

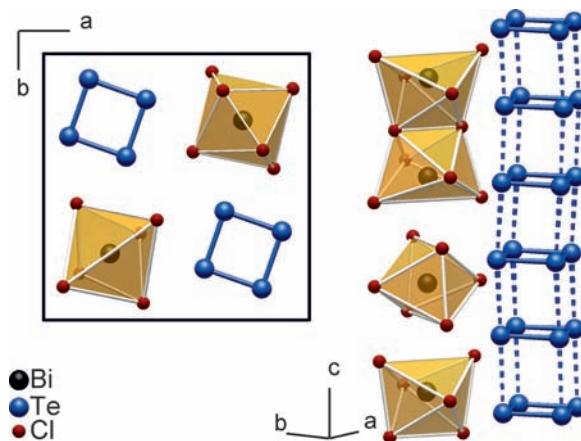
# Halbleiter oder eindimensionales Metall und Supraleiter durch Tellur- $\pi$ -Stapelung\*\*

Ejaz Ahmed, Johannes Beck,\* Jörg Daniels, Thomas Doert, Steffen Jan Eck, Andreas Heerwig, Anna Isaeva, Sven Lidin, Michael Ruck,\* Walter Schnelle und Alexander Stankowski

Metallisches Verhalten von Charge-Transfer-Verbindungen, die oxidierte oder reduzierte Stapel von planaren,  $\pi$ -konjugierten Molekülen enthalten, ist wohlbekannt. Für die elektronische Leitfähigkeit sind teilbesetzte  $\pi$ -Bänder verantwortlich, die durch intermolekulare Orbitalüberlappung entstehen. Einige dieser Verbindungen zeigen sogar Supraleitung.<sup>[1]</sup> Tetrathiofulvalen-Tetracyanochinodimethan (TTF-TCNQ) war die erste jener Verbindungen mit guter elektrischer Leitfähigkeit [ $\sigma(300\text{ K}) = 10^5 \Omega^{-1}\text{ m}^{-1}$ ], welche auf einen Ladungsübertrag zwischen den getrennten Stapeln der TTF-Kationen (Ladungsdonoren) und TCNQ-Anionen (Akzeptoren) zurückzuführen ist. Diese beeindruckenden Transporteigenschaften existieren bis zu einer Temperatur von ca. 54 K, bei der die Verbindung eine Peierls-Verzerrung und damit einen Metall-Isolator-Übergang durchläuft.<sup>[2]</sup> Im ersten organischen Supraleiter,  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  ( $\text{TMTSF}$  = Tetramethyltetraselenofulvalen),<sup>[3]</sup> konnte diese Metall-Isolator-Umwandlung bei tiefer Temperatur durch hydrostatischen Druck unterdrückt werden. Mehrere weitere Charge-Transfer-Salze, benannt nach Bechgaard, wurden synthetisiert, die aus isolierten Stapeln planarer TMTSF-Donoren und monovalenten anionischen Akzeptoren mit der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{TMTSF})_2X$  ( $X = \text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{TaF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{NbF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  oder  $\text{ReO}_4^-$ ) bestehen. Für die Bechgaard-Salze wurden Sprungtemperaturen ( $T_c$ ) von 1–2 K gefunden, wobei lediglich für die Verbindung mit  $X = \text{ClO}_4^-$  Supraleitung unter Normaldruck nachgewiesen wurde.

Bislang sind Beispiele rein anorganischer  $\pi$ -Systeme mit metallischer Leitfähigkeit äußerst rar. Zu nennen wären die intermetallischen Verbindungen  $\text{BaE}_3$  ( $E = \text{Sn},^{[4a]}$   $\text{Ge}^{[4b]}$ ), die infolge der Wechselwirkungen in  ${}^1_\infty[\text{E}_3]^{2-}$ -Stapeln unterhalb von 4 K supraleitend werden.

Hier berichten wir über zwei neue Hauptgruppen-Salze,  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0.67}\text{Cl}_4]$  (**1**) und  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0.74}\text{Cl}_4]$  (**2**). In beiden Fällen handelt es sich um Kolumnarstrukturen aus quadratischen Tellur-Polykationen  $\text{Te}_4^{(2-\delta)+}$ , die sich mit Stapeln von Chloridobismutat(III)-Polyedern abwechseln (Abbildung 1). Die



**Abbildung 1.** Fragmente der incommensurabel modulierten Struktur von **2**. Links: Projektion entlang der  $c$ -Achse. Rechts: Abfolge der Chloridobismutat-Anionen und Stapelung der Tellur-Polykationen.

