

REAKTIONEN,  
STRUKTUREN UND  
EIGENSCHAFTEN VON  
OXIDHALOGENIDEN  
UND  
HALOOXOMETALLATEN  
DES  
NIOBS UND WOLFRAMS

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Christian Kusterer

aus

Büdingen

Bonn, im Februar 2006



Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Beck  
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Glaum  
Fachnaher Gutachter: Prof. Dr. K. Wandelt  
Fachfremder Gutachter: Prof. Dr. K. Maier

Tag der Promotion: 24.4.2006

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn  
[http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online)  
elektronisch publiziert.



Tyger Tyger burning bright,  
In the forests of the night:  
What immortal hand or eye  
Dare frame thy fearful symmetry?

William Blake (1794)



---

 INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	Strukturen der Oxidhalogenide der schweren Elemente der fünften und sechsten Nebengruppe .....	1
1.2	Reaktivitäten der Oxidhalogenide der schweren Elemente der fünften und sechsten Nebengruppe .....	7
1.3	Zielstellung der Forschungsarbeiten .....	12
<b>2</b>	<b>OXIDHALOGENIDE DES NIOBS UND WOLFRAMS.....</b>	<b>13</b>
2.1	Einkristallstrukturanalyse von NbOBr <sub>2</sub> .....	13
2.1.1	<i>Synthese</i> .....	13
2.1.2	<i>Kristallstrukturanalyse</i> .....	13
2.1.3	<i>Diskussion der Kristallstruktur von NbOBr<sub>2</sub></i> .....	18
2.2	Bestimmung der Struktur von WOCl <sub>3</sub> durch Röntgenbeugung am Pulver.....	25
2.2.1	<i>Synthese</i> .....	25
2.2.2	<i>Röntgenographische Untersuchung und Strukturanalyse</i> .....	25
2.2.3	<i>Diskussion der Struktur von WOCl<sub>3</sub></i> .....	32
<b>3</b>	<b>GEMISCHTVALENTE DI-<math>\mu</math>-HALOGENO-DIOXOTETRAHALOGENODIWOLFRAMATE .....</b>	<b>39</b>
3.1	Synthese und Kristallstrukturanalyse von Tl <sub>0,98</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ].....	39
3.1.1	<i>Synthese</i> .....	39
3.1.2	<i>Kristallstrukturanalyse</i> .....	39
3.1.3	<i>Diskussion der Kristallstruktur von Tl<sub>0,98</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]</i> .....	44
3.2	Synthese und Kristallstrukturanalyse von K <sub>0,84</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] .....	52
3.2.1	<i>Synthese</i> .....	52
3.2.2	<i>Elektronenstrahl-Mikroanalyse</i> .....	52
3.2.3	<i>Kristallstrukturanalyse</i> .....	54
3.2.4	<i>Diskussion der Kristallstruktur von K<sub>0,84</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]</i> .....	57
3.3	Synthese und Kristallstrukturanalyse von Ag <sub>1-x</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] .....	61
3.3.1	<i>Synthese</i> .....	61
3.3.2	<i>Laserablations-Massenspektrometrie</i> .....	62
3.3.3	<i>Kristallstrukturanalyse von Ag<sub>1,0</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]</i> .....	63
3.3.4	<i>Kristallstrukturanalyse von Ag<sub>0,62</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] und Ag<sub>0,67</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]</i> .....	76
3.3.5	<i>Kristallstrukturanalyse von Ag<sub>0,18</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]</i> .....	82
3.3.6	<i>Diskussion der Kristallstruktur von Ag<sub>1-x</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]</i> .....	87
3.4	Synthese und Kristallstrukturanalyse von Pb <sub>0,55</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] .....	99
3.4.1	<i>Synthese</i> .....	99
3.4.2	<i>Kristallstrukturanalyse</i> .....	99
3.4.3	<i>Diskussion der Kristallstruktur von Pb<sub>0,55</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]</i> .....	102
3.5	Synthese und Kristallstrukturanalyse von Hg <sub>0,55</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] .....	108
3.5.1	<i>Synthese</i> .....	108
3.5.2	<i>Kristallstrukturanalyse</i> .....	109
3.5.3	<i>Diskussion der Kristallstruktur von Hg<sub>0,55</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]</i> .....	113
3.6	Synthese und Kristallstrukturanalyse von Cu <sub>0,73</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ].....	118
3.6.1	<i>Synthese</i> .....	118

3.6.2	<i>Kristallstrukturanalyse</i> .....	119
3.6.3	<i>Diskussion der Kristallstruktur von <math>Cu_{1-x}[W_2O_2Cl_6]</math></i> .....	123
3.7	Synthese und Kristallstrukturanalyse von $Cu_{0,96}[W_4O_4Cl_{10}]$ .....	127
3.7.1	<i>Synthese</i> .....	127
3.7.2	<i>Kristallstrukturanalyse</i> .....	127
3.7.3	<i>Diskussion der Kristallstruktur von <math>Cu_{0,96}[W_4O_4Cl_{10}]</math></i> .....	131
3.8	Synthese und Neubestimmung der Struktur von $Ag_{0,79}[W_2O_2Br_6]$ .....	136
3.8.1	<i>Synthese</i> .....	136
3.8.2	<i>Kristallstrukturanalyse</i> .....	136
3.8.3	<i>Diskussion der Kristallstruktur von <math>Ag_{0,79}[W_2O_2Br_6]</math></i> .....	141
3.9	Bandstrukturrechnungen an $Tl[W_2O_2Cl_6]$ .....	146
3.10	Magnetische Suszeptibilität von $Ag_{0,8}[W_2O_2Br_6]$ und $Hg_{0,5}[W_2O_2Cl_6]$ .....	151
3.11	Leitfähigkeitsuntersuchungen .....	154
3.11.1	<i>Leitfähigkeitsuntersuchung an <math>Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]</math></i> .....	154
3.11.2	<i>Leitfähigkeitsuntersuchung an <math>Hg_{0,6}[W_2O_2Cl_6]</math></i> .....	157
3.12	Übergreifende Diskussion.....	161
3.12.1	<i>Synthese der Verbindungen</i> .....	161
3.12.2	<i>Interpretation der Leitfähigkeitsmessungen</i> .....	165
3.12.3	<i>Interpretation der strukturellen Ergebnisse</i> .....	167
<b>4</b>	<b>EIN- UND ZWEIDIMENSIONALE HALOOXONIOBATE .....</b>	<b>192</b>
4.1	Synthese und Struktur von $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und Neubestimmung der Struktur von $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$ .....	192
4.1.1	<i>Synthese von <math>K_2[Nb_3O_5Cl_7]</math></i> .....	192
4.1.2	<i>Synthese von <math>(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]</math></i> .....	197
4.1.3	<i>Strukturbestimmung von <math>K_2[Nb_3O_5Cl_7]</math> und <math>(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]</math></i> .....	197
4.1.4	<i>Diskussion der Kristallstrukturen von <math>K_2[Nb_3O_5Cl_7]</math> und <math>(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]</math></i> .....	204
4.2	Neubestimmung der Struktur von $NH_4[NbOBr_4]$ .....	211
4.2.1	<i>Synthese</i> .....	211
4.2.2	<i>Optische Frequenzverdoppelung</i> .....	212
4.2.3	<i>Röntgen-Einkristallstrukturbestimmung von <math>NH_4[NbOBr_4]</math></i> .....	213
4.2.4	<i>Pulverdiffraktometrie an <math>NH_4[NbOBr_4]</math></i> .....	224
4.2.5	<i>Diskussion der Kristallstruktur von <math>NH_4[NbOBr_4]</math></i> .....	237
<b>5</b>	<b>PENTAHALOGENOOXONIOBATE UND -WOLFRAMATE(V) .....</b>	<b>249</b>
5.1	Synthese und Kristallstrukturbestimmung von $Cs_2[WOBr_5]$ .....	249
5.1.1	<i>Synthese</i> .....	249
5.1.2	<i>Kristallstrukturbestimmung</i> .....	249
5.1.3	<i>Infrarotspektroskopie</i> .....	255
5.2	Synthese und Kristallstrukturbestimmung von $Cs_2[WOCl_5]$ .....	257
5.2.1	<i>Synthese</i> .....	257
5.2.2	<i>Kristallstrukturbestimmung</i> .....	257
5.3	Kristallstrukturbestimmung von $Tl_2[WOCl_5]$ .....	265
5.3.1	<i>Synthese</i> .....	265
5.3.2	<i>Kristallstrukturbestimmung</i> .....	265
5.4	Kristallstrukturbestimmung von $(NH_4)_2[NbBr_6]$ und $(ND_4)_2[NbOBr_5]$ .....	269
5.4.1	<i><math>(NH_4)_2[NbBr_6]</math></i> .....	269
5.4.2	<i><math>(ND_4)_2[NbOBr_5]</math></i> .....	272
5.5	Synthese und Gitterkonstantenbestimmung von $K_2[NbOCl_5]$ .....	276



5.5.1	<i>Synthese</i> .....	276
5.5.2	<i>Gitterkonstantenbestimmung</i> .....	276
5.6	Synthese und Kristallstrukturbestimmung von $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ .....	278
5.6.1	<i>Synthese</i> .....	278
5.6.2	<i>Pulverdiffraktometrie</i> .....	278
5.6.3	<i>Einkristallstrukturbestimmung</i> .....	280
5.6.4	<i>Ramanspektroskopie</i> .....	283
5.7	Versuche zur Darstellung von Verbindungen der Zusammensetzung $M^{\text{II}}[\text{NbOCl}_5]$ .....	285
5.8	Diskussion der Strukturen der Pentahalogenooxo-metallate .....	286
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>298</b>
<b>7</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN</b> .....	<b>304</b>
7.1	Arbeitstechniken und Geräte .....	304
7.1.1	<i>Schutzgasapparatur</i> .....	304
7.1.2	<i>Ampullen</i> .....	304
7.1.3	<i>Glove-Box</i> .....	305
7.1.4	<i>Öfen</i> .....	306
7.1.5	<i>Öffnen der Ampullen und Reinigen der Produkte</i> .....	306
7.1.6	<i>Präparation von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse</i> .....	307
7.1.7	<i>Präparation von Proben für Pulverdiffraktogramme</i> .....	307
7.2	Analytik .....	308
7.2.1	<i>Röntgenographische Untersuchungen</i> .....	308
7.2.2	<i>Indizierung und Verfeinerung von Pulverdiffraktogrammen</i> .....	308
7.2.3	<i>Lösung, Verfeinerung und Darstellung der Einkristallstrukturen</i> .....	309
7.2.4	<i>Elektronenmikroskopie</i> .....	311
7.2.5	<i>Laserablations-Massenspektrometrie</i> .....	312
7.3	Sonstiges .....	312
7.3.1	<i>Verwendete Rechenprogramme</i> .....	312
7.3.2	<i>Verwendete Chemikalien</i> .....	313
	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>314</b>

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

<b>Abbildung 1-1</b>	Ausschnitt eines $[\text{WO}_{2/2}\text{Br}_4]$ -Stranges in der Struktur von $\text{WObR}_4$ . ....	<b>1</b>
<b>Abbildung 1-2</b>	Vergleich der kantenverknüpften $[\text{M}^{\text{V}}\text{O}_{2/2}\text{X}_2\text{X}_{2/2}]$ -Oktaederpaare in den Strukturen von $\text{NbOCl}_3$ und $\text{WOI}_3$ . .....	<b>3</b>
<b>Abbildung 1-3</b>	Ausschnitt aus der Struktur des $\text{SnF}_4$ . .....	<b>5</b>
<b>Abbildung 1-4</b>	$[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ -Anion in der Struktur von $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$ .....	<b>8</b>
<b>Abbildung 1-5</b>	${}^{\infty}_1[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_4]^-$ -Strang mit umgebenden $\text{Te}_6^{2+}$ -Polaykationen in der Struktur von $\text{Te}_6[\text{WOCl}_4]_2$ .....	<b>9</b>
<b>Abbildung 1-6</b>	Ansicht zweier ${}^{\infty}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die $\text{Na}^+$ -Ionen in der Struktur von $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . .....	<b>11</b>
<b>Abbildung 2-1</b>	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{NbOBr}_2$ bei Verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ .....	<b>14</b>
<b>Abbildung 2-2</b>	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{NbOBr}_2$ . .....	<b>18</b>
<b>Abbildung 2-3</b>	Ausschnitt aus der Struktur des $\text{NbCl}_4$ nach Taylor <i>et al.</i> .....	<b>19</b>
<b>Abbildung 2-4</b>	Ansicht der Elementarzelle von $\text{NbOBr}_2$ mit Blickrichtung $[010]$ .....	<b>20</b>
<b>Abbildung 2-5</b>	Elementarzelle von $\text{NbOBr}_2$ mit Blickrichtung entlang der $c$ -Achse...	<b>21</b>
<b>Abbildung 2-6</b>	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{NbOI}_2$ . .....	<b>22</b>
<b>Abbildung 2-7</b>	${}^{\infty}_2[\text{TaO}_{2/2}\text{I}_{4/2}]$ -Schicht in der Struktur von $\text{TaOI}_2$ . .....	<b>22</b>
<b>Abbildung 2-8</b>	Fehlordnung der $[\text{MoO}_{2/2}\text{Cl}_{4/2}]$ -Schichten.....	<b>23</b>
<b>Abbildung 2-9</b>	Elementarzelle von $\text{MoOCl}_2$ .....	<b>24</b>
<b>Abbildung 2-10</b>	Gegenüberstellung des gemessenen Diffraktogramms von $\text{WOCl}_3$ und einem anhand der Raumgruppe und Lageparameter von $\text{WOI}_3$ sowie den Gitterkonstanten von $\text{WOCl}_3$ simulierten Diffraktogramm. ....	<b>27</b>
<b>Abbildung 2-11</b>	Gegenüberstellung des gemessenen Diffraktogramms von $\text{WOCl}_3$ und einem anhand der Raumgruppe und Lageparameter von $\text{NbOCl}_3$ sowie der Gitterkonstanten von $\text{WOCl}_3$ simulierten Diffraktogramm. ....	<b>27</b>
<b>Abbildung 2-12</b>	Gemessenes Diffraktogramm von $\text{WOCl}_3$ und mit <i>GSAS</i> in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ berechnetes Diffraktogramm.....	<b>29</b>
<b>Abbildung 2-13</b>	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{X}_2\text{X}_{2/2}]$ -Oktaederpaar, wie es bei Anpassung des Diffraktogramms in der Raumgruppe $P4_2m$ erhalten wurde. ....	<b>29</b>
<b>Abbildung 2-14</b>	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $\text{WOCl}_3$ . .....	<b>33</b>
<b>Abbildung 2-15</b>	Elementarzelle von $\text{WOCl}_3$ mit Blickrichtung längs der $c$ -Achse. ....	<b>33</b>
<b>Abbildung 2-16</b>	Magnetische Eigenschaften von $\text{WOCl}_3$ . .....	<b>34</b>
<b>Abbildung 2-17</b>	Struktur des $\text{W}^{\text{V}}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$ -Moleküls. ....	<b>35</b>
<b>Abbildung 2-18</b>	Vergleich der kantenverknüpften Oktaederpaare von $\text{NbOCl}_3$ und $\text{WOCl}_3$ . .....	<b>36</b>
<b>Abbildung 2-19</b>	Kantenverknüpftes $\text{W}_2\text{Cl}_{10}$ -Oktaederpaar aus der Struktur von $\text{WCl}_5$ . .....	<b>36</b>
<b>Abbildung 2-20</b>	${}^{\infty}_1[\text{MoOCl}_{4/2}\text{Cl}]$ -Oktaederkette in der Struktur von $\text{MoOCl}_3$ .....	<b>38</b>

<b>Abbildung 3-1</b>	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . .....	<b>46</b>
<b>Abbildung 3-2</b>	Ansicht zweier ${}^{\infty}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die Thalliumionen. ....	<b>47</b>
<b>Abbildung 3-3</b>	Elementarzelle von $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge. ....	<b>47</b>
<b>Abbildung 3-4</b>	Polyederdarstellung der Elementarzelle von $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung längs der Schichten. ....	<b>48</b>
<b>Abbildung 3-5</b>	Lineare Extrapolation der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}$ von $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ auf $T = 0$ K. ....	<b>50</b>
<b>Abbildung 3-6</b>	Auftragung der Prinzipalkomponenten des anisotropen Auslenkungsellipsoides des Tl-Atoms in der Struktur von $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ gegen die Temperatur. ....	<b>50</b>
<b>Abbildung 3-7</b>	Stereoskopische Ansicht der Koordination der $\text{Tl}^+$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei 295 K. ....	<b>51</b>
<b>Abbildung 3-8</b>	Stereoskopische Ansicht der Koordination der $\text{Tl}^+$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei 140 K. ....	<b>51</b>
<b>Abbildung 3-9</b>	Graphische Auftragung der mittleren Kaliumgehalte der $\text{K}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Kristalle pro Meßpunkt in Abhängigkeit vom Ort der Messung. ....	<b>53</b>
<b>Abbildung 3-10</b>	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Nadelbruchstücks von $\text{K}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>54</b>
<b>Abbildung 3-11</b>	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>58</b>
<b>Abbildung 3-12</b>	Ansicht zweier ${}^{\infty}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die Kaliumionen. ....	<b>58</b>
<b>Abbildung 3-13</b>	Elementarzelle von $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung entlang der Oktaederstränge. ....	<b>59</b>
<b>Abbildung 3-14</b>	Stereoskopische Ansicht der Koordination der $\text{K}^+$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>60</b>
<b>Abbildung 3-15</b>	Laserablations-MS-Spektrum eines Kristalls von $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>62</b>
<b>Abbildung 3-16</b>	Vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 3-15 mit Überlagerung von Leermessung und Probe. ....	<b>63</b>
<b>Abbildung 3-17</b>	Fouriersynthese der (010)-Ebene von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei 295 K. ....	<b>64</b>
<b>Abbildung 3-18</b>	Abhängigkeit der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}$ von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ von der Temperatur. ....	<b>67</b>
<b>Abbildung 3-19</b>	Konturliniendarstellung des Silberatoms in der Struktur von $\text{Ag}_{0,62}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei 295 K und 140 K. ....	<b>81</b>
<b>Abbildung 3-20</b>	Reziproke ( $h2l$ )-Ebene des Kristalls von $\text{Ag}_{0,182}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>82</b>
<b>Abbildung 3-21</b>	Konturliniendarstellung des Silberatoms in der Struktur von $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>87</b>
<b>Abbildung 3-22</b>	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei 123 K. ....	<b>88</b>
<b>Abbildung 3-23</b>	Ansicht zweier ${}^{\infty}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch das Silberion in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei 123 K. ....	<b>89</b>

<b>Abbildung 3-24</b>	Elementarzelle von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung entlang der <i>b</i> -Achse. ....	<b>89</b>
<b>Abbildung 3-25</b>	Perspektivische Darstellung des Silberatoms in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ anhand der anharmonischen Auslenkungsparameter. ....	<b>92</b>
<b>Abbildung 3-26</b>	Konturliniendarstellung der Elektronendichte des Silberatoms in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ und Querschnitt durch das Diagramm. ....	<b>93</b>
<b>Abbildung 3-27</b>	Potentialkurve des Silberatoms in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ...	<b>94</b>
<b>Abbildung 3-28</b>	Stereoskopische Ansicht der Koordination des Maximums der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der $\text{Ag}^+$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>94</b>
<b>Abbildung 3-29</b>	Valenzsummenkarten der Umgebung der Kationen in den Strukturen von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bzw. $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>96</b>
<b>Abbildung 3-30</b>	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Ag}_3\text{YCl}_6$ . ....	<b>98</b>
<b>Abbildung 3-31</b>	Silberatom mit koordinierenden Iodatomen in der Struktur von $\beta\text{-AgI}$ . ....	<b>98</b>
<b>Abbildung 3-32</b>	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>103</b>
<b>Abbildung 3-33</b>	Verknüpfung der ${}^{\infty}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge zu Schichten durch die $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen. ....	<b>103</b>
<b>Abbildung 3-34</b>	Stereoskopische Ansicht der Koordination der $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>105</b>
<b>Abbildung 3-35</b>	Polyederdarstellung der Elementarzelle von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung entlang der <i>b</i> -Achse. ....	<b>106</b>
<b>Abbildung 3-36</b>	Elementarzelle von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung entlang der Oktaederstränge. ....	<b>106</b>
<b>Abbildung 3-37</b>	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>113</b>
<b>Abbildung 3-38</b>	Ansicht zweier ${}^{\infty}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen. ....	<b>114</b>
<b>Abbildung 3-39</b>	Elementarzelle von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge. ....	<b>115</b>
<b>Abbildung 3-40</b>	Stereoskopische Ansicht der Koordination der $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>116</b>
<b>Abbildung 3-41</b>	Vom Kern eines Eduktpresslings abgelöster Kristallrasen aus $\text{Cu}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Nadeln, fotografiert durch die Wand der Reaktionsampulle. ....	<b>118</b>
<b>Abbildung 3-42</b>	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>124</b>
<b>Abbildung 3-43</b>	Ansicht zweier ${}^{\infty}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die $\text{Cu}^+$ -Ionen in der Struktur von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>124</b>
<b>Abbildung 3-44</b>	Elementarzelle von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge. ....	<b>125</b>
<b>Abbildung 3-45</b>	Stereoskopische Ansicht der Koordination der $\text{Cu}^+$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>125</b>

<b>Abbildung 3-46</b>	Ausschnitt aus dem $[\text{W}_4\text{O}_{4/4}\text{Cl}_{10}]^-$ -Strang in der Struktur von $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ .....	<b>133</b>
<b>Abbildung 3-47</b>	Verknüpfung der $[\text{W}_4\text{O}_{4/4}\text{Cl}_{10}]^-$ -Stränge durch die $\text{Cu}^+$ -Ionen in der Struktur von $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ .....	<b>134</b>
<b>Abbildung 3-48</b>	Elementarzelle von $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge. ....	<b>135</b>
<b>Abbildung 3-49</b>	Stereoskopische Ansicht der Koordination der $\text{Cu}^+$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . ....	<b>135</b>
<b>Abbildung 3-50</b>	Trikline Elementarzelle und Atomanordnung von $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ gemäß der Strukturbestimmung von PERRIN <i>et al.</i> ....	<b>141</b>
<b>Abbildung 3-51</b>	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Br}_2\text{Br}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ .....	<b>142</b>
<b>Abbildung 3-52</b>	Ansicht zweier $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die $\text{Ag}^+$ -Ionen.....	<b>143</b>
<b>Abbildung 3-53</b>	Elementarzelle von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge. ....	<b>144</b>
<b>Abbildung 3-54</b>	Stereoskopische Ansicht der Koordination der $\text{Ag}^+$ -Ionen durch die Bromatome in der Struktur von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . ....	<b>145</b>
<b>Abbildung 3-55</b>	Bandstruktur und Zustandsdichtediagramm von $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>147</b>
<b>Abbildung 3-56</b>	Konturdarstellung der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) von $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ im Bereich der (010)-Ebene. ....	<b>150</b>
<b>Abbildung 3-57</b>	Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ und $\text{Hg}_{0,5}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .....	<b>152</b>
<b>Abbildung 3-58</b>	Gleichstromleitfähigkeit eines Pressling von $\text{Ag}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Kristallen in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	<b>154</b>
<b>Abbildung 3-59</b>	Graph nach Arrhenius zur Ermittlung der Bandlücke von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>156</b>
<b>Abbildung 3-60</b>	Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit eines Presslings von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Kristallen im Temperaturbereich 253 K bis 323 K..	<b>157</b>
<b>Abbildung 3-61</b>	Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung eines Presslings von $\text{Hg}_{0,6}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Kristallen. ....	<b>158</b>
<b>Abbildung 3-62</b>	Graph nach ARRHENIUS zur Ermittlung der Bandlücke von $\text{Hg}_{0,6}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ im Temperaturbereich von 300 K bis 135 K. ....	<b>159</b>
<b>Abbildung 3-63</b>	$\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Kristalle, an der Ampullenwand anhaftend. ....	<b>162</b>
<b>Abbildung 3-64</b>	Nadeln von $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ , auf einem Eduktpressling aufgewachsen. ....	<b>164</b>
<b>Abbildung 3-65</b>	Schematische Darstellung der Besetzung der Energiebänder durch Elektronen für Metall, Halbmetall, Halbleiter und Isolator.....	<b>166</b>
<b>Abbildung 3-66</b>	Struktur von $\text{Na}_1[\text{WO}_2\text{Cl}_2]$ nach BRUCE und NOWINSKI. ....	<b>170</b>
<b>Abbildung 3-68</b>	Auftreten der Strukturtypen der di- $\mu$ -Halogenodioxotetrahalogenodiwolframate in Abhängigkeit vom Ionenradius des Kations. ....	<b>172</b>
<b>Abbildung 3-67</b>	Übersicht über die Anordnung der Oktaederstränge in den di- $\mu$ -Halogenodioxotetrachlorodiwolframaten. ....	<b>171</b>
<b>Abbildung 3-69</b>	Idealisiertes kantenverknüpftes Oktaederpaar nach SCHÄFER und V. SCHNERING. ....	<b>177</b>

<b>Abbildung 3-70</b>	Logarithmische Abhängigkeit der W–W-Bindungslänge von der Bindungsordnung in dinuclearen Wolfram-Alkoxokomplexen nach HUHEEY <i>et al.</i> .....	<b>178</b>
<b>Abbildung 3-71</b>	Abhängigkeit der W–W-Bindungslänge der di- $\mu$ -Halogenodioxotetrahalogenodiwolframate, $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ und $\text{WOCl}_3$ von der Bindungsordnung der $\text{W}_2$ -Clustereinheit.....	<b>179</b>
<b>Abbildung 3-72</b>	Abhängigkeit des W–O–W-Abstandes der di- $\mu$ -Halogenodioxotetrahalogenodiwolframate, $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ und $\text{WOCl}_3$ von der Bindungsordnung der $\text{W}_2$ -Clustereinheit.....	<b>180</b>
<b>Abbildung 3-73</b>	Ausschnitt aus der Struktur von Kaliumtetracyanoplatinat-chloridhydrat $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,32}(\text{H}_2\text{O})_{2,6}$ nach KROGMANN und HAUSEN. ...	<b>181</b>
<b>Abbildung 3-74</b>	MO-Schema eines $(\text{Mo}_2)^{8+}$ -Clusters nach COTTON <i>et al.</i> .....	<b>182</b>
<b>Abbildung 3-75</b>	Ansicht der Elementarzelle von $\text{Na}_{0,39}\text{WO}_3$ nach STRAUMANIS. ....	<b>184</b>
<b>Abbildung 3-76</b>	Hubbard-Modell für den Übergang von nichtmetallischer zu metallischer Leitfähigkeit.....	<b>185</b>
<b>Abbildung 3-77</b>	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{WO}_2$ nach PALMER und DICKENS. ...	<b>186</b>
<b>Abbildung 3-78</b>	Ausschnitt aus der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^{2+}[\text{H}_2\text{W}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ , ermittelt aus Neutronen-Einkristallbeugungsdaten.....	<b>187</b>
<b>Abbildung 3-79</b>	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2$ nach COTTON <i>et al.</i> .....	<b>188</b>
<b>Abbildung 3-80</b>	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2 \cdot 2 \text{MeOH}$ nach COTTON <i>et al.</i> ....	<b>189</b>
<b>Abbildung 3-81</b>	Struktur des $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OEt})_2(\text{THF})_2\text{O}_{2/2}]_2$ -Moleküls nach COTTON <i>et al.</i> ....	<b>190</b>
<b>Abbildung 3-82</b>	Ausschnitt aus der Struktur des Divanadyldiphosphat $(\text{VO})_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ gemäß der Strukturbestimmung von SLEIGHT <i>et al.</i> ....	<b>191</b>
<b>Abbildung 4-1</b>	Mikroskopische Aufnahme farbloser Kristalle von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ nach 14 Tagen Reaktionsdauer an der Wandung der kühleren Ampullenseite.....	<b>193</b>
<b>Abbildung 4-2</b>	Mikroskopische Aufnahme des Regulus der in der Senke verbliebenen Substanz.....	<b>193</b>
<b>Abbildung 4-3</b>	Pulverdiffraktogramm des Regulus der Reaktion $\text{KCl} / \text{NbOCl}_3$ mit den aus den Indizierungen ermittelten theoretischen Reflexlagen. ...	<b>196</b>
<b>Abbildung 4-4</b>	Vergleich eines hypothetischen Pulverdiffraktogramms von $\text{K}[\text{NbOCl}_4]$ , simuliert anhand der Lageparameter von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ , mit dem Pulverdiffraktogramm des Regulus der Reaktion $\text{KCl} / \text{NbOCl}_3$ . ....	<b>196</b>
<b>Abbildung 4-5</b>	Ausschnitte aus der Struktur von $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ , wie sie bei der Strukturverfeinerung während der Diplomarbeit des Verfassers bzw. dieser Arbeit erhalten wurde.....	<b>198</b>
<b>Abbildung 4-6</b>	Ansicht der Elementartelle von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ entlang der <i>b</i> -Achse..	<b>204</b>
<b>Abbildung 4-7</b>	Struktur des Anions ${}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{2-}$ als Polyeder- und Kugel-Stab-Modell.....	<b>205</b>
<b>Abbildung 4-8</b>	Koordinationspolyeder der Niobatome in der Struktur von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ .....	<b>206</b>
<b>Abbildung 4-9</b>	Koordinationspolyeder der Niobatome in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ .....	<b>206</b>

