organic ligands on the structure. The discrete molecules are held together in layers via  $\pi$ - $\pi$ -stacking interactions and van-der-Waals forces. An overview of the  $\pi$ -arene complexes and the  $\sigma$ -bonded complexes

allowed for conclusions about the preferred structural arrangement based on the structure of the arenes/ligands. Accordingly, small to medium-sized aromatic compounds and cyclophanes exclusively form compounds of the  $Ar-M^1M^2X_4$ -type. Acyclic ligands and cyclic non-aromatics preferentially form neutral  $\sigma$ -bonded complexes of the type  $M_2X_4 \cdot 2L$ .

Table 24 provides an overview of the synthesized compounds, Figure 79 presents sections of the refined solid-state structures.

**Table 24:** Overview of synthesized compounds.

#	compound	solvent/ligand	CSD
1	GaOCl	-	✓
2	GaOBr	-	✓
3	GaOI	-	✗
4	$[(CH_3)_6C_6Ga][GaBr_4]$	hexamethylbenzene	✓
5	$[(1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3)_2Ga][GaBr_4]$	mesitylene	✓
6	$[(C_5H_5N)_2][Ga_2Br_4]$	pyridine	✓



**Figure 79:** Sections of the refined crystal structures of compounds 1,2,4,5 and 6.

## 6. Experimententeil

### 6.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindlichen Substanzen werden jegliche Experimente, sofern nicht anders angegeben, unter Argonatmosphäre (Argon N5.0, Air Liquide) durchgeführt. Benötigte Feststoffe werden in einer Glove-Box der Firma MBraun Labstar ( $O_2$ -Level  $< 0,5$  ppm,  $H_2O$ -Level  $< 0,5$  ppm, vgl. Abbildung 80) behandelt und gelagert. Das Einschleusen verwendeter Utensilien erfolgt nach mehrfachem Sekurieren der Schleuse. Alle verwendeten Glasgeräte und Stahlkanülen werden vor Gebrauch gereinigt und bei  $75\text{ °C}$  im Trockenschrank für mind. 10 h getrocknet. Verwendete Lösungsmittel werden unter Schutzgasatmosphäre über Molekularsieb ( $4\text{ \AA}$ , Carl Roth) gelagert. Das Abschmelzen von Glasampullen erfolgt unter geringem Vakuum mittels Sauerstoff-Stadtgasbrenner (Sauerstoff N5.0, Air Liquide).

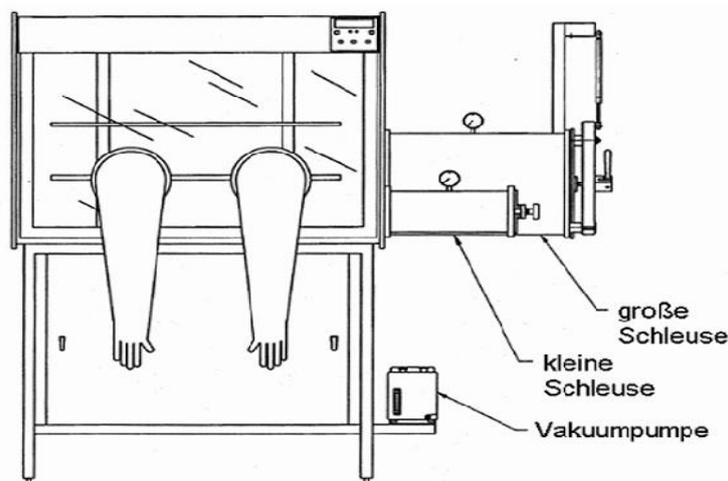
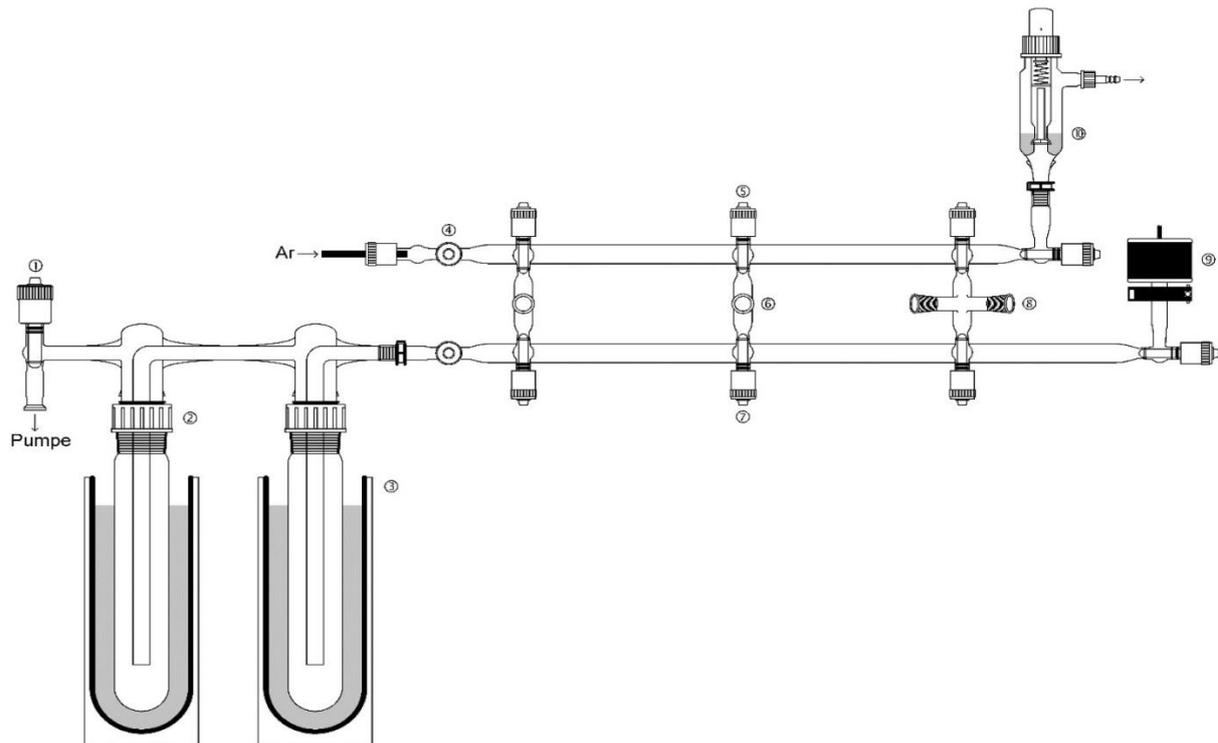


Abbildung 80: Schematischer Aufbau einer inertierten Glove-Box.<sup>[291]</sup>

Des Weiteren werden Arbeiten außerhalb der Glove-Box unter Schutzgasatmosphäre an einer Schlenk-Line mit Young-PTFE-Ventilen durchgeführt (vgl. Abbildung 81). Zusätzliche Elemente werden über Teflonringdichtungen an den Verbindungsstücken abgedichtet. Zur Wahrung der Schutzgasatmosphäre werden alle Apparaturteile dreifach sekuriert. Die Zugabe von Flüssigkeiten erfolgt im Schutzgasgegenstrom mittels Septen, Stahlkanülen, Einwegspritzen und Teflonschläuchen.



**Abbildung 81:** Schematischer Aufbau der verwendeten Schlenk-Line Skizze zur Verfügung gestellt von MORSBACH<sup>[292]</sup>.  
 Kennzeichnung: 1 & 4 Absperrhähne, 2 Kühlfallen, 3 Dewar-Gefäße, 5 & 7 PTFE-Schlenkhähne, 6 & 8 Schliiffhülsen,  
 9 Druckmesser, 10 Überdruckventil mit Mineralölfüllung.

Anschließende Wärmebehandlungen abgeschmolzener Ampullen erfolgen im Block-, Muffel-, Röhren- oder Zwei-Zonen-Ofen, wobei die Ampullen vollständig, in zwei verschiedenen Zonen oder nur zum Teil beheizt werden können. Für flüssige Reaktionsgemische wird ein Silikonölbad mit Thermoelement verwendet.

## 6.2. Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Kommerziell erworbene Chemikalien und Lösungsmittel (s. Tabelle 25) werden in angegebener Reinheit der Hersteller erworben und direkt verwendet. Chemikalien aus dem Arbeitskreisbestand werden ggf. vor dem Gebrauch aufgereinigt (vgl. Kapitel 6.2.2). Weitere Verbindungen werden entsprechend der angegebenen Literatur synthetisiert (vgl. Kapitel 6.2.3). Feststoffe werden in abgedichteten Ampullen in der Glove-Box, Flüssigkeiten unter Schutzgasatmosphäre über Molsieb gelagert.

### 6.2.1. Chemikalienregister

**Tabelle 25:** Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel.

Chemikalie	Summenformel	Hersteller	Qualität
Antimon(III)-oxid	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Merck	99,99 %
Eosin B	C <sub>20</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Sigma Aldrich	90%
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Merck	≥ 99,5 %
Fluorescein	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	Merck	k. A.
Gallium	Ga	ChemPur	99,999 %
Gallium(I,III)-bromid	Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	Eigene Synthese	k. A.
Gallium(I,III)-iodid	Ga <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	Eigene Synthese	k. A.
Gallium(III)-bromid	GaBr <sub>3</sub>	Alfa Aesar Institutsbestand	99,999 % k. A.
Gallium(III)-chlorid	GaCl <sub>3</sub>	Ventron	99,999 %
Gallium(III)-iodid	GaI <sub>3</sub>	Institutsbestand	k. A.
Gallium(III)-oxid	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Merck	≥ 99,99 %
Hexamethylbenzol	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	Alfa Aesar	≥ 99 %
Mesitylen	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Institutsbestand	k. A.
Pyridin	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Merck	99,8 %
Silber(I)-nitrat-Lsg.	AgNO <sub>3</sub>	VWR	0,1 mol/l
Tetrahydrofuran- <i>d</i> <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> D <sub>8</sub> O	Merck	≥ 99,5 %
Toluol- <i>d</i> <sub>8</sub>	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	Sigma-Aldrich	99,6 %
Xylol ( <i>m/p</i> -Gemisch, 80 %/20 %)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Institutsbestand	k. A.

### 6.2.2. Aufreinigung von Feststoffen

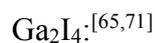
Die im Arbeitskreisbestand vorliegenden Feststoffe werden vor der Verwendung in unter Vakuum abgeschmolzenen Ampullen über mehrere Tage sublimiert. Hierzu wird der untere Teil der Ampullen beheizt, während der obere Teil auf Raumtemperatur gehalten wird.

### 6.2.3. Synthetisierte Verbindungen

Folgende Verbindungen werden anhand angegebener Literaturvorschriften hergestellt:



Für die Synthese werden Ga und GaBr<sub>3</sub> in einem Verhältnis von 1:2,06 (Ga:GaBr<sub>3</sub>) vorgelegt und in einer abgeschmolzenen Ampulle für 8 h bei 250 °C zur Reaktion gebracht. Nach dem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur wird ein farbloser Feststoff erhalten.

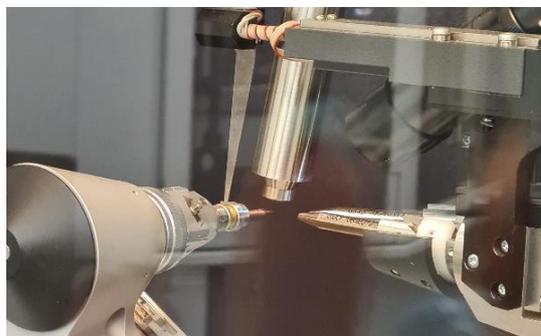


Für die Darstellung werden Ga und I<sub>2</sub> in elementarer Form in einem Verhältnis von 1:2,06 (Ga:I<sub>2</sub>) vorgelegt und in einer abgeschmolzenen Ampulle für 6 h bei 250 °C zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

### 6.3. Analysemethoden

#### 6.3.1. Einkristallstrukturanalyse

Für die Auswahl eines Einkristalls werden wenige Kristalle in perfluoriertem Öl an einem Polarisationsmikroskop begutachtet. Ein geeignetes Exemplar wird mittels CryoLoop aufgesetzt und mit monochromatischer Röntgenstrahlung untersucht. Verbindung **4** wird auf einem Bruker Apex II CCD Diffraktometer (MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), alle anderen



**Abbildung 82:** Nahaufnahme des Bruker Apex II CCD Diffraktometer.

Verbindungen auf einem Rigaku XtraLAB Diffraktometer (CuK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) bei Temperaturen zwischen  $-173 \text{ °C}$  und  $0 \text{ °C}$  gemessen. Die gekühlte Atmosphäre wird über einen Flüssigstickstoffstrom sichergestellt. Die erhaltenen Daten werden mithilfe des Programmpakets SHELX-97<sup>[293,294]</sup> verfeinert. Die Lösungen der Strukturen werden über direkte Methoden unter Minimierung der Fehlerquadratsumme innerhalb mehrerer Rechnungszyklen erhalten. Für Verbindungen **1** und **2** wird die durchgeführte Multiscan-Korrekturroutine des Programms PLATON<sup>[295]</sup> basierend auf einem Kristallradius durchgeführt, dessen Gestalt mit X-SHAPE<sup>[296]</sup> angepasst worden ist. Für Verbindungen **4** bis **6** werden alle nicht-Wasserstoffatome lokalisiert und zunächst isotrop, danach anisotrop verfeinert. Die Position der Wasserstoffatome werden mittels AFIX-Befehlen gesetzt und über optimierte Bindungswinkel und -längen verfeinert.<sup>[297-299]</sup> Die graphische Darstellung von Strukturbildern erfolgt mit dem Programm DIAMOND<sup>[300]</sup>, wobei die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt werden.

#### 6.3.2. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die trockenen Pulverproben werden unter inerten Bedingungen in einem ausgeheizten Achat-Mörser homogenisiert, ggf. mit etwas Glaspulver gestreckt und in eine Glaskapillare ( $\varnothing = 0,3 - 0,5 \text{ mm}$ ) überführt. Die Kapillare wird mit Vinyl-Kitt verschlossen und anschließend mit Klarlack versiegelt. Die Messung erfolgen bei Raumtemperatur mittels Pulverdiffraktometer Stadi-P der Firma Stoe & Cie GmbH (Cu-Strahlung:  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , Ge(111)-Monochromator), mit Debye-Scherrer-Geometrie. Die Datensätze werden mit der

Software WINXPow<sup>[301]</sup> von Stoe bearbeitet. Pulverdiffraktogramme literaturbekannter Verbindungen werden mit dem Programm MERCURY<sup>[302]</sup> aus Einkristallstrukturdaten der PDF-DATENBANK<sup>[303]</sup> simuliert. Zum Vergleich werden die Intensitäten der Diffraktogramme normiert.

### 6.3.3. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Zur Aufnahme von NMR-Spektren werden die Proben unter inerten Bedingungen in NMR-Röhrchen mit Young-PTFE-Hahn überführt und in deuterierten Lösungsmitteln gelöst. Als inerter Standard bei <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dient das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels, bei <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren das Lösungsmittel.<sup>[304]</sup>

THF-*d*<sub>8</sub>:      <sup>1</sup>H:  $\delta = 3,58$  ppm      <sup>13</sup>C:  $\delta = 67,21$  ppm

Toluol-*d*<sub>8</sub>:      <sup>1</sup>H:  $\delta = 2,09$  ppm      <sup>13</sup>C:  $\delta = 20,40$  ppm

Die Spektren werden an einem Bruker Avance III-300 bzw. Bruker Avance III-600 bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Daten werden mit der Software MESTRENOVA<sup>[305]</sup> ausgewertet.

### 6.3.4. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Für Untersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse wird die Probe unter inerten Bedingungen homogenisiert, auf den Probeträger überführt und anschließend mit einem Polyesterfilm geschützt. Aufgrund der empfindlichen Proben werden die Analysen zeitnah durchgeführt, als Referenz dient das jeweilige Edukt. Die Messungen erfolgen unter Vakuum mit einem Röntgenfluoreszenz-Spektrometer Eagle II der Firma Ametek. Die Datenauswertung erfolgt mit Hilfe der Software VISION-32.<sup>[306]</sup> Zum Vergleich werden die Integrale der Ga-Signale normiert und das Verhältnis der Integrale der Halogenidionen berechnet.