[\*] Dr. E. Ahmed, Prof. Dr. T. Doert, Dr. A. Heerwig, Dr. A. Isaeva,

Prof. Dr. M. Ruck

Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie

Technische Universität Dresden

01062 Dresden (Deutschland)

E-Mail: michael.ruck@tu-dresden.de

Dr. E. Ahmed, Prof. Dr. M. Ruck, Dr. W. Schnelle

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe  
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)

Prof. Dr. J. Beck, Dr. J. Daniels, Dr. S. J. Eck, Dr. A. Stankowski  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn

53121 Bonn (Deutschland)

E-Mail: j.beck@uni-bonn.de

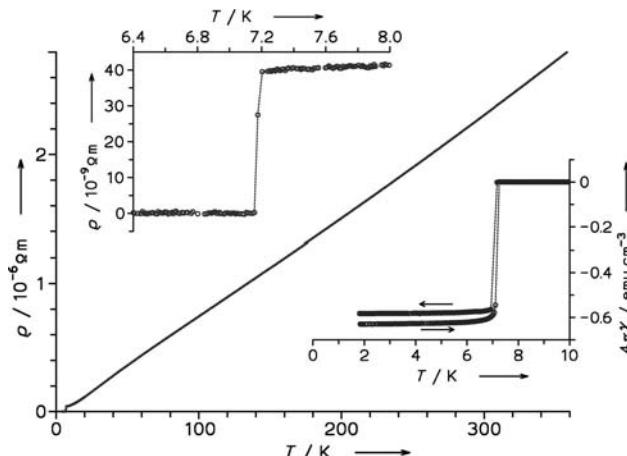
Prof. Dr. S. Lidin

Division of Polymer & Materials Chemistry, Lund University  
22100 Lund (Schweden)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Higher Education Commission of Pakistan (HEC) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200895> zu finden.

elektronenpräzise Verbindung **1** ( $\delta = 0$ ) zeigt im Temperaturbereich von 250–330 K die Leitfähigkeitscharakteristik eines Halbleiters [Bandlücke etwa 0.16 eV;  $\sigma(300\text{ K}) = 50 \Omega^{-1}\text{ m}^{-1}$ , siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1], wohingegen die etwas bismutreichere Verbindung **2** ( $\delta = 0.22$ ) bei Raumtemperatur ein außergewöhnlich guter eindimensionaler metallischer Leiter ist [ $\sigma(300\text{ K}) = 0.43 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{ m}^{-1}$ , abhängig vom Druck bei der Präparation des polykristallinen Probenkörpers]. Bemerkenswerterweise durchläuft **2** beim Abkühlen keine Peierls-Verzerrung, stattdessen einen scharfen Übergang in den supraleitenden Zustand bei  $T_c = 7.15\text{ K}$ , einer außerordentlich hohen Temperatur für einen  $\pi$ -Stapel-Leiter unter Normaldruck (Abbildung 2). Die geringen Unterschiede in der Suszeptibilität bei Abkühlung im bzw. ohne äußeres Magnetfeld sprechen für einen Typ-I-Supraleiter. Messungen der spezifischen Wärme und ergänzende Magnetisierungsmessungen zeigen, dass die Supraleitung eine Volumeneigenschaft ist.<sup>[5]</sup> Oberhalb von  $T_c$  wird Pauli-Para-



**Abbildung 2.** Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes eines kalt gepressten Stäbchens von **2**. Oberer Einschub: Vergrößerung der Messkurve bei tiefen Temperaturen. Unterer Einschub: magnetische Volumensuszeptibilität von **2** in einem externen Magnetfeld  $\mu_0 H = 2$  mT.

magnetismus beobachtet, der von starken diamagnetischen Beiträgen überlagert ist. Die bis zu niedrigen Temperaturen lineare Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität deutet auf eine sehr geringe Defektkonzentration hin (Abbildung S2).