<b>Abbildung 4-10</b>	Koordinationspolyeder des Kaliumatoms in der Struktur von $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$ . .....	<b>208</b>
<b>Abbildung 4-11</b>	Koordinationspolyeder des Ammoniumions in der Struktur von $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$ . .....	<b>208</b>
<b>Abbildung 4-12</b>	Ausschnitt aus der Struktur von $Nb_3O_7Cl$ nach v. SCHNERING und MERTIN.....	<b>210</b>
<b>Abbildung 4-13</b>	Ausschnitt aus der Struktur von $Nb_3O_7Cl$ in Polyederdarstellung mit Blickrichtung entlang [001]. .....	<b>210</b>
<b>Abbildung 4-14</b>	Pulver-SHG-Messung an $NH_4[NbOBr_4]$ . .....	<b>212</b>
<b>Abbildung 4-15</b>	Abhängigkeit der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren $U_{eq}$ von $NH_4[NbOBr_4]$ von der Temperatur. ....	<b>215</b>
<b>Abbildung 4-16</b>	Gemessenes Röntgendiffraktogramm (123 K) von $NH_4[NbOBr_4]$ und mit <i>GSAS</i> berechnetes Diffraktogramm. ....	<b>227</b>
<b>Abbildung 4-17</b>	Gemessenes Neutronendiffraktogramm (123 K) von $ND_4[NbOBr_4]$ und mit <i>GSAS</i> berechnetes Diffraktogramm. ....	<b>227</b>
<b>Abbildung 4-18</b>	Gemessenes Neutronendiffraktogramm (4 K) von $ND_4[NbOBr_4]$ und mit <i>GSAS</i> berechnetes Diffraktogramm. ....	<b>230</b>
<b>Abbildung 4-19</b>	Gemessenes Röntgendiffraktogramm (293 K) von $ND_4[NbOBr_4]$ und mit <i>GSAS</i> berechnetes Diffraktogramm. ....	<b>234</b>
<b>Abbildung 4-20</b>	Gemessenes Neutronendiffraktogramm (293 K) von $ND_4[NbOBr_4]$ und mit <i>GSAS</i> berechnetes Diffraktogramm. ....	<b>234</b>
<b>Abbildung 4-21</b>	Perspektivische Ansicht der Elementarzelle von $NH_4[NbOBr_4]$ in Richtung [100]. .....	<b>238</b>
<b>Abbildung 4-22</b>	Perspektivische Ansicht zweier Elementarzellen von $NH_4[NbOBr_4]$ in Richtung [001]. .....	<b>238</b>
<b>Abbildung 4-23</b>	Ausschnitt aus der ${}_1^\infty[NbO_{2/2}Br_4]^-$ -Kette in der Struktur von $NH_4[NbOBr_4]$ bei 295 K. ....	<b>239</b>
<b>Abbildung 4-24</b>	Ausschnitt aus der ${}_1^\infty[NbO_{2/2}Br_4]^-$ -Kette in der Struktur von $NH_4[NbOBr_4]$ bei 133 K. ....	<b>239</b>
<b>Abbildung 4-25</b>	Neutronenpulverstrukturanalyse von $NH_4[NbOBr_4]$ (4 K) Fehlordnung des Ammoniumions (1) und Koordination durch die Bromatome. ....	<b>242</b>
<b>Abbildung 4-26</b>	Röntgeneinkristallstrukturanalyse von $NH_4[NbOBr_4]$ (133 K) Fehlordnung des Ammoniumions (1) und Koordination durch die Bromatome. ....	<b>242</b>
<b>Abbildung 4-27</b>	Kombinierte Röntgen- und Neutronenpulverstrukturanalyse von $NH_4[NbOBr_4]$ (123 K) Fehlordnung des Ammoniumions (1) und Koordination durch die Bromatome. ....	<b>242</b>
<b>Abbildung 4-28</b>	Kombinierte Röntgen- und Neutronenpulverstrukturanalyse von $NH_4[NbOBr_4]$ (293 K) Fehlordnung des Ammoniumions (1) und Koordination durch die Bromatome. ....	<b>243</b>
<b>Abbildung 4-29</b>	Neutronenpulverstrukturanalyse von $NH_4[NbOBr_4]$ (4 K) Koordination des Ammoniumions (2) durch die Bromatome. ....	<b>244</b>
<b>Abbildung 4-30</b>	Röntgeneinkristallstrukturanalyse von $NH_4[NbOBr_4]$ (133 K) Koordination des Ammoniumions (2) durch die Bromatome. ....	<b>244</b>

<b>Abbildung 4-31</b>	Kombinierte Röntgen- und Neutronenpulverstrukturanalyse von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ (123 K) Fehlordnung des Ammoniumions (2) und Koordination durch die Bromatome .....	<b>244</b>
<b>Abbildung 4-32</b>	Kombinierte Röntgen- und Neutronenpulverstrukturanalyse von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ (293 K) Fehlordnung des Ammoniumions (2) und Koordination durch die Bromatome .....	<b>245</b>
<b>Abbildung 4-33</b>	Verknüpfung der ${}^\infty_1[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]^-$ -Ketten durch die Ammoniumionen in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ (Pulverstrukturanalyse bei 123 K).....	<b>247</b>
<b>Abbildung 4-34</b>	Verknüpfung der ${}^\infty_1[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]^-$ -Stränge durch die $\text{TI}^+$ -Ionen in der Struktur von $\text{TI}[\text{NbOBr}_4]$ .....	<b>247</b>
<b>Abbildung 4-35</b>	Koordination der $\text{TI}^+$ -Ionen durch die Chloratome der ${}^\infty_1[\text{NbO}_{2/2}\text{Cl}_4]^-$ -Stränge in der Struktur von $\text{TI}[\text{NbOCl}_4]$ .....	<b>248</b>
<b>Abbildung 4-36</b>	Koordination der Ammoniumionen durch die Fluoratome der ${}^\infty_1[\text{NbO}_{2/2}\text{F}_4]^-$ -Stränge in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOF}_4]$ .....	<b>248</b>
<b>Abbildung 5-1</b>	Abhängigkeit der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}$ der Atome von $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$ von der Temperatur. ....	<b>250</b>
<b>Abbildung 5-2</b>	Struktur des $[\text{WOBr}_5]^{2-}$ -Anions bei 140 K.....	<b>251</b>
<b>Abbildung 5-3</b>	Darstellung des $[\text{WOBr}_5]^{2-}$ -Anions in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$ in isolierter und überlagerter Darstellung.....	<b>255</b>
<b>Abbildung 5-4</b>	Infrarotschwingungsspektrum von $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$ .....	<b>256</b>
<b>Abbildung 5-5</b>	Variation der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ] von $\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$ mit der Temperatur. ....	<b>258</b>
<b>Abbildung 5-6</b>	Darstellung des $[\text{WOCl}_5]^{2-}$ -Anions in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$ in überlagerter und isolierter Darstellung.....	<b>264</b>
<b>Abbildung 5-7</b>	Darstellung des $[\text{WOCl}_5]^{2-}$ -Anions in der Struktur von $\text{TI}_2[\text{WOCl}_5]$ in überlagerter und isolierter Darstellung.....	<b>268</b>
<b>Abbildung 5-8</b>	Darstellung des $[\text{NbBr}_6]^{2-}$ -Anions in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$ .....	<b>271</b>
<b>Abbildung 5-9</b>	Darstellung des $[\text{NbOBr}_5]^{2-}$ -Anions in der Struktur von $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$ in isolierter und überlagerter Darstellung.....	<b>275</b>
<b>Abbildung 5-10</b>	Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_2[\text{NbOCl}_5]$ .....	<b>277</b>
<b>Abbildung 5-11</b>	Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ .....	<b>279</b>
<b>Abbildung 5-12</b>	Darstellung des $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ -Anions in der Struktur von $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ in isolierter und überlagerter Darstellung. ....	<b>283</b>
<b>Abbildung 5-13</b>	Ramanspektrum von $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . ....	<b>284</b>
<b>Abbildung 5-14</b>	Elementarzelle der kubischen Pentahalogenooxometallate(V), dargestellt am Beispiel von $\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$ .....	<b>288</b>
<b>Abbildung 5-15</b>	Koordinationspolyeder des Kations in den kubischen Pentahalogenooxometallaten(V), dargestellt am Beispiel von $\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$ . ....	<b>289</b>
<b>Abbildung 5-16</b>	Anordnung der Oktaeder in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ .....	<b>296</b>
<b>Abbildung 5-17</b>	Koordinationspolyeder des Kations in den orthorhombischen Pentahalogenooxomolybdaten(V), dargestellt am Beispiel von $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ .....	<b>297</b>



## TABELLENVERZEICHNIS

<b>Tabelle 2-1</b>	Kristallstrukturbestimmung von NbOBr <sub>2</sub> .....	<b>15</b>
<b>Tabelle 2-2</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ] von NbOBr <sub>2</sub> .....	<b>16</b>
<b>Tabelle 2-3</b>	Elemente $U_{ij}$ [Å <sup>2</sup> ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von NbOBr <sub>2</sub> .....	<b>16</b>
<b>Tabelle 2-4</b>	Indices der Symmetrieoperationen.....	<b>16</b>
<b>Tabelle 2-5</b>	Ausgewählte Atomabstände [Å] in den Struktur von NbOBr <sub>2</sub> .....	<b>17</b>
<b>Tabelle 2-6</b>	Ausgewählte Bindungswinkel in den Struktur von NbOBr <sub>2</sub> .....	<b>17</b>
<b>Tabelle 2-7</b>	Abstände zur <i>Least-Squares</i> (LS)-Ebene der Bromatome im NbO <sub>2/2</sub> Br <sub>4</sub> -Oktaeder.....	<b>17</b>
<b>Tabelle 2-8</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von WOCl <sub>3</sub> .....	<b>30</b>
<b>Tabelle 2-9</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ] von WOCl <sub>3</sub> .....	<b>31</b>
<b>Tabelle 2-10</b>	Elemente $U_{ij}$ [Å <sup>2</sup> ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren des Wolframatoms in der Struktur von WOCl <sub>3</sub> .....	<b>31</b>
<b>Tabelle 2-11</b>	Indices der Symmetrieoperationen.....	<b>31</b>
<b>Tabelle 2-12</b>	Ausgewählte Bindungslängen [Å] in den Struktur von WOCl <sub>3</sub> .....	<b>31</b>
<b>Tabelle 2-13</b>	Ausgewählte Bindungswinkel in den Struktur von WOCl <sub>3</sub> .....	<b>32</b>
<b>Tabelle 3-1</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von Tl <sub>0,98</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ].....	<b>41</b>
<b>Tabelle 3-2</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ] von Tl <sub>0,98</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.....	<b>42</b>
<b>Tabelle 3-3</b>	Elemente $U_{ij}$ [Å <sup>2</sup> ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von Tl <sub>0,98</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ].....	<b>43</b>
<b>Tabelle 3-4</b>	Indices der Symmetrieoperationen.....	<b>43</b>
<b>Tabelle 3-5</b>	Ausgewählte Bindungslängen [Å] in den Struktur von Tl <sub>0,98</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ].....	<b>44</b>
<b>Tabelle 3-6</b>	Ausgewählte Bindungswinkel in den Struktur von Tl <sub>0,98</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ].....	<b>44</b>
<b>Tabelle 3-7</b>	Elektrostatische Valenzsumme für das Tl <sup>+</sup> -Ion in der Struktur von Tl <sub>0,98</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ].....	<b>49</b>
<b>Tabelle 3-8</b>	Ergebnisse der energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse an K <sub>0,8</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]-Kristallen.....	<b>53</b>
<b>Tabelle 3-9</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von K <sub>0,84</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ].....	<b>55</b>
<b>Tabelle 3-10</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ] von K <sub>0,84</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ].....	<b>56</b>
<b>Tabelle 3-11</b>	Elemente $U_{ij}$ [Å <sup>2</sup> ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von K <sub>0,84</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ].....	<b>56</b>
<b>Tabelle 3-12</b>	Indices der Symmetrieoperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.....	<b>56</b>
<b>Tabelle 3-13</b>	Ausgewählte Bindungslängen [Å] in den Struktur von K <sub>0,84</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ].....	<b>57</b>
<b>Tabelle 3-14</b>	Ausgewählte Bindungswinkel in den Struktur von K <sub>0,84</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ].....	<b>57</b>

<b>Tabelle 3-15</b>	Elektrostatische Valenzsumme für das $K^+$ -Ion von $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$ .....	<b>60</b>
<b>Tabelle 3-16</b>	Parameterkorrelationen größer 0,8 bei Anpassung der Elektronendichte des Silberatoms in der Struktur von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ über eine multiple Splitlage (Programm <i>SHELXL-97</i> ). .....	<b>65</b>
<b>Tabelle 3-17</b>	Parameterkorrelationen größer 0,8 bei Anpassung der Elektronendichte des Silberatoms in der Struktur von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ über ein anharmonisches Auslenkungsellipsoid 3. Ordnung und Splitlage (Programm <i>JANA2000</i> ).....	<b>65</b>
<b>Tabelle 3-18</b>	Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>SHELXL-97</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch 4 (295 K und 210 K) bzw. 3 (140 K) nebeneinanderliegende Atomlagen.....	<b>68</b>
<b>Tabelle 3-19</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{eq}$ von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>SHELXL-97</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch 4 (295 K und 210 K) bzw. 3 (140 K) nebeneinanderliegende Atomlagen.....	<b>69</b>
<b>Tabelle 3-20</b>	Elemente $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>SHELXL-97</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch 4 (295 K und 210 K) bzw. 3 (140 K) nebeneinanderliegende Atomlagen.....	<b>70</b>
<b>Tabelle 3-21</b>	Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. ....	<b>71</b>
<b>Tabelle 3-22</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{eq}$ von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. ....	<b>72</b>
<b>Tabelle 3-23</b>	Elemente $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der harmonisch-anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. ....	<b>73</b>
<b>Tabelle 3-24</b>	Elemente $C_{ijk}$ [ $10^3 \text{\AA}^3$ ] des anharmonischen Auslenkungstensors des Silberatoms von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ . ....	<b>74</b>
<b>Tabelle 3-25</b>	Indices der Symmetrieoperationen, wie sie im folgenden verwendet werden. ....	<b>74</b>
<b>Tabelle 3-26</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in den Struktur von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung.....	<b>75</b>
<b>Tabelle 3-27</b>	Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in den Struktur von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung.....	<b>75</b>
<b>Tabelle 3-28</b>	Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $Ag_{0,62}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. ....	<b>77</b>

<b>Tabelle 3-29</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{eq}$ von $Ag_{0,62}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung.....	<b>78</b>
<b>Tabelle 3-30</b>	Elemente $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der harmonisch-anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $Ag_{0,62}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. ....	<b>79</b>
<b>Tabelle 3-31</b>	Elemente $C_{ijk}$ [ $10^3 \text{\AA}^3$ ] des anharmonischen Auslenkungstensors des Silberatoms von $Ag_{0,62}[W_2O_2Cl_6]$ . ....	<b>79</b>
<b>Tabelle 3-32</b>	Indices der Symmetrieoperationen. ....	<b>80</b>
<b>Tabelle 3-33</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in den Struktur von $Ag_{0,62}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. ....	<b>80</b>
<b>Tabelle 3-34</b>	Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in den Struktur von $Ag_{0,62}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. ....	<b>81</b>
<b>Tabelle 3-35</b>	Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $Ag_{0,18}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. ....	<b>84</b>
<b>Tabelle 3-36</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{eq}$ von $Ag_{0,18}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. ....	<b>85</b>
<b>Tabelle 3-37</b>	Elemente $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der harmonisch-anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $Ag_{0,18}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. ....	<b>85</b>
<b>Tabelle 3-38</b>	Indices der Symmetrieoperationen. ....	<b>85</b>
<b>Tabelle 3-39</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von $Ag_{0,18}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. ....	<b>86</b>
<b>Tabelle 3-40</b>	Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in den Struktur von $Ag_{0,18}[W_2O_2Cl_6]$ bei Verwendung des Programms <i>JANA2000</i> und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. ....	<b>86</b>
<b>Tabelle 3-41</b>	Elektrostatische Valenzsumme (VS) für das $Ag^+$ -Ion in der Struktur von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ ( $T = 140 \text{ K}$ ) auf der Position $x, y, z = \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ . ....	<b>95</b>
<b>Tabelle 3-42</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $Pb_{0,55}[W_2O_2Cl_6]$ . ....	<b>100</b>
<b>Tabelle 3-43</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ] von $Pb_{0,55}[W_2O_2Cl_6]$ . ....	<b>101</b>
<b>Tabelle 3-44</b>	Elemente $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $Pb_{0,55}[W_2O_2Cl_6]$ . ....	<b>101</b>
<b>Tabelle 3-45</b>	Indices der Symmetrieoperationen. ....	<b>101</b>

<b>Tabelle 3-46</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in den Struktur von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . .....	<b>102</b>
<b>Tabelle 3-47</b>	Ausgewählte Bindungswinkel in den Struktur von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ....	<b>102</b>
<b>Tabelle 3-48</b>	Elektrostatische Valenzsumme für das $\text{Pb}^{2+}$ -Ion und sowie für das Chloratom $\text{Cl}(2)$ in der Struktur von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . .....	<b>104</b>
<b>Tabelle 3-49</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . .....	<b>110</b>
<b>Tabelle 3-50</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ] von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . .....	<b>111</b>
<b>Tabelle 3-51</b>	Elemente $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . .....	<b>111</b>
<b>Tabelle 3-52</b>	Indices der Symmetrieoperationen, wie sie im folgenden verwendet werden. ....	<b>111</b>
<b>Tabelle 3-53</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in den Struktur von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . .....	<b>112</b>
<b>Tabelle 3-54</b>	Ausgewählte Bindungswinkel in den Struktur von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ...	<b>112</b>
<b>Tabelle 3-55</b>	Elektrostatische Valenzsumme für das Hg-Ion in der Struktur von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ unter Annahme des Vorliegens von $\text{Hg}^+$ oder $\text{Hg}^{2+}$ . ..	<b>117</b>
<b>Tabelle 3-56</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . .....	<b>120</b>
<b>Tabelle 3-57</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ] von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . .....	<b>121</b>
<b>Tabelle 3-58</b>	Elemente $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . .....	<b>121</b>
<b>Tabelle 3-59</b>	Indices der Symmetrieoperationen. ....	<b>121</b>
<b>Tabelle 3-60</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in den Struktur von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . .....	<b>122</b>
<b>Tabelle 3-61</b>	Ausgewählte Bindungswinkel in den Struktur von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . ...	<b>122</b>
<b>Tabelle 3-62</b>	Elektrostatische Valenzsumme für das Cu-Ion in der Struktur von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ unter Annahme von $\text{Cu}^+$ bzw. $\text{Cu}^{2+}$ . .....	<b>126</b>
<b>Tabelle 3-63</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . .....	<b>128</b>
<b>Tabelle 3-64</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ] von $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . .....	<b>129</b>
<b>Tabelle 3-65</b>	Elemente $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . .....	<b>129</b>
<b>Tabelle 3-66</b>	Indices der Symmetrieoperationen. ....	<b>130</b>
<b>Tabelle 3-67</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in den Struktur von $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . .....	<b>130</b>
<b>Tabelle 3-68</b>	Ausgewählte Bindungswinkel in den Struktur von $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . ..	<b>131</b>
<b>Tabelle 3-69</b>	Elektrostatische Valenzsumme für das Cu-Ion in der Struktur von $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ unter Annahme von $\text{Cu}^+$ oder $\text{Cu}^{2+}$ . .....	<b>133</b>
<b>Tabelle 3-70</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . .....	<b>138</b>
<b>Tabelle 3-71</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ] von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . .....	<b>139</b>

<b>Tabelle 3-72</b>	Elemente $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . ....	<b>139</b>
<b>Tabelle 3-73</b>	Indices der Symmetrioperationen. ....	<b>139</b>
<b>Tabelle 3-74</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in den Struktur von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . ....	<b>140</b>
<b>Tabelle 3-75</b>	Ausgewählte Bindungswinkel in den Struktur von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . ...	<b>140</b>
<b>Tabelle 3-76</b>	Elektrostatische Valenzsumme für das $\text{Ag}^+$ -Ion in der Struktur von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . ....	<b>145</b>
<b>Tabelle 3-77</b>	Koordinationszahl, Ionenradius und Volumen des Koordinationspolyeders der $M^{n+}$ -Kationen sowie Abstand der Oktaederstränge und Abstand der Schichten in den di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodwolframaten. ....	<b>174</b>
<b>Tabelle 3-78</b>	Übersicht über die Wolfram–Sauerstoff-, Wolfram–Halogen- und Wolfram–Wolfram-Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], die korrespondierenden Werte für $\text{NbOCl}_3$ sowie die $\Delta d/d$ -Werte nach SCHÄFER und v. SCHNERING bei den bisher bekannten di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodwolframaten sowie $\text{WOCl}_3$ , $\text{WOI}_3$ und $\text{NbOCl}_3$ . ....	<b>177</b>
<b>Tabelle 4-1</b>	Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung von $\text{K}[\text{NbOCl}_4]$ . ....	<b>197</b>
<b>Tabelle 4-2</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ . ....	<b>199</b>
<b>Tabelle 4-3</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ] von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ . ....	<b>200</b>
<b>Tabelle 4-4</b>	Koeffizienten $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ . ....	<b>201</b>
<b>Tabelle 4-5</b>	Indices der Symmetrioperationen. ....	<b>202</b>
<b>Tabelle 4-6</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in den Strukturen von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ . ....	<b>202</b>
<b>Tabelle 4-7</b>	Ausgewählte Bindungswinkel in den Strukturen von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ . ....	<b>203</b>
<b>Tabelle 4-8</b>	Übersicht über die Gitterkonstanten der bisher bekannten Heptahalogeno-pentaoxotriniobate(V) ( $M^+$ ) $_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ . ....	<b>209</b>
<b>Tabelle 4-9</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 295 K und 133 K. ....	<b>216</b>
<b>Tabelle 4-10</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der Atome in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 295 K. ....	<b>217</b>
<b>Tabelle 4-11</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der Atome in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 133 K. ....	<b>218</b>
<b>Tabelle 4-12</b>	Koeffizienten $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 295 K. ....	<b>219</b>
<b>Tabelle 4-13</b>	Koeffizienten $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 133 K. ....	<b>220</b>
<b>Tabelle 4-14</b>	Indices der Symmetrioperationen. ....	<b>220</b>
<b>Tabelle 4-15</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 295 K und 133 K. ....	<b>221</b>
<b>Tabelle 4-16</b>	Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 295 K und 133 K. ....	<b>222</b>

<b>Tabelle 4-17</b>	Abstand der Niob- bzw. Sauerstoffatome zur <i>Least-Squares (LS)</i> -Ebene der Bromatome im $\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4$ -Oktaeder bei 295 K und 133 K. ...	<b>223</b>
<b>Tabelle 4-18</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 123 K durch kombinierte Röntgen- und Neutronenpulverbeugung. ....	<b>228</b>
<b>Tabelle 4-19</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ der Atome in der Struktur von $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 123 K (kombinierte Röntgen- und Neutronenpulververfeinerung). ....	<b>229</b>
<b>Tabelle 4-20</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 4 K durch Neutronenpulverbeugung. ....	<b>231</b>
<b>Tabelle 4-21</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ der Atome in der Struktur von $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 4 K (Neutronenpulververfeinerung). ....	<b>232</b>
<b>Tabelle 4-22</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 293 K durch kombinierte Röntgen- und Neutronenpulverbeugung. ....	<b>235</b>
<b>Tabelle 4-23</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter isotroper Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ der Atome in der Struktur von $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 293 K (kombinierte Röntgen- und Neutronenpulververfeinerung). ....	<b>236</b>
<b>Tabelle 5-1</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_2[\text{WOBBr}_5]$ .....	<b>252</b>
<b>Tabelle 5-2</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ] von $\text{Cs}_2[\text{WOBBr}_5]$ .....	<b>253</b>
<b>Tabelle 5-3</b>	Koeffizienten $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $\text{Cs}_2[\text{WOBBr}_5]$ .....	<b>253</b>
<b>Tabelle 5-4</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{WOBBr}_5]$ . ....	<b>254</b>
<b>Tabelle 5-5</b>	O–W–Br <sub>eq</sub> -Bindungswinkel in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{WOBBr}_5]$ bei 295 K und 140 K. ....	<b>254</b>
<b>Tabelle 5-6</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_2[\text{WOCBr}_5]$ bei 295 K und 229 K. ....	<b>259</b>
<b>Tabelle 5-7</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_2[\text{WOCBr}_5]$ bei 185 K und 140 K. ....	<b>260</b>
<b>Tabelle 5-8</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ] von $\text{Cs}_2[\text{WOCBr}_5]$ . ....	<b>261</b>
<b>Tabelle 5-9</b>	Koeffizienten $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $\text{Cs}_2[\text{WOCBr}_5]$ . ....	<b>262</b>
<b>Tabelle 5-10</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{WOCBr}_5]$ . ....	<b>263</b>
<b>Tabelle 5-11</b>	O–W–Cl <sub>eq</sub> -Bindungswinkel in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{WOCBr}_5]$ bei 295 K, 229 K, 185 K und 140 K. ....	<b>263</b>
<b>Tabelle 5-12</b>	Kristallographische Daten zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Tl}_2[\text{WOCBr}_5]$ .....	<b>266</b>
<b>Tabelle 5-13</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ] von $\text{Tl}_2[\text{WOCBr}_5]$ .....	<b>267</b>
<b>Tabelle 5-14</b>	Koeffizienten $U_{ij}$ [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $\text{Tl}_2[\text{WOCBr}_5]$ .....	<b>267</b>
<b>Tabelle 5-15</b>	Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von $\text{Tl}_2[\text{WOCBr}_5]$ .....	<b>267</b>
<b>Tabelle 5-16</b>	O–W–Cl <sub>eq</sub> -Bindungswinkel in der Struktur von $\text{Tl}_2[\text{WOCBr}_5]$ bei 295 K und 140 K. ....	<b>268</b>