### 6.3.5. Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Zur Aufnahme von IR-Spektren werden die Proben unter inerten Bedingungen in Schraubdeckelgläschen überführt und mit Parafilm abgedichtet. Die Messungen erfolgen zeitnah bei Raumtemperatur mit einem Excalibur FTS 3500 FT-IR-Spektrometer von BioRad mit LiTaO<sub>3</sub>-Detektor und KBR-Strahlleiter in einem Messbereich von 4000 - 350 cm<sup>-1</sup> und einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup>. Die Probe wird an Luft mit ATR-Kristall-Probentechnik gemessen und mit Excel ausgewertet.<sup>[307,308]</sup> Die Präparation der Proben für die Raman-Messungen erfolgt analog. Die Messungen werden mittels eines MultiRAM-FT-Raman-Spektrometers der Firma Bruker (ND: YAG-Laser,  $\lambda = 1064$  nm) mit einer maximalen Leistung von 500 mW in einem Messbereich von 4000 - 70 cm<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Auflösung der Spektren liegt bei 2 cm<sup>-1</sup>.<sup>[309]</sup>

Zum Vergleich werden die Daten normiert. Für die Auswertung der Spektren werden folgende Abkürzungen für die Ausprägungen der Banden und Linien verwendet:

vs = very strong, s = strong, m = middle, w = weak, vw = very weak, br = broad, sh = shoulder

### 6.3.6. Elementaranalyse (CHNS-Analyse)

Für die Messungen wird die Probe unter inerten Bedingungen in ein Schraubdeckelgläschen überführt, mit Parafilm abgedichtet und möglichst zeitnah vermessen. Ca. 2 mg der Probe werden in einen Metalltiegel eingewogen und mit einem Vario MICRO Cube von Elementar Analysensysteme GmbH analysiert. Hierzu wird die Probe in einer Sauerstoffatmosphäre bei 1150 °C verbrannt und die Verbrennungsgase im Heliumstrom über einen Oxidations- bzw. Reduktionskatalysator geleitet. Die entstehenden Gase CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> werden nach dem Prinzip der thermisch programmierten Desorption von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst. Die Auswertung der Daten erfolgt anschließend mittels Herstellersoftware. Die Angabe in % bezieht sich auf die exakte Einwaage.<sup>[310]</sup>

## 6.3.7. Titration nach Fajans

Der Halogenidgehalt wird mittels titrimetrischer Methode nach FAJANS<sup>[311]</sup> bestimmt. Hierzu werden 160 - 320 mg der jeweiligen Probe eingewogen, in 100 ml Wasser gelöst und mit einigen Tropfen einer 10% igen Farbindikator-Ethanollösung versetzt. Für chloridhaltige Proben wird Fluorescein in neutraler Lösung, für bromid- bzw. iodidhaltige Proben Eosin B in schwach essigsaurer Lösung verwendet. Zunächst wird mit geeigneten Natriumhalogenidsalzen ein Titer von  $f = 0,9864$  bestimmt (vgl. Tabelle 26).

Tabelle 26: Ergebnisse der Titerbestimmung.

Titerbestimmung					
#	Verbindung	$m_{\text{Einw}}$ [g]	V [ml]	$m_{\text{Hal}}$ [g]	Abw.
1	NaCl	88,7	15,00	87,7	0,9883
2	NaCl	87,9	14,80	86,5	0,9840
3	KBr	178,9	14,90	177,3	0,9911
4	KBr	179,8	14,90	177,3	0,9862
5	KI	250,7	14,90	247,3	0,9866
6	KI	251,8	14,90	247,3	0,9823
$\bar{\varnothing}$ (Abw.) = 0,9864					

Anschließend werden die Proben mit einer Silbernitratmaßlösung (0,1 mol/l) titriert und der Endpunkt visuell durch Silberhalogenidbildung ermittelt. Jede Titration wird dreifach durchgeführt und der Mittelwert der Daten zur Auswertung verwendet. Die Ergebnisse der Mehrfachbestimmungen sind in Tabelle 27 dargestellt. Der optische Verlauf der Titrationsen ist in Abbildung 83 beispielhaft anhand der Verbindungen **1** bis **3** dargestellt. Bei der Titration von GaOCl (**1**) gegen  $\text{AgNO}_3$  färbt sich die schwachgelbe, klare Lösung zunächst intensiv gelb, bis sie sich bei Überschreitung des Äquivalenzpunktes schlagartig eintrübt. Die Lösung von GaOBr (**2**) ist zunächst pinkfarben und durchsichtig. Im Verlauf der Titration färbt sie sich schwach rosa, bis sie trüb wird und ein Niederschlag ausflockt. Bei der Präparation von GaOI (**3**) färbt sich die Lösung zunächst schwach bräunlich, was durch die Bildung von Polyiodidionen aufgrund von Verunreinigungen zu erklären ist. Da das erwartete Silberiodid schwerlöslich ist, wird das Ergebnis der Iodid-Bestimmung prinzipiell nicht verfälscht. Bei der Titration gegen  $\text{AgNO}_3$  verfärbt sich die klare Lösung dunkelbraun, bis sie sich schlagartig eintrübt.



**Abbildung 83:** Optischer Verlauf der Titration des Chloridgehalts von **1** (oben), des Bromidgehalts von **2** (mittig) und des Iodidgehalts von **3** (unten).

Tabelle 27: Ergebnisse der Halogenidbestimmung nach Fajans.

#	Verbindung	m <sub>Einw</sub> [g]	V [ml]	m <sub>Hal</sub> [g]	$\Omega_{\text{Hal}}$ [%]	Abw.
<b>GaOCl (1)</b>						
1	GaOCl	182,0	15,09	53,505	29,40	-0,005
2	GaOCl	181,2	15,19	53,855	29,72	-0,016
3	GaOCl	181,9	14,99	53,156	29,22	0,001
$\bar{\Omega}(\Omega_{\text{Hal}}) = 29,45\%$						
<b>GaOBr (2)</b>						
1	GaOBr	248,8	14,89	119,014	47,84	0,009
2	GaOBr	248,6	14,70	117,438	47,24	0,021
3	GaOBr	248,5	14,70	117,438	47,26	0,020
$\bar{\Omega}(\Omega_{\text{Hal}}) = 47,44\%$						
<b>GaOI (3)</b>						
1	GaOI	319,2	16,28	206,544	64,71	-0,084
2	GaOI	318,9	16,18	205,292	64,38	-0,079
3	GaOI	319,0	16,28	206,544	64,75	-0,085
$\bar{\Omega}(\Omega_{\text{Hal}}) = 64,61\%$						
<b>[((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Ga][GaBr<sub>4</sub>] (4)</b>						
1	[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][GaBr <sub>4</sub> ]	233,7	14,40	115,073	49,24	0,043
2	[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][GaBr <sub>4</sub> ]	233,5	14,60	116,650	49,96	0,029
3	[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][GaBr <sub>4</sub> ]	233,9	14,50	115,861	49,53	0,037
$\bar{\Omega}(\Omega_{\text{Hal}}) = 49,58\%$						
<b>[(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga][GaBr<sub>4</sub>] (5)</b>						
1	[(1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ga][GaBr <sub>4</sub> ]	262,9	14,60	116,650	44,37	0,029
2	[(1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ga][GaBr <sub>4</sub> ]	262,2	14,70	117,438	44,79	0,020
3	[(1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ga][GaBr <sub>4</sub> ]	262,6	14,70	117,438	44,72	0,021
$\bar{\Omega}(\Omega_{\text{Hal}}) = 44,63\%$						
<b>[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>][Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (6)</b>						
1	[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> ][Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ]	231,5	14,50	115,861	50,05	0,033
2	[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> ][Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ]	231,8	14,50	115,861	49,98	0,035
3	[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> ][Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ]	232,0	14,40	115,062	49,60	0,042
$\bar{\Omega}(\Omega_{\text{Hal}}) = 49,88\%$						

 $\bar{\Omega}$ : Massenanteil

### 6.3.8. Schmelzpunktbestimmung

Für die Schmelzpunktbestimmung werden die Proben unter inerten Bedingungen auf ca. 0,5 mm Füllhöhe in Glaskapillaren abgefüllt und mit Vinyl-Kitt abgedichtet. Die Messung erfolgt mit einem Mettler-Toledo MP90 Schmelzpunktbestimmungsgerät mit einer Heizrate von 2 °C/min. Sofern die maximale Temperatur von 400 °C nicht ausreicht, wird der mp mit > 400 °C angegeben.

## 6.4. Synthesevorschriften

Die Synthesen der einzelnen Verbindungen erfolgen aufgrund der hydrolyseempfindlichen Edukte und Lösungsmittel stets unter inerten Bedingungen unter Schutzgasatmosphäre (vgl. 6.1: Allgemeine Arbeitstechniken).

### 6.4.1. Syntheseveruche zu Gallium(I)- $\mu$ -bromido-hexabromidodigallat(III), $\text{Ga}_3\text{Br}_7$

Für die Synthese werden die Edukte  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  und  $\text{GaBr}_3$  in verschiedenen Verhältnissen in einem Mörser homogenisiert, wobei bereits eine Reaktion stattfindet. Zur weiteren Umsetzung werden die Pulvergemische jeweils in eine 8 cm langen Ampulle überführt und diese im Vakuum unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen. Die thermische Behandlung erfolgt im Röhrenöfen zunächst 24 h lang bei 80 °C. Anschließend wird die Temperatur mit einer Abkühlrate von 1 °C/min auf 60 °C gesenkt und dort erneut 24 h lang gehalten.

#### Reaktionsgleichung:



**Tabelle 28:** Ansätze zur Synthese von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  nach Gleichung 2.

#	Eduktverhältnis	$\text{Ga}_2\text{Br}_4$		$\text{GaBr}_3$	
	$\text{Ga}_2\text{Br}_4$ : $\text{GaBr}_3$	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]
Ansatz 1	2 : 8	0,055	0,120	0,149	0,480
Ansatz 2	3 : 7	0,083	0,180	0,130	0,420
Ansatz 3	4 : 6	0,110	0,240	0,111	0,360
Ansatz 4	5 : 5	0,138	0,300	0,093	0,300
Ansatz 5	5,5 : 4,5	0,165	0,360	0,093	0,300
Ansatz 6	6 : 4	0,165	0,360	0,074	0,240
Ansatz 7	7 : 3	0,193	0,420	0,056	0,180
Ansatz 8	8 : 2	0,220	0,480	0,037	0,120

## 6.4.2. Darstellung und Charakterisierung von Galliumoxidohalogeniden

### 6.4.2.1. Galliumoxidochlorid, GaOCl (1)

Zur Darstellung von GaOCl werden 0,090 g (0,480 mmol) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 110 g (0,625 mmol) GaCl<sub>3</sub> im Verhältnis 1:1,3 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:GaCl<sub>3</sub>) unter inerten Bedingungen homogenisiert, in eine 15 cm lange Duranglasampulle überführt und diese im Vakuum unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen. Für die Reaktion wird die Ampulle vollständig im unteren Teil eines Zwei-Zonen-Ofens auf 210 °C geheizt und nach 6 h zur Hälfte in den oberen Bereich mit einer Temperatur von 260 °C geschoben, sodass ein Temperaturgradient von 50 °C entsteht. Die Reaktion wird 72 h lang vervollständigt, wobei sich das erhaltene Produkt im heißeren Teil der Ampulle in Form von farblosen, plättchenförmigen Kristallen abscheidet.

**Reaktionsgleichung:****Summenformel:** GaOCl**Molare Masse:** 121,17 g/mol**Schmelzpunkt/Zersetzungstemperatur:** > 400 °C (Zers.)**Halogenidgehalt:**

berechnet: Cl: 29,26 %                      gefunden: Cl: 28,38 %

**IR-Spektroskopie [cm<sup>-1</sup>]:** $\nu = 431$  (vs), 566 (vs), 624 (s), 642 (sh), 699 (w).**Raman-Spektroskopie [cm<sup>-1</sup>]:**

Aufgrund hoher Fluoreszenz-Effekte apparativ nicht möglich.

**Röntgenfluoreszenz:**

Für den Vergleich werden die Integrale der Gallium-Intensitäten berechnet und normiert. Über das Verhältnis der Chlorid-Integrale wird der Halogenid-Anteil bestimmt. Das berechnete Verhältnis (Ga:Cl) von 0,30 stimmt gut mit dem erwarteten Wert überein (theor. Wert: 0,33).

## 6.4.2.2. Galliumoxidobromid, GaOBr (2)

Für die Synthese von GaOBr werden 0,070 g (0,373 mmol) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0150 g (0,485 mmol) GaBr<sub>3</sub> im Verhältnis 1:1,3 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:GaBr<sub>3</sub>) unter inerten Bedingungen vermörsert, in eine 15 cm lange Duranglasampulle überführt und diese im Vakuum unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen. Die Reaktion wird im Zwei-Zonen-Ofen durchgeführt, wobei der obere Teil mit 290 °C stets 50 °C heißer ist als der untere Bereich mit 240 °C. Die Ampulle wird zu Beginn vollständig im unteren Teil positioniert und nach 6 h bis zur Hälfte in den oberen, heißeren Teil geschoben. Nach weiteren 72 h wird das Produkt im heißeren Teil der Ampulle in Form von farblosen, plättchenförmigen Kristallen erhalten.

**Reaktionsgleichung:****Summenformel:** GaOBr**Molare Masse:** 165,63 g/mol**Schmelzpunkt/Zersetzungstemperatur:** > 400 °C (Zers.)**Halogenidgehalt:**

berechnet: Br: 48,20 %                      gefunden: Br: 47,44 %

**IR-Spektroskopie [cm<sup>-1</sup>]:** $\nu = 547$  (vs), 614 (s), 631 (sh), 692 (m).**Raman-Spektroskopie [cm<sup>-1</sup>]:**

Aufgrund hoher Fluoreszenz-Effekte apparativ nicht möglich.

**Röntgenfluoreszenz:**

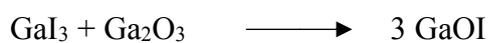
Für den Vergleich werden die Integrale der Gallium-Intensitäten berechnet und normiert. Über das Verhältnis der Bromid-Integrale wird der Halogenid-Anteil bestimmt. Das berechnete Verhältnis (Ga:Br) von 0,32 stimmt gut mit dem erwarteten Wert überein (theor. Wert: 0,33).

## 6.4.2.3. Galliumoxidoiodid, GaOI (3)

Zur Darstellung von GaOI werden unterschiedliche Synthesewege verwendet:

Umsetzung mit Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

Die Reaktionsparameter zur Synthese von GaOI sind der Tabelle 29 zu entnehmen. Für die Reaktion werden Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und GaI<sub>3</sub> unter inerten Bedingungen homogenisiert und in einer 15 cm lange Duranglasampulle vorgelegt. Die Ampulle wird im Vakuum unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen und im unteren Teil eines Zwei-Zonen-Ofens positioniert. Die Reaktion wird bei der angegebenen Reaktionstemperatur durchgeführt, wobei der obere Bereich stets heißer ist als der Untere (Temperaturgradient). Nach 4 h wird die Ampulle bis zur Hälfte in den oberen Teil geschoben und die Reaktion über die restliche Reaktionszeit vervollständigt. Das Produkt liegt als Gemenge im Schmelzkuchen vor. Der bestmögliche Ansatz 2 ist farblich markiert.

**Reaktionsgleichung:**

**Tabelle 29:** Reaktionsparameter zur Synthese von GaOI nach Gleichung 5.

Ansatz	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		GaI <sub>3</sub>		Rkt.-Temp.	Heizrate	Temp.-gradient	Rkt.-Zeit
	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	T <sub>max.</sub> [°C]	ΔT [°C/h]	ΔT [°C]	t [h]
Ansatz 1	0,048	0,260	0,150	0,330	300	30	50	72
Ansatz 2	0,048	0,260	0,150	0,330	300	50	50	72
Ansatz 3	0,048	0,260	0,150	0,330	300	50	20	96
Ansatz 4	0,048	0,260	0,150	0,330	250	30	50	96
Ansatz 5	0,048	0,260	0,150	0,330	400	50	20	72
Ansatz 6	0,054	0,290	0,130	0,290	300	30	50	72
Ansatz 7	0,054	0,290	0,130	0,290	300	50	50	72
Ansatz 8	0,054	0,290	0,130	0,290	300	50	20	96
Ansatz 9	0,054	0,290	0,130	0,290	250	30	50	96
Ansatz 10	0,054	0,290	0,130	0,290	400	50	20	72

### Umsetzung mit Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

Die alternative Synthese von GaOI erfolgt über die Reaktion von Galliumiodid mit Antimon(III)-oxid. Unter inerten Bedingungen werden 0,032 g (0,110 mmol) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,150 g (0,330 mmol) GaI<sub>3</sub> im Verhältnis 1:3 (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:GaI<sub>3</sub>) homogenisiert, in eine 15 cm lange Duranglasampulle überführt und diese im Vakuum unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen. Die Umsetzung erfolgt im unteren Teil eines Zwei-Zonen-Ofens bei 300 °C, wobei der obere Teil stets 50 °C kälter ist. Nach 6 h wird die Ampulle bis zur Hälfte in den oberen Teil geschoben, sodass sich das entstandene Nebenprodukt SbI<sub>3</sub> in Form von roten Kristallen im kälteren Bereich bei ca. 250 °C abscheidet.