Die beiden Verbindungen wurden über unterschiedliche Synthesewege gewonnen: **1** entstand durch chemischen Gasphasentransport (CVT) bei einer Abscheidungstemperatur von 400 K, während **2** bei Raumtemperatur aus einer ionischen Flüssigkeit (IL),  $[BMIM]Cl/AlCl_3$  ( $[BMIM]^+$ : 1-n-Butyl-3-methylimidazolium) kristallisierte. Die Reaktionen können als Synproportionierung von elementarem Tellur und Tellur(IV) zu niedervalenten Zwischenformen gedeutet werden, wobei die Lewis-Säure  $BiCl_3$  als Akzeptor für Chloridionen des  $TeCl_4$  dient. Während die CVT-Technik heutzutage als konventionelle Methode gilt, erweist sich die auf ionischen Flüssigkeiten basierende Synthese als ein innovativer Ansatz mit enormem Potential.<sup>[6]</sup> Daneben sind auch andere Syntheserouten in verschiedenen Medien bekannt, die zur Bildung halbleitender Verbindungen mit Tellurpolykationen in isolierter oder polymerer Form führen.<sup>[7]</sup> Nach unserer Beobachtung, die sich auf Einkristallröntgenbeugung und EDX-Analysen stützt, mündet eine spezifische Reaktionsführung stets in der reproduzierbaren Bildung eines einphasigen Produkts mit definiertem Bi-Gehalt.

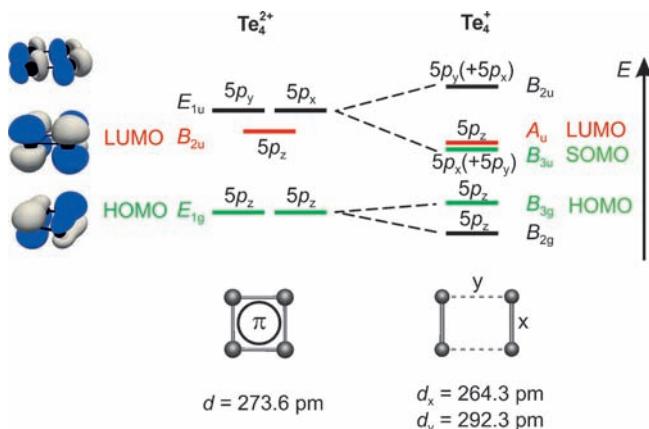
Die geringen strukturellen Unterschiede zwischen **1** und **2** manifestieren sich in unterschiedlichen Überstrukturen. In beiden Fällen führen Satellitenreflexe geringerer Intensität auf inkommensurabel modulierte Strukturen (Abbildungen S3, S4). Subtile, aber wesentliche Abweichungen finden sich in den Zentrierungstypen der Überstrukturen und natürlich in den signifikant verschiedenen Bismutgehalten. Aufgrund der deutlich besseren Kristallqualität von **2** beschränken wir uns im Folgenden auf die Raumtemperaturstruktur dieser Verbindung: Bi- und Cl-Atome definieren eine komplexe Abfolge von anionischen Gruppen der mittleren Zusammensetzung  $[Bi_{0.74}Cl_4]^{1.78-}$ . Die Telluratome bilden geringfügig verzerrte, quadratische Polykationen, die entlang der *c*-Achse

ekliptisch gestapelt sind. Die Projektion entlang der *c*-Richtung zeigt ein Schachbrett muster der beiden Strukturmotive (Abbildung 1). Als Folge der Besetzungsmodulation der Bi-Atome variieren die Positionen der Cl-Atome deutlich, was eine starke Modulation der Bi-Cl-Abstände nach sich zieht (Tabelle S5, Abbildungen S5–S8), sodass isolierte  $[BiCl_6]^{3-}$ - und  $[Bi_2Cl_{10}]^{4-}$ -Gruppen entlang [001] aperiodisch aufeinander folgen. Die Cl-Atome an den Kanten benachbarter Gruppen definieren unbesetzte Tetraederlücken. Ähnliche Abfolgen wurden bereits in den Verbindungen  $[Bi_3Ni]_2$ ,  $[Bi_{1-\delta}Br_{4-(2\delta)}]Br$  und  $[PdBi_6][(Bi,Sn)_{1-\delta}Br_{4-\delta}]Br$  gefunden.<sup>[8]</sup> Somit können **1** und **2** als „Stapelfehlpassungsstrukturen“ (misfit stack compounds) klassifiziert werden.