<b>Tabelle 5-17</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$ . .....	<b>270</b>
<b>Tabelle 5-18</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$ von $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$ . .....	<b>271</b>
<b>Tabelle 5-19</b>	Koeffizienten $U_{ij} [\text{Å}^2]$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$ . .....	<b>271</b>
<b>Tabelle 5-20</b>	Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$ . .....	<b>271</b>
<b>Tabelle 5-21</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$ . .....	<b>273</b>
<b>Tabelle 5-22</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$ von $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$ . .....	<b>274</b>
<b>Tabelle 5-23</b>	Koeffizienten $U_{ij} [\text{Å}^2]$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$ . .....	<b>274</b>
<b>Tabelle 5-24</b>	Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Struktur von $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$ . .....	<b>274</b>
<b>Tabelle 5-25</b>	O–Nb–Br <sub>eq</sub> -Bindungswinkel in der Struktur von $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$ . .....	<b>274</b>
<b>Tabelle 5-26</b>	Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung von $\text{K}_2[\text{NbOCl}_5]$ . .....	<b>277</b>
<b>Tabelle 5-27</b>	Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung von $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . .....	<b>280</b>
<b>Tabelle 5-28</b>	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . .....	<b>281</b>
<b>Tabelle 5-29</b>	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor $U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$ von $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . .....	<b>282</b>
<b>Tabelle 5-30</b>	Koeffizienten $U_{ij} [\text{Å}^2]$ der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . .....	<b>282</b>
<b>Tabelle 5-31</b>	Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Struktur von $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . .....	<b>282</b>
<b>Tabelle 5-32</b>	O–Nb–Cl <sub>eq</sub> -Bindungswinkel in der Struktur von $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . .....	<b>282</b>
<b>Tabelle 5-33</b>	IR und Raman-Schwingungsfrequenzen des $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ -Ions in $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ und $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{NbOCl}_5] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . .....	<b>284</b>
<b>Tabelle 5-34</b>	Vergleich der Gitterkonstanten von Pentahalogenooxometallaten(V) $M_2^I[M^V\text{OX}_5]$ mit ihren homologen Hexahalogenometallaten(IV) $M_2^I[M^{IV}\text{X}_6]$ . .....	<b>287</b>
<b>Tabelle 5-35</b>	An Einkristallen ermittelte Bindungslängen von Pentahalogenooxonio-baten, -molybdaten und -wolframaten $M_2^I[M^V\text{OX}_5]$ . .....	<b>291</b>
<b>Tabelle 5-36</b>	Frequenzen der IR-aktiven Valenzschwingungen von Pentahalogenooxonio-baten, -molybdaten und -wolframaten $M_2^I[M^V\text{OX}_5]$ nach SABATINI <i>et al.</i> sowie von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{NbOCl}_5] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . .....	<b>292</b>
<b>Tabelle 5-37</b>	Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der $[M^V\text{OCl}_5]^{2-}$ -Ionen nach Rechnungen von BRIDGEMAN und CAVIGLIASSOI. .....	<b>293</b>
<b>Tabelle 5-38</b>	Gitterkonstanten von $M_2^I[M^V\text{OX}_5]$ -Verbindungen mit anorganischen Kationen. .....	<b>295</b>

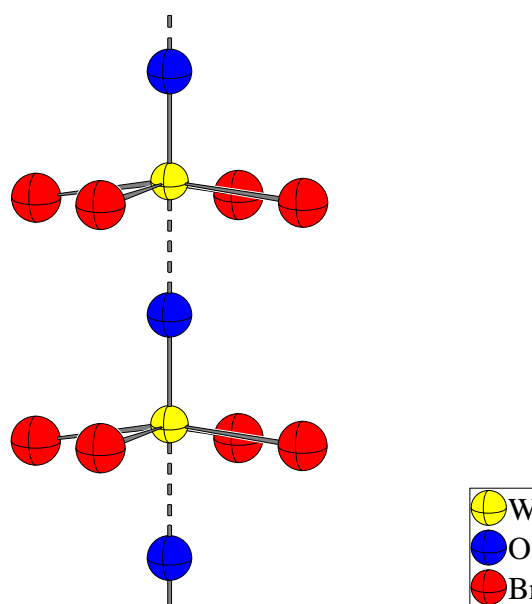




# 1 EINLEITUNG

## 1.1 Strukturen der Oxidhalogenide der schweren Elemente der fünften und sechsten Nebengruppe

Gemäß ihrer Stellung im Periodensystem können von den Elementen Molybdän und Wolfram Oxidhalogenide der Zusammensetzung  $M^{VI}OX_4$  ( $X = \text{Halogen}$ ) gebildet werden. Die Substanzen haben im Falle der Chloro- und Bromverbindungen pyramidale  $M^{VI}OX_4$ -Moleküle als Baueinheiten. Im Falle des  $\text{MoOCl}_4$  liegen die Moleküle im Kristallverband als chloroverbrückte Dimere vor<sup>i</sup>. Dagegen sind im Falle der Wolframverbindungen die  $\text{WOCl}_4$ - bzw.  $\text{WOB}_4$ -Moleküle über die Sauerstoffatome assoziiert: Die Verbindungen können als „innere“ Lewis-Säure-Base-Addukte aufgefaßt werden, bei denen das Sauerstoffatom eines  $\text{WOX}_4$ -Moleküls als Base gegenüber dem Lewis-aciden Wolframatom eines anderen  $\text{WOX}_4$ -Moleküls auftritt.



**Abbildung 1-1:** Ausschnitt eines  $[\text{WO}_{2/2}\text{Br}_4]$ -Stranges in der Struktur von  $\text{WOB}_4$ <sup>ii</sup>. Die assoziativen W–O-Bindungen sind gestrichelt dargestellt. Der Radius der Atome ist willkürlich.

In den jeweiligen Strukturen sind  $[\text{WO}_2\text{X}_4]$ -Oktaeder über *trans*-ständig angeordnete Sauerstoffatome zu unendlich ausgedehnten Strängen verknüpft, denen die Niggli-Formel

<sup>i</sup> J. C. Taylor, *Z. Krist.*, **181**, 151-160 (1987).

<sup>ii</sup> U. Müller, *Acta Cryst. C*, **40**, 915-917 (1984).

$\infty_1[\text{WO}_{2/2}\text{X}_4]$  zukommt. Die Koordinationsoktaeder sind ferner durch einen statischen *trans*-Effekt verzerrt und die Stränge weisen dadurch alternierend kurze und lange W–O-Abstände auf (Abbildung 1-1). Die solchermaßen polaren Stränge werden über van-der-Waals-Kräfte zu einer dichtesten Stabpackung gepackt und sind bezüglich ihrer Polarität alle gleichsinnig angeordnet (Raumgruppe *I* 4), die Verbindung ist ein Elektret<sup>i</sup>. Im Falle der Fluoride wurden bei  $\text{MoOF}_4$  Ketten aus eckenverknüpften  $[\text{MoOF}_3\text{F}_{2/2}]$ -Oktaedern gefunden. Die verbrückenden Fluoratome sind *cis*-ständig angeordnet, die Sauerstoffatome verbleiben terminal<sup>ii</sup>. Im Gegensatz dazu sind in  $\text{WOF}_4$  die Sauerstoffatome der  $\text{WO}_2\text{X}_4$ -Oktaeder *cis*-ständig angeordnet und verbinden jeweils 4 Oktaeder über symmetrische Brücken zu einem viergliedrigen Ring<sup>iii</sup>.

In den Oxidtrihalogeniden  $M^V\text{OX}_3$  weisen die Metallatome die Oxidationsstufe +V auf, sie können daher u.a. von den Elementen Niob und Tantal, Molybdän und Wolfram gebildet werden. Die Verbindungen lassen sich gemäß ihrer Struktur in zwei Gruppen einteilen. Die eine Gruppe, realisiert im Falle des  $\text{MoOCl}_3^{\text{iv}}$ , bildet Ketten aus über Chloratome *cis*-kantenverknüpften  $[\text{MoOClCl}_{4/2}]$ -Oktaedern<sup>v</sup> (siehe Abbildung 2-20, S.38). Die andere Gruppe bildet analog zu  $\text{WOCl}_4$  bzw.  $\text{WOB}_4$  Stränge aus über Sauerstoffatome eckenverknüpften  $[\text{MO}_2\text{X}_4]$ -Oktaedern, welche hier jedoch zusätzlich paarweise über Halogenatome kantenverknüpft sind, im Sinne der Niggli-Formel  $\infty_1[\text{WO}_{2/2}\text{X}_2\text{X}_{2/2}]_2$ . Dieser Verknüpfungstyp wird in der Literatur oft als  $\text{NbOCl}_3$ -Typ bezeichnet. Einkristallstrukturbestimmungen wurden bislang durchgeführt für  $\text{NbOCl}_3^{\text{vi}}$ ,  $\text{MoOBr}_3^{\text{vii}}$  und  $\text{WOI}_3^{\text{viii}}$ . Für  $\text{TaOCl}_3^{\text{ix}}$ ,  $\text{WOCl}_3$  und  $\text{WOB}_3^{\text{x}}$  wurde aus Pulveraufnahmen jeweils auf einen analogen Aufbau geschlossen. Im Lichte neuerer Forschungen zerfällt jedoch der  $\text{NbOCl}_3$ -Typ in zwei Untergruppen: Während die ältere Strukturbestimmung von  $\text{NbOCl}_3$  nach SANDS, ZALKIN und ELSON<sup>vi</sup> von der zentrosymmetrische Raumgruppe  $P4_2/mnm$  ausging, wobei die Niobatome auf der Spiegelebene senkrecht zur *c*-Achse positioniert wurden, so daß äquidistante Nb–O-

<sup>i</sup> U. Müller, *Anorganische Festkörperchemie*, 3. Aufl, S. 270, B. G. Teubner., Stuttgart (1996).

<sup>ii</sup> A. J. Edwards, B. R. Steventon, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2503-2510 (1968).

<sup>iii</sup> A. J. Edwards, G. R. Jones, *Chem. Com.* **1967**, 2074-2078 (1967).

<sup>iv</sup>  $\text{TcOCl}_3$  und  $\text{ReOBr}_3$  sollen eine analoge Struktur aufweisen (H. Schäfer, R. Gerken, L. Zylka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534**, 209-215 (1986)).

<sup>v</sup> M. G. B. Drew, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 22-25 (1970).

<sup>vi</sup> D. E. Sands, A. Zalkin, R. E. Elson, *Acta Cryst.*, **12**, 21-23 (1959).

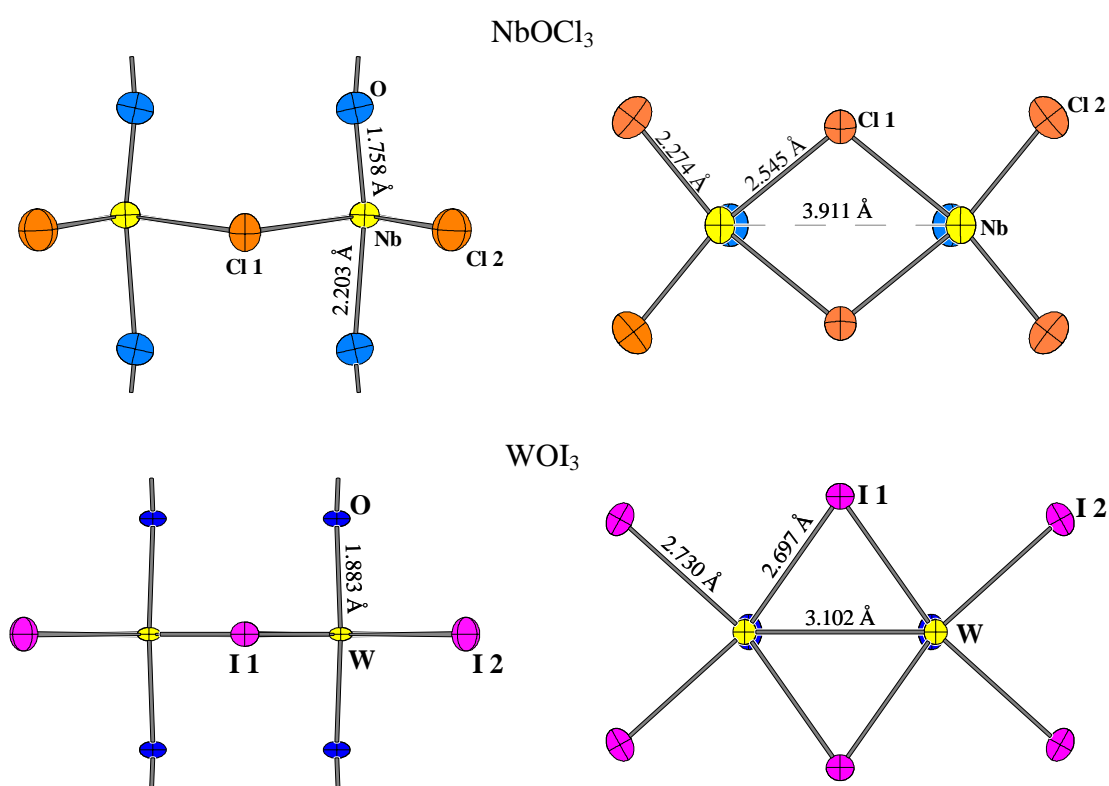
<sup>vii</sup> M. G. B. Drew, I. B. Tomkins, *Acta Cryst. B*, **26**, 1161-1165 (1970).

<sup>viii</sup> B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 127-135 (1987).

<sup>ix</sup> D. Drobot, E. Pisarev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **29**, 1561 (1984).

<sup>x</sup> P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, I. B. Tomkins, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1061-1064 (1968).

Abstände resultierten, ergab eine Neubestimmung der Struktur<sup>i</sup> die nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$  (Wegfall der Spiegelebenen senkrecht zu den Doppelsträngen). Diese ist eine translationengleiche Untergruppe von  $P4_2/mnm$  vom Index 2. Die Nichtzentrosymmetrie der Verbindung wurde belegt durch erfolgreiche Frequenzverdoppelungsexperimente<sup>ii</sup> (*SHG*-Effekt<sup>iii</sup>). Die  $[\text{NbO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaeder zeigen jeweils einen *trans*-Effekt, so daß die Niobatome nicht in einer Ebene mit den umgebenden Chloratomen liegen, sondern auf die Sauerstoffatome zugerückt sind. Die Nb–O-Abstände entlang der Ketten sind wie bei  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{WOBr}_4$  alternierend. Der Nb–Nb-Abstand innerhalb der kantenverknüpften Oktaeder beträgt  $3,911(2) \text{ \AA}$  (Abbildung 1-2 oben).



**Abbildung 1-2:** Vergleich der kantenverknüpften  $[\text{M}^{\text{V}}\text{O}_{2/2}\text{X}_2\text{X}_{2/2}]$ -Oktaederpaare in den Strukturen von  $\text{NbOCl}_3$ <sup>i</sup> (oben) und  $\text{WOI}_3$ <sup>iv</sup> (unten) in Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts). Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Im Gegensatz dazu kristallisiert  $\text{WOI}_3$  in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P4_2/mnm$ . Die Wolframatomatome liegen hier zusammen mit den koordinierenden Iodatomen auf der Spiegelebene senkrecht zur *c*-Achse, die  $\text{W}_2\text{X}_6$ -Einheiten sind planar und die beiden W–O-

<sup>i</sup> M. Ströbele, H.-M. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 488-491 (2002).

<sup>ii</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 1261-1266 (2005).

<sup>iii</sup> *SHG* = Second Harmonic Generation.

<sup>iv</sup> B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 127-135 (1987).

Bindungen von gleicher Länge (Abbildung 1-2 unten). Der W–W-Abstand in den kantenverknüpften Oktaederpaaren ist wesentlich kürzer als bei  $\text{NbOCl}_3$ , er wurde zu  $3,103(2) \text{ \AA}$  bestimmt. Magnetische Messungen ergaben für  $\text{WOI}_3$  wie für  $\text{WOCl}_3$  ein stark reduziertes magnetisches Moment ( $\text{WOCl}_3$ :  $\mu_{\text{eff}} = 0,51 \text{ B.M.}$  bei  $323 \text{ K}$ ) sowie antiferromagnetisches Verhalten<sup>i,iii</sup> (siehe auch Kapitel 2.2.3). Eine Strukturbestimmung von  $\text{MoOBr}_3$ <sup>iii</sup> wurde ebenfalls unter Annahme die Raumgruppe  $P4_2/mnm$  durchgeführt. Die Molybdänatome wurden jedoch fehlgeordnet oberhalb bzw. unterhalb der Spiegelebene lokalisiert, der Mo–Mo-Abstand wird trotz gleicher Elektronenkonfiguration mit  $3,859(13) \text{ \AA}$  deutlich länger als bei der Wolframverbindung gefunden und es wird paramagnetisches Curie-Weiss-Verhalten berichtet ( $\mu_{\text{eff}} = 1,69 \text{ B.M.}$  bei  $292 \text{ K}$ )<sup>ii</sup>.

In den Strukturen der Oxidihalogenide  $M^{\text{IV}}\text{OX}_2$  sind die  $[\text{MO}_2\text{X}_4]$ -Oktaeder zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpft. Einer mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie durchgeführten Untersuchung der Struktur von  $\text{MoOCl}_2$  durch HILLEBRECHT *et al.*<sup>iv</sup> zufolge besteht diese aus  $\text{WOX}_3$ -analogen Doppelsträngen, die unter Erhalt des kurzen  $M$ – $M$ -Abstands über die endständigen Cl-Atome zu unendlich ausgedehnten Schichten kondensiert sind, so daß in Richtung der Kondensation abwechselnd kurze und lange  $M$ – $M$ -Abstände auftreten, wobei die kurzen Abstände mit  $2,673(9) \text{ \AA}$  als Mo–Mo-Bindung aufgefaßt werden können. Die Mo–O-Bindungen sind äquidistant. Im Gegensatz dazu tritt bei den  $\text{NbOX}_2$ -Verbindungen ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) wiederum eine Verzerrung der  $[\text{Nb}^{\text{IV}}\text{O}_2\text{X}_4]$ -Oktaeder durch einen *trans*-Effekt auf und damit alternierende Nb–O-Abstände. Die kantenverknüpften Oktaeder weisen jedoch, hierin wieder übereinstimmend mit  $\text{TaOI}_2$  und  $\text{MoOCl}_2$ , in Richtung der Kantenverknüpfung abwechselnd lange und kurze Nb–Nb-Abstände auf. Bekannt sind bislang die Strukturen von  $\text{NbOCl}_2$ <sup>vi</sup> und  $\text{NbOI}_2$ <sup>v</sup>.  $\text{TaOI}_2$  hingegen weist ebenso wie  $\text{MoOCl}_2$  äquidistante Ta–O-Abstände und planare  $[\text{TaI}_{4/2}]$ -Einheiten auf<sup>vi</sup>.

Neben diesen drei Typen von Oxidhalogeniden existieren als weiterer Typ Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{WO}_2\text{X}_2$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) auf. Die Strukturen sind aufgrund von Verzwilligung und Stapelfehlordnung der Kristalle bislang nicht im Detail aufgeklärt, doch

<sup>i</sup> B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 127-135 (1987).

<sup>ii</sup> P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, I. B. Tomkins, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1061-1064 (1968).

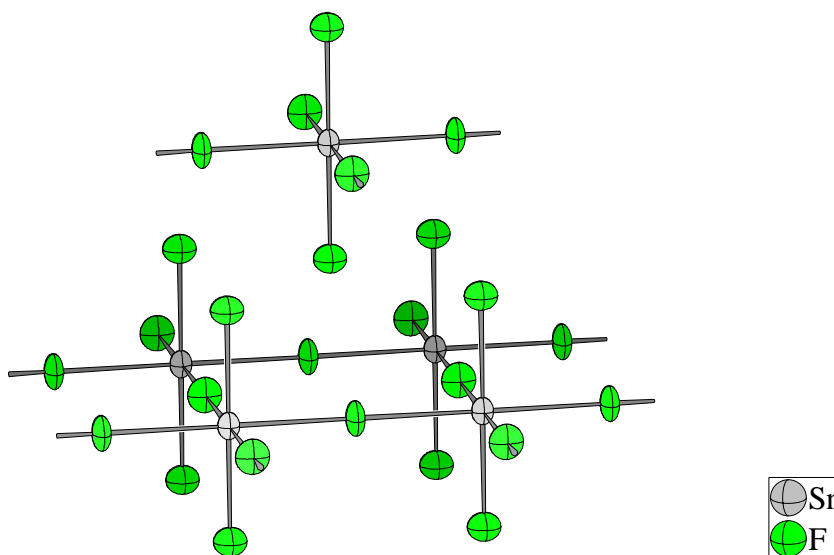
<sup>iii</sup> M. G. B. Drew, I. B. Tomkins, *Acta Cryst. B*, **26**, 1161-1165 (1970).

<sup>iv</sup> H. Hillebrecht, P. J. Schmidt, H. W. Rotter, G. Thiele, P. Zoenchen, H. Bengel, H.-J. Cantow, S. N. Magonov, M. H. Whangbo, *J. of Alloys Compd.*, **246**, 70-79 (1997).

<sup>v</sup> J. Rijnsdorp, F. Jellinek, *Inorg. Chem.*, **61**, 79-82 (1978).

<sup>vi</sup> M. Ruck, *Acta Cryst C*, **51**, 1960-1962 (1995).

handelt es sich um einen verzerrten  $\text{SnF}_4$ -Typ<sup>i</sup> (Abbildung 1-3): Es treten  $\text{WO}_{4/2}\text{X}_2$ -Oktaeder mit *trans*-ständigen Halogenatomen auf, die über die vier äquatorialen Sauerstoffatome eckenverknüpft sind, die Schichten werden über van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Ferner kristallisieren  $\text{NbOF}_3$ <sup>ii</sup> und  $\text{TaOF}_3$ <sup>iii</sup> im  $\text{SnF}_4$ -Typ, wobei jeweils eine Mischbesetzung der O und F-Lagen gefunden wurde.



**Abbildung 1-3:** Ausschnitt aus der Struktur des  $\text{SnF}_4$ <sup>iv</sup>. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.

Thermische Zersetzung von  $\text{NbOCl}_3$  führt unter  $\text{NbCl}_5$ -Abspaltung zu sauerstoffreicheren Phasen wie  $\text{NbO}_2\text{Cl}$  und  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ . Auch die entsprechenden Tantalvertreter  $\text{TaO}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sowie  $\text{TaO}_7\text{Cl}$  sind bekannt<sup>v</sup>.  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$  besitzt einer Einkristallstrukturbestimmung<sup>vi</sup> zufolge ein dreidimensionales Verknüpfungsmuster, welches bemerkenswerte Ähnlichkeiten zum zweidimensional-planaren  ${}_{2}^{\infty}[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{X}_7]^{2-}$ -Dianion aufweist, wie es z. B. in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ <sup>vii</sup> auftritt. Nähere Ausführungen hierzu finden sich im Kap. 4 dieser Arbeit. Weiterhin existieren einige sauerstoffreiche Oxidfluoride des fünfwertigen Niobs mit O/F-Mischbesetzung. Oxidchloride des dreiwertigen Niobs, wel-

<sup>i</sup> Gelegentlich auch als  $\text{NbF}_4$ -Typ bezeichnet.

<sup>ii</sup> J. Koehler, A. Simon, L. van Wuelen, S. Cordier, T. Roisnel, M. Poulain, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 1683-2690 (2002).

<sup>iii</sup>  $\text{SnF}_4$ -Typ mit O/F-Fehlordnung, isotyp mit  $\text{NbOF}_3$ . J. Koehler, A. Simon, L. van Wuelen, S. Cordier, T. Roisnel, M. Poulain, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 1683-2690 (2002).

<sup>iv</sup> R. Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften*, **49**, 254-255 (1962). R. Hoppe, M. Bork, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 1557-1563 (1996).

<sup>v</sup> H. Schäfer, R. Gerken, L. Zylka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534**, 209-215 (1986). Daneben berichten die Autoren auch über  $\text{NbO}_2\text{Br}$  und  $\text{NbO}_2\text{I}$ .

<sup>vi</sup> H. G. v. Schnering, W. Mertin, *Naturwissenschaften*, **51**, 552 (1964).

<sup>vii</sup> U. Reusch, E. Schweda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 805-809 (1997).

che zwei-, drei- und sechskernige Nb-Cluster enthalten, wurden von PERRIN *et al.* beschrieben<sup>i</sup>.

Bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften sind die Oxidtetrahalogenide  $M^V OX_4$  durch ihre leichte Sublimierbarkeit ausgezeichnet. Dies korrespondiert mit dem molekularen Aufbau ihrer Kristalle. Ebenso lassen sich die  $NbOX_3$ -Verbindungen ( $X = \text{Halogen}$ ) leicht sublimieren. Auch hier lassen die alternierenden Nb–O-Abstände Struktur an ein Assoziat von  $M^V_2O_2X_6$ -Molekülen denken<sup>ii</sup>. Bei Temperaturen oberhalb 300 °C - 350 °C zerfallen  $NbOCl_3$  und auch  $NbOBr_3$ , wie bereits erwähnt, in das Pentahalogenid sowie sauerstoffreichere Phasen. Dieser Zerfall tritt bei den Tantalverbindungen bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (~100 °C) auf<sup>iii</sup>: Für die Bildungsenthalpie von  $NbOCl_3^{(f)}$  wird ein Wert von  $\Delta H^{298} = -101,7 \text{ kJ / mol}$  berichtet, während  $TaOCl_3^{(f)}$  mit  $\Delta H^{298} = +157 \text{ kJ / mol}$  bei Raumtemperatur endotherm und nur metastabil existent ist<sup>iv</sup>. Die Molybdän- und Wolframoxidtrihalogenide  $M^V OCl_3$  und  $M^V OBr_3$  ( $M = \text{Mo, W}$ ) neigen bei höheren Temperaturen im nichtisothermen System<sup>v</sup> zu Disproportionierung. Diese setzt bei  $WOCl_3$  ab ein Temperatur von 200 °C ein, Produkte sind  $WOCl_4$  und  $WOCl_2$ . Ein Eigendampfdruck wurde nicht festgestellt.  $WOBr_3$  zerfällt oberhalb ca. 300 °C zu  $WOBr_4$ ,  $WO_2Br_2$  und  $W_6Br_{18}$ . Daneben besitzt die Verbindung einen Eigendampfdruck<sup>vi</sup>.  $MoOCl_3$  und  $MoOBr_3$  zerfallen in gleicher Weise wie  $WOBr_3$ <sup>vii,viii</sup>.

<sup>i</sup> S. Cordier, F. Gulo, T. Roisnel, R. Gautier, B. le Guennic, J.-F. Halet, C. Perrin, *Inorg. Chem.*, **42(25)**, 8320-8327 (2003). F. Gulo, C. Perrin, *Mat. Res. Bull.*, **35**, 253-262 (2000).