### **Reaktionsgleichung:**



**Summenformel:** GaOI

**Molare Masse:** 212,62 g/mol

**Schmelzpunkt/Zersetzungstemperatur:** 250 °C (Zers.)

### **Halogenidgehalt:**

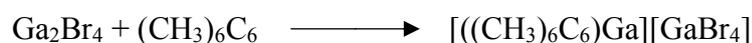
berechnet: I: 59,68 %                      gefunden: I: 64,61 %

### 6.4.3. Darstellung und Charakterisierung von Galliumhalogenid-Komplex-Verbindungen

#### 6.4.3.1. Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III), $[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga)][GaBr}_4]$ (4)

In einem Schlenkkolben mit PTFE-Young-Hahn werden 0,150 g (0,327 mmol)  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  und 0,150 g (0,924 mmol) Hexamethylbenzol vorgelegt. Über eine Spritze werden 4 ml Xylol (*m/p*-Gemisch, 80:20) im Argongegenstrom unter ständigem Rühren hinzugegeben. Für eine bessere Löslichkeit wird die farblose Suspension 6 h lang bei 100 °C gerührt und anschließend im abgeschalteten Ölbad langsam abgekühlt. Nach einigen Tagen bilden sich kleine, farblose, Kristallite. Zur Kristallzucht wird die Probe für mehrere Wochen im Kühlschrank gelagert. Anschließend wird der Großteil der überstehenden Lösung mit Hilfe einer Spritze entnommen und das am Produkt anhaftende Lösungsmittel vorsichtig *in vacuo* entfernt, wodurch sowohl plättchenartige Kristalle als auch farbloses Pulver erhalten werden.

#### Reaktionsgleichung:



**Chemische Formel:**  $[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga)][GaBr}_4]$

**Summenformel:**  $\text{Ga}_2\text{C}_{12}\text{Br}_4\text{H}_{18}$

**Molare Masse:** 621,33 g/mol

**Schmelzpunkt/Zersetzungstemperatur:** 147 °C

#### Halogenidgehalt:

berechnet: Br: 51,44 %                      gefunden: Br: 49,58 %

#### Elementaranalyse:

berechnet: C: 23,20 %                      gefunden: C: 24,34 %  
                   H: 2,92 %                              H: 3,09 %

#### IR-Spektroskopie [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

$\nu = 481$  (vw), 576 (vw), 670 (vw), 794 (w), 994 (w), 1059 (m), 1292 (w), 1380 (m), 1446 (s), 1494 (sh), 1595 (w), 2528 (sh), 2724 (m), 2866 (vs), 2923 (vs), 2994 (s), 3358 (br).

#### Raman-Spektroskopie [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

$\nu = 85$  (vs), 142 (m), 212 (m), 239 (m), 301 (w), 354 (w), 455 (m), 555 (m), 1292 (w), 1365 (vw), 1388 (vw), 1565 (vw), 2850 (sh), 2908 (br).

### **NMR-Spektroskopie [ppm]:**

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 132,48$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $16,87$  ( $\text{CH}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 2,29$  ( $\text{CH}_3$ ).

### 6.4.3.2. Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidogallat(III), [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga][GaBr<sub>4</sub>] (5)

In einem Schlenkkolben mit PTFE-Young-Hahn werden 0,150 g (0,327 mmol) Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> vorgelegt und mit Hilfe einer Spritze 4 ml Mesitylen im Argongegenstrom unter stetigem Rühren langsam hinzugegeben. Die gelbliche Lösung wird 6 h lang bei 80 °C gerührt und anschließend langsam im abgeschalteten Ölbad abgekühlt. Nach wenigen Tagen ist die Bildung kleiner Kristallite am Glasrand zu beobachten. Zur Kristallzucht wird die Probe für mehrere Wochen im Kühlschrank gelagert. Anschließend wird der Großteil der überstehenden Lösung mit Hilfe einer Spritze entnommen und der Großteil des am Produkt anhaftenden Lösungsmittels vorsichtig *in vacuo* entfernt, wodurch sowohl plättchenartige Kristalle als auch farbloses Pulver erhalten werden. Bei zu langer Trocknung zersetzen sich die Kristalle.

#### Reaktionsgleichung:



**Chemische Formel:** [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga][GaBr<sub>4</sub>]

**Summenformel:** Ga<sub>2</sub>C<sub>18</sub>Br<sub>4</sub>H<sub>24</sub>

**Molare Masse:** 699,45 g/mol

**Schmelzpunkt/Zersetzungstemperatur:** 106 °C (Zers.)

#### Halogenidgehalt:

berechnet: Br: 45,70 %                      gefunden: Br: 44,63 %

#### Elementaranalyse:

berechnet: C: 30,91 %                      gefunden: C: 27,62 %  
                   H: 3,46 %                              H: 3,42 %

#### NMR-Spektroskopie [ppm]:

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 138,12 (C<sub>arom</sub>), 127,63 (CH), 21,38 (CH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 6,74 (CH), 2,22 (CH<sub>3</sub>).

6.4.3.3. Bis(pyridin)tetrabromidodigallium(II) (*aP28*), [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>][Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (**6**)

In einen Schlenkkolben mit PTFE-Young-Hahn werden 0,150 g (0,906 mmol) GaOBr (**2**) überführt und mit Hilfe einer Spritze 4 ml Pyridin im Argongegenstrom unter stetigem Rühren langsam hinzugegeben. Die Reaktion setzt mit kurzzeitiger Entwicklung eines farblosen Gases ein, die Lösung wird dunkelgrau und trüb. Die Suspension wird 6 h lang bei 90 °C gerührt und anschließend langsam im abgeschalteten Ölbad abgekühlt, wobei sich elementares Gallium in Form eines dunkelgrauen Feststoffes in der leicht gelblichen Lösung absetzt. Nach einigen Tagen sind zusätzlich kleine, farblose Kristallite an der Glaswand erkennbar. Die Probe wird für mehrere Wochen im Kühlschrank aufbewahrt, wodurch sich farblose, schichtartige Kristalle bilden. Mit Hilfe einer Spritze wird die überstehende Lösung entnommen und der Feststoff vorsichtig *in vacuo* getrocknet.

**Reaktionsgleichung:****Chemische Formel:** [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>][Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]**Summenformel:** Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>H<sub>10</sub>**Molare Masse:** 617,26 g/mol**Schmelzpunkt/Zersetzungstemperatur:** 116 °C**Halogenidgehalt:**

berechnet: Br: 51,78 %	gefunden: Br 49,88%
------------------------	---------------------

**Elementaranalyse:**

berechnet: C: 19,46 %	gefunden: C: 21,68 %
H: 1,63 %	H: 1,96 %
N: 4,54 %	N: 5,05 %

**NMR-Spektroskopie [ppm]:**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 147,50 (-NC), 142,26 (-NCCC), 126,89 (-NCC).<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 8,83 (-NCH), 8,18 (-NCCCCH), 7,75 (-NCCH).

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] J. Ketelaar, *Nature*, **1931**, 128, 3225, 303.
- [2] J. A. A. Ketelaar, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.*, **1935**, 90, 1-6, 237.
- [3] P. A. Renes, C. H. Mac Gillavry, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1945**, 64, 10, 275.
- [4] S. Troyanov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1994**, 39, 4, 526.
- [5] F. M. Brewer, G. Garton, D. M. L. Goodgame, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1959**, 9, 1, 56.
- [6] S. C. Wallwork, I. J. Worrall, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 335, 1816.
- [7] S. I. Troyanov, T. Krahl, E. Kemnitz, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.*, **2004**, 219, 2, 88.
- [8] C. Hebecker, R. Hoppe, *Sci. Nat.*, **1966**, 53, 104.
- [9] D. Templeton, G. F. Carter, *J. Phys. Chem.*, **1954**, 58, 11, 940.
- [10] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1988**, 563, 1, 27.
- [11] J. Forrester, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1, 63.
- [12] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, Bd. 2, 880.
- [13] K.-F. Tebbe, U. Georgy, *Acta Cryst. C*, **1986**, 42, 12, 1675.
- [14] H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente*, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [15] P. E. Lecoq de Boisbaudran, E. Jungfleisch, *C. R. Chim.*, **1878**, 86, 577.
- [16] P. E. Lecoq de Boisbaudran, *C. R. Chim.*, **1881**, 93, 294.
- [17] W. Klemm, W. Tilk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1932**, 207, 2, 161.
- [18] W. Klemm, W. Tilk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1932**, 207, 2, 175.
- [19] E. Miescher, M. Wehrli, *Helv. Phys. Acta*, **1934**, 7, 331.
- [20] W. Fischer, O. Jübermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1936**, 227, 3, 227.
- [21] K. Clusius, F. Hitzig, *Helv. Chim. Acta*, **1950**, 33, 3, 506.
- [22] C. R. Smoot, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 24, 6245.
- [23] C. R. Smoot, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 24, 6249.
- [24] J. D. Corbett, S. von Winbush, F. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 12, 3020.
- [25] N. N. Greenwood, K. Wade, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1957**, 3, 6, 349.
- [26] N. N. Greenwood, I. J. Worrall, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1957**, 3, 6, 357.
- [27] A. Le Bail, C. Jacoboni, M. Leblanc, R. de Pape, H. Duroy, J. Fourquet, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 77, 1, 96.
- [28] M. Roos, G. Meyer, *Z. Kristallogr., New Cryst. St.*, **2001**, 216, 1-4, 18.

- [29] R. Kniep, P. Bleeß, W. Poll, *Angew. Chem.*, **1982**, 94, 5, 370; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, 21, 5, 386.
- [30] J. D. Corbett, S. Von Winbush, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 16, 3964.
- [31] J. D. Corbett, R. K. McMullan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 12, 2906.
- [32] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1957**, 4, 2, 84.
- [33] A. P. Palkin, N. Ostrikoval, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1964**, 9, 1104.
- [34] Y. Dumas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1969**, 2634.
- [35] N. N. Greenwood, I. J. Worrall, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 332, 1680.
- [36] J. D. Beck, R. H. Wood, N. N. Greenwood, *Inorg. Chem.*, **1969**, 9, 1, 86.
- [37] C. A. Evans, M. J. Taylor, *Chem. Comm.*, **1969**, 20, 1201.
- [38] C. A. Evans, K. H. Tan, S. P. Tapper, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 9, 988.
- [39] A. Grodzicki, A. Potier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1973**, 35, 61.
- [40] R. Hillel, A. Aït-Hou, M. P. Berthet, J. Bouix, *J. Raman Spectrosc.*, **1987**, 18, 4, 259.
- [41] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, D. E. Cox, *Acta Cryst. B*, **1991**, 47, 2, 155.
- [42] J. C. Beamish, M. Wilkinson, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 7, 2026.
- [43] R. C. Carlston, E. Griswold, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 7, 1532.
- [44] H. Schmidbaur, R. Nowak, W. Bublak, P. Burkert, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch. B*, **1987**, 42, 553.
- [45] D. G. Tuck, *Polyhedron*, **1990**, 9, 377.
- [46] S. Ulvenlund, A. Wheatley, L. A. Bengtsson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 2, 245.
- [47] W. Frank, W. Hönle, A. Simon, *Z. Naturforsch. B*, **1990**, 45, 1.
- [48] D. Mascherpa-Corral, P. Vitse, A. Potier, *Acta Cryst. B*, **1976**, 32, 247.
- [49] T. Timofte, A. V. Mudring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 4, 624.
- [50] G. Meyer, T. Staffel, M. Irmeler, *Thermochim. Acta*, **1990**, 160, 63.
- [51] L. Küppers, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2019**.
- [52] D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 7, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 7, 1059.
- [53] T. Duan, G. Stößer, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 6-7, 1129.
- [54] L. A. Woodward, A. A. Nord, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2655.
- [55] L. A. Woodward, G. H. Singer, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 716.
- [56] J. Nixon, R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 4445.
- [57] J. D. Corbett, A. Hershaft, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1530.
- [58] A. Potier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 1912.

- [59] W. Frank, *Private Mitteilung*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2018**.
- [60] W. Höhle, A. Simon, G. Gerlach, *Z. Naturforsch. B*, **1987**, 42, 546.
- [61] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 585, 1, 38.
- [62] W. Höhle, G. Gerlach, W. Weppner, A. Simon, *J. Solid State Chem.*, **1986**, 61, 171.
- [63] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York - Chichester - Brisbane - Toronto - Singapore, **1986**, 4. Auflage.
- [64] D. Mascherpa-Corral, A. Potier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, 39, 9, 1519.
- [65] L. Küppers, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2016**.
- [66] E. Rytter, B. E. D. Rytter, H. A. Øye, J. Krogh-Moe, *Acta Cryst. B*, **1975**, 31, 9, 2177.
- [67] J. D. Corbett, R. K. McMullan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 16, 4217.
- [68] G. Linti, A. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 8, 1312.
- [69] J. R. Chadwick, A. W. Atkinson, B. G. Huckstepp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, 28, 1021.
- [70] L. G. Waterworth, I. J. Worrall, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1973**, 35, 1535.
- [71] G. Gerlach, W. Höhle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1982**, 486, 7.
- [72] A. Schnepf, C. Doriat, E. Möllhausen, H. Schnöckel, *Chem. Comm.*, **1997**, 21, 2111.
- [73] H. P. Beck, *Z. Naturforsch B*, **1987**, 42, 2, 251.
- [74] H. P. Beck, *Z. Naturforsch B*, **1984**, 39, 3, 310.
- [75] G. Thiele, W. Rink, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, 414, 3, 231.
- [76] A. C. Hazell, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3459.
- [77] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 552, 9, 113.
- [78] R. Böhme, J. Rath, B. Grunwald, G. Thiele, *Z. Naturforsch B*, **1980**, 35, 11, 1366.
- [79] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1981**, 478, 7, 39.
- [80] R. Ackermann, C. Hirschle, H. W. Rotter, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 12, 2675.
- [81] J. M. van den Berg, *Acta Cryst.*, **1966**, 20, 6, 905.
- [82] N. Stephenson, D. Mellor, *Aust. J. Chem.*, **1950**, 3, 4, 581.
- [83] R. E. Jones, D. H. Templeton, *Acta Cryst.*, **1955**, 8, 12, 847.
- [84] J. Ketelaar, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.*, **1935**, 92, 1-6, 30.
- [85] R. Dronskowski, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 10, 1230; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 10, 1126.
- [86] G. Meyer, R. Blachnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, 503, 8, 126.

- [87] H. P. Beck, D. Wilhelm, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 7, 897; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, 30, 7, 824.
- [88] R. Dronskowski, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.*, **1995**, 210, 12, 920.
- [89] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 445, 1, 140.
- [90] J. Hoard, L. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 4, 199.
- [91] M. Scholten, R. Dronskowski, T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 11, 1741.
- [92] W. Höhle, G. Miller, A. Simon, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 75, 1, 147.
- [93] W. Höhle, A. Simon, *Z. Naturforsch. B*, **1986**, 41, 11, 1391.
- [94] H. Beck, H. Tratzky, V. Kallmayer, K. Stöwe, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 146, 2, 344.
- [95] M. Scholten, R. Dronskowski, *C. R. Acad. Sci.*, **1996**, 322, 699.
- [96] M. Scholten, R. Dronskowski, *Z. Kristallogr., New Cryst. St.*, **1997**, 212, 5.
- [97] M. Scholten, R. Dronskowski, H. Jacobs, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 11, 2614.
- [98] R. Dronskowski, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 25, 5927.
- [99] R. Dronskowski, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 116, 1, 45.
- [100] J. Foulon, J. Durand, A. Larbot, L. Cot, A. Soufiane, *J. Solid. State Inorg. Chem.*, **1993**, 30, 87.
- [101] N. Jouini, L. Guen, M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.*, **1982**, 17, 11, 1421.
- [102] A. Zodevitz, J. Makovsky, Z. Kalman, *Isr. J. Chem.*, **1970**, 8, 5, 755.
- [103] A. Bogdanova, N. Zaslavskaya, E. Sinichka, M. Fedyna, *Inorg. Mater.*, **1993**, 29, 664.
- [104] H. Zandbergen, *J. Solid State Chem.*, **1981**, 37, 2, 189.
- [105] H. Zandbergen, G. Verschoor, D. Ijdo, *Acta Cryst. B*, **1979**, 35, 6, 1425.
- [106] N. Jouini, L. Guen, M. Tournoux, *Ann. Chim.*, **1982**, 7, 45.
- [107] W. Stoeger, *Z. Naturforsch. B*, **1977**, 32, 9, 975.
- [108] J. Fourquet, F. Plet, G. Courbion, A. Bulou, R. de Pape, *Rev. Chim. Miner.*, **1979**, 16, 5, 490.
- [109] M. Roos, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 11, 1843.
- [110] T. Timofte, S. Bremm, A. V. Mudring, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 12, 1890.
- [111] R. Burnus, D. Hinz, G. Meyer, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.*, **1994**, 209, 6, 544.
- [112] H. Rotter, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, 499, 4, 175.
- [113] W. Höhle, B. Hettich, A. Simon, *Z. Naturforsch B*, **1987**, 42, 2, 248.
- [114] P. Gravereau, J. Chaminade, T. Gaewdang, J. Grannec, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Acta Cryst. C*, **1992**, 48, 5, 769.
- [115] K. Yamada, K. Kumano, T. Okuda, *Solid State Ion.*, **2006**, 177, 19-25, 1691.