Die Modulationen erlauben eine gewisse Variabilität des Bi-Gehalts und damit der Elektronenzahl: Der Tellur-Stapel in **2** ist etwas stärker reduziert. Unter Missachtung der elektrostatischen Abstoßung sind die Tellur-Polykationen in beiden Verbindungen ekliptisch gestapelt. Diese strukturelle Eigentümlichkeit lässt sich nur unter Annahme attraktiver Wechselwirkungen zwischen den Ringen verstehen, die weit über  $\pi$ -Wechselwirkungen von im Wesentlichen ungeladenen aromatischen Systemen hinausgehen. Der eklatante Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit beider Verbindungen lässt sich auf die Konkurrenz von Intra- und Interringbindungen zurückführen.

Quadratisch-planare  $Te_4^{2+}$ -Polykationen wurden eingehend untersucht und weisen typische Bindungslängen von 265 bis 270 pm auf.<sup>[9]</sup> Die chemische Bindung im isolierten  $Te_4^{2+}$ -Polykation wurde beschrieben mittels bindender Molekülorbitale (MOs), gebildet aus den Atomorbitalen (AOs)  $5p_x$  und  $5p_y$ , sowie einem aromatischen  $\pi$ -Bindungssystem, gebildet aus  $5p_z$ -AOs (Abbildung 3).<sup>[10]</sup> Daraus leitet sich die Bindungsordnung  $1^{1/4}$  je Te-Te-Wechselwirkung ab. Mit dem ELI-D-Formalismus (electron localizability indicator)<sup>[11]</sup> berechnet sich die Elektronenanzahl einer solchen Bindung zu 1.44 Elektronen.

Infolge der Modulation weicht jeder  $Te_4$ -Ring in **1** und **2** individuell von der  $D_{4h}$ -Symmetrie ab. In **1** streuen die Te-Te-Abstände über einen weiten Bereich von 248(3) bis 299(3) pm, mit 275 pm als Mittelwert. Hingegen variieren die



**Abbildung 3.** Halbquantitatives Energieschema der Grenzorbitale der quadratischen  $Te_4^{2+}$ -Polykationen und der Gleichgewichtsstruktur eines hypothetischen  $Te_4^+$ . Die kompletten MO-Diagramme können Abbildung S9 entnommen werden.

Bindungslängen in **2** nur zwischen 274.8(3) und 275.9(3) pm, betragen aber gemittelt ebenfalls 275 pm (Tabelle S5, Abbildung S7). Demzufolge liegt neben der unregelmäßigen Verzerrung auch eine allgemeine Vergrößerung der interatomaren Abstände gegenüber den literaturbekannten  $\text{Te}_4^{2+}$  vor. Die Abstände zwischen im Stapel benachbarten Ringen reichen in **1** von 328 bis 410 pm, in **2** lediglich von 351 bis 357 pm (Mittelwert 352 pm). Damit liegen sie deutlich unter 412 pm, dem doppelten Van-der-Waals-Radius von Te.<sup>[12]</sup>

Für Verbindung **1** stellt die ionische Formel  $\text{Te}_4^{2+}[\text{Bi}_{0.67}\text{Cl}_4]^{2-} = (\text{Te}_4)_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}]$  das elektronenpräzise System dar, woraus sich das Halbleiterverhalten erklärt. In **2** sind die  $\text{Te}_4^{2+}$ -Polykationen partiell reduziert (mittlere Ladung +1.78). Nach Geometrieeoptimierung ist ein hypothetisches isoliertes  $\text{Te}_4^+$  ein  $D_{2h}$ -symmetrisches Rechteck mit einer verkürzten Bindung entlang  $x$  (264 pm) und einer verlängerten Bindung entlang  $y$  (292 pm). Die Verzerrung des Moleküls ist mit der Aufspaltung der im  $\text{Te}_4^{2+}$  entarteten antibindenden  $19E_{1u}$ -MOs verknüpft. Eines davon ( $19B_{3u}$ ) ist energetisch abgesenkt und bildet das SOMO des  $\text{Te}_4^+$  (Abbildung 3). Im Einklang mit der aufgehobenen Entartung der  $19E_{1u}$ -MOs ist die  $\pi$ -Wechselwirkungen entlang der  $x$ -Kante des  $\text{Te}_4^+$  gestärkt (1.57 Elektronen im ELI-D-Bindungsbassin), während die Bindung entlang  $y$  geschwächt ist (0.26 Elektronen im Bassin). Eine solch drastische Verzerrung zum Rechteck wurde in  $[\text{Et}-\text{Te}-\text{Te}-\text{Et}]_2^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$  beobachtet,<sup>[13]</sup> jedoch findet sie sich nicht in der Raumtemperaturstruktur von **2**.