<sup>ii</sup> Jedoch existieren die Verbindungen in der Gasphase als trigonal-pyramidale  $NbOX_3$ -Moleküle mit  $C_{3v}$ -Symmetrie. (I. Nowak, E. M. Page, D.A. Rice, A. D. Richardson, R. J. French, K. Hedberg, J. S. Ogden, *Inorg. Chem.* **42**, 1296-1305 (2003)).

<sup>iii</sup> F. Fairbrother, A. H. Cowley, N. Scott, *J. Less Common Metals*, **1**, 206 (1959).

<sup>iv</sup> H. Schäfer, E. Sibbing, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **305**, 341-348 (1960).

<sup>v</sup> Starker Temperaturgradient entlang des Reaktionsgefäßes, so daß flüchtige Reaktionsprodukte kondensieren können.

<sup>vi</sup> H. Oppermann, G. Stöver, G. Kunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **387**, 317-338 (1972). Die Autoren bestimmten auch die Bildungsenthalpien von  $WOCl_3$  und  $WOBr_3$  (-729 kJ/Mol und -557 kJ/Mol).

<sup>vii</sup> P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, I. B. Tomkins, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 2412-2415 (1969).

<sup>viii</sup> H. Oppermann, G. Stöver, G. Kunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **387**, 339-345 (1972).

## 1.2 Reaktivitäten der Oxidhalogenide der schweren Elemente der fünften und sechsten Nebengruppe

Die Reaktivität der Oxidhalogenide  $M^{\text{VI}}\text{OX}_4$  und  $M^{\text{V}}\text{OX}_3$  ist geprägt von ihrer Lewis-Acidität. Als Lewis-Basen treten insbesondere Halogenid-Ionen, aber auch organische Amine und Ether auf. Wie erwähnt, können auch die Strukturen von  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{WOBr}_4$  als „innere“ Lewis-Säure-Base-Addukte aufgefaßt werden, bei denen das Sauerstoffatom eines  $\text{WOX}_4$ -Moleküls als Base gegenüber dem Lewis-aciden Wolframatom eines anderen  $\text{WOX}_4$ -Moleküls auftritt. Die Addition zweier Elektronendonoren  $L$  an die Metallatome der  $M^{\text{V}}\text{OX}_3$ -Verbindungen führt zum vollständigen Abbau der Stränge und zur Bildung monomerer  $M^{\text{V}}\text{OX}_3L_2$ -Oktaeder. Die wichtigsten Vertreter sind die  $[M^{\text{V}}\text{OX}_5]^{2-}$ -Ionen, entstanden durch Anlagerung zweier Halogenid-Ionen. Die Gegenionen sind einwertige Kationen wie die der Alkalimetalle oder Ammonium. Die  $[M^{\text{V}}\text{OX}_5]^{2-}$ -Ionen werden in der Kristallstruktur teils geordnet, teils fehlgeordnet gefunden, abhängig von der Natur des Kations, des  $M^{\text{V}}$ -Atoms sowie des Halogenatoms. So kristallisieren  $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]^{\text{i}}$  und  $\text{Rb}_2[\text{MoOCl}_5]^{\text{ii}}$  mit geordnetem  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ -Anion, während  $\text{Cs}_2[\text{MoOCl}_5]^{\text{iii}}$  im  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ kristallisiert, wobei Sauerstoff- und Chloratome über alle Positionen des Oktaeders fehlgeordnet sind. Die entsprechenden Niobverbindungen kristallisieren alle mit fehlgeordnetem  $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ -Ion. Die ersten Berichte über die Darstellung dieser Verbindungen stammen vom Beginn des 20. Jahrhunderts. R. F. WEINLAND und L. STORZ<sup>iv</sup> stellten aus Lösungen von Nioboxid in konzentrierter Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure durch Zufügen salzsaurer Lösungen von  $\text{CsCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{RbBr}$  und  $\text{CsBr}$  die Verbindungen  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ ,  $\text{Rb}_2[\text{NbOBr}_5]$  und  $\text{Cs}_2[\text{NbOBr}_5]$  dar. Die Konstitution der Verbindungen als Salze des oktaedrischen  $[\text{NbOX}_5]^{2-}$ -Anions wurde bereits korrekt angegeben, auch wurde eine Isotypie zu  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  vermutet. Von O. COLLENBERG<sup>v</sup> stammen umfangreiche Untersuchungen zur Chemie reduzierter wäßriger Wolframlösungen. Diese wurden elektrolytisch oder durch Reduktion von Lösungen von Alkaliwolframat in Oxalsäure mit Zinn hergestellt. Es konnten  $\text{K}_2[\text{WOCl}_5] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{WOCl}_5]$ ,  $\text{Rb}_2[\text{WOCl}_5]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$  isoliert werden.

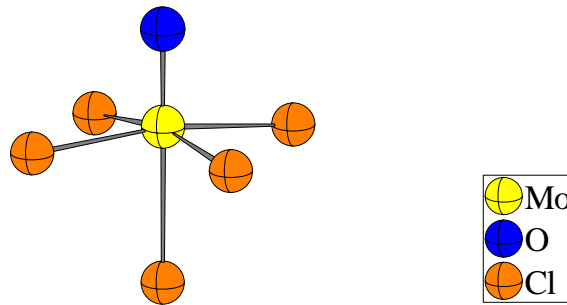
<sup>i</sup> V. Tkachev, O. N. Krasochka, L. O. Atovmlyan, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **17**, 807 (1977).

<sup>ii</sup> J. E. Fergusson, A. M. Greenaway, B. R. Penfold, *Inorg. Chim. Acta*, **71**, 29-34 (1983).

<sup>iii</sup> J. X. Mi, X. C. Feng, H. Zhang, S. Y. Mao, J. T. Zhao; *Z. Kristallographie*, **218**, 271-272 (2003).

<sup>iv</sup> R. F. Weinland, L. Storz, *Z. Anorg. Chem.*, **54**, 223-243 (1907).

<sup>v</sup> O. Collenberg, *Z. Anorg. Chem.*, **102**, 247-276 (1918).



**Abbildung 1-4:**  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ -Anion in der Struktur von  $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]^{\text{i}}$ . Die Atome sind willkürlichem Radius dargestellt.

Untersuchungen zur Struktur der oben genannten Verbindungen wurden erstmals in den sechziger Jahren durchgeführt. Die Gitterkonstanten einiger Cäsiumoxopentachlorometalate(V)  $\text{Cs}_2[\text{M}^{\text{V}}\text{OCl}_5]$  ( $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) wurden bestimmt, sowie eine erste Einkristallstrukturuntersuchung an  $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$  durchgeführt<sup>i</sup>, wobei die Vermutungen von Weinland und Storz bestätigt wurden: Die Verbindung kristallisiert im  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ mit Fehlordnung des Anions. Weiterhin wurden spektroskopische und magnetischen Eigenschaften einer Reihe weiterer  $(\text{M}^{\text{I}})_2[\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_5]^{2-}$ -Verbindungen (mit  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{R}_3\text{NH}$ ;  $\text{M}^{\text{V}} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) publiziert<sup>ii,iii</sup>.

Die Addition nur eines Elektronendonors  $L$  bzw.  $L^-$  an die Metallatome der  $\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_3$ -Verbindungen führt zu Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_3L$  bzw.  $\text{M}^+[\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_3L]^-$ . Verbindungen ersteren Typs wurden bei der Umsetzung von  $\text{WOCl}_3$  mit organischen Donorliganden wie Pyridin oder Trimethylamin gefunden, denen anhand spektroskopischer Untersuchungen eine polymere Struktur mit  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ -Brücken zugeordnet wurde<sup>iv</sup>. Verbindungen des zweiten Typs wurden bei Umsetzung unter wässrig-sauren Bedingungen bei Anwesenheit von Chinolin oder Pyridin erhalten. WEINLAND und STORZ<sup>v</sup> bzw. COLLENBERG<sup>vi</sup> konnten so u.a. Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{Py} \cdot \text{HCl}$  bzw.  $\text{WOCl}_3 \cdot \text{Py} \cdot \text{HCl}$  ( $\text{Py} = \text{Pyridin}$ ) darstellen. Vermutlich kommt ihnen die Konstitution  $\text{PyH}^+[\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_4]^-$  ( $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}^{\text{V}}, \text{W}^{\text{V}}$ ) zu. Mit  $\text{MoCl}_5$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel wurden Verbindungen synthetisiert, denen die Autoren die Konstitution  $\text{PyH}^+[\text{MoOX}_4]^-$

<sup>i</sup> D. Brown, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4944-4948 (1964).

<sup>ii</sup> E. A. Allan, B. J. Brisdon, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles, R. G. Williams, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4649-4657 (1963).

<sup>iii</sup> B. J. Brisdon, D. A. Edwards, D. J. Machin, K. S. Murray, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 1825-1831 (1967).

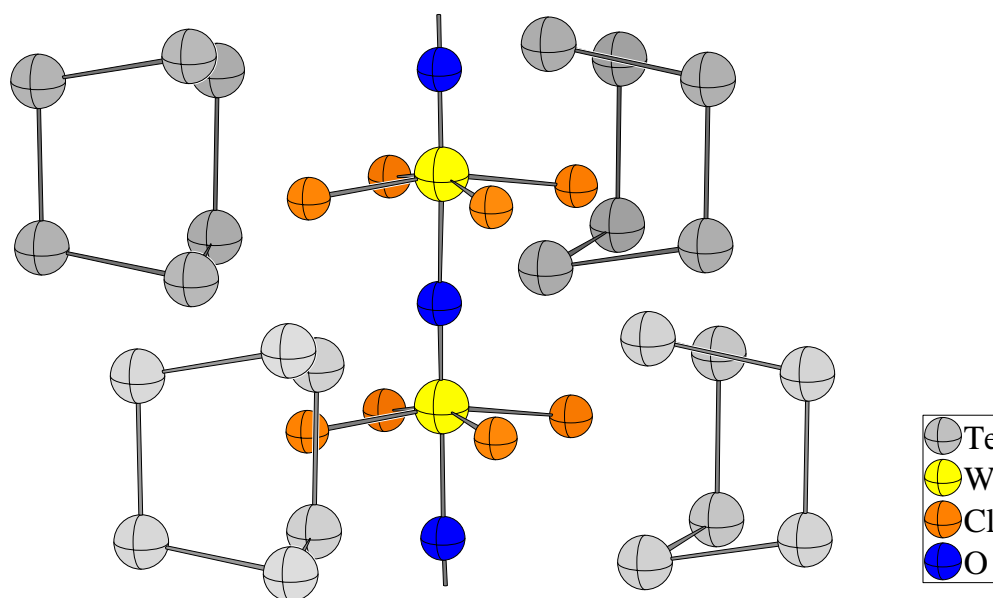
<sup>iv</sup> P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, I. B. Tomkins, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1634-1638 (1968). Die Verbindungen besitzen ein stark reduziertes magnetisches Moment ( $\mu_{\text{eff}} = 0,61$  für das Trimethylaminaddukt), welches mit dem von  $\text{WOCl}_3$  vergleichbar ist ( $\mu_{\text{eff}} = 0,51$  B.M.). Möglicherweise sind also die kantenverknüpften  $[\text{WO}_{2/2}\text{X}_2\text{X}_{2/2}]$ -Doppelstränge intakt geblieben und es wurde eines der terminalen Chloratome gegen den organischen Liganden ausgetauscht, so daß die Verbindungen als  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_4\text{L}_2]^+(\text{Cl}^-)_2$  ( $\text{L} = \text{Pyridin}, \text{Trimethylamin}$ ) zu formulieren wären.

<sup>v</sup> R. F. Weinland, L. Storz, *Z. Anorg. Chem.*, **54**, 223-243 (1907).

<sup>vi</sup> O. Collenberg, *Z. Anorg. Chem.*, **102**, 247-276 (1918).



(Py = Pyridin,  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und  $M^+[\text{MoOCl}_4]^-$  ( $M^+ = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ) zuweisen<sup>i,iii</sup>. Aus neuer Zeit stammt ein Bericht über Synthese und Struktur von  $\text{K}[\text{MoOCl}_4]$ <sup>iii</sup>. Dort wurden durch Einkristallstrukturuntersuchung Stränge aus über Chlorbrücken eckenverknüpften  $\text{MoOCl}_5$ -Oktaedern festgestellt, entsprechend der Niggli-Formel  ${}^\infty_1[\text{MoOCl}_3\text{Cl}_{2/2}]^-$ . Die Struktur läßt sich aus den kantenverknüpften  $[\text{MoOClCl}_{4/2}]$ -Oktaederketten der Struktur von  $\text{MoOCl}_3$  herleiten, indem pro Kantenverknüpfung jeweils eine Chlorbrücke aufgebrochen wird. MOROZOV und KROKHIN veröffentlichten 1963 aus thermoanalytischen Daten erstellte Phasendiagramme des Systems  $\text{NbOCl}_3 / \text{MCl}$  mit  $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ <sup>iv</sup>. Demnach erfolgt keine Verbindungsbildung im System  $\text{NaCl} / \text{NbOCl}_3$ . Die schwereren Alkaliionen bilden jeweils die Verbindungsreihen  $M[\text{NbOCl}_4]$  und  $M_2[\text{NbOCl}_5]$ . Von BECK und Mitarbeitern wurde gefunden, daß sich Oxohalogenoniobate, -molybdate und -wolframate der allgemeinen Zusammensetzung  $[M^V\text{OX}_4]^-$  ( $M^V = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}; X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) gut als Gegenanionen zur Stabilisierung von Chalkogenpolykationen eignen (Abbildung 1-5).



**Abbildung 1-5:**  ${}^\infty_1[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_4]^-$ -Strang mit umgebenden  $\text{Te}_6^{2+}$ -Polaykationen in der Struktur von  $\text{Te}_6[\text{WOC}_4]_2^v$ . Die Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt.

Im Falle des Molybdäns bilden sich häufig über Chloratome kantenverknüpfte Dimere der Zusammensetzung  $([\text{MoOCl}_3\text{Cl}_{2/2}]_2)^{2-}$ <sup>vi</sup>. Im Falle der Niobate und Wolframate jedoch

<sup>i</sup> E. A. Allan, B. J. Brisdon, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles, R. G. Williams, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4649-4657 (1963).

<sup>ii</sup> B. J. Brisdon, D. A. Edwards, D. J. Machin, K. S. Murray, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 1825-1831 (1967).

<sup>iii</sup> S. Rabe, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 842-844 (1999).

<sup>iv</sup> I. S. Morozov, V. A. Krokhnin, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **8(10)**, 1244-1247 (1963).

<sup>v</sup> J. Beck, *Chem Ber.*, **128**, 23-27 (1994).

<sup>vi</sup> Etwa in  $(\text{Te}_4)^{2+}([\text{MoOCl}_4]_2)^{2-}$  (J. Beck, *Z. Naturforsch.*, **45**, 1610-1614 (1990)).

wurde stets die Bildung trans-sauerstoffverbrückter eindimensionaler Oktaederstränge entsprechend der Niggli-Formel  ${}^{\infty}_1[M^V O_{2/2} X_4]^-$  beobachtet. Diese leiten sich strukturell von  $WOCl_4^i$  bzw.  $WOBr_4^{ii}$  ab. Im Falle der Niobverbindungen sind die  ${}^{\infty}_1[NbO_{2/2} X_4]^-$ -Stränge aus einer Spaltung der Halogenobrücken der  ${}^{\infty}_1[NbO_{2/2} X_2 X_{2/2}]_2$ -Doppelstränge des Eduktes  $NbOX_3$  hervorgegangen. Die  ${}^{\infty}_1[WO_{2/2} X_4]^-$ -Stränge können darüber hinaus auch durch Reduktion der neutralen  ${}^{\infty}_1[WO_{2/2} X_4]$ -Stränge von  $WOCl_4$  und  $WOBr_4$  gebildet werden. Die  $[M^V OX_4]^-$ -Stränge sind ebenso wie ihre neutralen Pendants polar. Sofern nun im Festkörper die  $[M^V OX_4]^-$ -Stränge bezüglich ihrer Polarität alle gleichsinnig angeordnet sind, resultiert eine Azentrität des Kristalls. Derartige Kristalle besitzen wegen ihrer physikalischen Eigenschaften (Optische Frequenzverdoppelung, sog. *SHG*-Effekt) besondere Bedeutung. Neben  $[M^V OX_4]^-$ -Verbindungen mit Chalkogenpolykationen waren als Verbindungen mit „einfachem“ Kation die Strukturen von  $NH_4[NbOF_4]^{iii}$  und  $NH_4[NbOBr_4]^{iv}$  bekannt. Die Fluoroverbindung enthält ein Symmetriezentrum, infolgedessen treten bezüglich der Polarität der  ${}^{\infty}_1[NbO_{2/2} F_4]^-$ -Stränge beide Richtungen gleichzeitig im Kristallverband auf. Im Falle von  $NH_4[NbOBr_4]$  wurde in der Diplomarbeit des Autors<sup>v</sup> die Struktur neu bestimmt. Es konnte gezeigt werden, allerdings an einem verzwilligten Kristall, dass die  ${}^{\infty}_1[NbO_{2/2} Br_4]^-$ -Stränge im Kristallverband alle gleichsinnig orientiert sind und der Kristall daher azentrisch ist. Er zeigt das Phänomen der optischen Frequenzverdoppelung. Weiterhin konnte J. BORDINHÃO durch eine Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen  $TlCl$  und  $NbOCl_3$  bzw.  $TlBr$  und  $NbOBr_3$  die Verbindungen  $Tl[NbOCl_4]$  und  $Tl[NbOBr_4]$  darstellen und strukturell charakterisieren<sup>vi</sup>. Erstere Verbindung enthält ein Symmetriezentrum, während die Bromoverbindung wiederum polar ist; die Oktaederstränge sind gleichsinnig orientiert. Ferner entstanden bei der Umsetzung von  $NbOCl_3$  mit  $RbCl$  bzw.  $CsCl$  die von MOROZOV und KROKHIN nicht beobachteten Verbindungen  $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$  und  $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$ . Diese sind isotyp zur oben erwähnten Verbindung  $(NH_4)_2[Nb_3O_5Cl_7]^{vii}$  und stellen eine Schichtstruktur aus zweidimensional planaren  ${}^{\infty}_2[Nb_3O_5Cl_7]^{2-}$ -Dianionen dar, welche aus eckenverknüpften  $[NbO_{4/2} Cl_2]$ - und  $[NbO_{3/2} Cl_{1/2} Cl_2]$ -Oktaedern aufgebaut sind.

<sup>i</sup> H. Hess, H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **344**, 157-166 (1966).

<sup>ii</sup> U. Müller, *Acta Cryst. C*, **40**, 915-917 (1984).

<sup>iii</sup> V. I. Pakhomov, T. A. Kaidalova, *Kristallografiya*, **19**, 733-736 (1974).

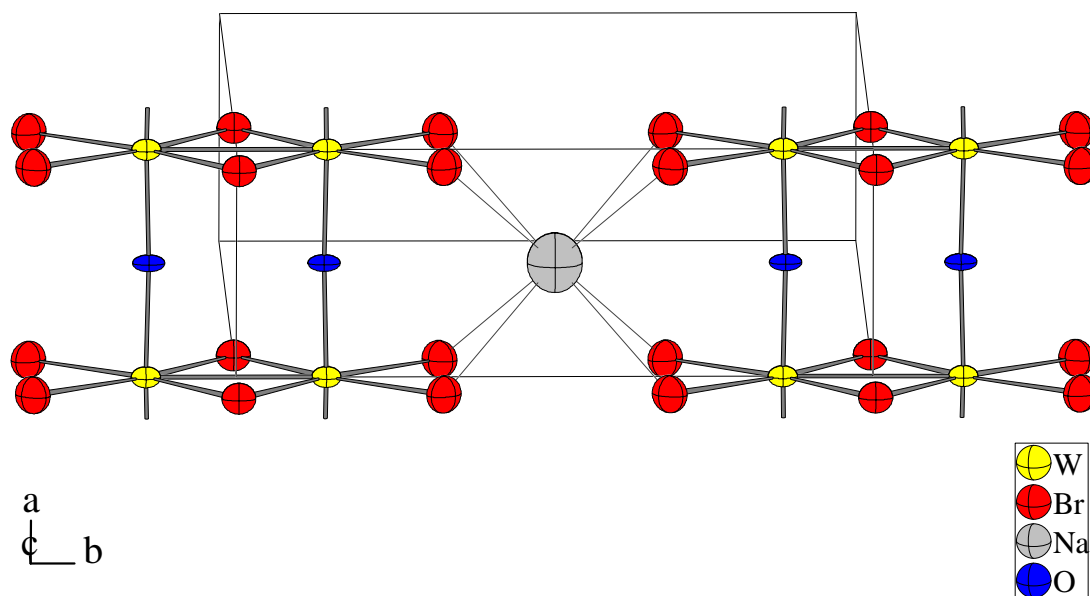
<sup>iv</sup> M. Hoerner, W. Hiller, J. Straehle, *Z. Naturforsch.*, **43**, 981-984 (1988).

<sup>v</sup> J. Beck, Ch. Nos, *Diplomarbeit Ch. Nos*, Universität Gießen, (1999).

<sup>vi</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 1261-1266 (2005).

<sup>vii</sup> U. Reusch, E. Schweda, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 805 – 809 (1997).

Eine weitere Möglichkeit der Reaktivität wurde für Wolframoxidhalogenide gefunden: Sie können als Wirtsstruktur zur Intercalation von Gastionen fungieren. So wurden Natriumintercalate von  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  synthetisiert<sup>i</sup>, die Natriumionen werden zwischen die  ${}^{\infty}_2[\text{WO}_{4/2}\text{Cl}_2]$ -Schichten eingelagert (siehe Abbildung S.184). Die Ladungsbilanz ergibt sich durch partielle Reduktion des Wirtsgitters. Mehr zufällig wurden die Verbindungen  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ <sup>ii</sup> und  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ <sup>iii</sup> gefunden, beide im Jahre 1998 publiziert. Diese können in gleicher Weise als Intercalate, hier von  $\text{WOBr}_3$ , aufgefaßt werden: Die Stränge aus Oktaederpaaren bleiben erhalten, der Ausgleich der Ladungsbilanz muß durch Reduktion der Wolframatomer erfolgen. Da die Verbindungen nur eine kristallographische Sorte Wolframatomer enthalten, können den Wolframatomern keine definierten Oxidationsstufen zugewiesen werden; es handelt sich um gemischtvalente Verbindungen. Die terminalen Bromatome koordinieren die Kationen (Abbildung 1-6). Beide Verbindungen sind nicht isotyp, sondern weisen eine unterschiedliche Anordnung der Stränge auf. Die Silberverbindung wurde gemäß ihren Leitfähigkeitseigenschaften als Halbleiter klassifiziert. Weitergehende physikalische Untersuchungen erfolgten nicht.



**Abbildung 1-6:** Ansicht zweier  ${}^1_{\infty}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die  $\text{Na}^+$ -Ionen in der Struktur von  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ <sup>iii</sup>. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

<sup>i</sup> J. L. Nowinski, I. Abrahams, V. C. Gibson, P. G. Bruce, *J. Solid State Chem.*, **94**, 254 – 259 (1991).

<sup>ii</sup> S. Imhaine, C. Perrin, M. Sergent, *Mat. Res. Bull.*, **33(6)**, 927-933 (1998).

<sup>iii</sup> Y.-Q. Zheng, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1415-1418 (1998).

### 1.3 Zielstellung der Forschungsarbeiten

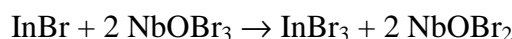
Die Zielstellung dieser Arbeit wurde wie folgt definiert: Zunächst sollte die in der Diplomarbeit erfolgte Neubestimmung der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  verifiziert und durch die Lokalisation der Wasserstoffatome der Ammoniumionen vervollständigt werden. Daneben sollte die von J. BORDINHÃO begonnene Suche nach weiteren Vertretern dieser Substanzklasse, jedoch begrenzt auf anorganische Elementkationen, fortgeführt werden, auch im Hinblick darauf, ob langfristig eine Systematik bezüglich der Bildung zentrosymmetrischer und nichtzentrosymmetrischer Strukturen erkennbar wird. Insbesondere aber sollten die Untersuchungen auf die Wolframoxidhalogenide  $\text{WOX}_3$  ausgedehnt werden, um zu erproben, inwieweit deren Reaktivität gegenüber Lewis-Basen mit denen der  $\text{NbOX}_3$ -Verbindungen vergleichbar ist oder ob, wie durch die Existenz der  $\text{WOBr}_3$ -Intercalatverbindungen angedeutet, Unterschiede bestehen, die einen systematischen Zugang zu neuen Substanzklassen erlauben.

## 2 OXIDHALOGENIDE DES NIOBS UND WOLFRAMS

### 2.1 Einkristallstrukturanalyse von NbOBr<sub>2</sub>

#### 2.1.1 Synthese

Mit dem Ziel, über eine Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen InBr und NbOBr<sub>3</sub> die Verbindung In<sup>+</sup>[NbOBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> zu synthetisieren, wurden 0,5 mmol NbOBr<sub>3</sub> und 0,5 mmol InBr in einer evakuierten Glasampulle im Verlaufe von vier Wochen bei Temperaturen von zu Beginn 220 °C ansteigend auf 500 °C ausgelagert. Das Wachstum schwarzer Nadeln setzte ab 450 °C ein. Anschließend wurde die Ampulle für acht Wochen bei 500 °C gehalten. Es hatten sich schwarze, breite Nadeln gebildet, welche auf einem Konglomerat aufgewachsen waren. Eine Elektronenstrahl-Mikroanalyse ergab für die Nadeln die Zusammensetzung NbOBr<sub>2</sub>. Das Konglomerat wies die Zusammensetzung InBr<sub>3</sub> auf, so daß der Reaktionsverlauf als Redoxreaktion gemäß



zu charakterisieren ist.

Eine systematische Darstellungsmethode wird von SCHÄFER *et al.* angegeben<sup>i</sup>.

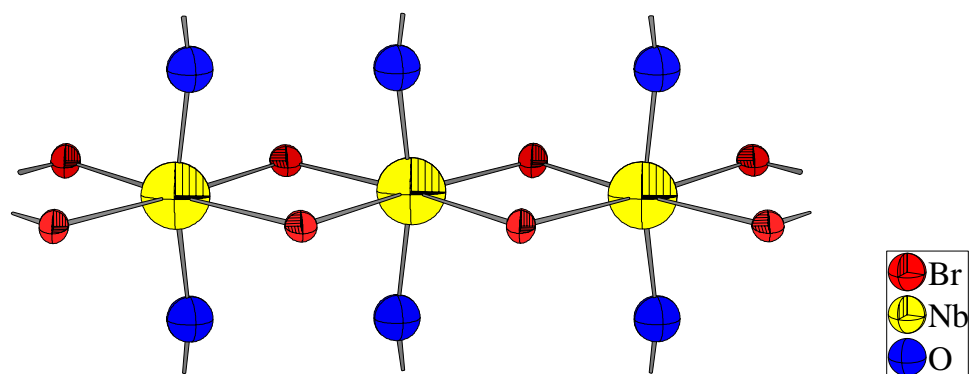
#### 2.1.2 Kristallstrukturanalyse

Ein Kristallbruchstück mit den Abmessungen 0,095 × 0,030 × 0,001 mm<sup>3</sup> wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Anschließend wurde mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers bei Raumtemperatur ein Datensatz aufgenommen, wobei sich ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 13,833(4) \text{ \AA}$ ;  $b = 3,9079(6) \text{ \AA}$ ;  $c = 7,023(2) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 105,026(10)^\circ$  ergab. Das Diffraktionsvermögen des Kristalls erwies sich aufgrund der geringen Kristallgröße als schlecht, der maximal beobachtbare Beugungswinkel  $2\theta$  betrug lediglich 47,2°. Reflexe waren nur vorhanden für  $h + k = 2n$ , woraus als mögliche Raumgruppen  $C2/m$ ,  $C2$  und  $Cm$  resultieren, wobei sich während der Strukturverfeinerung die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe  $C2$  als korrekt erwies. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methode. Die Verfeinerungsrechnung konvergierte gegen einen  $wR(F^2)$ -Wert von 11,8 %. Eine semiempirische Ab-

<sup>i</sup> Schäfer, R. Gerken, L. Zylka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534**, 209-215 (1986).

sorptionskorrektur erfolgte über eine Skalierung der Rohdaten über das Programm „DENZO-SCALEPACK“<sup>i</sup>. Der Flack-Parameter<sup>ii</sup> ergab sich zu 0,03(5). Damit sind keine Domänen inverser Polarität vorhanden. Aufgrund des niedrigen Diffraktionsvermögens sind insbesondere die Außerdiagonalkoeffizienten des Auslenkungstensors des Sauerstoffatoms schlecht definiert, was sich in einer physikalisch wenig plausiblen Ausrichtung des Ellipsoides äußert.