- [116] R. Burnus, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 602, 1, 31.
- [117] R. Hoppe, C. Hebecker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1965**, 335, 1-2, 85.
- [118] V. P. Mashovets, M. Beletskii, Y. G. Saksonov, R. Svoboda, *Dokl. Akad. Nauk.*, **1957**, 113, 6, 1290.
- [119] N. Baenziger, *Acta Cryst.*, **1951**, 4, 3, 216.
- [120] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1989**, 574, 107.
- [121] R. C. Gearhart, J. D. Beck, R. H. Wood, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 10, 2413.
- [122] J. Schoonman, R. Huggins, *J. Solid State Chem.*, **1976**, 16, 3-4, 413.
- [123] G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, *Acta Cryst. B*, **1978**, 34, 4, 1328.
- [124] G. Courbion, J. Randrianohavy, J. Rousseau, *J. Solid State Chem.*, **1989**, 81, 2, 285.
- [125] R. Burnus, A. Zajonc, G. Meyer, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.*, **1995**, 210, 1, 61.
- [126] J. Wignacourt, G. Mairesse, F. Abraham, *Acta Cryst. C*, **1984**, 40, 12, 2006.
- [127] C. Hebecker, *Z. Naturforsch. B*, **1975**, 30, 5-6, 305.
- [128] J. Glaser, *Acta Chem. Scand, Ser. A*, **1980**, 34, 1, 75.
- [129] J.-X. Mi, H. Zhang, J.-F. Deng, S.-Y. Mao, J.-T. Zhao, *Z. Kristallogr., New Cryst. St.*, **2002**, 217, 1, 479.
- [130] C. Hebecker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, 412, 1, 37.
- [131] R. Lösch, C. Hebecker, *Z. Naturforsch. B*, **1979**, 34, 2, 131.
- [132] G. Thiele, H. Rotter, K. Zimmermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 529, 10, 65.
- [133] G. Thiele, H. W. Rotter, K. Zimmermann, *Z. Naturforsch B*, **1986**, 41, 3, 269.
- [134] K. Hildebrandt, P. G. Jones, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch B*, **1982**, 37, 9, 1129.
- [135] J. D. Martin, B. R. Leafblad, R. M. Sullivan, P. D. Boyle, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6, 1341.
- [136] W. Höhle, *Z. Kristallogr.*, **1990**, 191, 1-2, 141.
- [137] R. Burnus, A. Zajonc, G. Meyer, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.*, **1995**, 210, 1, 62.
- [138] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 548, 5, 45.
- [139] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 552, 9, 108.
- [140] T. Timofte, A. V. Mudring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 4, 622.
- [141] T. Timofte, A. V. Mudring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 6-7, 840.
- [142] P. Nunez, A. Tresaud, J. Grannce, P. Hagenmuller, W. Massa, D. Babel, A. Boireau, J. Soubeyroux, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 609, 3, 71.
- [143] G. Thiele, M. Armbruster, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.*, **1995**, 210, 9, 689.
- [144] P. G. Jones, R. Schelbach, E. Schwarzmann, *Acta Cryst. C*, **1987**, 43, 9, 1674.
- [145] G. Meyer, E. Schwan, *Z. Naturforsch B*, **1980**, 35, 1, 117.

- [146] V. E. Ovchinnikov, A. A. Udovenko, L. P. Solov'eva, L. M. Volkova, D. R. L., *Koord. Khim.*, **1982**, 8, 697.
- [147] G. Meyer, J. Soose, A. Moritz, V. Vitt, T. Holljes, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 521, 2, 161.
- [148] H. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, 536, 5, 45.
- [149] D. Mitolo, D. Pinto, A. Garavelli, L. Bindi, F. Vurro, *Mineral. Petrol.*, **2009**, 96, 1-2, 121.
- [150] A. de Kozak, P. Gredin, A. Pierrard, J. Renaudin, *J. Fluorine Chem.*, **1996**, 77, 1, 39.
- [151] C. Brosset, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1937**, 235, 1-2, 139.
- [152] G. Thiele, R. Richter, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.*, **1993**, 205, 1-2, 131.
- [153] K. Zimmermann, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 553, 10, 280.
- [154] E. Rytter, B. Rytter, H. Øye, J. Krogh-Moe, *Acta Cryst. B*, **1973**, 29, 7, 1541.
- [155] J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *Acta Cryst. B*, **1977**, 33, 12, 3722.
- [156] G. Meyer, P. Ax, A. Cromm, H. Linzmeier, *J. Less Common Met.*, **1984**, 98, 2, 323.
- [157] Y. Le Fur, *Acta Cryst. B*, **1972**, 28, 4, 1159.
- [158] A. Udovenko, Y. E. Gorbunova, R. Davidovich, Y. N. Mikhailov, L. Zemnukhova, *Koord. Khim.*, **2000**, 26, 662.
- [159] J. Beck, S. Benz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 6, 928.
- [160] R. Domesle, R. Hoppe, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.*, **1980**, 153, 1-4, 317.
- [161] P. E. Lecoq de Boisbaudran, *C. R. Acad. Sci.*, **1882**, 94, 695.
- [162] W. Menzel, *Chem. Ber.*, **1942**, 75, 9, 1055.
- [163] H. Schäfer, C. Göser, L. Bayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1950**, 263, 1-3, 87.
- [164] H. Schäfer, F. E. Wittig, W. Wilborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1958**, 297, 1-2, 48.
- [165] M. A. Greenbaum, J. A. Blauer, M. R. Arshadi, M. Farber, *Trans. Faraday Soc.*, **1964**, 60, 1592.
- [166] B. Siegel, R. L. Johnson, *Nature*, **1964**, 204, 4956, 375.
- [167] B. Siegel, R. L. Johnson, *Aqueous Behavior of Aluminum Oxychloride*, California Aerospace Corporation, **1964**.
- [168] R. L. Johnson, B. Siegel, *Nature*, **1966**, 210, 5042, 1256.
- [169] P. Hagenmuller, J. Portier, B. Barbe, P. Bouclier, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1967**, 355, 3-4, 209.
- [170] B. Siegel, *Inorg. Chim. Acta*, **1968**, 2, 137.
- [171] P. Hagenmuller, B. Le Neindre, J. Rouxel, *C. R. Acad. Sci.*, **1961**, 252, 2, 282.
- [172] P. Hagenmuller, J. Rouxel, J. David, A. Colin, B. L. Neindre, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1963**, 323, 1.

- [173] A. D. Vasiliev, S. V. Melnikova, L. I. Isaenko, *Acta Cryst. C*, **2009**, 65, 4, i20.
- [174] P. Palvadeau, J. Rouxel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, 8, 2698.
- [175] L. Zhengyan, H. Janssen, R. Mattes, H. Schnöckel, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 513, 6, 67.
- [176] H. Hahn, H. Katscher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1963**, 321, 85.
- [177] A. Hardy, A.-M. Hardy, *C. R. Acad. Sci.*, **1963**, 256, 3477.
- [178] P. Hagenmuller, A.-M. Hardy, *C. R. Acad. Sci.*, **1963**, 256, 1784.
- [179] J. He, P. Lyu, P. Nachtigall, *Catal. Today*, **2020**, 340, 178.
- [180] S. Jiang, H. Yin, G. P. Zheng, *Nanoscale*, **2022**, 14, 31, 11369.
- [181] F. M. Brewer, P. L. Goggin, G. S. Reddy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, 28, 2, 361.
- [182] R. Kniep, W. Welzel, *Z. Naturforsch B*, **1985**, 40, 1, 26.
- [183] J. Ohshita, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 24, 3561.
- [184] S. D. Nogai, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.*, **2003**, 12, 2488.
- [185] R. Kniep, A. Wilms, H. J. Beister, *Mat. Res. Bull.*, **1983**, 18, 5, 615.
- [186] A. Wilms, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B*, **1981**, 36, 12, 1658.
- [187] H. E. Forsberg, *Acta Chem. Scand.*, **1956**, 10, 8, 1287.
- [188] B. L. Chamberland, K. R. Babcock, *Mat. Res. Bull.*, **1967**, 2, 7, 481.
- [189] M. Vlasse, J.-C. Massies, B. L. Chamberland, *Acta Cryst. B*, **1973**, 29, 3, 627.
- [190] H. Hahn, W. Nickels, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1960**, 304, 1-2, 100.
- [191] H. Hahn, W. Nickels, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1962**, 314, 5-6, 303.
- [192] H. Hahn, W. Nickels, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1962**, 314, 5-6, 307.
- [193] G. Sawitzki, D. Müller, H. Hahn, *Mat. Res. Bull.*, **1980**, 15, 6, 753.
- [194] G. Roos, G. Eulenberger, H. Hahn, *Sci. Nat.*, **1972**, 59, 363.
- [195] G. Roos, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 396, 3, 284.
- [196] R. Kniep, A. Wilms, *Mat. Res. Bull.*, **1980**, 15, 6, 763.
- [197] J. Gewecke, *Liebigs Ann. Chem.*, **1909**, 366, 218.
- [198] J. Grannec, J. Portier, R. Von der Mühl, G. Demazeau, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **1970**, 5, 3, 185.
- [199] M. Vlasse, J. Grannec, J. Portier, *Acta Cryst. B*, **1972**, 28, 11, 3426.
- [200] S. Kauffmann, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, 347, 5-6, 318.
- [201] V. S. Filatkina, S. S. Batsanova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1969**, 14, 1204.
- [202] S. I. Trojanow, L. Kolditz, A. Radde, *Z. Chem.*, **1983**, 23, 4, 136.
- [203] B. A. Stork-Blaisse, C. Romers, *Acta Cryst. B*, **1971**, 27, 2, 386.
- [204] J. Beck, A. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, 621, 6, 1042.

- [205] B. H. Christian, M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 6, 777.
- [206] E. Schulz Lang, R. A. Burrow, J. Diniz, *Z. Kristallogr., New Cryst. St.*, **2000**, 215, 3, 351.
- [207] E. Schulz Lang, U. Abram, J. Strähle, E. Vazquez Lopez, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 6, 999.
- [208] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 2, 357.
- [209] M. Lindsjö, L. Kloo, *Acta Cryst. E*, **2005**, 61, 2, i18.
- [210] A. N. Kuznetsov, B. A. Popovkin, K. Ståhl, M. Lindsjö, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 24, 4907.
- [211] L. Guillet, J. P. Laval, B. Frit, *J. Fluorine Chem.*, **2000**, 103, 1, 13.
- [212] G. Engel, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.*, **1935**, 90, 1-6, 341.
- [213] V. I. Sidey, O. V. Zubaka, A. M. Solomon, S. V. Kun, E. Y. Peresh, *J. Alloys Compd.*, **2004**, 367, 1-2, 115.
- [214] T. Doert, R. Asmuth, P. Böttcher, *J. Alloys Compd.*, **1994**, 209, 1-2, 151.
- [215] I. E. Barchij, *Ukr. Khim. Zh.*, **2004**, 70, 10, 84.
- [216] R. Blachnik, H. A. Dreisbach, *J. Solid State Chem.*, **1984**, 52, 1, 53.
- [217] D. M. Babanly, S. V. Askerova, I. M. Babanly, Y. A. Yusibov, *Inorg. Mater.*, **2010**, 46, 1, 17.
- [218] R. Blachnik, H. A. Dreisbach, B. Engelen, *Z. Naturforsch. B*, **1983**, 38, 2, 139.
- [219] R. Blachnik, H. A. Dreisbach, J. Pelzl, *Mat. Res. Bull.*, **1984**, 19, 5, 599.
- [220] H. J. Deiseroth, C. Reiner, K. Xhaxhiu, M. Schlosser, L. Kienle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 13-14, 2319.
- [221] V. Nickel, H. J. Deiseroth, L. Kienle, V. Duppel, C. Reiner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 1, 79.
- [222] G. Cardinal, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, J. E. Vekris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 4, 765.
- [223] E. Ahmed, E. Ahrens, M. Heise, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 15, 2602.
- [224] J. D. Corbett, R. K. McMullan, D. J. Prince, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 8, 1749.
- [225] W. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1879**, 35, 309.
- [226] R. Hulme, J. Szymanski, *Acta Cryst. B*, **1969**, 25, 4, 753.
- [227] P. Rodesiler, E. Amma, T. Auel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 26, 7405.
- [228] U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B*, **1984**, 39, 12, 1642.
- [229] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 11, 893; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, 24, 11, 893.

- [230] S. Mecozzi, A. P. West, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9, 2307.
- [231] D. A. Dougherty, *J. Sci.*, **1996**, *271*, 5246, 163.
- [232] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 16, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 16, 2066.
- [233] H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics*, **2008**, *27*, 11, 2361.
- [234] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2, 220.
- [235] R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Cryst. B*, **1982**, *38*, 1, 250.
- [236] J. C. Beamish, A. Boardman, R. W. Small, I. J. Worrall, *Polyhedron*, **1985**, *4*, 6, 983.
- [237] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 1, 60; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, *23*, 1, 76.
- [238] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 7, 1742.
- [239] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Mueller, *Organometallics*, **1986**, *5*, 8, 1647.
- [240] H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2-3, 283.
- [241] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Angew. Chem.*, **1994**, *96*, 1, 60; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *23*, 1, 76.
- [242] H. Schmidbaur, W. Bublak, G. Müller, *Z. Naturforsch B*, **1987**, *42*, 2, 147.
- [243] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Organometallics*, **1983**, *2*, 11, 1550.
- [244] M. Uson-Finkenzeller, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch B*, **1986**, *41*, 3, 346.
- [245] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Chem. Ber.*, **1984**, *117*, 12, 3381.
- [246] H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angewandte Chemie* **1987**, *99*, 4, 354; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, *26*, 4, 338.
- [247] H. Schmidbaur, R. Nowak, G. Müller, *Z. Naturforsch B*, **1988**, *43*, 11, 1447.
- [248] J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 5, 367; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, *23*, 5, 386.
- [249] H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.*, **1985**, *97*, 5, 402; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, *24*, 5, 414.
- [250] W. Frank, G. Korrell, G. Reiß, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *506*, 293.
- [251] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.*, **1989**, *122*, 2, 265.
- [252] L. Küppers, W. Frank, *Z. Naturforsch B*, **2019**, *74*, 10, 773.
- [253] W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiß, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621*, 5, 765.
- [254] S. Bialek, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2015**.