Der Grund hierfür ist in der Konkurrenz von intramolekularer Bindung in der Molekülebene mit intermolekularen Bindungen senkrecht dazu zu sehen, welche dieselben MOs bestehend aus  $5p_z$ -AOs unter Ausbildung eines Leitungsbandes nutzen (Abbildung S10). Die Banddispersion entlang  $c^*$  ( $\Gamma-Z$ ) wird größer, wenn die Abstände zwischen den Ringen kleiner werden. Unterhalb eines kritischen Abstandes liegen die Bandzustände aus dem LUMO des unverzerrten  $\text{Te}_4^{2+}$  energetisch tiefer als das SOMO des verzerrten  $\text{Te}_4^+$ -Rings. Folglich besetzen zusätzliche Elektronen die Bandzustände statt der lokalisierten Zustände in der Molekülebene, und die reduzierten Tellurringe bleiben unverzerrt. Die berechnete Bandstruktur (DFT, TB-LMTO-ASA) von **2**, also der Verbindung mit äquidistanten und nahezu quadratischen  $\text{Te}_4$ -Ringen, zeigt aus Te-5p-Orbitalen gebildete Bänder, die das Fermi-Niveau in Stapelrichtung kreuzen. Die Bandstruktur als Ganzes ist beispielhaft für ein eindimensionales Metall. Überdies entspricht die Koexistenz von flachen Bändern entlang  $\Gamma-X-M-\Gamma$  (*ab*-Ebene) und steilen Bändern in  $\Gamma-Z$ -Richtung dem Szenario, das von Simon et al. als Voraussetzung für Supraleitung gesehen wird.<sup>[14]</sup>

Andererseits lassen die Berechnungen vermuten (Abbildung S11), dass metallische Leitfähigkeit entlang der  $c$ -Achse durch die  $\text{Te}_4$ -Ringverzerrung effektiv unterdrückt werden kann. Weiterführende Untersuchungen zur Struktur und zu physikalischen Eigenschaften sind in Arbeit, um diese vorläufige Interpretation zu überprüfen. Die Motivation hierfür liefern die außerordentlich gute 1D-Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und die Supraleitung mit bis jetzt unbekanntem Mechanismus und wesentlich höherem  $T_c$  als in den Bechgaard-Salzen.

## Experimentelles

Synthese durch CVT:  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0.67}\text{Cl}_4]$  (**1**) wurde mit ca. 10 % Ausbeute durch Reaktion eines Gemenges von Te,  $\text{TeCl}_4$  und  $\text{BiCl}_3$  im molaren Verhältnis 5:2:1 in einer evakuierten Glasampulle ( $l=120$  mm,  $d=12$  mm) erhalten. Die Ampulle wurde in einen Temperaturgradienten von 468 K nach 403 K gelegt. Nach einer Woche hatten sich luftempfindliche, goldglänzende Nadeln an der kälteren Seite der Ampulle abgeschieden (Abbildung S12). Nach längerem Tempern zersetzen sich die Kristalle von **1** in die benachbarten Phasen  $\text{Te}_4^{+}[\text{Bi}_6\text{Cl}_{20}]$ ,  $\text{Te}_8[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$  und  $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ .<sup>[15]</sup> Obwohl die EDX-Analysen durch hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit gestört wurden, konnten die Verbindungen **1** und **2** unterschieden werden. Berechnete Zusammensetzung von **1** (At.-%): 46.15 (Te), 7.69 (Bi), 46.16 (Cl); experimentell bestimmte Zusammensetzung (EDX, DSM 940, Zeiss): 44.91 (Te), 7.70 (Bi), 47.39 (Cl).