Bei Verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/m$  ergab sich mit 28,4% ein mehr als doppelt so hoher  $wR(|F^2|)$ -Wert; auch die physikalisch unplausiblen Auslenkungsellipsoide (siehe Abbildung 2-1) sprechen deutlich für die azentrische Raumgruppe.



**Abbildung 2-1:** Ausschnitt aus der Struktur von  $NbOBr_2$  bei Verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/m$ . Die Auslenkungsparameter des Niobatoms ergeben eine flache Scheibe, die Sauerstoffatome konnten nur mit einem isotropen Auslenkungsfaktor verfeinert werden. Die Auslenkungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70% skaliert.

<sup>i</sup> Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology*, Vol. 276: Macromolecular Crystallography, (A), 307-326, (1997), Eds.: C.W. Carter, R. M. Sweet, Jr. Sweet, Academic Press.

<sup>ii</sup> G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Cryst.(A)*, **41**, 500-511 (1985).

**Tabelle 2-1:** Kristallstrukturbestimmung von NbOBr<sub>2</sub>. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	NbOBr <sub>2</sub>
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; <i>C2</i>
Meßtemperatur [K]	295
Gitterkonstanten [Å]	$a = 13,833(4)$ $b = 3,9079(6)$ ; $\beta = 105,026(10)^\circ$ $c = 7,023(2)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	366,67(16)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4,866
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ Å)
Kristallgröße [mm]	0,095 × 0,030 × 0,001
Meßbereich [°]	7,36 ≤ 2 $\theta$ ≤ 47,20
min. / max. $h k l$	-14 ≤ $h$ ≤ 14, -4 ≤ $k$ ≤ 4; -7 ≤ $l$ ≤ 7
Zahl der gemessenen Reflexe	9677
davon systematisch ausgelöscht	-
Zahl der unabhängigen Reflexe	539
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	24,82
Absorptionskorrektur	empirisch ( <i>DENZO-SCALEPACK</i> <sup>i</sup> )
Verlässlichkeit des Datensatzes <sup>ii</sup>	
$R_{\text{int}}$ [%]	11,9
$\chi^2$	1,844
Zahl der verfeinerten Parameter	37
Verhältnis Reflexe / Parameter	14,6
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
$R( F )$ [%]	9,61
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	5,65 (390)
$wR(F^2)$ [%]	11,81
Goof	1,071
Flack-Parameter	0,03(5)
max. / min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	+2,53 / -1,35

<sup>i</sup> Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology*, Vol. 276: Macromolecular Crystallography, (A), 307-326, (1997), Eds.: C.W. Carter, R. M. Sweet, Jr. Sweet, Academic Press.

<sup>ii</sup>  $\chi^2 = \sum((I - \langle I \rangle)^2) / (\sigma(I)^2 \cdot N / (N-1))$

**Tabelle 2-2:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{NbOBr}_2$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Nb	4c	1	0,0003(2)	0,0005(2)	0,2763(4)	0,0289(8)
O	4c	1	-0,0011(13)	0,541(6)	0,274(2)	0,032(4)
Br(1)	4c	1	0,1360(2)	0,0535(12)	0,0685(4)	0,0313(9)
Br(2)	4c	1	0,1514(2)	0,0514(11)	0,5773(4)	0,0293(8)

**Tabelle 2-3:** Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{NbOBr}_2$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Nb	0,0273(15)	0,0151(16)	0,0417(15)	-0,002(3)	0,0039(12)	0,0002(18)
O	0,044(11)	0,023(10)	0,035(10)	0,017(14)	0,020(9)	0,013(17)
Br(1)	0,0420(19)	0,028(2)	0,0234(13)	0,0019(17)	0,0085(12)	-0,004(2)
Br(2)	0,0398(19)	0,024(2)	0,0259(13)	-0,0003(16)	0,0108(12)	0,000(2)

**Tabelle 2-4:** Indices der Symmetrieoperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrieoperation
-	$x, y, z$
i	$-x, y, -z$
ii	$-x, y, 1-z$
iii	$x, -1+y, z$
iv	$-x, -1+y, 1-z$
v	$x, y, 1+z$
vi	$x, y, -1+z$
vii	$-x, -1+y, -z$



**Tabelle 2-5:** Ausgewählte Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von  $\text{NbOBr}_2$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
Nb	Nb <sup>i</sup>	3,879(5)
Nb	Nb <sup>ii</sup>	3,144(5)
Nb	O <sup>-</sup>	2,11(2)
Nb	O <sup>iii</sup>	1,80(2)
Nb	Br(1)	2,663(4)
Nb	Br(1) <sup>i</sup>	2,668(4)
Nb	Br(2)	2,567(4)
Nb	Br(2) <sup>ii</sup>	2,572(4)

**Tabelle 2-6:** Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von  $\text{NbOBr}_2$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [ $^\circ$ ]
O	Nb	O <sup>iii</sup>	178,8(11)
Br(1)	Nb	Br(1) <sup>i</sup>	85,97(11)
Br(2)	Nb	Br(2) <sup>ii</sup>	103,85(11)
Nb	Br(1)	Nb <sup>i</sup>	93,34(11)
Nb	Br(2)	Nb <sup>ii</sup>	75,45(11)
O <sup>iii</sup>	Nb	Br(1)	94,7(5)

**Tabelle 2-7:** Abstände zur *Least-Squares* (LS)-Ebene der Bromatome im  $\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4$ -Oktaeder. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

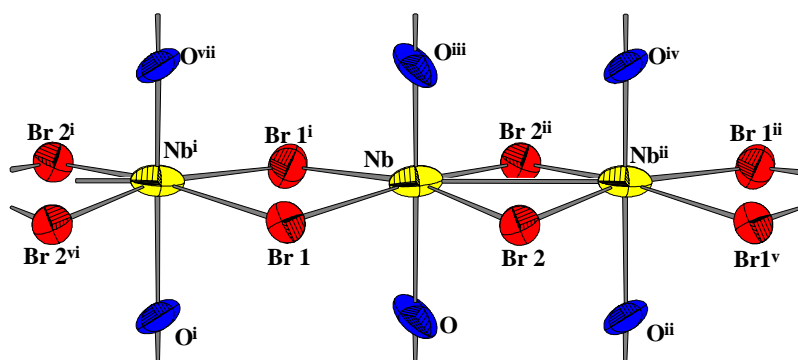
Atom	Bromatome	Abstand Atom-LS-Ebene [ $\text{\AA}$ ]
Nb	Br(1); Br(2); Br(1) <sup>i</sup> ; Br(2) <sup>ii</sup>	0,203(3)
O <sup>-</sup>	Br(1); Br(2); Br(1) <sup>i</sup> ; Br(2) <sup>ii</sup>	1,91(2)
O <sup>iii</sup>	Br(1); Br(2); Br(1) <sup>i</sup> ; Br(2) <sup>ii</sup>	2,00(2)

### 2.1.3 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{NbOBr}_2$

Die Struktur von  $\text{NbOBr}_2$  besteht aus  $\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_{4/2}$ -Oktaedern, welche über die äquatorialen Br-Atome *cis*-kantenverknüpft sind, wodurch unendlich ausgedehnte Stränge entstehen. Innerhalb der Stränge treten abwechselnd kurze und lange Nb–Nb-Abstände auf, welche 3,144(5) Å und 3,879(5) Å betragen. Hierbei kann der kurze Abstand aufgrund der an den  $\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_{4/2}$ -Oktaedern auftretenden Verzerrungen als attraktive Wechselwirkung interpretiert werden: Der Bindungswinkel Nb–Br(2)–Nb<sup>ii</sup> (siehe Abbildung 2-2) ist mit 75,45(11)° deutlich kleiner als 90° und der Winkel Br(2)–Nb–Br(2)<sup>ii</sup> ist mit 103,85(11)° deutlich aufgeweitet. Die Abstände des Br(2)-Atoms zu den Niobatomen Nb und Nb<sup>ii</sup> betragen 2,567(4) und 2,572(4) Å, die Brücke ist also *de facto* symmetrisch.

Hingegen ist die Situation bezüglich der Bindungswinkel der Bromatome Br(1), welche den langen Nb–Nb-Abstand überbrücken, gerade umgekehrt: Der Bindungswinkel Nb–Br(1)–Nb<sup>i</sup> ist mit 93,34(11)° größer als 90°, während der Winkel Br(1)–Nb–Br(1)<sup>i</sup> mit 85,92(11)° kleiner 90° ist. Fernerhin betragen die Abstände Br(1)–Nb und Br(1)–Nb<sup>i</sup> 2,668(4) Å bzw. 2,663(4) Å; dies bedeutet eine Expansion um immerhin 0,1 Å gegenüber der Brombrücke, welche den kurzen Nb–Nb-Abstand überspannt.

Weiterhin ergibt sich aus der Formel von SCHÄFER und v. SCHNERING für den empirischen Erwartungswert des Nb–Nb-Abstandes in zwei- und dreikernigen Clusterverbindungen mit kantenverknüpften Oktaedern<sup>iii</sup> (siehe auch Kapitel 3.9) als Resultat 3,23 Å, was deutlich oberhalb des hier gefundenen Abstandes liegt. Für Chloro- bzw. Iodoverbindungen ergeben sich danach Erwartungswerte von 3,14 Å und 3,39 Å.



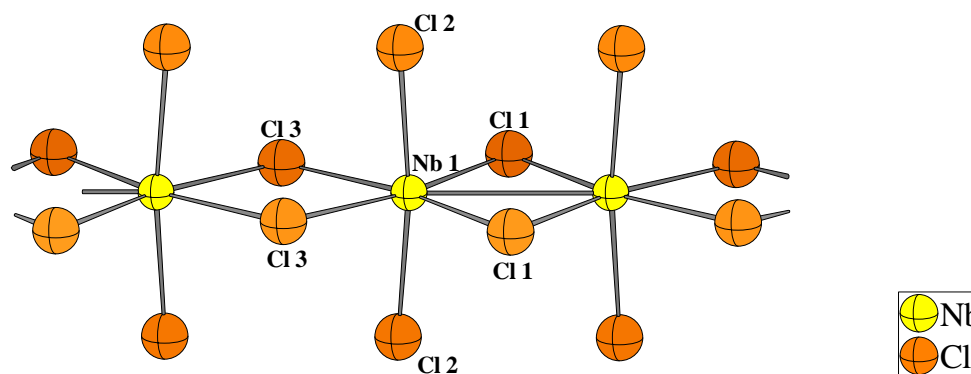
**Abbildung 2-2:** Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{NbOBr}_2$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Indices der Atome beziehen sich auf Tabelle 2-4.

<sup>i</sup> H. Schäfer, H. G. v. Schnering, *Angew. Chemie*, **76**, 833 (1964).

<sup>ii</sup> Y.-Q. Zheng, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1415-1418 (1998).

Dies kann zunächst mit der Situation in  $\text{NbCl}_4$ <sup>i</sup> verglichen werden. Dessen Struktur wird aus unendlichen Ketten *trans*-kantenverknüpfter Oktaeder gebildet, im Sinne der Niggli-Formel  $^1_{\infty}[\text{NbCl}_2\text{Cl}_{4/2}]$  (siehe Abbildung 2-3). Innerhalb den Ketten treten ebenfalls alternierend kurze und lange Niobabstände auf, welche 3,029(2) Å und 3,794(2) Å betragen. Die Bindungslängen des Niobatoms zu den  $\mu_2$ -verbrückenden Chloratomen Cl(1) und Cl(3) sind hier jedoch mit 2,4247(14) Å bzw. 2,4109(13) Å nahezu identisch, während hingegen die Situation bezüglich der Bindungswinkel wieder ähnlich ist wie in  $\text{NbOBr}_2$ . So betragen die Brückenwinkel Cl(1)–Nb–Cl(1) bzw. Nb–Cl(1)–Nb über den kurzen Nb–Nb-Abstand hinweg 77,312(12)° bzw. 102,69(2)° und die Winkel Cl(3)–Nb–Cl(3) bzw. Nb–Cl(3)–Nb über den langen Nb–Nb-Abstand hinweg 103,777(18)° bzw. 76,223(13)°.

Letztlich ist dieses Phänomen als Peierls-Verzerrung anzusehen, bei der es zu einer Paarbildung der Niobatome kommt, wobei sich die Gitterkonstante (bei  $\text{NbOBr}_2$  die *c*-Achse, vgl. Abbildung 2-4) im Vergleich zum äquidistanten Fall verdoppelt.



**Abbildung 2-3:** Ausschnitt aus der Struktur des  $\text{NbCl}_4$  nach TAYLOR *et al.*<sup>i</sup>  
Die Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt.

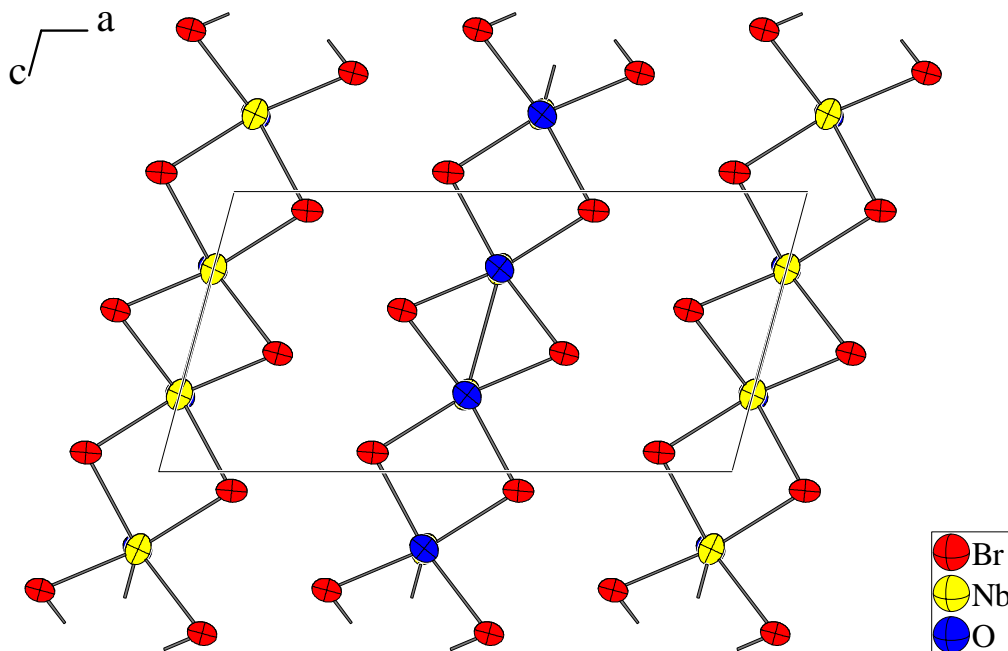
Im Gegensatz zu  $\text{NbCl}_4$ , wo die beiden axialen Positionen des Koordinationspolyeders der Niobatome von terminalen Chloratomen eingenommen werden, wobei außerdem die beiden Nb–Cl-Abstände identisch sind, finden sich in  $\text{NbOBr}_2$  an der entsprechenden Position  $\mu_2$ -verbrückende Sauerstoffatome, welche die beschriebenen Stränge aus kantenverknüpften Oktaedern über zusätzliche Eckenverknüpfung zu unendlich ausgedehnten Schichten verbinden. Die Bindungslängen des Niobatoms zu den beiden koordinierenden O-Atomen sind nun jedoch nicht gleich, sondern es findet sich ein *trans*-Effekt: Das Niobatom und die vier umgebenden äquatorialen Bromatome befinden sich nicht in einer Ebene, sondern das Niobatom ist um 0,203(3) Å in Richtung auf eines der beiden Sauerstoffatome hin von der Ebene ausgerückt, so daß die Bindungslänge  $\text{Nb}-\text{O}^{x, -1+y, z}$  lediglich 1,782(2) Å beträgt,

<sup>i</sup> D. R. Taylor, J. C. Calabrese, E. M. Larsen, *J. Less. Comm. Met.*, **16**, 721-722 (1977).

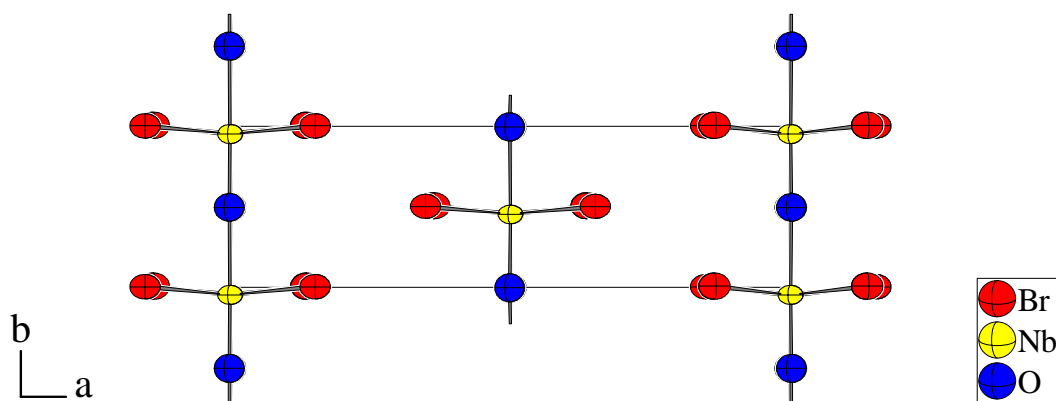
während sich für den Abstand  $\text{Nb}-\text{O}^{x,y,z}$  ein Wert von  $2,126(2)$  Å ergibt. Der Ligandenoktaeder als solcher erfährt hierbei jedoch nur eine deutlich geringer ausfallende Verzerrung. Die Lotabstände der Ebene der vier äquatorialen Bromatome zu den beiden O-Atomen betragen  $1,92(2)$  Å bzw.  $1,99(2)$  Å sind im Rahmen des Fehlers nahezu gleich lang; d.h. die Liganden behalten ihren Kontaktabstand bei. Die Alternanz der Niob-Sauerstoffbindungs-längen ist sowohl innerhalb einer Schicht als auch von Schicht zu Schicht gleichgerichtet, so daß hieraus die Polarität des Gesamtkristalls erwächst (Abbildung 2-5).

Auch hier ist die Alternanz als Peierls-Verzerrung anzusprechen. Die Symmetriereduktion kommt durch den Wegfall der Spiegelebene senkrecht zur vierzähligen Achse des  $\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_{4/2}$ -Oktaeders respektive dem Wegfall der Spiegelebene senkrecht zur kristallographischen  $b$ -Achse zustande.

Ferner sind aus Gründen der dichteren Packung benachbarte Schichten jeweils um eine halbe Oktaederhöhe gegeneinander versetzt angeordnet, der Zusammenhalt erfolgt über van-der-Waals-Kräfte. In Abbildung 2-4 ist zusätzlich eine Ansicht der Elementarzelle mit Blickrichtung  $[010]$  gegeben.



**Abbildung 2-4:** Ansicht der Elementarzelle von  $\text{NbOBr}_2$  mit Blickrichtung  $[010]$ . Gezeigt sind nur Atome, deren  $y$ -Koordinate zwischen 0 und 1 liegt. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 2-5:** Elementarzelle von  $\text{NbOBr}_2$  mit Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse. Die Oktaeder sind bezüglich ihrer Polarität alle gleich orientiert, es resultiert eine Gesamtpolarität des Kristalls. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Die ersten strukturellen Daten zu  $\text{NbOCl}_2$ ,  $\text{NbOBr}_2$ ,  $\text{NbOI}_2$  und auch zu  $\text{MoOCl}_2$  stammen von SCHÄFER und v. SCHNERING, die mit dem Hinweis auf eigene unveröffentlichte Arbeiten 1964 die M–M-Bindungslängen der vier Verbindungen publizierten<sup>i</sup> (3,14 Å; 3,12 Å; 3,16 Å und 2,93 Å).

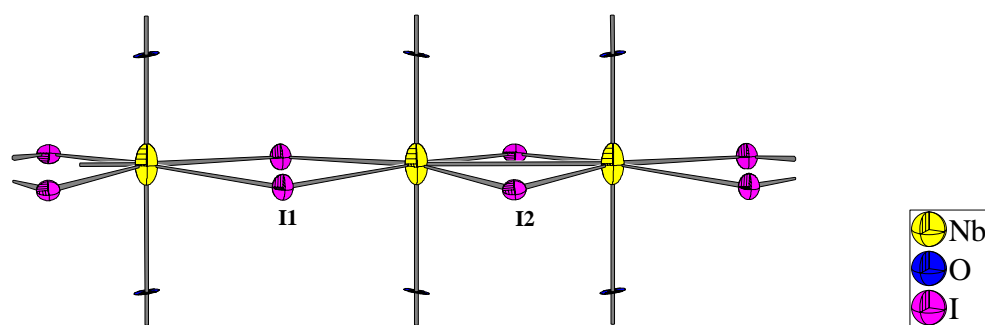
Eine Einkristallstrukturbestimmung von  $\text{NbOI}_2$  stammt von RIJNSDORP und JELLINEK<sup>ii</sup> (Abbildung 2-6). Demnach ist  $\text{NbOI}_2$  mit der hier vorgestellten Struktur des  $\text{NbOBr}_2$  isotyp, die Gitterkonstanten betragen  $a = 15,184(2)$  Å,  $b = 3,924(1)$  Å,  $c = 7,520(1)$  Å,  $\beta = 105,50(1)^\circ$ . Die Abstände der Niobatome innerhalb einer Kette kantenverknüpfter Oktaeder wurden zu 3,1625(13) Å und 4,3576(13) Å bestimmt. Damit ist der kurze Nb–Nb-Abstand nahezu identisch mit dem in dieser Arbeit für  $\text{NbOBr}_2$  gefundenen, während der lange Abstand nochmals um knapp 0,5 Å vergrößert ist. Die Iodbrücken sind, wie auch im Falle des  $\text{NbOBr}_2$ , nahezu symmetrisch, wobei die Unterschiede im Bereich des Fehlers liegen. Die absoluten Werte betragen für Nb–I(1) um 2,883 Å und für Nb–I(2) um 2,766 Å, damit beträgt der Unterschied zwischen diesen beiden Werten ebenfalls 0,1 Å. Als Konsequenz werden die Bindungswinkel der Iodverbindung als wesentlich stärker von  $90^\circ$  abweichend gefunden, wobei jedoch die generelle Situation mit der der Bromo-Verbindung übereinstimmt<sup>iii</sup>. Der Abstand des Niobatoms von der Ebene der vier umgebenden Iodatome beträgt in der Struktur von  $\text{NbOI}_2$  lediglich 0,131(5) Å, mithin 0,07 Å weniger als in  $\text{NbOBr}_2$ , so daß die Alternanz der Niob–Sauerstoff-Bindungen mit 1,82(3) Å bzw. 2,11(3) Å deutlich geringer ist. Die Gitterkonstante  $b$ , entsprechend der Verlaufs-

<sup>i</sup> H. Schäfer, H. G. v. Schnering, *Angew. Chemie*, **76**, 833-868 (1964).

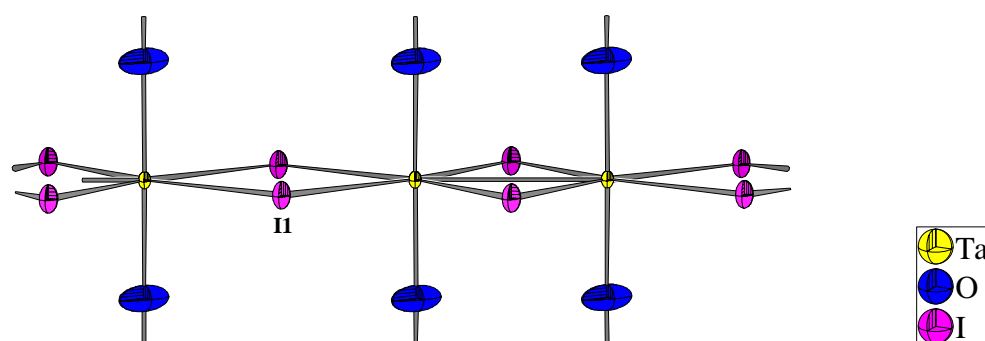
<sup>ii</sup> J. Rijnsdorp, F. Jellinek, *Inorg. Chem.*, **61**, 79-82 (1978).

<sup>iii</sup> Winkel Nb–I(2)–Nb<sup>ii</sup>:  $69,72(4)^\circ$ ; I(2)–Nb–I(2)<sup>ii</sup>:  $110,01(6)^\circ$ ; Nb–I(1)–Nb<sup>i</sup>:  $98,16(3)^\circ$ ; I(1)–Nb–I(1)<sup>i</sup>:  $81,57(4)^\circ$ . Die Indices der Symmetrieeoperationen beziehen sich aufgrund der Isotypie zu  $\text{NbOBr}_2$  auf Tabelle 2-4.

richtung der Nb–O-Verknüpfung, ist in beiden Verbindungen nahezu gleich, während die Gitterkonstante  $c$ , entsprechend der Verlaufsrichtung der Kantenverknüpfung, in der Iodo-Verbindung um  $0,5 \text{ \AA}$  größer ausfällt. Die Gitterkonstante  $a$  ist wegen des größeren van-der-Waals-Radius des Iodatoms ebenfalls größer als in der Bromoverbindung. Der gegenseitige Abstand der  ${}^{\infty}_2[\text{NbO}_{2/2}\text{X}_{4/2}]$ -Schichten, der dem Abstand der Netzebenen (200) entspricht, beträgt bei  $\text{NbOI}_2$   $7,3159(2) \text{ \AA}$  und in  $\text{NbOBr}_2$   $6,68140(10) \text{ \AA}$ .