- [255] J. Merkelbach, W. Frank, *Acta Cryst. E*, **2019**, 75, 7, 1051.
- [256] H. Lüth, E. Amma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 26, 7515.
- [257] T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 12, 1471; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, 29, 12, 1397.
- [258] W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 585, 1, 121.
- [259] J. Merkelbach, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2016**.
- [260] C. Bour, J. Monot, S. Tang, R. Guillot, J. Farjon, V. Gandon, *Organometallics*, **2014**, 33, 2, 594.
- [261] I. Sinclair, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Cryst. B*, **1981**, 37, 6, 1290.
- [262] S. Scholz, J. C. Green, H.-W. Lerner, M. Bolte, M. Wagner, *Chem. Comm.*, **2002**, 1, 36.
- [263] A. Ecker, E. Baum, M. Friesen, M. Junker, C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 3, 513.
- [264] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 8, 946; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 17, 862.
- [265] S. Godfrey, K. Kelly, C. McAuliffe, R. Pritchard, *Chem. Comm.*, **1997**, 11, 1001.
- [266] R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *Chem. Comm.*, **2002**, 11, 1196.
- [267] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 45, 8772; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 45, 8618.
- [268] F. P. Gabbai, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 15, 3855.
- [269] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Chem. Comm.*, **2008**, 47, 6285.
- [270] L. Yang, J. L. Bourque, J. A. McLeod, P. Shen, K. M. Baines, L. Liu, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 2985.
- [271] L. C. Hirayama, T. D. Haddad, A. G. Oliver, B. Singaram, *Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 77, 4342.
- [272] T. Duan, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 15, 2622.
- [273] C. Klemp, G. Stößer, I. Krossing, H. Schnöckel, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2000**, 39, 3691.
- [274] R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Cryst. B*, **1982**, 38, 1, 86.
- [275] E. M. Gordon, A. F. Hepp, S. A. Duraj, T. S. Habash, P. E. Fanwick, J. D. Schupp, W. E. Eckles, S. Long, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 257, 2, 247.
- [276] S. D. Nogai, H. Schmidbaur, *Organometallics*, **2004**, 23, 24, 5877.
- [277] J. K. Schuster, J. H. Muessig, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 38, 9692.
- [278] G. E. Ball, M. L. Cole, A. I. McKay, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 3, 946.
- [279] R. J. Baker, H. Bettentrup, C. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2003, 13, 2446.

- [280] A. Y. Pashkov, V. K. Bel'sky, B. M. Bulychev, T. M. Zvukova, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, **1996**, 2078.
- [281] C. E. Rickard, M. J. Taylor, M. Kilner, *Acta Cryst. C*, **1999**, 55, 8, 1215.
- [282] S. Nogai, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 18, 4770.
- [283] D. H. Mayo, Y. Peng, P. Zavalij, K. H. Bowen, B. W. Eichhorn, *Acta Cryst. E*, **2012**, 68, 10, m1245.
- [284] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 12, 1770; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 12, 1701.
- [285] I. L. Wilson, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 67, 2, 229.
- [286] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Coord. Chem.*, **1992**, 25, 3, 233.
- [287] C. U. Doriat, M. Friesen, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, 36, 1969; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 18, 1969.
- [288] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**, 7. Aufl.
- [289] R. E. Jones, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.*, **1955**, 8, 847.
- [290] B. Beagley, S. M. Godfrey, K. J. Kelly, S. Kungwankunakorn, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Chem. Comm.*, **1996**, 18, 2179.
- [291] *School of Chemistry SOP For Operation Of Glove Boxes*, University College, Dublin, **2018**.
- [292] F. Morsbach, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2022**.
- [293] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Springer, Marburg, **2015**, Vol. 8.
- [294] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2008**, 64, 112-122.
- [295] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, 36, 7.
- [296] *X-Shape*, Darmstadt, **1999**.
- [297] C. H. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, **2011**, 44, 1281-1284.
- [298] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2015**, 71, 3-8.
- [299] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2015**, 71, 3-8.
- [300] K. Brandenburg, *DIAMOND, 4.6.8 ed.*, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland, **2018**.
- [301] *WinXPow 2.25*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2003**.
- [302] M. B. Scott, R. Hoffman, *Commun. ACM*, **1961**, 5, 3, 47.
- [303] *Powder Diffraction File*, International Centre for Diffraction Data ICDD, Newton Square, Pennsylvania, USA, **1997**.
- [304] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2010**, 29, 2176.
- [305] *MestReNova*, 14.2.0, Mestrelab Research S. L., Santiago de Compostela, Spain, **2020**.

- [306] *Vision 32, V 4.953*, Röntgenanalytik Messtechnik GmbH, Taunusstein, **2002**.
- [307] PerkinElmer Inc., *Spectrum 10*, Waltham, MA, USA, **2008**.
- [308] M. Feustel, *Grundlagen der ATR-Technik, Resultec analytical equipment*, Illerkirchenberg, Germany, **1999**.
- [309] Bruker, *Opus, 6.5 ed.*, Billerica, Massachusetts, **2009**.
- [310] *Vario MICRO, 3.1.13*, Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germany, **2015**.
- [311] G. Jander, K. F. Jahr, *Maßanalyse*, de Gruyter, New York, **2009**, 17. Aufl., 142.

## 8. Anhang

### 8.1. Formelzeichenverzeichnis

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Gitterparameter
$c$	Stoffmengenkonzentration
$M$	Molmasse
$m$	Masse
$m_{\text{Einw}}$	Masse der Einwaage
$n$	Stoffmenge
$V$	Volumen
$Z$	Zahl der Formeleinheiten
$\delta, \gamma$	Deformationsschwingung
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	Valenzschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\Omega$	Massenanteil
$\emptyset$	Mittelwert

## 8.2. Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aren
ber.	berechnet
CSD	Crystal structure determination
exp.	experimentell bestimmt
gef.	gefunden
GooF	goodness of fit
Hal	Halogenid
HMB	Hexamethylbenzol
KSA	Kristallstrukturanalyse
LM	Lösungsmittel
Mes	Mesitylen
mind.	Mindestens
NHC	N-Heterocyclische Carbene
NS	Normschliff
oL	organischer Ligand
PTFE	Polytetrafluorethylen
Py	Pyridin
Ref.	Referenz
rel.	Relativ
RG	Raumgruppe
RT	Raumtemperatur
Temp.	Temperatur
theor.	Theoretisch
Zers.	Zersetzung
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	Tetramethylethyldiamin

## 8.3. Gleichungsverzeichnis

Gleichung 1: Darstellungsreaktionen von Aluminiumoxidchlorid. <sup>[163,164]</sup>	10
Gleichung 2: Darstellungsreaktion von Gallium(I)- $\mu$ -bromido-hexabromidodigallat(III).	20
Gleichung 3: Darstellungsreaktion von Galliumoxidchlorid (1).	24
Gleichung 4: Darstellungsreaktion von Galliumoxidobromid (2).	33
Gleichung 5: Modifizierte Darstellungsreaktion von Galliumoxidoiodid nach HAHN und KATSCHER <sup>[176]</sup> .	42
Gleichung 6: Alternative Syntheseroute von Galliumoxidoiodid (3).	44
Gleichung 7: Darstellungsreaktion der Galliumthiohalogenide nach HAHN und KATSCHER <sup>[176]</sup> . X = Cl, Br, I.	52
Gleichung 8: Darstellungsreaktion von Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III) (4).	56
Gleichung 9: Darstellungsreaktion von Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidogallat(III) (5).	66
Gleichung 10: Darstellungsreaktion von Bis(pyridin)tetrabromidogallium(II) (6).	83

## 8.4. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturen der dimeren Einheiten in den Kristallstrukturen der Verbindungen GaCl <sub>3</sub> (links) und GaBr <sub>3</sub> (rechts) (Ga rosé, Cl grün, Br gold). <sup>[7]</sup>	2
Abbildung 2: Phasendiagramms des Systems Ga-Cl. <sup>[34]</sup>	3
Abbildung 3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung Ga <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub> (Ga rosé, Cl grün). <sup>[47]</sup>	4
Abbildung 4: Phasendiagramm des Systems Ga-GaBr <sub>3</sub> . <sup>[59]</sup>	5
Abbildung 5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung Ga <sub>5</sub> Br <sub>7</sub> · 5 THF (Ga rosé, Br gold, O rot, C grau). <sup>[53]</sup>	6
Abbildung 6: Liquiduskurve des Systems Ga-I. <sup>[69]</sup>	7
Abbildung 7: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen des [(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ga][GaCl <sub>4</sub> ] (links) und des (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (rechts) (Ga blau, Cl grau, C weiß, O rot). <sup>[228,234]</sup>	15
Abbildung 8: Käfigartige Struktur des Kations, Ausschnitt aus der Kristallstruktur des [Ga( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ][GaBr <sub>4</sub> ]. <sup>[246]</sup>	16
Abbildung 9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des [Ga(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ] (Ga rosé, Cl grün, O lila, C grau). <sup>[261]</sup>	17
Abbildung 10: Darstellung des Sandwich-Komplexes. <sup>[262]</sup>	17
Abbildung 11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (Al hellblau, Br lila, O rot, C grau, H weiß). <sup>[264]</sup>	18
Abbildung 12: Cyclische Ga <sub>8</sub> I <sub>8</sub> -Einheit. <sup>[287]</sup>	18
Abbildung 13: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Proben verschiedener Zusammensetzungen von Ansatz 1 (hellgrün) bis 8 (dunkelgrün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaBr <sub>3</sub> (schwarz, invertiert) sowie β-Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (blau, invertiert). Bereich 2θ: 10 - 40 °.	21
Abbildung 14: Vergleich des generierten Pulverdiffraktogramms von Ga <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaBr <sub>3</sub> (schwarz, invertiert) sowie β-Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (blau, invertiert). Bereich 2θ: 10 - 40 °.	22
Abbildung 15: Vergleich des generierten Pulverdiffraktogramms von Ga <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> (grün) und dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von Ga <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>[47]</sup> (schwarz, invertiert). Bereich 2θ: 10 - 40 °.	23
Abbildung 16: Farblose Kristalle von 1.	25
Abbildung 17: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaCl <sub>3</sub> (schwarz, invertiert) sowie Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (blau, invertiert). Bereich 2θ: 5 - 45°.	25
Abbildung 18: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von GaOCl (1) (schwarz, invertiert). Bereich 2θ: 5 - 45°.	26
Abbildung 19: Pulverdiffraktogramm des vermeintlichen GaOCl von HAHN und KATSCHER.	26
Abbildung 20: Elementarzelle von GaOCl (1). Die Ellipsoide der Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.	28
Abbildung 21: Wabenartige Festkörperpackung von 1. Betrachtung entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse.	29
Abbildung 22: Dreieckige Flächen (rot) und tetraedrische Koordinationspolyeder (blau) von 1.	29
Abbildung 23: Verkippete Dreiecksflächen in einer Schicht (oben) und zusätzliche tetraedrische Gallium-Koordinationspolyeder (unten) von 1.	29
Abbildung 24: Schichtartige Festkörperpackung von 1.	30
Abbildung 25: Vergleich der gemessenen Röntgenfluoreszenzspektren der Probe von 1 (grün) und des Edukts GaCl <sub>3</sub> (schwarz). Bereich Energie: 200 - 1100 eV. Signalzuordnung: Ga: 925 eV, 1030 eV, Cl: 260 eV.	31

Abbildung 26: Gemessenes IR-Spektrum der Probe von 1. Bereich Wellenzahl: 4000 - 400 cm <sup>-1</sup> .	32
Abbildung 27: Farblose Kristalle von 2.	33
Abbildung 28: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaBr <sub>3</sub> (schwarz, invertiert) sowie Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (blau, invertiert). Bereich 2 $\theta$ : 5 - 55°.	34
Abbildung 29: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von GaOCl (1) (schwarz, invertiert). Bereich 2 $\theta$ : 5 - 55°.	35
Abbildung 30: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und dem aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaOBr (2) (schwarz, invertiert). Bereich 2 $\theta$ : 5 - 55°.	36
Abbildung 31: Pulverdiffraktogramm des vermeintlichen GaOBr von HAHN und KATSCHER.	36
Abbildung 32: Elementarzelle von GaOBr (2). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.	38
Abbildung 33: Wabenartige Festkörperpackung von 2. Betrachtung entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse.	39
Abbildung 34: Dreieckige Flächen (rot) und tetraedrische Gallium-Koordinationspolyeder (blau) von 2.	39
Abbildung 35: Verkippte Dreiecksflächen und tetraedrische Gallium-Koordinationspolyeder von 2.	39
Abbildung 36: Schichtartige Festkörperpackung von 2.	39
Abbildung 37: Vergleich der gemessenen Röntgenfluoreszenzspektren der Probe von 2 (grün) und des Edukts GaBr <sub>3</sub> (schwarz). Bereich Energie: 800 - 1400 eV. Signalzuordnung: Ga: 925 eV, 1030 eV, Br: 1190eV, 1330eV.	40
Abbildung 38: Gemessenes IR-Spektrum der Probe von 2. Bereich Wellenzahl: 4000 - 400 cm <sup>-1</sup> .	41
Abbildung 39: Sublimation von Iod während der Reaktion.	44
Abbildung 40: Schmelzkuchen nach der Umsetzung im Muffelofen.	44
Abbildung 41: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaI <sub>3</sub> (schwarz, invertiert) sowie Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (blau, invertiert). Bereich 2 $\theta$ : 5 - 55°.	45
Abbildung 42: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (schwarz, invertiert) sowie Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (blau, invertiert). Bereich 2 $\theta$ : 5 - 55°.	46
Abbildung 43: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe von 3 (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen der Verbindung GaOCl (1) (schwarz invertiert) sowie GaOBr (2) (blau, invertiert). Bereich 2 $\theta$ : 5 - 55°.	47
Abbildung 44: Pulverdiffraktogramm des „GaOI“ von HAHN und KATSCHER.	47
Abbildung 45: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von AlOF. (Al gelb, O rot, F grün). <sup>[173]</sup>	51
Abbildung 46: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von InOF. (In grau, O rot, F grün). <sup>[189]</sup>	51
Abbildung 47: Produkt watteartiger Konsistenz.	52
Abbildung 48: Farblose, feine Nadeln.	52
Abbildung 49: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der chloridhaltigen Probe (grün) sowie der bromidhaltigen Probe (schwarz, invertiert). Bereich 2 $\theta$ : 5 - 55°.	53
Abbildung 50: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen chloridhaltigen Probe (grün), der gemessenen bromidhaltigen Probe (schwarz, invertiert) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaOCl (lila) sowie GaOBr (blau, invertiert). Bereich 2 $\theta$ : 5 - 55°.	54

- Abbildung 51: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (schwarz, invertiert) sowie Hexamethylbenzol (blau, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 45°. 56
- Abbildung 52: Vergleich der aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramme von 4 (grün) sowie von  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga}][\text{GaBr}_4]^{[237]}$  aus der Erstbestimmung (schwarz, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 45°. 57
- Abbildung 53: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III) (4). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. 59
- Abbildung 54: Tetraedrische (blau) und oktaedrische (grün) Koordinationspolyeder von 4 in einfacher (links) und erweiterter Umgebung (rechts). 60
- Abbildung 55: Darstellung der netzartigen Verknüpfung der Polyeder von 4. 61
- Abbildung 56: Packungsbild von 4 mit isolierten Polyederschichten. 61
- Abbildung 57: Gemessenes IR-Spektrum der Probe von 4. Bereich Wellenzahl: 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>. 63
- Abbildung 58: Gemessenes Raman-Spektrum der Probe von 4. Bereich Wellenzahl: 3500 – 0 cm<sup>-1</sup>. 63
- Abbildung 59: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probenach Einwirkung von Vakuum (grün) und dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (schwarz, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 55°. 67
- Abbildung 60: Vergleich der aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramme von 5 (grün) sowie  $[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ga}][\text{GaCl}_4]^{[245]}$  (schwarz, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 45°. 67
- Abbildung 61: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidogallat(III) (5). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. 69
- Abbildung 62: Darstellung der Tetraeder von 5 mit jeweils einem der beiden verzerrten Tetraeder um Ga<sub>2</sub> (grün). (Die Methyl-Gruppen der Mesitylen-Moleküle werden für eine bessere Übersicht vernachlässigt.) 70
- Abbildung 63: Vollständige Koordinationsumgebung des Ga<sup>+</sup>-Kations und verknüpfte Tetrabromidogallat-Ionen (blau). 71
- Abbildung 64: Festkörperpackung von 5 mit kettenartiger Verknüpfung der Polyeder. 71
- Abbildung 65: Packungsbild von 5 mit isolierten Polyederketten entlang der kristallographischen *b*-Achse. 72
- Abbildung 66: Metallischer Ga-Spiegel. 82
- Abbildung 67: Vergleich der aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramme von 6 (*aP28*) (grün), GaOBr (2) (blau, invertiert) sowie  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (schwarz, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 10 - 50°. 84
- Abbildung 68: Vergleich der aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramme von 6 (*aP28*) (grün) sowie der monoklinen Phase (*mS28*)<sup>[274]</sup> (schwarz, invertiert). Bereich  $2\theta$ : 10 - 50°. 84
- Abbildung 69: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Bis(pyridin)tetrabromidogallium(II) (6). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. 86
- Abbildung 70: Darstellung der tetraedrischen Umgebung der Galliumatome. 87
- Abbildung 71: Vergleich der Molekülstrukturen in der literaturbekannten Modifikation (*mS28*)<sup>[270]</sup> (oben) und in Verbindung 6 (*aP28*) (unten). Blickrichtung entlang der Ga–Ga-Bindungen. (Die Gallium- und Stickstoffatome liegen jeweils in einer Ebene.) 87
- Abbildung 72: Netzartige Molekülpackung von 6 parallel zur kristallographischen *bc*-Ebene. 89