Synthese in IL: Das Eduktgemenge wurde in einem argongefüllten Handschuhkasten (M. Braun;  $p(\text{O}_2)/p^0 < 1$  ppm,  $p(\text{H}_2\text{O})/p^0 < 1$  ppm) präpariert. Goldglänzende Nadeln von  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0.74}\text{Cl}_4]$  (**2**) wurden in hohen Ausbeuten durch Reaktion eines stöchiometrischen Gemenges von Te (99.99%, Fluka),  $\text{TeCl}_4$  (99.9%, Strem, doppelt sublimiert) und  $\text{BiCl}_3$  (99.99%, Alfa, wasserfrei, dreifach sublimiert) in einer IL, bestehend aus [BMIM]Cl (98%, Merck) und  $\text{AlCl}_3$  (98%, Fluka, wasserfrei, dreifach sublimiert) (Molverhältnis = 1:1.5), in einem Schlenk-Kolben (25 mL) erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, danach wurden nicht umgesetzte Edukte abfiltriert. Nach zwei Tagen bildeten sich luftinstabile Kristalle. Der IL-Überschuss wurde in einem argongefüllten Handschuhkasten dekantiert und Einkristalle durch Waschen mit wasserfreiem Dichlormethan von überschüssiger IL befreit. Die Ausbeute von  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0.74}\text{Cl}_4]$  (**2**) betrug 63 %. Die Verbindung wurde ausschließlich durch Reaktion in IL erhalten. Berechnete Zusammensetzung von **2** (At.-%): 45.77 (Te), 8.46 (Bi), 45.77 (Cl); experimentell bestimmte Zusammensetzung (EDX, DSM 940, Zeiss): 45.46 (Te), 8.63 (Bi), 45.91 (Cl).

Röntgenographische Strukturbestimmung von **1**: Tetragonal; Superraumgruppe  $X4(00\gamma)q0$ <sup>[16]</sup> mit  $\gamma=0.555$ ;  $a=1702.35(12)$ ,  $c=702.85(5)$  pm;  $V=2036.9(2) \times 10^6$  pm $^3$ ;  $Z=2$ ;  $\rho_{\text{ber.}}=5.24$  g cm $^{-3}$ ; Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe), graphitmonochromatisierte  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda=71.073$  pm); numerische Absorptionskorrektur<sup>[17,18]</sup>  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=24.5$  mm $^{-1}$ ; 203613 gemessene, 21010 unabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}}=0.21$ ,  $R_o=0.15$ ; Strukturlösung mit Charge-Flipping-Algorithmus;<sup>[17,19]</sup> sechs harmonische Modulationswellen für die Positionsmodulation der Te-Atome, vier harmonische Wellen für die Positionsmodulation der Cl-Atome, (Kompositmodell mit Bi im zweiten Kompositteil W2 = {1000 0100 002-1 001-1}), sechs harmonische Modulationswellen für die Positionsmodulation des Bi-Atoms und vier harmonische Wellen für die Besetzungsmodulation des Bi-Atoms; 298 Parameter (Tabellen S1 und S2). Für alle Reflexe:  $R_1[4718 F_o > 3\sigma(F_o)] = 0.103$ ,  $R_1(\text{all } F_o) = 0.318$ ,  $wR_2(\text{all } F_o^2) = 0.225$ ; für Hauptreflexe:  $R_1[1885 F_o > 3\sigma(F_o)] = 0.052$ ,  $R_1(\text{all } F_o) = 0.117$ ,  $wR_2(\text{all } F_o^2) = 0.130$ ; für Satelliten erster Ordnung:  $R_1[1309 F_o > 3\sigma(F_o)] = 0.089$ ,  $R_1(\text{all } F_o) = 0.345$ ,  $wR_2(\text{all } F_o^2) = 0.212$ ; für Satelliten zweiter Ordnung:  $R_1[747 F_o > 3\sigma(F_o)] = 0.281$ ,  $R_1(\text{all } F_o) = 0.532$ ,  $wR_2(\text{all } F_o^2) = 0.554$ ;  $\text{GooF}=1.69$ ; Restelektronendichte: ca. -3 bis  $+4e \times 10^{-6}$  pm $^{-3}$  (Abbildung S5). Besetzungs faktor von Bi: 0.92(1); Summenformel:  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0.665(3)}\text{Cl}_4]$ .

Röntgenographische Strukturbestimmung von **2**: Tetragonal; Superraumgruppe  $P4/n(1/2\gamma)q0$ <sup>[16]</sup> mit  $\gamma=0.272(1)$ ;  $a=1206.6(2)$ ,  $c=352.4(1)$  pm;  $V=513.0(2) \times 10^6$  pm $^3$ ;  $Z=2$ ;  $\rho_{\text{ber.}}=5.24$  g cm $^{-3}$ ; Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe), graphitmonochromatisierte  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda=71.073$  pm); numerische Absorptionskorrektur<sup>[17,18]</sup>  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=24.8$  mm $^{-1}$ ; 16420 gemessene, 1698 unabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}}=0.112$ ,  $R_o=0.026$ ; Strukturlösung mit Charge-Flipping-Algorithmus;<sup>[17,19]</sup> zwei harmonische Modulationswellen für die Positionsmodulation der Te- und Cl-Atome, Crenel-Funktion für Besetzungsmodulation des Bi-Atoms; 84 Parameters (Tabelle S3 und S4). Für alle Reflexe:  $R_1[759 F_o > 3\sigma(F_o)] = 0.031$ ,  $R_1(\text{all } F_o) = 0.094$ ,  $wR_2(\text{all } F_o^2) = 0.070$ ; für Hauptreflexe:  $R_1[241 F_o > 3\sigma(F_o)] = 0.020$ ,