**Abbildung 2-6:** Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{NbOI}_2$  nach RIJNSDORP und JELLINEK<sup>i</sup>. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 2-7:**  ${}^{\infty}_2[\text{TaO}_{2/2}\text{I}_{4/2}]$ -Schicht in der Struktur von  $\text{TaOI}_2$  nach RUCK<sup>ii</sup>. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

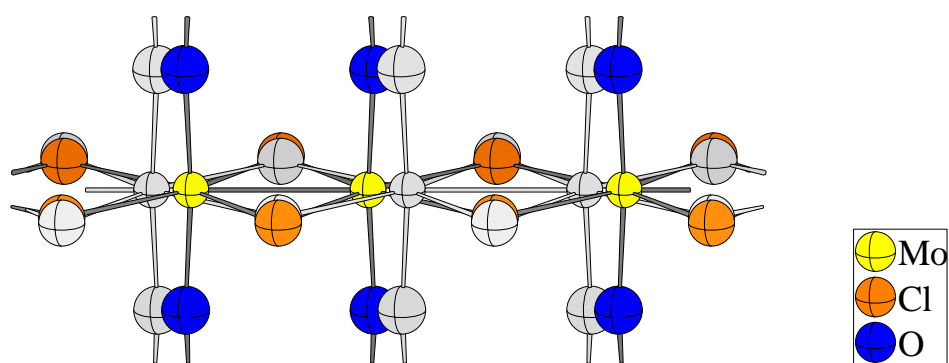
Von RUCK<sup>ii</sup> stammt eine Einkristallstrukturbestimmung von  $\text{TaOI}_2$  (Abbildung 2-7). Demnach kristallisiert die Verbindung in der Raumgruppe  $C2/m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 15,305(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8628(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,467(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,34(4)^\circ$ . Die Abweichungen zu  $\text{NbOI}_2$  in Bezug auf die Gitterkonstanten sind damit sehr gering. Ebenso wurde eine Paarbildung der Ta-Atome festgestellt; der Ta–Ta-Abstand beträgt  $3,100(2) \text{ \AA}$ . Jedoch befinden sich im Gegensatz zu  $\text{NbOI}_2$  die Tantalatome auf einer Spiegelebene, die Ta–O-Abstände sind äquidistant. Die Packung der Schichten erfolgt analog zu  $\text{NbOBr}_2$  und  $\text{NbOI}_2$ .

<sup>i</sup> J. Rijnsdorp, F. Jellinek, *Inorg. Chem.*, **61**, 79-82 (1978).

<sup>ii</sup> M. Ruck, *Acta Cryst. C*, **51**, 1960-1962 (1995).

HILLEBRECHT *et al.*<sup>i</sup> haben eine Reihe von Metalloxidchloriden rastertunnelmikroskopisch untersucht, darunter auch  $\text{NbOCl}_2$  und  $\text{MoOCl}_2$ . Es wurden Strukturmodelle in der Raumgruppe *Immm* vorgeschlagen. Hierbei erzeugen jedoch die Spiegelebenen der Symmetrierichtungen [100] und [001] im Strukturmodell notwendig eine Fehlordnung der Schichten, dargestellt in Abbildung 2-8 und Abbildung 2-9 am Beispiel von  $\text{MoOCl}_2$ . Die Zahl der Formeleinheiten und das Volumen der Elementarzelle ist gegenüber  $\text{NbOBr}_2$  und  $\text{NbOI}_2$  um jeweils die Hälfte reduziert. Da die Schichten nur über van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden sind, kann es, ausgehend einer geordneten Struktur mit der Raumgruppe *C2/m*, beim Vorliegen einer ausgeprägten Stapelfehlordnung der Schichten in Richtung [100] zur Ausbildung einer Pseudosymmetrie mit Spiegelebenen  $\perp a$  und  $\perp c$  kommen, wodurch eine Subzelle mit der Raumgruppe *Immm* vorgespiegelt wird. SCHÄFER und TILLACK<sup>ii</sup> berichteten denn auch für  $\text{MoOCl}_2$  anhand pulverdiffraktometrischer Untersuchungen über ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 12,77 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,759 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,45 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104,8^\circ$ .

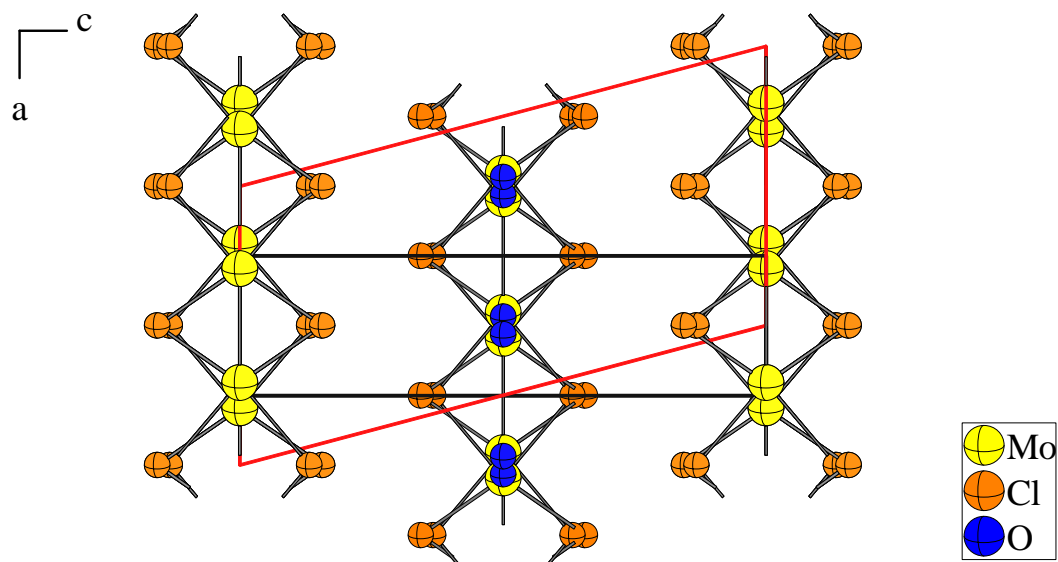
Während sich bei  $\text{MoOCl}_2$  die Molybdänatome in der Spiegelebene befinden, die Mo–O-Bindungen also ebenso wie im Falle von  $\text{TaOI}_2$  äquidistant sind, wurde bei  $\text{NbOCl}_2$  zusätzlich zur Fehlordnung in Richtung [100] noch eine Fehlordnung der Niobatome in Bezug auf die Spiegelebene  $\perp b$  festgestellt. Daraus ergibt sich, daß die Nb–O-Bindungen von alternierender Länge sind, so daß die Struktur der  $[\text{NbO}_{2/2}\text{Cl}_{4/2}]$ -Schichten mit den Schichten in  $\text{NbOBr}_2$  und  $\text{NbOI}_2$  identisch ist.



**Abbildung 2-8:** Fehlordnung der  $[\text{MoO}_{2/2}\text{Cl}_{4/2}]$ -Schichten nach HILLEBRECHT *et al.*<sup>i</sup>. Die zweite Orientierung ist in hellgrauer Farbe dargestellt. Die Radien der Atome sind willkürlich gewählt.

<sup>i</sup> H. Hillebrecht, P. J. Schmidt, H. W. Rotter, G. Thiele, P. Zoennchen, H. Bengel, H.-J. Cantow, S. N. Magonov, M. H. Whangbo, *J. of Alloys Compd.*, **246**, 70-79 (1997).

<sup>ii</sup> H. Schäfer, J. Tillack, *J. Less-Common Met.*, **6**, 152 (1964).



**Abbildung 2-9:** Elementarzelle von  $\text{MoOCl}_2$  nach HILLEBRECHT *et al.*<sup>i</sup> (Schwarz eingezeichnet, Gitterkonstanten:  $a = 3,2680(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,7603(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,3193(3) \text{ \AA}$ ) und Fehlordnung der  $[\text{MoO}_{2/2}\text{Cl}_{4/2}]$ -Schichten. Die monokline Elementarzelle nach SCHÄFER und TILLACK<sup>ii</sup> ist rot eingezeichnet ( $a = 12,77 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,759 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,45 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104,8^\circ$ ). Die Radien der Atome sind willkürlich gewählt.

Weiterhin wurde bei den Untersuchungen von HILLEBRECHT *et al.* bei  $\text{VOCl}_2$  keine V–V-Paarbildung, dafür aber alternierende V–O-Bindungslängen (*trans*-Effekt) festgestellt, während  $\text{RuOCl}_2$  und  $\text{OsOCl}_2$  weder eine Paarbildung noch einen *trans*-Effekt offenbarten.

<sup>i</sup> H. Hillebrecht, P. J. Schmidt, H. W. Rotter, G. Thiele, P. Zoenchen, H. Bengel, H.-J. Cantow, S. N. Magonov, M. H. Whangbo, *J. of Alloys Compd.*, **246**, 70-79 (1997).

<sup>ii</sup> H. Schäfer, J. Tillack, *J. Less-Common Met.*, **6**, 152 (1964).



## 2.2 Bestimmung der Struktur von $\text{WOCl}_3$ durch Röntgenbeugung am Pulver

### 2.2.1 *Synthese*

$\text{WOCl}_3$  wurde durch Reduktion von  $\text{WOCl}_4$  mit Al in einer evakuierten Glasampulle bei einer Temperatur von 140 °C hergestellt. Anschließend wurde das gebildete  $\text{AlCl}_3$  und zurückgebliebenes  $\text{WOCl}_4$  bei einer Temperatur von 230 °C von der Zielverbindung  $\text{WOCl}_3$  absublimiert, die Ampulle geöffnet, der olivgrüne, pulverig-faserige Produktkuchen zerstoßen und mit über Molekularsieb getrocknetem und anschließend destilliertem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen<sup>i</sup>. Da sich das so hergestellte  $\text{WOCl}_3$  als luftempfindlich erwies, wurde eine Probe mit einem Spatel aufgelockert und unter Inertgasatmosphäre in eine Glaskapillare (Markröhrchen) von 0,3 mm Durchmesser gefüllt. Auf die Messung von durch chemischen Transport hergestelltem  $\text{WOCl}_3$  wurde verzichtet, da beim Mörsern der langen Nadeln nur ein Zusammenquetschen der Substanz, jedoch keine Zerkleinerung der Nadeln erzielt wird.

### 2.2.2 *Röntgenographische Untersuchung und Strukturanalyse*

Die Röntgenaufnahme wurde auf einem STOE StadiP-Diffraktometer mit linearem PSD-Detektor in Debye-Scherrer-Geometrie und  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung mit Germanium-Monochromator angefertigt. Eine Winkelkorrektur erfolgte über eine vorangegangene Messung einer Silicium-Probe. Die Indizierung erfolgte mit Hilfe des Programmpaketes „STOE WinXPOW“<sup>ii</sup>. Hierbei konnten 9 vergleichsweise breite Reflexe, deren relative Intensität unter 0,5 % lag, nicht indiziert werden. Jedoch zeigt keine der in Betracht gezogenen Substanzen des Systems  $\text{W/Cl/O/Al}$ <sup>iii</sup> Reflexe an den entsprechenden Stellen. Zudem ergab eine Inspektion des Untergrundes, daß die Probe offenbar noch geringe Anteile einer amorphen Substanz enthielt, welche sich durch flache, breite Streumaxima im Verlauf des Untergrunds bemerkbar macht. Da aber eine ICP-OES-Analyse des  $\text{WOCl}_3$  einen beträchtlichen Aluminiumgehalt (10 Mol-%) ergeben hatte, sind die Reflexe und die amorphen Anteile vermutlich doch mit einer aluminiumhaltigen Phase in Verbindung zu bringen. Zur Verfeinerung wurden die entsprechenden Regionen des Diffraktogramms ausgeschlossen.

<sup>i</sup> P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, J. L. Frost, P. R. Marshall, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A.*, **1968**, 1061-1064.

<sup>ii</sup> WinXPOW V. 1.05, STOE & Cie GmbH, Darmstadt 1999.

<sup>iii</sup>  $\text{WOCl}_4$ ,  $\text{WOCl}_2$ ,  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{WO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WCl}_5$ ,  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{WCl}_3$ ,  $\text{WCl}_2$ , W, Al,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlOCl}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2[\text{WO}_4]_3$ .

Es ergab sich in Übereinstimmung mit älteren Literaturangaben<sup>i</sup> ein tetragonales Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 10,6831(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 3,8525(4) \text{ \AA}$ . Wie in Kapitel 1.1 berichtet, ist die Struktur von  $\text{WOI}_3$  am Einkristall aufgeklärt worden<sup>ii</sup>. Die Verbindung kristallisiert demnach in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2/mnm$  mit den Gitterkonstanten  $a = 12,320(4) \text{ \AA}$ ;  $c = 3,764(1) \text{ \AA}$ . Simuliert man ein Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{WOCl}_3$  unter Zugrundelegung der Lageparameter von  $\text{WOI}_3$ , so fällt das sehr ähnliche Intensitätsmuster beider Diagramme auf (Abbildung 2-10). Da beide Substanzen zum gleichen Formeltyp gehören, kann von einer Isotypie ausgegangen werden. Daher wurde die Struktur des  $\text{WOI}_3$  als Startmodell für die Verfeinerung des  $\text{WOCl}_3$  ausgewählt.

Alternativ wurde auch die Struktur von  $\text{NbOCl}_3$  als Startmodell in Betracht gezogen. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $\overline{P4}2_1m$ , einer nichtzentrosymmetrischen Untergruppe von  $P4_2/mnm$  (u. a. Wegfall der Spiegelebenen senkrecht zu den Doppelsträngen, siehe auch Kapitel 1.1) mit den Gitterkonstanten  $a = 10,8959 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,9479 \text{ \AA}$ <sup>iii</sup>. Eine Gegenüberstellung des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{WOCl}_3$  und einem anhand der Raumgruppe und Lageparameter von  $\text{NbOI}_3$  sowie der Gitterkonstanten von  $\text{WOCl}_3$  simulierten Diffraktogramm ist in Abbildung 2-11 gegeben. Man erkennt die deutlich schlechtere Übereinstimmung im Vergleich zum Modell des  $\text{WOI}_3$ .

Zur Verfeinerung wurde das Programmsystem „GSAS“<sup>iv</sup> mit der Oberfläche „EXPGUI“<sup>v</sup> benutzt. Zur Ermittlung eines Satzes von Profilparametern wurden zunächst das Diffraktogramm des Si-Standards einer Verfeinerung unterzogen. Da eine starke Asymmetrie insbesondere der Reflexe bei niedrigeren Beugungswinkeln vorlag, wurde in „GSAS“ die Profilkfunktion Nr. 3 (zur Behandlung starker Reflexasymmetrien modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion) ausgewählt. Trotzdem gelang nur eine mäßige Anpassung bezüglich der Asymmetrie. Die so ermittelten Profilparameter wurden dann als Startwerte für die Verfeinerung des  $\text{WOCl}_3$ -Diffraktogramms übernommen.

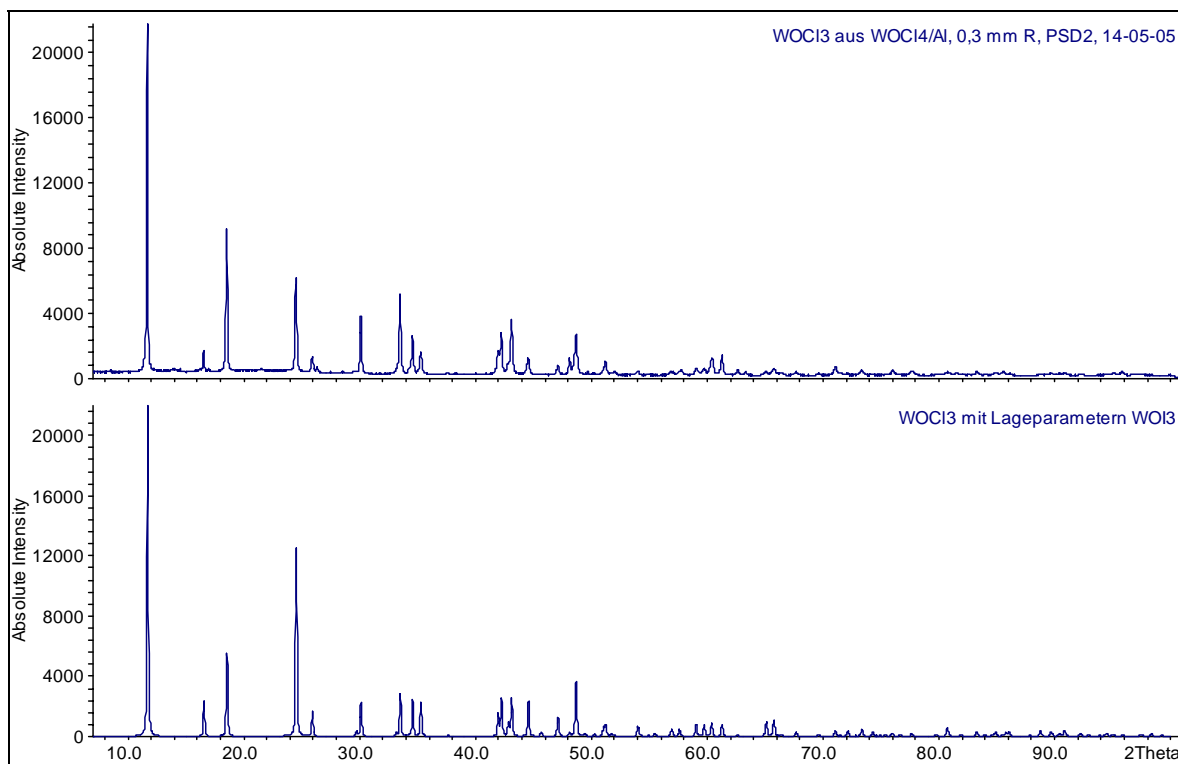
<sup>i</sup>  $a = 10,679(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 3,846(2) \text{ \AA}$ . P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, J. L. Frost, P. R. Marshall, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A.*, **1968**, 1061-1064.

<sup>ii</sup> B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 127-135 (1987).

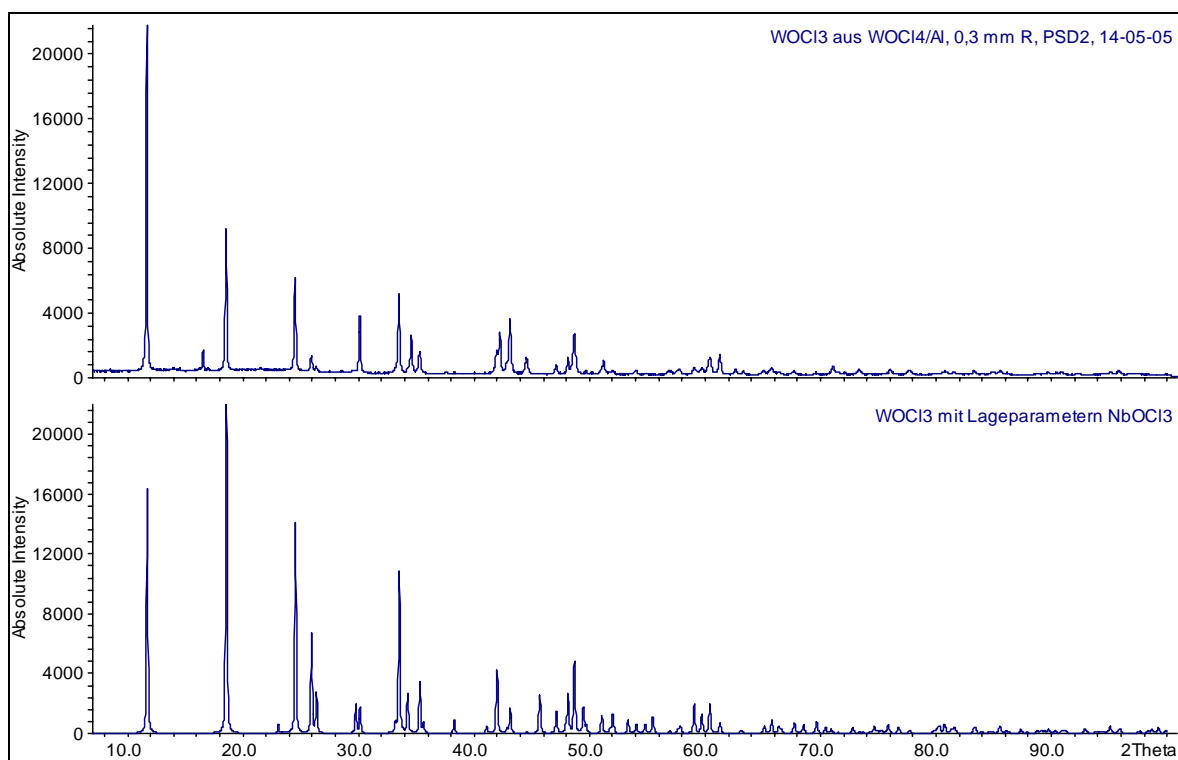
<sup>iii</sup> M. Ströbele, H.-M. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 488-491 (2002).

<sup>iv</sup> A. C. Larson, R. B. von Dreele; „General Structure Analysis System (GSAS)“, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, USA (2000).

<sup>v</sup> B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.* **34**, 210-21 (2001).



**Abbildung 2-10:** Gegenüberstellung des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{WOCl}_3$  (oben) und einem anhand der Raumgruppe und Lageparameter von  $\text{WOI}_3$  sowie den Gitterkonstanten von  $\text{WOCl}_3$  simulierten Diffraktogramm (unten).



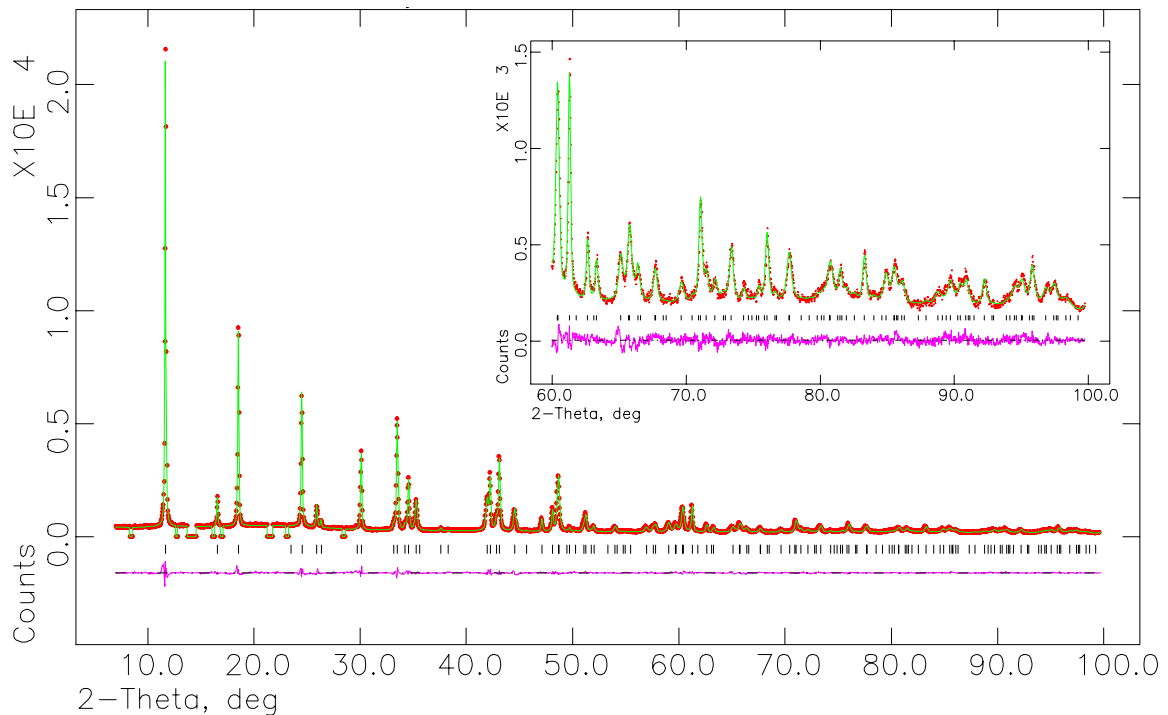
**Abbildung 2-11:** Gegenüberstellung des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{WOCl}_3$  (oben) und einem anhand der Raumgruppe und Lageparameter von  $\text{NbOCl}_3$  sowie der Gitterkonstanten von  $\text{WOCl}_3$  simulierten Diffraktogramm (unten).

Aufgrund des nadelförmigen Wachstums der  $\text{WOCl}_3$ -Kristalle und ihrer Präparation in einer Glaskapillare war mit deutlichen Intensitätsverfälschungen durch Textureffekte zu rechnen. Daher wurde ein Parameter zur Korrektur der Vorzugsorientierung nach March-Dollase<sup>i</sup> (Vorzugsrichtung 001) verfeinert. Dieser ergab sich zu 1,18. Da wegen des kristallchemischen Aufbaus der Struktur – Kolumnarstruktur mit starken kovalenten Bindungen entlang der Stränge, vergleichsweise schwache Wechselwirkungen vom van-der-Waals-Typ zwischen den Strängen – zudem mit ausgeprägter anisotroper Mosaizität und daraus resultierender anisotroper Reflexverbreiterung zu rechnen ist, wurden auch entsprechende Parameter zur Korrektur dieses Phänomens verfeinert. Bei  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung beträgt der Absorptionskoeffizient  $\mu$  für  $\text{WOCl}_3$   $63,93 \text{ mm}^{-1}$ . Infolge der unvollständigen Raumauffüllung der Glaskapillare durch die  $\text{WOCl}_3$ -Kristalle konnte der Korrekturterm  $\mu^{\text{R}}/\lambda$  nicht berechnet<sup>ii</sup>, sondern mußte abgeschätzt werden; es wurde ein Wert von  $1,8 \text{ \AA}^{-1}$  angenommen. Wegen der schwachen Fremdreﬂexe wurden die Meßbereiche ( $2\theta$ )  $8,28^\circ$ - $8,56^\circ$ ;  $12,62^\circ$ - $12,72^\circ$ ;  $13,68^\circ$ - $14,52^\circ$ ;  $16,08^\circ$ - $16,30^\circ$ ;  $16,84^\circ$ - $17,10^\circ$ ;  $21,26^\circ$ - $21,76^\circ$ ;  $23,00^\circ$ - $23,22^\circ$ ;  $28,32^\circ$ - $28,60^\circ$  von der Verfeinerung ausgeschlossen.

In den letzten Zyklen der Verfeinerung wurden alle Parameter gleichzeitig freigegeben; alle Atome konnten mit anisotroper Schwingungsauslenkung verfeinert werden. Damit wurde unter Zugrundelegung des Strukturmodells von  $\text{WOI}_3$  (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ) ein Verlässlichkeitsfaktor  $R_{\text{WP}}$  von 5,99 % bei einem  $\chi^2$ -Wert von 1,701 (57 Variable) erreicht, die Isotypie zu  $\text{WOI}_3$  wurde bestätigt. Der mit 0,523 etwas niedrige  $D_{\text{dW}}$ -Wert deutet auf Korrelationen zwischen den (Profil-)Parametern hin. Jedoch gelang es trotz mehrerer Versuche nicht, einen besseren Satz von Parametern zu finden. Insbesondere die Asymmetrie der Reflexe bei kleineren Beugungswinkeln konnte nicht gänzlich befriedigend angepaßt werden; ein Problem, das wie erwähnt auch beim Versuch einer Verfeinerung des Diffraktogramms der Silicium-Standardmessung auftrat. Weitere Angaben zur Strukturverfeinerung finden sich in Tabelle 2-8.

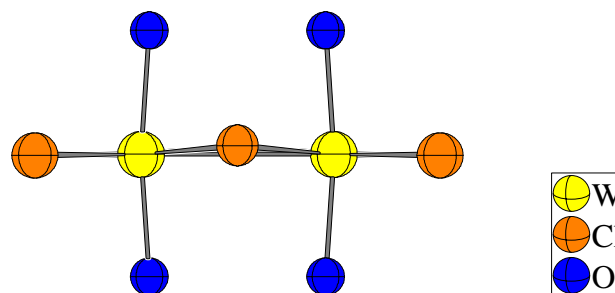
<sup>i</sup> W. A. Dollase, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 267-272 (1986); A. March, *Z. Kristallogr.*, **81**, 285-297 (1932).