Abbildung 73: Anordnung der netzartigen Schichten von 6.	89
Abbildung 74: Netzartige Molekülpackung der monoklinen Modifikation parallel zur kristallographischen <i>ab</i> -Ebene (links) bzw. <i>ac</i> -Ebene (rechts). <sup>[270]</sup>	90
Abbildung 75: Reaktionslösungen mit farblosen Niederschlägen.	97
Abbildung 76: graublauer Metallischer Niederschlag aus Gallium.	97
Abbildung 77: Versuchsansätze mit Galliumiodiden.	97
Abbildung 78: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 1,2,4,5 und 6.	99
Figure 79: Sections of the refined crystal structures of compounds 1,2,4,5 and 6.	101
Abbildung 80: Schematischer Aufbau einer inerten Glove-Box. <sup>[291]</sup>	102
Abbildung 81: Schematischer Aufbau der verwendeten Schlenk-Line Skizze zur Verfügung gestellt von MORSBACH <sup>[292]</sup> . Kennzeichnung: 1 & 4 Absperrhähne, 2 Kühlfallen, 3 Dewar-Gefäße, 5 & 7 PTFE-Schlenkhähne, 6 & 8 Schliffhülsen, 9 Druckmesser, 10 Überdruckventil mit Mineralölfüllung.	103
Abbildung 82: Nahaufnahme des Bruker Apex II CCD Diffraktometer.	106
Abbildung 83: Optischer Verlauf der Titration des Chloridgehalts von 1 (oben), des Bromidgehalts von 2 (mittig) und des Iodidgehalts von 3 (unten).	110
Abbildung 84: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe von 2 (grün) und dem aus Pulverdaten simulierten Diffraktogramm von GaOCl <sup>[177]</sup> (schwarz, invertiert). Bereich $2\theta$ : 5 - 45°.	149
Abbildung 85: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe von 3 (grün) und dem aus den Einkristallstrukturdaten des GaOBr simulierten Diffraktogramm der Verbindung GaOI (schwarz invertiert). Bereich $2\theta$ : 5 - 55°.	149
Abbildung 86: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen chloridhaltigen Probe (grün) und den aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen der von S <sub>8</sub> (schwarz invertiert), GaCl <sub>3</sub> (blau invertiert) sowie Ga <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (lila invertiert). Bereich $2\theta$ : 5 - 45°.	150
Abbildung 87: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen bromidhaltigen Probe (grün) und den aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen der von S <sub>8</sub> (schwarz invertiert), GaBr <sub>3</sub> (blau invertiert) sowie Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (lila invertiert). Bereich $2\theta$ : 5 - 45°.	150
Abbildung 88: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe von 4 (grün) und dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III) <sup>[237]</sup> (schwarz, invertiert). Bereich $2\theta$ : 5 - 45°.	151
Abbildung 89: Vergleich der aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramme von 5 (grün) sowie Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (schwarz, invertiert). Bereich $2\theta$ : 5 - 45°.	151
Abbildung 90: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe von 6 (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaOBr (2) (schwarz, invertiert) sowie Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (blau, invertiert). Bereich $2\theta$ : 10 - 40°.	152
Abbildung 91: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe von A1 (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaOBr (2) (schwarz, invertiert) sowie Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (blau, invertiert). Bereich $2\theta$ : 5 - 55°.	152

## 8.5. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der binären Galliumhalogenide. weiß: Struktur nicht bestimmt, grün: vollständige Kristallstrukturdaten.	8
Tabelle 2: Übersicht über Verbindungen des Typs $MYX$ ( $M = Al, Ga, In, Tl$ ; $Y = O, S, Se, Te$ ; $X = F, Cl, Br, I$ ). weiß: Struktur nicht bestimmt, hellgrün: nur Zellparameter, grün: vollständige Kristallstrukturdaten.	13
Tabelle 3: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 1.	27
Tabelle 4: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 2.	37
Tabelle 5: Reaktionsbedingungen zur Synthese von GaOI nach Gleichung 5.	43
Tabelle 6: Übersicht der Strukturparameter der Oxidhalogenide. weiß: Struktur nicht bestimmt, hellgrün: nur Zellparameter, grün: vollständige Kristallstrukturdaten.	49
Tabelle 7: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 4.	58
Tabelle 8: Strukturparameter der Hexamethylbenzol-Gallium-Addukte	65
Tabelle 9: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 5.	68
Tabelle 10: Ausgewählte Atomabstände der tetraedrisch angeordneten Nachbaratome von $Ga_2$	70
Tabelle 11: Ausgewählte Winkel zu den tetraedrisch angeordneten Nachbaratomen von $Ga_2$	70
Tabelle 12: Strukturparameter der Mesitylen-Gallium-Addukte.	74
Tabelle 13: Strukturinformationen der $\pi$ -Aren-Komplexe mit Metallen der 13. Gruppe.	77
Tabelle 14: Strukturinformationen der Tetrahalogenidometallat-Anionen der $\pi$ -Aren-Komplexe.	79
Tabelle 15: Strukturinformationen ausgewählter Verbindungen.	80
Tabelle 16: Ausgewählte Ionenradien	81
Tabelle 17: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 6.	85
Tabelle 18: Ausgewählte Atomabstände zwischen den benachbarten Molekülen von 6.	88
Tabelle 19: Strukturparameter der Digalliumtetrahalogenid-Pyridin-Addukte.	92
Tabelle 20: Strukturinformationen der neutralen $\sigma$ -Donor-Komplexe mit Metallen der 13. Gruppe in der Oxidationsstufe II.	94
Tabelle 21: Übersicht der Merkmale beider Verbindungstypen	95
Tabelle 22: Auflistung der verwendeten Lösungsmittel.	96
Tabelle 23: Übersicht der synthetisierten Verbindungen	99
Table 24: Overview of synthesized compounds.	101
Tabelle 25: Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel.	104
Tabelle 26: Ergebnisse der Titerbestimmung.	109
Tabelle 27: Ergebnisse der Halogenidbestimmung nach Fajans.	111
Tabelle 28: Ansätze zur Synthese von $Ga_3Br_7$ nach Gleichung 2.	113
Tabelle 29: Reaktionsparameter zur Synthese von GaOI nach Gleichung 5.	116
Tabelle 30: Atomortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 1.	143
Tabelle 31: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 1.	143
Tabelle 32: Atomortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 2.	143
Tabelle 33: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 2.	143
Tabelle 34: Atomortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 4.	144
Tabelle 35: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 4.	145
Tabelle 36: Atomortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 5.	146

Tabelle 37: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 5.	147
Tabelle 38: Atomortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 6.	148
Tabelle 39: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 6.	148

## 8.6. Kristallographische Daten

## 8.6.1. Kristallographische Informationen zu Verbindung 1

## Galliumoxidchlorid, GaOCl

Tabelle 30: Atomortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 1.

	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
<b>Cl1</b>	0.4907(3)	0.84242(16)	0.7253(3)	0.0244(4)
<b>Ga1</b>	0.58256(11)	0.60503(7)	0.6233(3)	0.0156(3)
<b>O1</b>	0.6281(6)	0.5433(5)	0.2757(9)	0.0186(8)

Tabelle 31: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 1.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>Cl1</b>	0.0276(8)	0.0205(7)	0.0251(7)	-0.0020(7)	0.0007(6)	0.0034(6)
<b>Ga1</b>	0.0148(5)	0.0189(5)	0.0129(5)	0.0004(4)	0.0002(3)	0.0000(2)
<b>O1</b>	0.0135(14)	0.0238(19)	0.019(2)	-0.0012(19)	0.0017(18)	-0.0020(17)

## 8.6.2. Kristallographische Informationen zu Verbindung 2

## Galliumoxidobromid, GaOBr

Tabelle 32: Atomortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 2.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
<b>Br1</b>	0.49379(14)	0.84055(8)	0.4756(4)	0.0270(3)
<b>Ga1</b>	0.58451(14)	0.59852(8)	0.57620(7)	0.0205(3)
<b>O1</b>	0.3720(10)	0.4610(6)	0.4230(9)	0.0221(11)

Tabelle 33: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 2.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>Br1</b>	0.0277(6)	0.0265(5)	0.0267(5)	0.0017(3)	-0.0001(3)	0.0026(2)
<b>Ga1</b>	0.0187(6)	0.0255(5)	0.0174(5)	-0.0008(4)	-0.0005(4)	0.0001(3)
<b>O1</b>	0.018(2)	0.030(2)	0.018(3)	0.0003(19)	0.005(2)	-0.003(2)

## 8.6.3. Kristallographische Informationen zu Verbindung 4

Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III),  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga}][\text{GaBr}_4]$ Tabelle 34: Atomortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 4.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
<b>Br1</b>	0.83367(4)	0.58812(3)	0.99813(4)	0.03441(12)
<b>Br2</b>	0.48251(4)	0.63901(3)	0.95334(3)	0.02531(10)
<b>Br3</b>	0.60014(4)	0.46358(2)	0.76505(3)	0.02470(11)
<b>Br4</b>	0.65605(4)	0.72852(3)	0.74121(3)	0.02638(11)
<b>C1</b>	0.2066(4)	0.6213(3)	0.6599(3)	0.0216(7)
<b>C2</b>	0.1103(4)	0.5855(3)	0.7068(3)	0.0220(7)
<b>C3</b>	0.0610(3)	0.4934(3)	0.6789(3)	0.0194(7)
<b>C4</b>	0.1098(3)	0.4359(2)	0.6065(3)	0.0173(7)
<b>C5</b>	0.2135(3)	0.4696(3)	0.5662(3)	0.0183(7)
<b>C6</b>	0.2584(3)	0.5633(3)	0.5895(3)	0.0191(7)
<b>C7</b>	0.2508(5)	0.7232(3)	0.6808(5)	0.0390(11)
<b>C8</b>	0.0587(6)	0.6472(4)	0.7854(6)	0.0455(13)
<b>C9</b>	-0.0448(4)	0.4546(4)	0.7249(4)	0.0344(10)
<b>C10</b>	0.0519(4)	0.3399(3)	0.5716(4)	0.0287(9)
<b>C11</b>	0.2727(5)	0.4041(3)	0.4958(4)	0.0314(10)
<b>C12</b>	0.3589(5)	0.6026(3)	0.5366(4)	0.0324(10)
<b>Ga1</b>	0.64441(4)	0.60603(3)	0.86462(3)	0.01781(10)
<b>Ga2</b>	0.31871(4)	0.46243(3)	0.80123(3)	0.02061(11)
<b>H7A</b>	0.261(6)	0.740(4)	0.744(6)	0.058
<b>H7B</b>	0.186(6)	0.760(4)	0.648(5)	0.058
<b>H7C</b>	0.326(6)	0.737(4)	0.665(5)	0.058
<b>H8A</b>	0.090(6)	0.698(5)	0.785(6)	0.068
<b>H8B</b>	0.052(6)	0.616(4)	0.855(6)	0.068
<b>H8C</b>	-0.019(7)	0.658(4)	0.760(6)	0.068
<b>H9A</b>	-0.074(6)	0.505(4)	0.760(5)	0.052
<b>H9B</b>	-0.025(6)	0.402(4)	0.773(5)	0.052
<b>H9C</b>	-0.129(6)	0.444(4)	0.683(5)	0.052
<b>H10A</b>	-0.040(5)	0.363(4)	0.573(4)	0.043
<b>H10B</b>	0.090(5)	0.291(4)	0.615(4)	0.043
<b>H10C</b>	0.047(5)	0.331(4)	0.495(5)	0.043
<b>H11A</b>	0.291(6)	0.348(4)	0.518(5)	0.047
<b>H11B</b>	0.361(6)	0.410(4)	0.523(5)	0.047
<b>H11C</b>	0.260(5)	0.424(4)	0.430(5)	0.047
<b>H12A</b>	0.344(5)	0.679(4)	0.509(4)	0.049
<b>H12B</b>	0.331(5)	0.578(4)	0.458(5)	0.049
<b>H12C</b>	0.445(5)	0.600(3)	0.597(4)	0.049

Tabelle 35: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 4.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>Br1</b>	0.02231(19)	0.0539(3)	0.0232(2)	0.01460(19)	-0.00187(17)	-0.00049(19)
<b>Br2</b>	0.02728(19)	0.0261(2)	0.0227(2)	-0.00562(15)	0.00626(16)	0.00360(16)
<b>Br3</b>	0.0308(2)	0.01627(18)	0.0304(2)	-0.00286(14)	0.01395(18)	0.00044(14)
<b>Br4</b>	0.0381(2)	0.01810(19)	0.01871(19)	0.00408(13)	-0.00147(17)	-0.00707(16)
<b>C1</b>	0.0219(17)	0.0174(17)	0.0204(19)	0.0017(14)	-0.0051(15)	0.0024(15)
<b>C2</b>	0.0260(18)	0.0218(18)	0.0175(18)	0.0008(14)	0.0038(15)	0.0085(15)
<b>C3</b>	0.0116(14)	0.0272(18)	0.0174(17)	0.0095(14)	-0.0006(14)	0.0049(14)
<b>C4</b>	0.0176(15)	0.0161(16)	0.0146(16)	0.0061(13)	-0.0034(14)	0.0001(14)
<b>C5</b>	0.0193(16)	0.0224(17)	0.0114(16)	0.0022(13)	0.0000(14)	0.0036(14)
<b>C6</b>	0.0197(16)	0.0210(17)	0.0154(17)	0.0057(13)	0.0019(14)	0.0008(14)
<b>C7</b>	0.043(3)	0.018(2)	0.049(3)	-0.0022(19)	-0.002(3)	-0.0016(19)
<b>C8</b>	0.048(3)	0.040(3)	0.055(3)	-0.005(3)	0.025(3)	0.016(2)
<b>C9</b>	0.0207(18)	0.051(3)	0.032(3)	0.013(2)	0.0068(19)	0.001(2)
<b>C10</b>	0.029(2)	0.0179(19)	0.034(2)	0.0070(17)	-0.0040(19)	-0.0014(16)
<b>C11</b>	0.043(2)	0.031(2)	0.024(2)	-0.0016(17)	0.013(2)	0.011(2)
<b>C12</b>	0.032(2)	0.040(3)	0.026(2)	0.0075(19)	0.0079(19)	-0.012(2)
<b>Ga1</b>	0.01960(19)	0.0172(2)	0.0150(2)	0.00236(14)	0.00096(16)	-0.00040(15)
<b>Ga2</b>	0.02065(19)	0.0213(2)	0.0182(2)	0.00150(15)	0.00137(17)	-0.00029(16)

## 8.6.4. Kristallographische Informationen zu Verbindung 5

**Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidogallat(III), [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga][GaBr<sub>4</sub>]**Tabelle 36: Atomortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 5.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
<b>Br1</b>	0.50698(3)	0.55604(3)	0.40308(2)	0.02375(10)
<b>Br2</b>	0.42483(3)	0.37987(3)	0.23229(2)	0.02812(10)
<b>Br3</b>	0.33063(3)	0.66856(3)	0.22916(2)	0.02810(10)
<b>Br4</b>	0.68103(4)	0.58816(3)	0.22353(2)	0.03945(12)
<b>C1</b>	0.4565(3)	0.8322(3)	0.52472(19)	0.0286(7)
<b>C2</b>	0.5183(3)	0.8368(3)	0.4580(2)	0.0289(7)
<b>C3</b>	0.4711(3)	0.8967(3)	0.39614(19)	0.0286(7)
<b>C4</b>	0.3579(3)	0.9517(2)	0.40124(19)	0.0274(7)
<b>C5</b>	0.2927(3)	0.9478(3)	0.46662(19)	0.0288(7)
<b>C6</b>	0.3428(3)	0.8870(3)	0.52790(18)	0.0293(7)
<b>C7</b>	0.5116(4)	0.7699(3)	0.5917(2)	0.0468(10)
<b>C8</b>	0.5447(4)	0.9011(4)	0.3263(2)	0.0487(11)
<b>C9</b>	0.1701(4)	1.0079(4)	0.4703(3)	0.0513(11)
<b>C10</b>	0.1302(3)	0.6268(2)	0.53444(18)	0.0245(6)
<b>C11</b>	0.1731(3)	0.5460(2)	0.48983(18)	0.0241(6)
<b>C12</b>	0.1212(3)	0.5302(2)	0.41568(18)	0.0234(6)
<b>C13</b>	0.0247(3)	0.5973(3)	0.38572(18)	0.0248(6)
<b>C14</b>	-0.0208(3)	0.6782(3)	0.42887(19)	0.0259(7)
<b>C15</b>	0.0345(3)	0.6927(2)	0.50294(19)	0.0256(7)
<b>C16</b>	0.1853(3)	0.6397(3)	0.61573(19)	0.0335(8)
<b>C17</b>	0.1662(3)	0.4410(3)	0.3692(2)	0.0308(7)
<b>C18</b>	-0.1316(3)	0.7441(3)	0.3975(2)	0.0386(8)
<b>Ga1</b>	0.48755(3)	0.54688(3)	0.27054(2)	0.02002(11)
<b>Ga2</b>	0.26694(4)	0.73129(3)	0.40657(2)	0.02300(11)
<b>H2</b>	0.595006	0.798082	0.454592	0.035
<b>H4</b>	0.324478	0.992632	0.359354	0.033
<b>H6</b>	0.298021	0.883164	0.572501	0.035
<b>H7A</b>	0.517115	0.696226	0.577293	0.070
<b>H7B</b>	0.456296	0.776739	0.633593	0.070
<b>H7C</b>	0.597498	0.796003	0.607957	0.070
<b>H8A</b>	0.513506	0.846461	0.290576	0.073
<b>H8B</b>	0.636038	0.890226	0.340775	0.073
<b>H8C</b>	0.532314	0.969596	0.302000	0.073
<b>H9A</b>	0.183842	1.080.786	0.456150	0.077
<b>H9B</b>	0.143045	1.004.992	0.522061	0.077
<b>H9C</b>	0.103423	0.977121	0.434972	0.077
<b>H11</b>	0.239078	0.501042	0.510529	0.029
<b>H13</b>	-0.010657	0.587535	0.334940	0.030