$R_1(\text{all } F_o) = 0.031$ ,  $wR_2(\text{all } F_o^2) = 0.048$ ; für Satelliten erster Ordnung:  $R_1[394 F_o > 3\sigma(F_o)] = 0.035$ ,  $R_1(\text{all } F_o) = 0.072$ ,  $wR_2(\text{all } F_o^2) = 0.065$ ; für Satelliten zweiter Ordnung:  $R_1[124 F_o > 3\sigma(F_o)] = 0.073$ ,  $R_1(\text{all } F_o) = 0.308$ ,  $wR_2(\text{all } F_o^2) = 0.135$ ;  $GooF = 1.30$ ; Restelektronendichte:  $-2.03$  bis  $+1.79 \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ . Besetzungsfaktor von Bi:  $0.370(1)$ ; Summenformel:  $\text{Te}_2[\text{Bi}_{0.740(1)}\text{Cl}_4]$ .

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-424162 (**1**) und 424133 (**2**) angefordert werden.

Quantenchemische Rechnungen: Siehe Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 1. Februar 2012,  
veränderte Fassung am 19. April 2012  
Online veröffentlicht am 4. Juli 2012

### Stichwörter:

Ionische Flüssigkeiten ·

Niederdimensionale Leiter · Polykationen · Supraleitung ·  
 $\pi$ -Stapelwechselwirkungen

- [1] a) M. R. Bryce, L. C. Murphy, *Nature* **1984**, *309*, 119–126; b) D. Jérôme, *Science* **1991**, *252*, 1509–1514; c) J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W. K. Kwok, M. H. Whangbo, J. E. Schirber, *Science* **1991**, *252*, 1501–1508.
- [2] M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 1298–1307.
- [3] a) K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1119–1125; b) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, *41*, L95–L98; c) K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2440–2442.
- [4] a) T. F. Fässler, C. Kronseder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2800–2803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2683–2686; b) H. Fukuoka, Y. Tomomitsu, K. Inumaru, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6372–6377.
- [5] W. Schnelle, E. Ahmed, M. Ruck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] a) E. Ahmed, M. Ruck, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 314–316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 308–309; b) E. Ahmed, M.
- [7] a) S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397–481; b) J. Beck, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 172–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 163–172; c) J. Beck, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 55–70; Lit. [6b].
- [8] a) B. U. Wahl, T. Doert, T. Söhnle, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 457–467; b) B. Wahl, M. Ruck, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2009**, *65*, 593–599; c) B. Wahl, L. Kloß, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1979–1985.
- [9] a) T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 357–362; b) E. Ahmed, E. Ahrens, M. Heise, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2602–2606.
- [10] S. Schlüter, Dissertation, Universität Bonn, Bonn **2004**.
- [11] a) M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 43–54; b) M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *97*, 651–658.
- [12] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [13] B. Müller, H. Poleschner, K. Seppelt, *Dalton Trans.* **2008**, *33*, 4424–4427.
- [14] a) A. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1873–1891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1788–1806; b) S. Deng, A. Simon, J. Köhler, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 664–666; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 640–643.
- [15] a) J. Beck, M. Kasper, A. Stankowski, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1189–1192; b) J. Beck, A. Stankowski, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 453–457; c) J. Beck, A. Fischer, A. Stankowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2542–2548.
- [16] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790.
- [17] a) V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Jana2006, The Crystallographic Computing System*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2006**; b) V. Petříček, V. A. van der Lee, M. Evain, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 529–535.
- [18] X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction Program, Version 1.06, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [19] a) A. Yamamoto, T. Janssen, A. Janner, P. M. de Wolff, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, *41*, 528–530; b) A. Yamamoto, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1996**, *52*, 509–560.