<sup>ii</sup>  $\mu$ : Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]; R: Radius der Probe [mm];  $\lambda$ : Wellenlänge der Strahlung [ $\text{\AA}$ ]. N.N. Lobanov, L. alda da Veiga, 6th European Powder Diffraction Conference, Abstract P12-16, Aug. 22-25, 1998.



**Abbildung 2-12:** Gemessenes Diffraktogramm von  $\text{WOCl}_3$  (rote Punkte) und mit GSAS in der Raumgruppe  $P4_2/mmm$  ( $\text{WOI}_3$ -Typ) berechnetes Diffraktogramm (grün). Gemäß der Raumgruppensymmetrie erlaubte Reflexe sind schwarz markiert. Ausgeschlossene Regionen sind abgesetzt dargestellt. Die Region zwischen  $2\theta = 60^\circ$  und  $2\theta = 100^\circ$  ist zusätzlich vergrößert dargestellt.

Im Strukturmodell des  $\text{NbOCl}_3$  (Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$ ) wurden mit  $R_{\text{WP}} = 5,89\%$  ( $\chi^2 = 1,622$ , 14 Variable) zwar vergleichbare Verlässlichkeitsfaktoren erreicht, das sich ergebende Strukturmodell war jedoch *de facto* das des  $\text{WOI}_3$ -Typs: Bei der Verfeinerung resultierte unmittelbar nach Freigabe der Lageparameter der Atome eine Verkleinerung des W–W-Abstandes von  $3,84 \text{ \AA}$  auf  $3,00 \text{ \AA}$  und damit einhergehend eine deutliche Glättung der Differenzkurve. Bei vergleichsweise langsamer Konvergenz resultierten schließlich nahezu planare  $\text{W}_2\text{Cl}_6$ -Einheiten und im Rahmen des Fehlers äquidistante W–O–W-Brücken (Abbildung 2-13).



**Abbildung 2-13:** Kantenverknüpftes  $[\text{WO}_{2/2}\text{X}_2\text{X}_{2/2}]$ -Oktaederpaar bei Anpassung des Diffraktogramms unter Zugrundelegung der Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$ .

**Tabelle 2-8:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{WOCl}_3$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Verwendetes Rechenprogramm	GSAS <sup>i</sup>
Summenformel	$\text{WOCl}_3$
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $P4_2/mnm$
Meßtemperatur [K]	293
Gitterkonstanten [Å]	$a = 10,6856(6)$ $c = 3,8537(2)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	440,02(7)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4,60
verwendetes Diffraktometer	Stoe StadiP, linearer PSD
verwendete Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> ; Ge(111)-Monochromator $\lambda = 1,540598 \text{ Å}$
Meßbereich [°]	$6,98 \leq 2\theta \leq 99,72$
min. / max. $h k l$	$0 \leq h \leq 13, 0 \leq k \leq 9; 0 \leq l \leq 4$
Schrittweite der Messung ( $2\theta$ ) [°]	0,02
Ausgeschlossenen Meßbereiche ( $2\theta$ ) [°]	8,28-8,56; 12,62-12,78; 13,70-14,58; 16,08-16,30; 16,84-17,10; 21,26-21,76; 23,00-23,22; 28,32-28,60
Zahl der verbleibenden Meßpunkte	4490
Zahl der Reflexe	146
Absorptionskorrekturterm ( $\mu^{\text{R}}/\lambda$ ) <sub>Probe</sub> [Å <sup>-1</sup> ]	1,8
Zahl der verfeinerten Atomparameter	18
Zahl der verfeinerten Untergrundparameter	20
Zahl der verfeinerten Profilparameter	15
Zahl der Parameter insgesamt	57
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
R <sub>p</sub> [%]	4,50
R <sub>wP</sub> [%]	5,99
D <sub>dW</sub>	0,523
red. $\chi^2$	1,701(57 Variable)
GooF ( $\sqrt{\chi^2}$ )	1,30 (57 Variable)
max. / min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	+0,68 / -0,58

<sup>i</sup> A. C. Larson, R. B. von Dreele; „General Structure Analysis System (GSAS)“, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, USA (2000).

**Tabelle 2-9:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{WOCl}_3$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
W	4 <i>f</i>	<i>m.2m</i>	0,09901(7)	0,09901(7)	0	0,0642(9)
O	4 <i>g</i>	<i>m.2m</i>	0,0911(7)	0,0911(7)	1/2	0,041(8)
Cl(1)	4 <i>g</i>	<i>m.2m</i>	0,1257(3)	-0,12572(3)	0	0,062(4)
Cl(2)	8 <i>i</i>	<i>m..</i>	0,3140(3)	0,1017(4)	0	0,063(3)

**Tabelle 2-10:** Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren des Wolframatoms in der Struktur von  $\text{WOCl}_3$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W	0,0510(5)	0,0510(5)	0,091(2)	0	0	0,0019(9)
O	0,033(5)	0,033(5)	0,058(14)	0	0	-0,001(10)
Cl(1)	0,055(3)	0,055(3)	0,075(6)	0	0	0,000(3)
Cl(2)	0,058(3)	0,057(2)	0,075(4)	0	0	-0,006(2)

**Tabelle 2-11:** Indices der Symmetrioperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrioperation
-	$x, y, z$
i	$-x, -y, z$
ii	$-x, -y, -z$
iii	$y, x, -z$
iv	$x, y, -1+z$
v	$-x, -y, -1+z$

**Tabelle 2-12:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von  $\text{WOCl}_3$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
W	W <sup>i</sup>	2,992(2)
W	O <sup>·,iii</sup>	1,9305(7)
W	Cl(1) <sup>·,i</sup>	2,417(4)
W	Cl(2) <sup>·,ii</sup>	2,297(3)

**Tabelle 2-13:** Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von  $\text{WOCl}_3$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O	W	O <sup>iii</sup>	172,9(6)
Cl(1)	W	Cl(1) <sup>i</sup>	103,53(14)
Cl(2)	W	Cl(2) <sup>ii</sup>	88,6(2)
W	Cl(1)	W <sup>i</sup>	76,47(14)

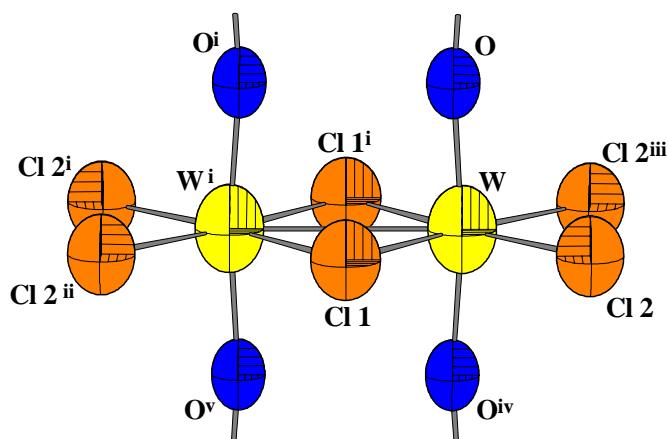
### 2.2.3 Diskussion der Struktur von $\text{WOCl}_3$

Die Struktur des  $\text{WOCl}_3$  besteht, wie bereits in Kap. 1.1 beschrieben, aus stark verzerrten  $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaedern, welche über Chloratome paarweise kantenverknüpft sind und über die *trans*-ständigen Sauerstoffatome zu einer Kolumnarstruktur entlang [001] verbunden werden. Wolfram- und Chloratome befinden sich auf einer Spiegelebene; die  $\text{W}_2\text{Cl}_6$ -Einheiten sind planar. Der W–W-Abstand in den Oktaederpaaren beträgt 2,992(2) Å. Die Bindungen der Wolframatom zu den terminalen Chloratomen Cl(2) sind mit 2,297(3) Å deutlich kürzer als die Bindungen zu den verbrückenden Chloratomen Cl(1), deren Länge 2,417(4) Å beträgt. Die kurze W–Cl(2)-Bindung ist auch als Ursache für die mit 173° relativ starke Abweichung des O–W–O-Bindungswinkels von der Linearität anzunehmen, indem die kurz gebundenen Cl(2)-Atome die O-Atome stärker elektrostatisch abstoßen als die weiter vom Wolframatom entfernten Cl(1)-Atome, so daß die Sauerstoffatome in Richtung auf letztere abgedrängt werden. Der Bindungswinkel Cl(1)–W–Cl(1)<sup>i</sup> ist mit 103,53(14)° im Vergleich mit einem regulären Oktaeder stark aufgeweitet. Dementsprechend ist der Winkel am verbrückenden Cl-Atom W–Cl(1)–W<sup>i</sup> mit 76,47(14)° deutlich komprimiert. Der Bindungswinkel der terminalen Chloratome Cl(2)–W–Cl(2)<sup>ii</sup> weicht mit 88,6(2)° nur wenig vom rechten Winkel ab.

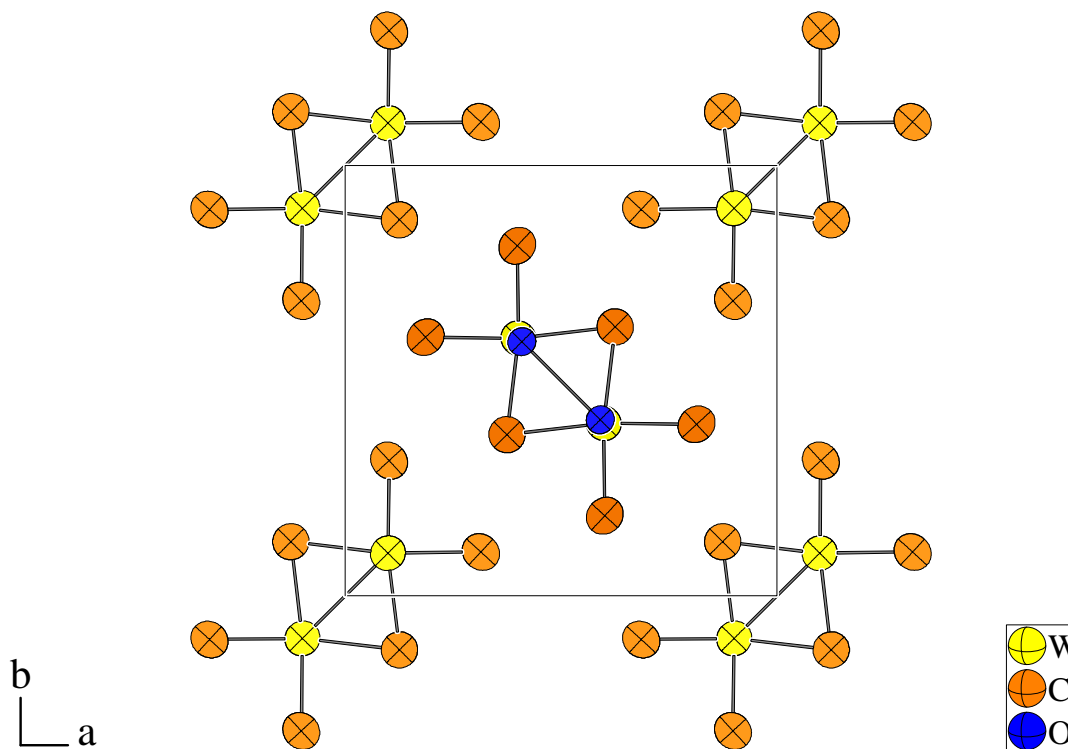
Nach COTTON weisen derartige Verzerrungen der Bindungswinkel bei kantenverknüpften Oktaedern, d.h. Winkel  $(\mu\text{-L})\text{-M}\text{-}(\mu\text{-L}) > 90^\circ$  und Winkel  $\text{M}\text{-}(\mu\text{-L})\text{-M} < 90^\circ$ , auf attraktive Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen M hin<sup>i</sup>. Liegt keine Bindung vor, etwa weil die Metallatome über keine freien Elektronen verfügen ( $d^0$ -System), so führen repulsive Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen zu Winkeln  $(\mu\text{-L})\text{-M}\text{-}(\mu\text{-L}) < 90^\circ$  und  $\text{M}\text{-}(\mu\text{-L})\text{-M} > 90^\circ$ .

<sup>i</sup> F. A. Cotton, D. de Marco, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, **20**, 3048-3051 (1981).





**Abbildung 2-14:** Kantenverknüpftes  $[WO_{22}Cl_2Cl_{22}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von  $WOCl_3$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Indices der Atome beziehen sich auf Tabelle 2-11.

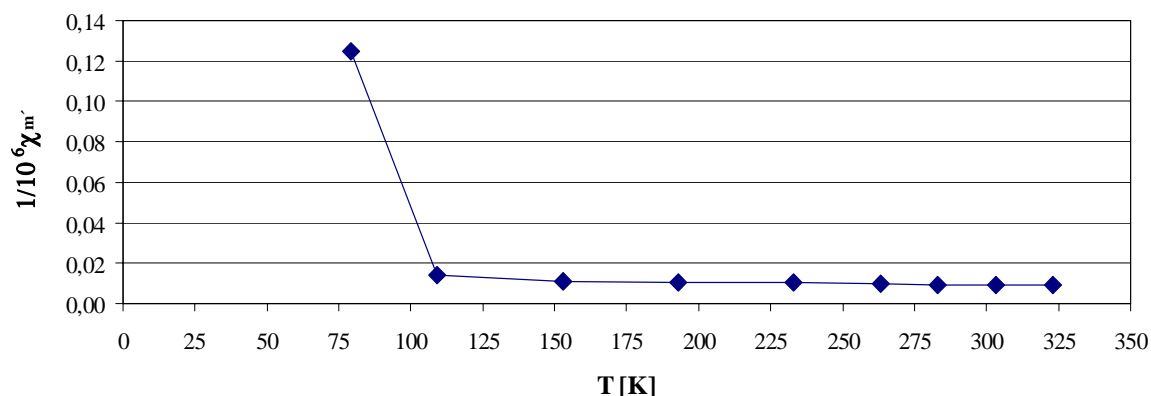


**Abbildung 2-15:** Elementarzelle von  $WOCl_3$  mit Blickrichtung längs der  $c$ -Achse. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

CROUCH *et al.*<sup>i</sup> berichten über magnetische Messungen an  $WOCl_3$ , demzufolge sich bei 323 K eine magnetische Suszeptibilität von  $\chi_{mol} = +110$  [ $10^6$  c.g.s.u.] (entsprechend  $\mu_{eff} = 0,53$  B.M.) ergibt, welche sich im Temperaturbereich bis 109 K auf  $\chi_{mol} = +71$  [ $10^6$  c.g.s.u.] ( $\mu_{eff} = 0,25$  B.M.) reduziert, um dann im Temperaturbereich bis 79 K sprung-

<sup>i</sup> P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, J. L. Frost, P. R. Marshall, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A.*, **1968**, 1061-1064.

haft auf  $\chi_{\text{mol}} = +8 [10^6 \text{ c.g.s.u}]$  ( $\mu_{\text{eff}} = 0,07 \text{ B.M.}$ ) zu fallen (vgl. Abbildung 2-16). Ein derartiger Verlauf der Suszeptibilität mit der Temperatur ist typisch für einen Antiferromagneten unterhalb der Neel-Punktes. Dies läßt den Schluß zu, daß in  $\text{WOCl}_3$  eine Spinpaarung der  $d^1$ -konfigurierten Wolframatome existiert, die auch bei Raumtemperatur nicht aufgehoben ist, das also, mit anderen Worten, eine Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung zwischen den Wolframatomen innerhalb der kantenverknüpften Oktaederpaare vorliegt.



**Abbildung 2-16:** Magnetische Suszeptibilität von  $\text{WOCl}_3$  gemäß den Messungen von CROUCH *et al.*. Aufgetragen ist  $1/10^6 \chi_{\text{mol}}$  gegen die Temperatur.

$\text{WOCl}_3$  ist isotyp zu  $\text{WOI}_3$ . Synthetisiert und am Einkristall strukturell aufgeklärt wurde die Substanz von KREBS, BRENDDEL und SCHÄFER<sup>i</sup>. Das magnetisches Verhalten ist mit dem von  $\text{WOCl}_3$  vergleichbar ( $\mu_{\text{eff}} = 0,24 \text{ B.M.}$  bei 583 K; 0,15 B.M. bei 90 K). Die Autoren vermuten auch hier eine W–W-Bindung als Ursache. Der W–W-Abstand beträgt hier 3,11 Å, für die Bindungswinkel I(1)–W–I(1), W–I(1)–W und I(2)–W–I(2)<sup>ii</sup> wurden Werte von 109,8°, 70,2° und 84,5° berichtet. Die Verzerrungen der Winkel unter Beteiligung der verbrückenden Halogenatome sind also noch stärker ausgeprägt. Die Bindungen des W-Atoms zu den terminalen Iodatomen I(2) sind mit 2,730 Å ungewöhnlicherweise länger als die Bindungen zu den verbrückenden Atomen I(1), für die ein Wert von 2,697 Å gefunden wurde. Nichtsdestotrotz sind in den gewinkelten O–W–O-Bindungen (176,2°) die Sauerstoffatome wiederum von den entfernteren terminalen Iodatomen weg nach innen gerückt.

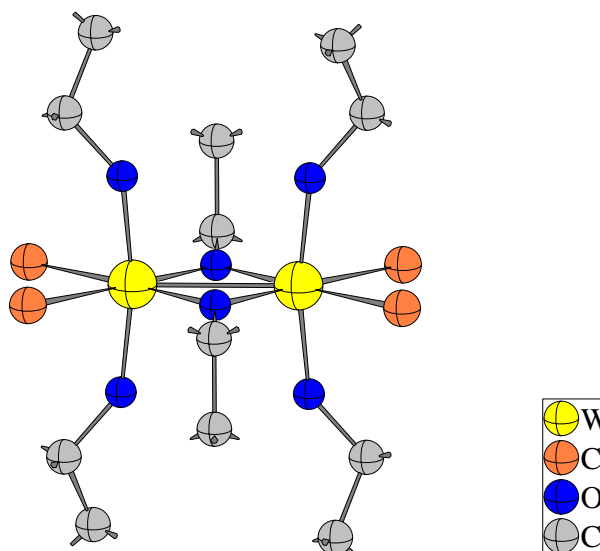
In der Struktur von Tetrachloro-tetraethoxo-di- $\mu$ -ethoxo-diwolfram(V)  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$  findet sich eine planare  $\text{Cl}_2\text{W}-(\mu\text{-O})_2\text{-WCl}_2$ -Einheit mit einem W–W-Bindung von 2,715(1) Å Länge<sup>iii</sup>. Die Bindungswinkel bezüglich der verbrückenden Sauerstoffatome sind wiederum in der oben beschriebenen charakteristischen Weise verzerrt (Winkel

<sup>i</sup> B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 127-135 (1987)

<sup>ii</sup> Die Numerierung der Atome in  $\text{WOI}_3$ ,  $\text{NbOCl}_3$  und  $\text{WOCl}_3$  ist analog. Für Abbildungen von  $\text{WOI}_3$  siehe Kap. 1.1.

<sup>iii</sup> F. A. Cotton, D. De Marco, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, **20**, 3048-3051 (1981).

$(\mu\text{-O})\text{-W-(}\mu\text{-O)}$ :  $95,1^\circ$ ,  $\text{W-(}\mu\text{-O)-W}$ :  $84,9^\circ$ ). Aus NMR-Daten wurde ein diamagnetisches Verhalten der Substanz abgeleitet, was als direkter Hinweis auf die Existenz einer Spinpaarung infolge einer W–W-Bindung zu werten ist.



**Abbildung 2-17:** Struktur des  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$ -Moleküls nach COTTON *et al.*<sup>ii</sup>. Die Radien der Atome sind willkürlich gewählt.

Im Falle von  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  findet sich ein oktaedrischer  $\text{W}_6$ -Cluster mit einer Kantenlänge (bzw. W–W-Abstand) von  $2,914 \text{ \AA}$ <sup>ii</sup>, wobei die Kanten von  $\mu_2$ -verbrückenden Chloratomen überspannt werden. Die W–Cl-Abstände betragen dabei zwischen  $2,38 \text{ \AA}$  bis  $2,42 \text{ \AA}$  bei W–Cl–W-Bindungswinkeln von  $73^\circ - 74^\circ$ <sup>iii</sup>.

Im Vergleich dazu findet man in der Struktur des  $\text{NbOCl}_3$ <sup>iv</sup> einen Nb–Nb-Abstand von  $3,911 \text{ \AA}$  und für die Bindungswinkel  $(\mu_2\text{-Cl})\text{-Nb-(}\mu_2\text{-Cl)}$ ,  $\text{Nb-(}\mu_1\text{-Cl)-Nb}$  und  $(\mu_1\text{-Cl})\text{-Nb-(}\mu_1\text{-Cl)}$  Werte von  $78,2^\circ$ ,  $100,4^\circ$  und  $101,2^\circ$ , also den Verhältnissen in  $\text{WOCl}_3$  bzw.  $\text{WOI}_3$  genau entgegengesetzt (Abbildung 2-18). Die Bindungslänge des Niobatoms zu den terminalen Chloratomen ist mit  $2,274 \text{ \AA}$  geringfügig kürzer als der entsprechenden Wert in  $\text{WOCl}_3$ , während die Bindungen zu den verbrückenden Chloratomen mit  $2,546 \text{ \AA}$  deutlich länger sind. Die Nb–O–Nb-Bindungen sind stark nach innen gewinkelt<sup>v</sup> und weisen alternierende Nb–O-Abstände auf. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $\overline{P}4_2m$ , einer nichtzentrosymmetrischen Untergruppe von  $P4_2/mnm$  (vgl. auch Kapitel 1).

<sup>i</sup> F. A. Cotton, D. De Marco, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, **20**, 3048-3051 (1981).

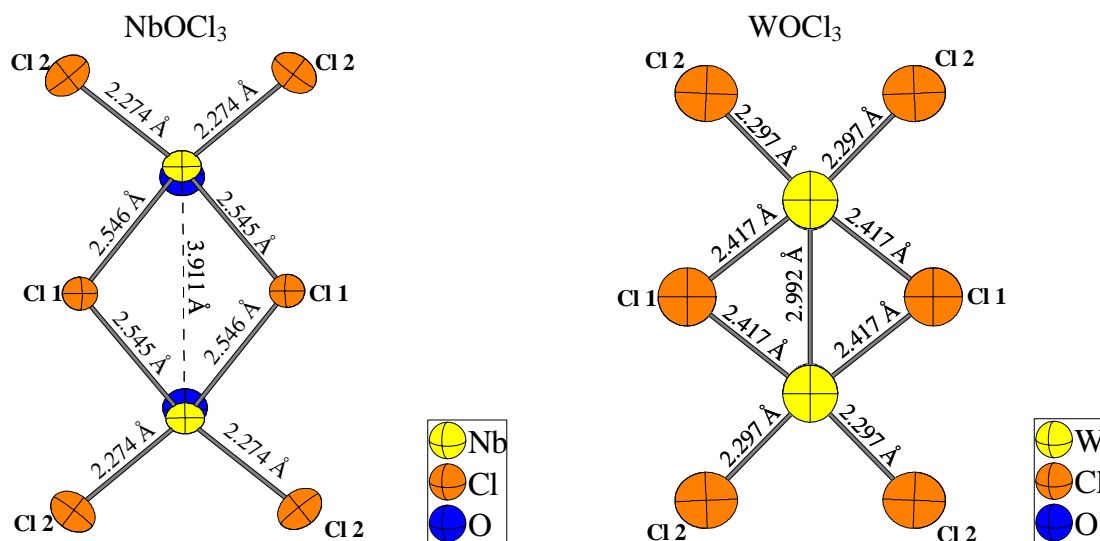
<sup>ii</sup> A. Naegele, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 244-249 (2001).

<sup>iii</sup> Allerdings ist der Cluster mit nur 78 Gerüsteelektronen nicht elektronenpräzise, d.h. es kann nicht jeder W–W-Verbindungsline ein Elektronenpaar zugewiesen werden, sondern es müssen Mehrzentrenbindungen angenommen werden.

<sup>iv</sup> M. Ströbele, H. J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 488-491 (2002).

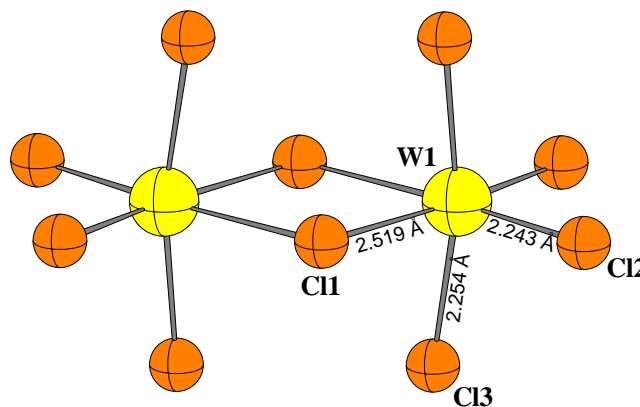
<sup>v</sup> Der Wert beträgt  $170,6^\circ$ .

$\text{WOCl}_3$  bzw.  $\text{WOI}_3$  und  $\text{NbOCl}_3$  können daher im strengen Sinne nicht als isotype Verbindungen gelten.



**Abbildung 2-18:** Vergleich der kantenverknüpften Oktaederpaare in den Strukturen von  $\text{NbOCl}_3$  (links) und  $\text{WOCl}_3$  (rechts). Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

In der Struktur des  $\text{WCl}_5^i$ , welche mit  $\alpha\text{-NbCl}_5$  isotyp ist, finden sich Paare kantenverknüpfter  $\text{WCl}_6$ -Oktaeder. Trotz der  $d^1$ -Konfiguration des Wolframs findet man hier einen W–W-Abstand von 3,814 Å ( $\alpha\text{-NbCl}_5$ : 3,962 Å) und Bindungswinkel, die den Verhältnissen im  $\text{NbOCl}_3$  gleichen<sup>ii</sup>. Damit ist die Wechselwirkung zwischen den Wolframatom hier repulsiver Natur. Auch die W–Cl-Bindungslängen sind eher mit  $\text{NbOCl}_3$  als mit  $\text{WOCl}_3$  vergleichbar: So findet sich für die Bindung zum verbrückenden Cl(1)-Atom eine Länge von 2,519 Å ( $\text{NbOCl}_3$ : 2,546 Å;  $\text{WOCl}_3$ : 2,417 Å), die Bindung zum terminalen Cl(2)-Atom ist mit 2,243 Å noch kürzer als in  $\text{NbOCl}_3$  mit 2,274 Å ( $\text{WOCl}_3$ : 2,297 Å).



**Abbildung 2-19:** Kantenverknüpftes  $\text{W}_2\text{Cl}_{10}$ -Oktaederpaar (Eigensymmetrie  $2/m$ ) aus der Struktur von  $\text{WCl}_5^i$ .

<sup>i</sup> F.A. Cotton, C.E. Rice, *Acta Cryst.B*, **34**, 2833-2834 (1978).

<sup>ii</sup> Cl(1)–W–Cl(1): 81,5°; W–Cl(1)–W: 98,5°; Cl(2)–W–Cl(2): 96,3°.