<b>H15</b>	0.006100	0.748870	0.532404	0.031
<b>H16A</b>	0.279041	0.638083	0.617599	0.050
<b>H16B</b>	0.155082	0.582733	0.646733	0.050
<b>H16C</b>	0.157387	0.706674	0.635553	0.050
<b>H17A</b>	0.100008	0.386769	0.364453	0.046
<b>H17B</b>	0.245175	0.411745	0.394360	0.046
<b>H17C</b>	0.182915	0.466256	0.318588	0.046
<b>H18A</b>	-0.138773	0.740110	0.341887	0.058
<b>H18B</b>	-0.117447	0.816775	0.413348	0.058
<b>H18C</b>	-0.210939	0.718359	0.416784	0.058

Tabelle 37: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 5.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>Br1</b>	0.02682(17)	0.02986(19)	0.01427(16)	-0.00057(11)	-0.00009(12)	0.00326(12)
<b>Br2</b>	0.0399(2)	0.02241(18)	0.02132(17)	-0.00287(12)	-0.00201(13)	0.00410(13)
<b>Br3</b>	0.03664(19)	0.02422(19)	0.02197(17)	-0.00132(12)	-0.00648(13)	0.00909(13)
<b>Br4</b>	0.0359(2)	0.0476(2)	0.0374(2)	0.01049(17)	0.01831(16)	0.00171(16)
<b>C1</b>	0.0345(17)	0.0242(16)	0.0248(16)	0.0038(13)	-0.0117(13)	-0.0132(13)
<b>C2</b>	0.0187(14)	0.0286(17)	0.0386(19)	-0.0022(14)	-0.0032(13)	-0.0064(13)
<b>C3</b>	0.0266(16)	0.0338(18)	0.0249(16)	0.0003(13)	-0.0008(13)	-0.0150(14)
<b>C4</b>	0.0356(17)	0.0201(16)	0.0246(16)	0.0029(12)	-0.0088(13)	-0.0078(13)
<b>C5</b>	0.0346(17)	0.0220(16)	0.0285(17)	-0.0094(13)	-0.0053(14)	-0.0005(13)
<b>C6</b>	0.0401(18)	0.0309(18)	0.0171(15)	-0.0064(13)	0.0033(13)	-0.0093(14)
<b>C7</b>	0.052(2)	0.045(2)	0.040(2)	0.0149(18)	-0.0231(18)	-0.0139(19)
<b>C8</b>	0.044(2)	0.069(3)	0.034(2)	0.0025(19)	0.0079(17)	-0.021(2)
<b>C9</b>	0.055(2)	0.050(3)	0.049(2)	-0.019(2)	0.0012(19)	0.020(2)
<b>C10</b>	0.0265(15)	0.0232(16)	0.0245(15)	-0.0016(12)	0.0074(12)	-0.0083(12)
<b>C11</b>	0.0228(15)	0.0206(15)	0.0290(16)	0.0022(12)	0.0035(12)	-0.0027(12)
<b>C12</b>	0.0207(14)	0.0236(16)	0.0266(16)	-0.0036(13)	0.0069(12)	-0.0064(12)
<b>C13</b>	0.0222(14)	0.0266(16)	0.0256(16)	-0.0024(13)	0.0017(12)	-0.0058(12)
<b>C14</b>	0.0193(14)	0.0256(16)	0.0334(17)	0.0011(13)	0.0056(13)	-0.0046(12)
<b>C15</b>	0.0258(15)	0.0219(15)	0.0305(17)	-0.0046(13)	0.0118(13)	-0.0026(12)
<b>C16</b>	0.0388(18)	0.0374(19)	0.0245(17)	-0.0049(14)	0.0049(14)	-0.0096(16)
<b>C17</b>	0.0300(16)	0.0298(18)	0.0337(18)	-0.0092(14)	0.0096(14)	-0.0030(14)
<b>C18</b>	0.0266(17)	0.039(2)	0.050(2)	0.0070(17)	0.0050(15)	0.0058(15)
<b>Ga1</b>	0.0249(2)	0.0213(2)	0.01401(18)	0.00104(13)	0.00250(14)	0.00373(14)
<b>Ga2</b>	0.0243(2)	0.0231(2)	0.0217(2)	-0.00335(14)	0.00239(15)	-0.00377(14)

## 8.6.5. Kristallographische Informationen zu Verbindung 6

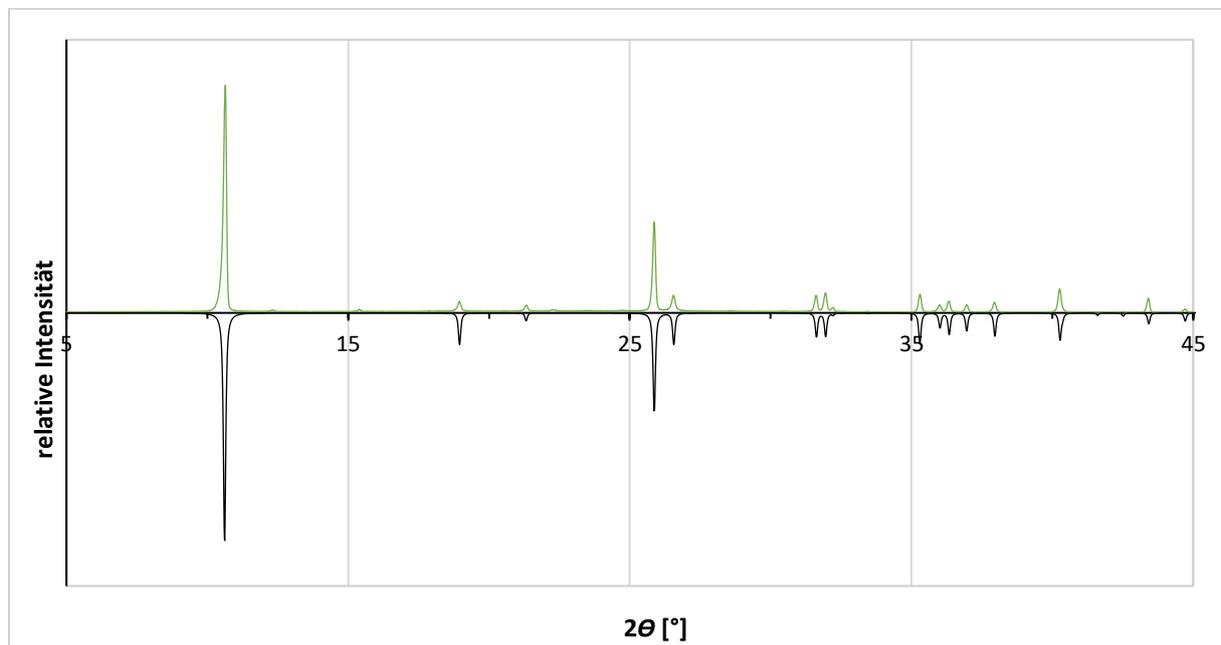
**Bis(pyridin)tetrabromidodigallium(II) (*aP28*), [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>][Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]****Tabelle 38:** Atomortskordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 6.

	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
<b>Br1</b>	0.84522(9)	0.82068(8)	0.82781(8)	0.0104(2)
<b>Br2</b>	0.86686(9)	0.34375(8)	0.80616(8)	0.0101(2)
<b>C1</b>	0.4021(8)	0.6391(8)	0.6478(8)	0.0103(11)
<b>C2</b>	0.3549(9)	0.7105(9)	0.4948(9)	0.0116(12)
<b>C3</b>	0.4960(9)	0.8364(9)	0.3230(8)	0.0100(11)
<b>C4</b>	0.6810(9)	0.8884(8)	0.3127(8)	0.0124(12)
<b>C5</b>	0.7192(9)	0.8104(8)	0.4711(8)	0.0096(11)
<b>Ga1</b>	0.64933(9)	0.56692(9)	0.86162(8)	0.0023(3)
<b>H1</b>	0.305088	0.553765	0.764755	0.012
<b>H2</b>	0.226980	0.674164	0.506255	0.014
<b>H3</b>	0.466909	0.885754	0.215424	0.012
<b>H4</b>	0.779306	0.976382	0.198086	0.015
<b>H5</b>	0.845837	0.844871	0.463560	0.011
<b>N1</b>	0.5832(7)	0.6874(6)	0.6355(6)	0.0042(9)

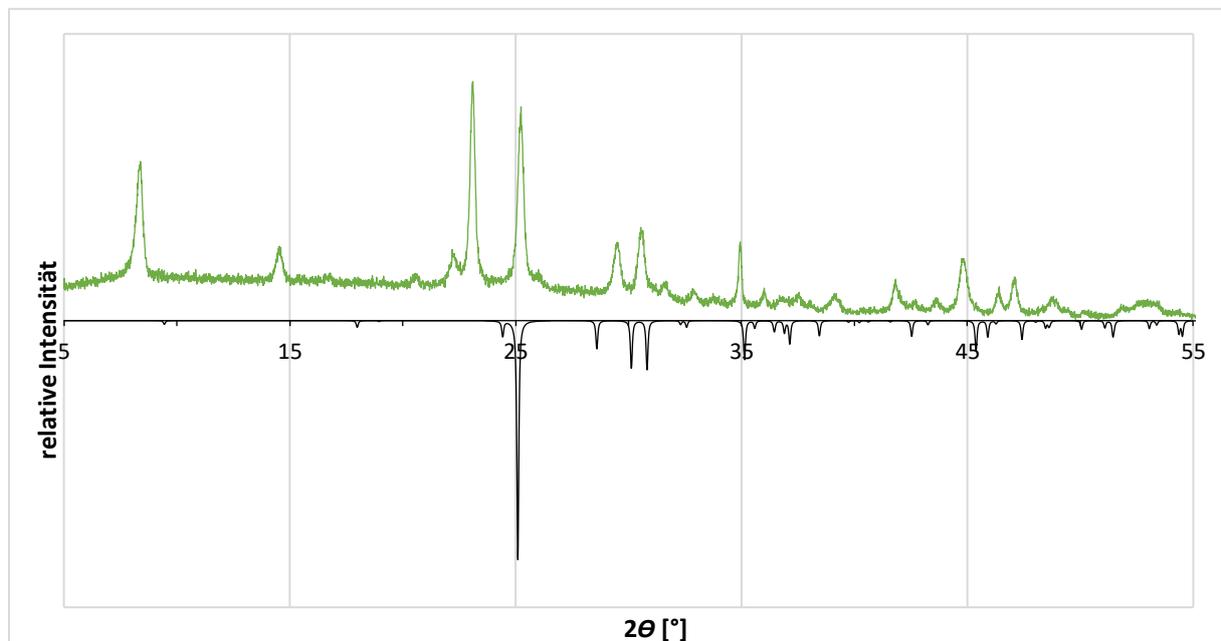
**Tabelle 39:** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 6.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>Br1</b>	0.0134(4)	0.0063(4)	0.0136(4)	-0.0029(3)	-0.0082(3)	-0.0050(2)
<b>Br2</b>	0.0137(4)	0.0091(4)	0.0129(4)	-0.0070(3)	-0.0095(3)	0.0086(2)
<b>C1</b>	0.005(3)	0.009(3)	0.013(3)	-0.003(2)	-0.003(2)	0.001(2)
<b>C2</b>	0.007(3)	0.014(3)	0.016(3)	-0.005(2)	-0.008(2)	0.004(2)
<b>C3</b>	0.015(3)	0.011(3)	0.010(3)	-0.005(2)	-0.011(2)	0.006(2)
<b>C4</b>	0.014(3)	0.009(3)	0.008(3)	0.003(2)	-0.005(2)	0.001(2)
<b>C5</b>	0.008(3)	0.007(3)	0.011(3)	-0.002(2)	-0.003(2)	-0.001(2)
<b>Ga1</b>	0.0044(4)	0.0015(4)	0.0017(4)	-0.0003(3)	-0.0024(3)	-0.0007(3)
<b>N1</b>	0.009(2)	0.002(2)	0.003(2)	-0.0016(17)	-0.0034(18)	0.0006(16)

## 8.7. Pulverdiffraktogramme

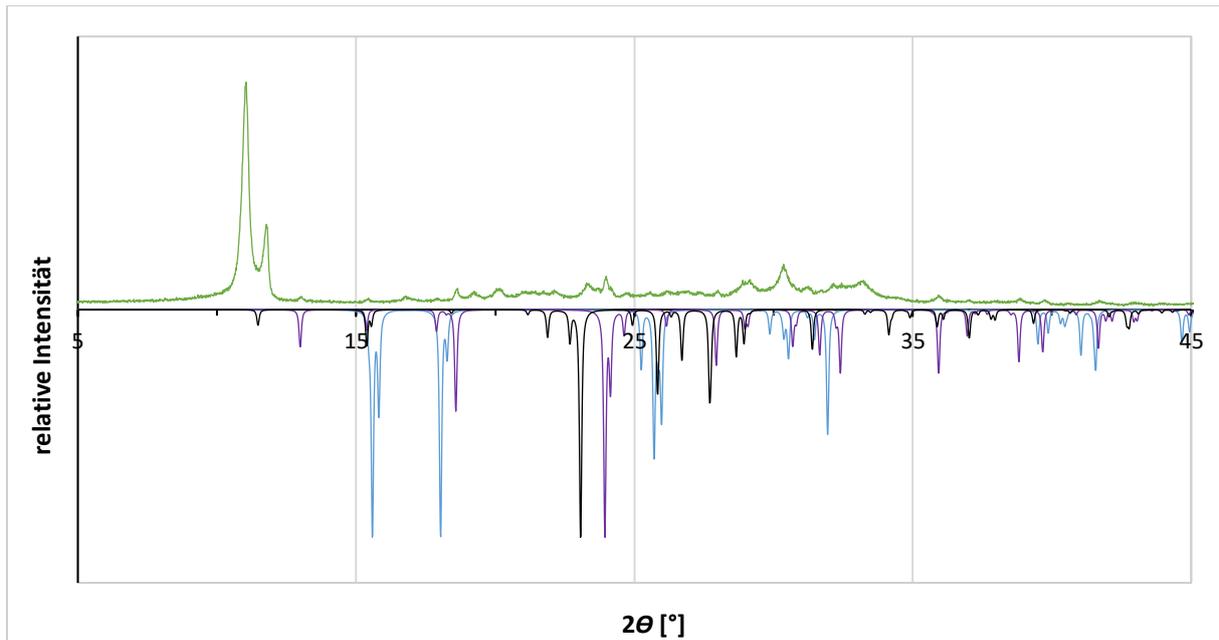
Anhang zu Kapitel 3.2.2

**Abbildung 84:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe von **2** (grün) und dem aus Pulverdaten simulierten Diffraktogramm von GaOCl<sup>[177]</sup> (schwarz, invertiert). Bereich 2θ: 5 - 45°.

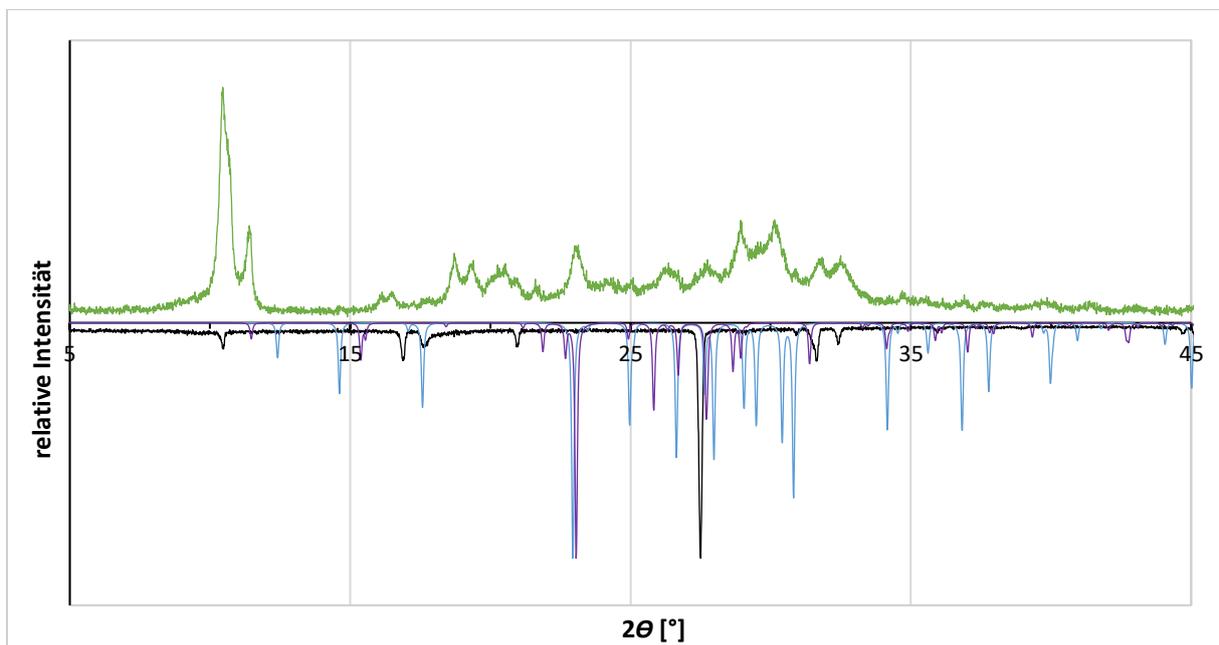
Anhang zu Kapitel 3.2.3

**Abbildung 85:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe von **3** (grün) und dem aus den Einkristallstrukturdaten des GaOBr simulierten Diffraktogramm der Verbindung GaOI (schwarz invertiert). Bereich 2θ: 5 - 55°.

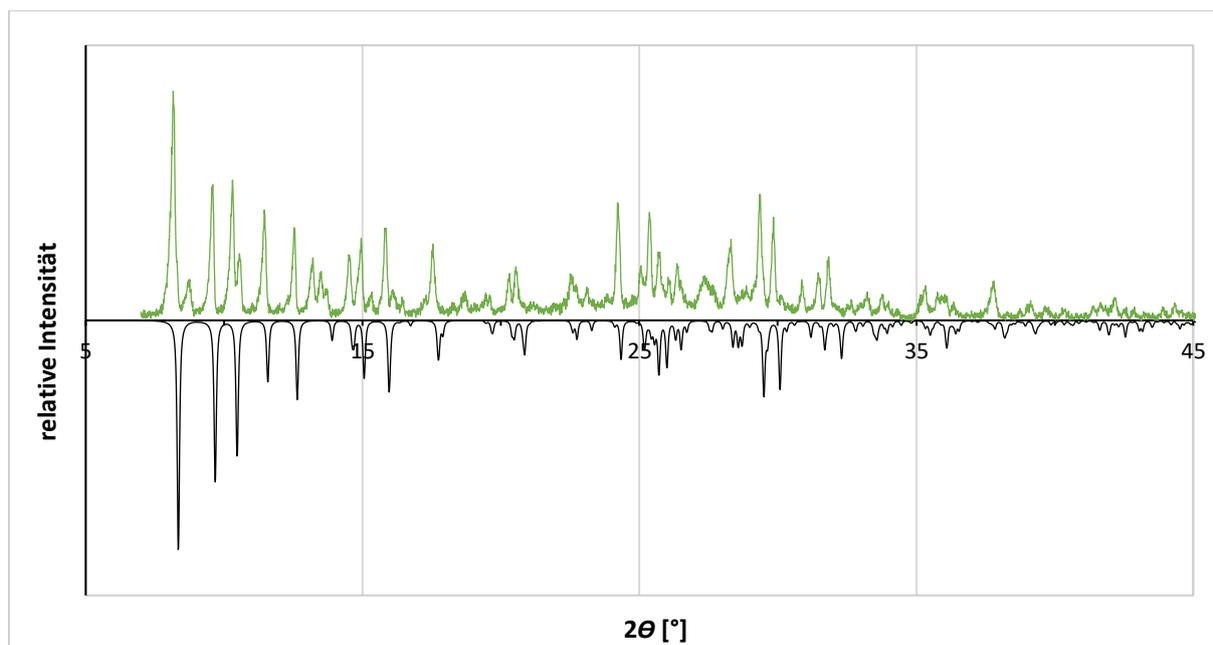
## Anhang zu Kapitel 3.2.5



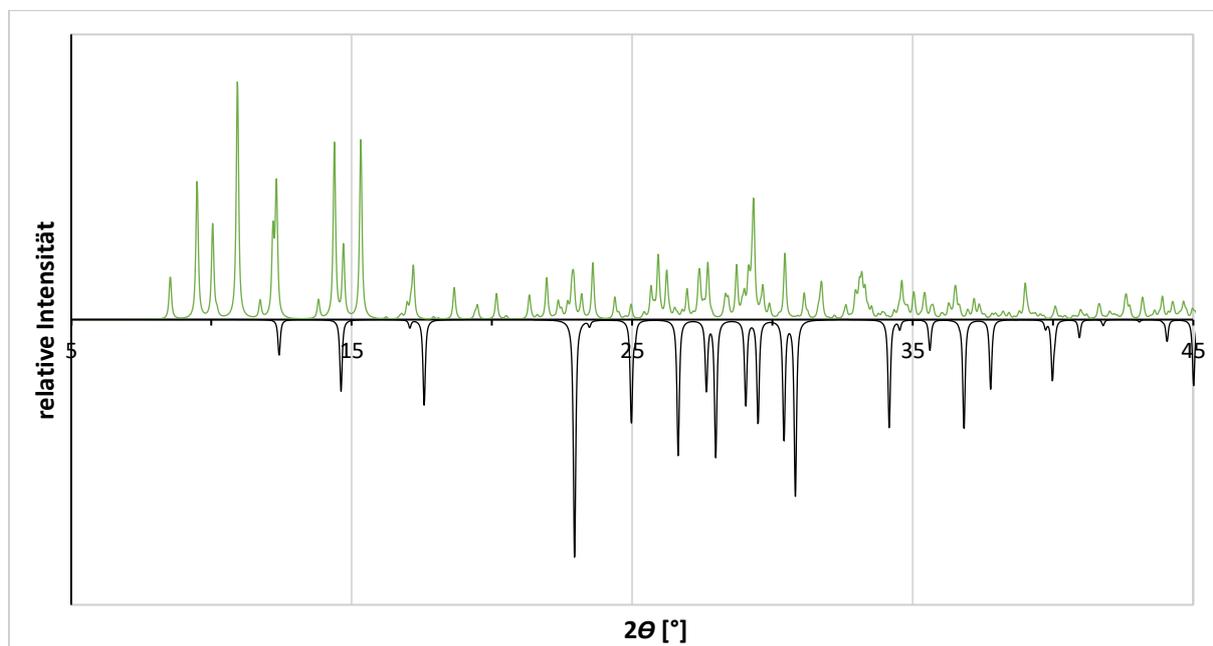
**Abbildung 86:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen chloridhaltigen Probe (grün) und den aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen der von  $S_8$  (schwarz invertiert),  $GaCl_3$  (blau invertiert) sowie  $Ga_2Cl_4$  (lila invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 45°.



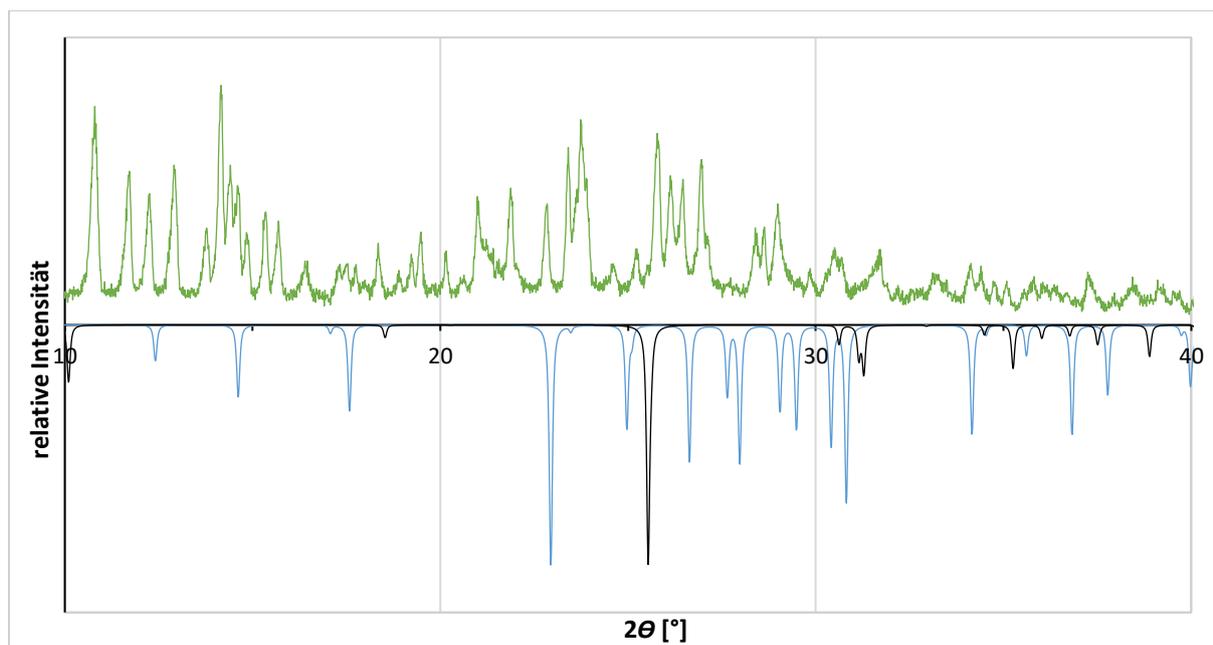
**Abbildung 87:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen bromidhaltigen Probe (grün) und den aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen der von  $S_8$  (schwarz invertiert),  $GaBr_3$  (blau invertiert) sowie  $Ga_2Br_4$  (lila invertiert). Bereich  $2\theta$ : 5 - 45°.

Anhang zu Kapitel 3.3.1.1

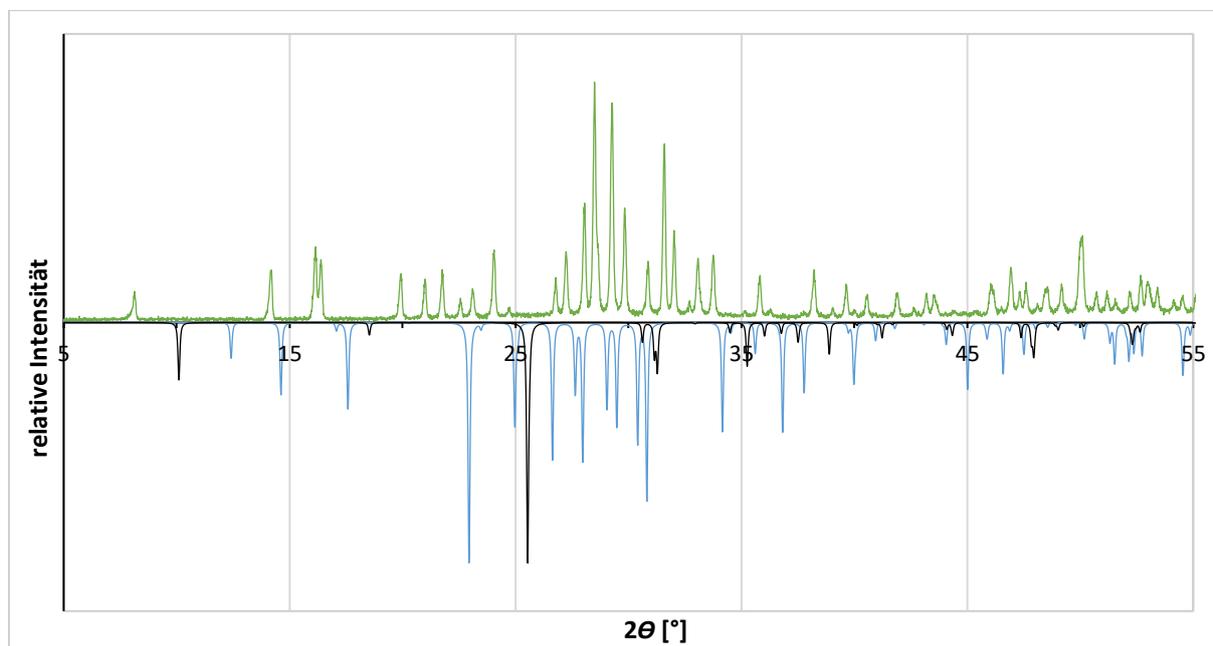
**Abbildung 88:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe von **4** (grün) und dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrabromidogallat(III)<sup>[237]</sup> (schwarz, invertiert). Bereich 2θ: 5 - 45°.

Anhang zu Kapitel 3.3.1.3

**Abbildung 89:** Vergleich der aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramme von **5** (grün) sowie Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (schwarz, invertiert). Bereich 2θ: 5 - 45°.

Anhang zu Kapitel 3.3.2.1

**Abbildung 90:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe von **6** (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaOBr (**2**) (schwarz, invertiert) sowie Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (blau, invertiert). Bereich 2θ: 10 - 40°.

Anhang zu Kapitel 3.3.4

**Abbildung 91:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der gemessenen Probe von **A1** (grün) und den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von GaOBr (**2**) (schwarz, invertiert) sowie Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (blau, invertiert). Bereich 2θ: 5 - 55°.

## Danksagung

Ich bedanke mich herzlichst bei Herrn Prof. Dr. Walter Frank für die vielseitige Aufgabenstellung und die interessanten wissenschaftlichen Diskussionen, sowie die stete Unterstützung während meiner Zeit am Institut.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich freundlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein Dank gilt weiter den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der ACII für die durchgeführten Messungen jeglicher Art und den fachlichen Austausch. Dem CeMSA@HHU danke ich für die Aufnahme der NMR-spektroskopischen Daten, dem Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie für die durchgeführten Elementaranalysen. Erwähnen möchte ich Herrn Dr. Guido Kreiner und Herrn Tobias Herrmann, die mir mit Begeisterung beim Entwickeln neuer Methoden und deren Umsetzungen geholfen haben, sowie Jun.-Prof. Markus Suta, der auf fachlicher, aber auch zwischenmenschlicher Ebene immer einen Rat für mich hatte.

Ich danke dem gesamten Arbeitskreis für die angenehme Atmosphäre, für interessante Gespräche und auch für viele schöne Augenblicke als Gemeinschaft, die ich in Erinnerung behalten werde. Ebenso bedanke ich mich bei Lena Daumann und ihrer Daumann-Group sehr herzlich für die ‚Adoption‘. Ohne euch wären viele meiner Laborstunden wohl sehr einsam gewesen.

Besonders erwähnen möchte ich meine engste Freundin Ines Berns, meine ‚Uni-Mädels‘ Jaqueline Heimert, Chantal Siemes und Nadine Hannig, sowie Tim Knedel, die mich auf dem langen Weg des Studiums begleitet und immer unterstützt haben. Danke, dass ihr in mein Leben getreten seid und es auf so viele Arten lebenswert macht.

Zuletzt ein besonderer Dank an meine geliebten Eltern, meinen Bruder und meinen Lebensgefährten, Daniel. Danke für ein immer offenes Heim, für eure Unterstützung jeglicher Art und für eure Motivation. Die letzten Jahre waren eine Herausforderung, die ich allein nicht hätte bewältigen können. Danke für die aufbauenden Worte, die helfenden Hände und die Hoffnung, die ihr mir gegeben habt.

---