Es kann daher die Hypothese aufgestellt werden, daß die Sauerstoffatome in den kantenverbundenen ( $W_2O_{4/2}L_6$ )-Oktaederpaaren ( $L = \text{Ligand}$ ) von  $WOCl_3$ ,  $WOI_3$  oder  $W_2Cl_4(OEt)_6$  eine Verschiebung von Energieniveaus mit W–W-bindendem Charakter, die im Falle von  $(WCl_5)_2$  oberhalb des *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) angesiedelt sind, in Bereiche unterhalb des HOMO (bzw. im Falle der polymeren Verbindungen der Fermigrenze) bewirken.

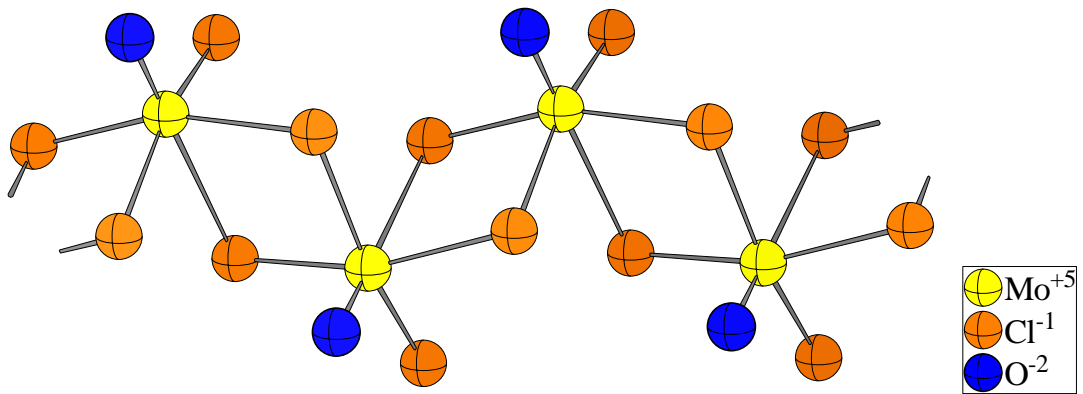
Betrachtet man die Strukturen der Molybdänoxidtrihalogenide  $MoOCl_3$ <sup>i</sup> und  $MoOBr_3$ <sup>ii</sup>, so kristallisiert die Bromverbindung vermutlich isotyp zur Struktur von  $NbOCl_3$ : Kantenverknüpfte  $[WO_{2/2}Cl_2Cl_{2/2}]$ -Oktaeder werden über die *trans*-ständigen Sauerstoffatome zu unendlichen Ketten eckenverknüpft. Trotz der  $d^1$ -Konfiguration des Molybdänatoms tritt ein langer Mo–Mo-Abstand von 3,859(13) Å auf; die Verhältnisse bezüglich der Bindungswinkel der  $Mo_2Br_4Br_{2/4}$ -Einheit gleichen ebenfalls denen von  $NbOCl_3$ . Es ist von einer repulsiven Wechselwirkung zwischen den  $d^1$ -Zentren auszugehen, ähnlich wie in  $WCl_5$ . Auch befinden sich die Molybdänatome nicht in einer Ebene mit den Bromatomen. Bei der Strukturbestimmung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P4_2/mnm$  wurden sie fehlgeordnet oberhalb und unterhalb der Ebene der Bromatome lokalisiert. Es kann vermutet werden, daß es sich bei dem zur Strukturbestimmungen dienenden Kristall um einen Inversionszwilling handelte und die Verbindung ähnlich wie  $NbOCl_3$  mit alternierenden Mo–O-Bindungslängen kristallisiert. Die magnetischen Eigenschaften sind die eines normalen Curie-Weiss-Paramagneten mit  $\mu_{\text{eff}} = 1,69$  B.M. bei 292 K und 1,43 B.M. bei 90 K. Die paramagnetische Curietemperatur ergibt sich zu  $\theta = -44$  K, was auf eine Superaustauschwechselwirkung, vermittelt über die M–O–Mo-Brücken, hinweist.

Gänzlich anders ist hingegen der Aufbau des  $MoOCl_3$ . Dessen Struktur besteht aus verzerrten  $[MoOCl_{4/2}Cl]$ -Oktaedern, welche in ihrem Aufbau den  $[WOCl_5]^{2-}$ -Oktaedern der Pentahalogenoxometallat(V)-Salze ähneln (*trans*-Effekt der Mo–O-Bindung). Diese Oktaeder sind über *cis*-ständige Chlorbrücken zu unendlichen Ketten kantenverknüpft (Abbildung 2-20), wobei das Sauerstoffatom terminal verbleibt. Der Mo–Mo-Abstand beträgt 3,841(9) Å. Die magnetischen Eigenschaften sind die eines gewöhnlichen Curie-Paramagneten,  $\mu_{\text{eff}}$  beträgt temperaturunabhängig 1,69 B.M.<sup>iii</sup>.

<sup>i</sup> M. G. B. Drew, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 22-25 (1970).

<sup>ii</sup> M. G. B. Drew, I. B. Tomkins, *Acta Cryst. B*, **26**, 1161-1165 (1970).

<sup>iii</sup> P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, J. L. Frost, P. R. Marshall, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A.*, **1968**, 1061-1064.



**Abbildung 2-20:**  ${}^{\infty}_1[\text{MoOCl}_{4/2}\text{Cl}]$ -Oktaederkette in der Struktur von  $\text{MoOCl}_3$ <sup>i</sup>.

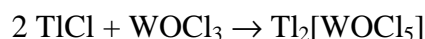
<sup>i</sup> M. G. B. Drew, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 22-25 (1970).

### 3 GEMISCHTVALENTE DI- $\mu$ -HALOGENO- DIOXOTETRAHALOGENODIWOLFRAMATE

#### 3.1 Synthese und Kristallstrukturanalyse von $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

##### 3.1.1 Synthese

30 mg (0,25 mmol) im Vakuum getrocknetes  $\text{TlCl}$  und 77 mg (0,25 mmol)  $\text{WOCl}_3$  wurden in eine ausgeheizte Glasampulle ( $l = 10$  cm,  $\varnothing = 14$  mm) gefüllt und für 2 Tage bei  $300$  °C in einem waagerechten Röhrenofen plaziert. Danach wurde die Ampulle dem Ofen entnommen und an Luft abkühlen lassen. Es resultierten blauschwarz metallisch-glänzende Nadeln von etwa rechteckigem Querschnitt sowie braune, durchsichtige Kristalle, die als  $\text{Tl}_2[\text{WOCl}_5]$  identifiziert werden konnten (siehe Kapitel 5.3):



Die Reaktion wurde mehrfach durchgeführt und erwies sich als reproduzierbar. Die Kristallnadeln sind weitgehend luftstabil.

##### 3.1.2 Kristallstrukturanalyse

Ein Kristall mit den Abmessungen  $0,008 \times 0,230 \times 0,013$  mm<sup>3</sup> wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Danach wurde mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers ein Datensatz aufgenommen. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a = 12,7050(4)$  Å;  $b = 3,7797(1)$  Å;  $c = 10,5651(3)$  Å;  $\beta = 107,840(1)^\circ$  bestimmt. Reflexe waren nur vorhanden für  $h + k = 2n$ , woraus als mögliche Raumgruppen  $C2/m$ ,  $C2$  und  $Cm$  resultieren. Im Verlauf der Verfeinerung erwies sich die Struktur als zentrosymmetrisch (Raumgruppe  $C2/m$ ). Die Rechnung konvergierte nach numerischer Absorptionskorrektur<sup>i</sup> mit vorangegangener Gestaltoptimierung<sup>ii</sup> zunächst gegen einen  $wR(F^2)$ -Wert von 2,80 %. Eine Freigabe des Besetzungsparameters des Thalliumatoms ergab eine schwache Unterbesetzung der Lage ( $SOF = 0,9832(14)$ ), wobei sich der  $wR(F^2)$ -Wert auf 2,56 % verbese-

<sup>i</sup> X-RED 1.09, STOE Data Reduction Program, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>ii</sup> X-SHAPE 1.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

serte. Der  $R(|F|)$ -Wert sank um 0,1 % und auch der Betrag der minimalen und maximalen Restelektronendichte sowie der *Goodness of Fit* wurden jeweils kleiner. Da auch alle anderen Verbindungen dieser Substanzklasse nichtstöchiometrische Zusammensetzungen aufweisen, ist die Unterbesetzung der Thalliumlage als signifikant anzusehen. Eine Verfeinerung der Raumtemperaturmessung mit den Streufaktorkoeffizienten für einfach positiv geladenes Tl ergab im Rahmen der Fehler identische Ergebnisse für die Strukturparameter des Thalliumions.

Da sich das Auslenkungsellipsoid des Thalliumatoms als vergleichsweise groß erwies (Abbildung 3-7), wurde der Kristall zusätzlich bei 210 K und 140 K vermessen. Es ergaben sich jedoch keine Hinweise auf Phasenumwandlungen oder eine Splitlage des Thalliumatoms. Die Besetzungsfaktoren der Thalliumlage ergaben sich bei den drei Temperaturen zu 0,9832(14), 0,9815(14) und 0,979(2), dies ergibt im Mittel für den Thalliumgehalt einen Wert von 0,981(2)<sup>i</sup>. Zwei weitere untersuchte Kristalle, die allerdings von schlechter Qualität waren, zeigten im Rahmen des Fehlers Vollbesetzung der Thalliumlage und bestätigten ansonsten die Ergebnisse.

Ein Vergleich der bei den drei Messungen erhaltenen Gitterkonstanten zeigt, daß die Länge der  $b$ -Achse nahezu temperaturinvariant ist. Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  schrumpfen um 0,52 % bzw. 0,58% zwischen 295 K und 140 K. Der Winkel  $\beta$  verringert sich geringfügig um  $0,31^\circ$  (entsprechend 0,29%) und das Volumen der Elementarzelle schrumpft dabei um 0,95%.

---

<sup>i</sup> Die beschriebene Verbesserung der Zuverlässigkeitsfaktoren bei Freigabe des Besetzungsparameters des Tl-Atoms ergab sich in gleicher Größenordnung auch bei den Kühlmessungen.



**Tabelle 3-1:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Tl}_{0,981(2)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$		
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin, $C 2/m$		
Meßtemperatur [K]	295(2)	210(5)	140(5)
Gitterkonstanten [Å]	$a = 12,7050(4)$ $b = 3,7797(1)$ $c = 10,5651(3)$ $\beta = 107,840(1)$	$a = 12,6664(4)$ $b = 3,7792(1)$ $c = 10,5273(4)$ $\beta = 107,656(1)$	$a = 12,6377(6)$ $b = 3,7791(2)$ $c = 10,5040(5)$ $\beta = 107,530(2)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	482,95(2)	480,19(3)	478,36(4)
Zahl der Formeleinheiten	2		
berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,617	5,649	5,671
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,230 × 0,013 × 0,008		
Strahlung	$\text{MoK}_{\alpha}$ ( $\lambda = 0,71073$ Å)		
Meßbereich [°]	$4,0 \leq 2\theta \leq 55,0$	$3,4 \leq 2\theta \leq 54,9$	$6,8 \leq 2\theta \leq 61,1$
min. / max. $hkl$	$-16 \leq h \leq 16$ $-4 \leq k \leq 4$ $-13 \leq l \leq 13$	$-16 \leq h \leq 16$ $-4 \leq k \leq 4$ $-13 \leq l \leq 13$	$-17 \leq h \leq 17$ $-5 \leq k \leq 5$ $-14 \leq l \leq 14$
Zahl der gemessenen Reflexe	4912	5391	5629
davon systematisch ausgelöscht	-	-	-
Zahl der unabhängigen Reflexe	637	632	779
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	42,01	42,25	42,41
Absorptionskorrektur	numerisch ( <i>XRED</i> )	numerisch ( <i>XRED</i> )	numerisch ( <i>XRED</i> )
min. / max. Transmission	0,0656 / 0,7398	0,2699 / 0,7253	0,3084 / 0,7374
Verlässlichkeit des Datensatzes			
$R_{\text{int}}$ [%]	3,78	3,65	4,46
$R_{\text{sigma}}$ [%]	2,09	1,98	2,73
Zahl der verfeinerten Parameter	37	37	37
Verhältnis Reflexe / Parameter	17,21	17,08	21,05
Verlässlichkeit der Verfeinerung			
$R( F )$ [%]	1,16	1,20	1,99
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	1,11 (624)	1,12 (615)	1,88 (748)
$wR(F^2)$ [%]	2,56	2,64	3,85
GooF	1,091	1,136	1,079
max. / min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	+0,76 / -0,63	+0,61 / -0,81	+1,71 / -1,78

**Tabelle 3-2:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
<b>295 K</b>							
W	4i	$m$		0,00407(1)	0	0,13710(1)	0,00999(8)
O	4i	$m$		0,0037(2)	$\frac{1}{2}$	0,1355(3)	0,0125(6)
Cl(1)	4i	$m$		0,15825(8)	0	0,05251(9)	0,0150(2)
Cl(2)	4i	$m$		0,14237(9)	0	0,34940(10)	0,0219(2)
Cl(3)	4i	$m$		-0,12787(9)	0	0,25700(10)	0,0195(2)
Tl	2d	$2/m$	0,9832(14)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,04445(15)
<b>203 K</b>							
W	4i	$m$		0,003674(13)	0	0,137255(15)	0,00724(8)
O	4i	$m$		0,0036(2)	$\frac{1}{2}$	0,1357(3)	0,0091(6)
Cl(1)	4i	$m$		0,15867(8)	0	0,05277(10)	0,0106(2)
Cl(2)	4i	$m$		0,14198(9)	0	0,35012(10)	0,0153(2)
Cl(3)	4i	$m$		-0,12873(9)	0	0,25767(10)	0,0138(2)
Tl	2d	$2/m$	0,9815(14)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,02942(13)
<b>140 K</b>							
W	4i	$m$		0,003409(17)	0	0,13736(2)	0,00638(10)
O	4i	$m$		0,0033(3)	$\frac{1}{2}$	0,1366(4)	0,0082(8)
Cl(1)	4i	$m$		0,15895(11)	0	0,05292(13)	0,0090(2)
Cl(2)	4i	$m$		0,14178(11)	0	0,35053(13)	0,0122(3)
Cl(3)	4i	$m$		-0,12950(11)	0	0,25825(13)	0,0113(3)
Tl	2d	$2/m$	0,979(2)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,01992(15)
$\overline{\text{SOF}} = 0,981(2)$							

**Tabelle 3-3:** Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>295 K</b>						
W	0,01481(11)	0,00444(11)	0,01088(11)	0	0,00417(7)	0
O	0,0163(15)	0,0077(14)	0,0139(15)	0	0,0051(12)	0
Cl(1)	0,0131(5)	0,0161(5)	0,0153(5)	0	0,0038(4)	0
Cl(2)	0,0252(6)	0,0230(6)	0,0138(5)	0	0,0006(4)	0
Cl(3)	0,0233(5)	0,0198(5)	0,0188(5)	0	0,0117(4)	0
Tl	0,0878(3)	0,01922(19)	0,02558(19)	0	0,01623(17)	0
<b>210 K</b>						
W	0,01014(11)	0,00328(11)	0,00837(11)	0	0,00293(7)	0
Cl(1)	0,0122(15)	0,0064(15)	0,0088(15)	0	0,0034(12)	0
Cl(2)	0,0093(5)	0,0114(5)	0,0110(5)	0	0,0029(4)	0
Cl(3)	0,0169(5)	0,0167(5)	0,0100(5)	0	0,0007(4)	0
O	0,0153(5)	0,0148(5)	0,0134(5)	0	0,0079(4)	0
Tl	0,0565(2)	0,01309(18)	0,01823(18)	0	0,01072(15)	0
<b>140 K</b>						
W	0,00870(13)	0,00353(13)	0,00708(13)	0	0,00264(8)	0
Cl(1)	0,0088(18)	0,0066(19)	0,0097(19)	0	0,0035(15)	0
Cl(2)	0,0086(5)	0,0093(6)	0,0092(5)	0	0,0027(5)	0
Cl(3)	0,0141(6)	0,0121(6)	0,0091(6)	0	0,0015(5)	0
O	0,0127(6)	0,0116(6)	0,0113(6)	0	0,0061(5)	0
Tl	0,0368(3)	0,0096(2)	0,0132(2)	0	0,00741(15)	0

**Tabelle 3-4:** Indices der Symmetrioperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrioperation
-	$x, y, z$
i	$-x, y, -z$
ii	$x, 1+y, z$
iii	$x, -1+y, z$
iv	$-x, -1+y, -z$
v	$-x, y, 1-z$
vi	$-x, 1+y, 1-z$

**Tabelle 3-5:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]		
		295 K	210 K	140 K
W	W <sup>i</sup>	2,8670(3)	2,8630(3)	2,8609(4)
"	O <sup>-, iii</sup>	1,8899(1)	1,8897(1)	1,8896(1)
"	Cl(1)	2,3892(10)	2,3884(10)	2,3877(13)
"	Cl(1) <sup>i</sup>	2,3947(10)	2,3948(10)	2,3947(13)
"	Cl(2)	2,3882(10)	2,3894(10)	2,3901(13)
"	Cl(3)	2,3908(10)	2,3894(10)	2,3913(13)
Tl	Cl(2) <sup>-, ii, v, vi</sup>	3,3375(9)	3,3190(9)	3,3077(11)
"	Cl(3) <sup>-, ii, v, vi</sup>	3,2010(9)	3,1959(9)	3,1927(11)

**Tabelle 3-6:** Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [ $^\circ$ ]		
			295 K	210 K	140 K
O	W	O <sup>iii</sup>	179,01(15)	179,05(16)	179,5(2)
Cl(1)	W	Cl(1) <sup>i</sup>	106,36(3)	106,47(3)	106,51(4)
Cl(2)	W	Cl(3)	86,33(4)	86,29(4)	86,29(5)
W	Cl(1)	W <sup>i</sup>	73,64(3)	73,53(3)	73,49(4)
W <sup>i</sup>	W	Cl(2)	137,51(3)	137,46(3)	137,41(3)
W <sup>i</sup>	W	Cl(3)	136,16(3)	136,25(3)	136,30(3)

### 3.1.3 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

Die Struktur des  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  besteht aus verzerrten  $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaedern, welche paarweise über Chloratome kantenverknüpft sind, wobei ein kurzer W–W-Abstand von 2,867  $\text{\AA}$  auftritt (Abbildung 3-1), welche anhand der Bandstrukturrechnungen als Bindung interpretiert werden kann (siehe hierzu auch die Diskussion in Kapitel 3.9). Die *trans*-ständigen O-Atome verbinden diese Oktaederpaare über schwach einwärts gewinkelte

W–O–W-Brücken (Winkel um  $179^\circ$ ) zu unendlichen  ${}^1_{\infty}[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_6]$ -Strängen, welche in der Elementarzelle entlang der *b*-Achse verlaufen. In Bezug auf die Kantenverknüpfung sind die Stränge nahezu parallel zur *c*-Achse orientiert. Der Abstand W–O–W entspricht der Gitterkonstanten *b* (Abbildung 3-2 und Abbildung 3-4). Die Stränge weisen in ihrer Verlaufsrichtung eine zweizählige Drehachse auf. Weiterhin kommen alle Atome auf den senkrecht zur Drehachse befindlichen Spiegelebenen zu liegen. Die W–O-Abstände in der Oktaederkette sind demzufolge äquidistant und die  $\text{W}_2\text{Cl}_6$ -Gruppierung ist planar. Die Symmetrie der Ketten ist somit  $2/m$ , obschon die Abweichungen von der *mmm*-Symmetrie nur gering sind. So beträgt der Unterschied der Winkel  $\text{W}^i\text{–W–Cl}(2)$  und  $\text{W}^i\text{–W–Cl}(3)$  lediglich  $1,3^\circ$ , und die Abstände eines W-Atoms zu den endständigen Liganden Cl(2) und Cl(3) unterscheiden sich mit  $2,3882(10)$  Å bzw.  $2,3908(10)$  Å lediglich um  $0,003$  Å. Damit sind diese Abstände *de facto* genauso lang wie diejenigen zu den verbrückenden Atomen Cl(1) und Cl(1)<sup>iii</sup>, welche  $2,3892(10)$  Å und  $2,3947(10)$  Å betragen<sup>i</sup>. Die Schwankungsbreite über alle vier W–Cl-Bindungen beträgt damit lediglich  $0,007$  Å<sup>ii</sup>.

Somit sind die Oktaederstränge sehr ähnlich denen, die in den Strukturen von  $\text{WOCl}_3$  und  $\text{WOI}_3$ <sup>iii</sup> gefunden wurden. Die W–O-Abstände sind im Vergleich zu  $\text{WOCl}_3$  geringfügig kürzer ( $0,04$  Å), während die Abstände des Wolframatoms zu den verbrückenden Chloratomen in beiden Substanzklassen *de facto* gleich sind. Auch die Verzerrung der Oktaeder bezüglich der Wolfram–Halogen-Bindungswinkel infolge der attraktiven W–W-Wechselwirkungen wird in gleicher Weise beobachtet (Winkel  $(\mu_2\text{-X})\text{–W–}(\mu_2\text{-X}) > 90^\circ$ ;  $\text{W–}(\mu_2\text{-X})\text{–W} < 90^\circ$ ;  $(\mu_1\text{-X})\text{–W–}(\mu_1\text{-X}) < 90^\circ$ ). Der Hauptunterschied zu  $\text{WOCl}_3$  liegt in der größeren Bindungslänge zwischen den Wolframatomen und den terminalen Chloratomen.

Im Gegensatz zu den Wolframoxidtrihalogeniden, bei denen den W-Atomen  $d^1$ -Konfiguration zukommt, sind hier die Oktaederstränge in Richtung der kristallographischen *c*-Achse durch  $\text{Tl}^+$ -Ionen ionisch verbunden<sup>iv</sup>. Die  $\text{Tl}^+$ -Ionen koordinieren hierbei an die endständigen Chloratome Cl(2) und Cl(3). Zum Ladungsausgleich muß pro Oktaederpaar eine negative Ladung vorhanden sein entsprechend der Formel  $[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_6]^-$ . Es sind

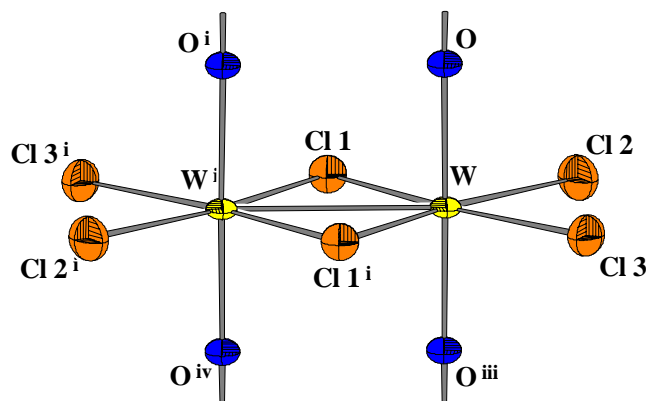
<sup>i</sup> Vergleichbare Abständen werden in Verbindungen mit  $[\text{WOCl}_5]^{2-}$ -Ionen für die Bindungslängen des Wolframatoms zu den äquatorialen Cl-Atomen gefunden (vgl. Tabelle 5-37).

<sup>ii</sup> Die vorgenannten Werte beziehen sich auf die Messung bei 295 K, jedoch ist die Temperaturabhängigkeit der Bindungslängen und -winkel marginal und die Änderungen sind meist kleiner als der Fehler der Bestimmung (siehe Tabelle 3-5 bzw. Tabelle 3-6).

<sup>iii</sup> Allerdings sind, wie bereits in Kap. 1.1 erwähnt, im  $\text{WOI}_3$  die Abstände des Wolframatoms zu den *endständigen* Iodatomen etwas länger (um  $0,04$  Å) als zu den *verbrückenden* Iodatomen.

<sup>iv</sup> Gemäß dem durch die Strukturanalyse ermittelten Besetzungsfaktor für die Tl-Lage ( $\text{SOF} = 0,981$ ) bleibt jedoch etwa jede 50. Tl-Position unbesetzt.

bei voll besetzter TI-Lage, pro  $W_2$ -Paar 3 Elektronen vorhanden. Da die Wolframatome in den Strängen bedingt durch die zweizählige Drehachse kristallographisch äquivalent sind, kann das dritte Elektron keinem bestimmten W-Atom zugeordnet werden und ergibt sich für diese eine mittlere Oxidationszahl von +4,5.



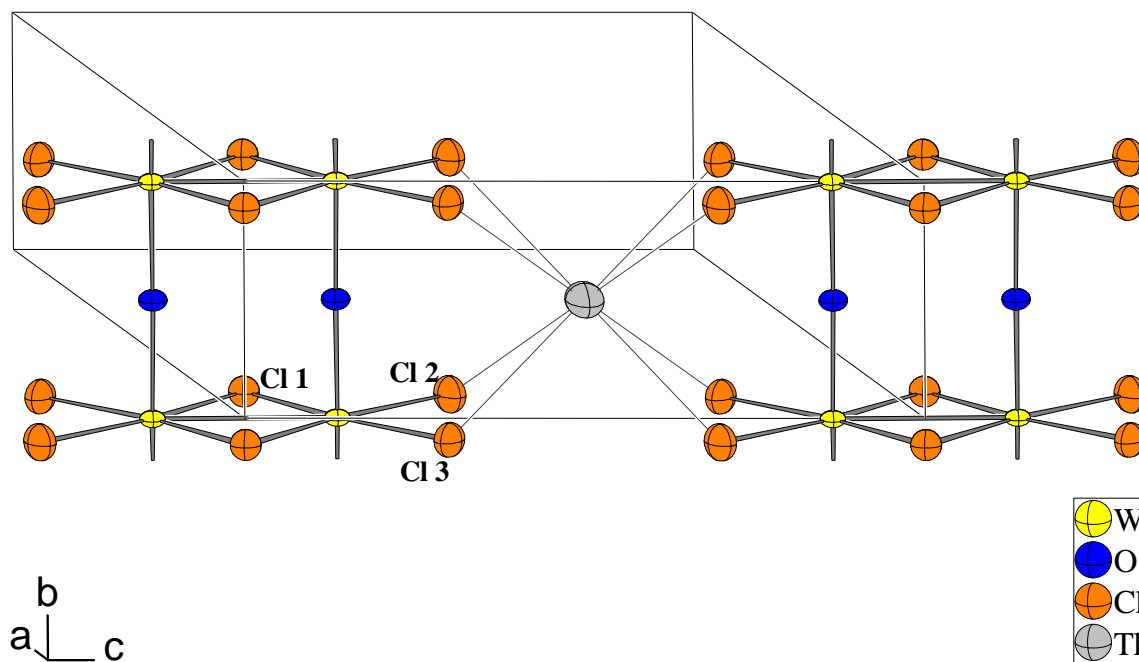
**Abbildung 3-1:** Kantenverknüpftes  $[WO_{2,2}Cl_2Cl_{2,2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von  $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$ . Die Auslenkungellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Die Schichten der durch die Thalliumionen verbundenen  ${}^1_{\infty}[W_2O_{4/2}Cl_6]^-$ -Stränge sind schwach gewellt – die Stränge sind geringfügig gegeneinander verdreht – und enthalten die Netzebenen (200) als *Least-Squares*-Ebenen. Der Winkel der W–W-Bindung zur Gittergeraden [001] beträgt  $1,968(4)^\circ$  (295 K). Der Abstand zweier Oktaederstränge innerhalb einer Schicht, bestimmt als Abstand ihrer zweizähligen Achsen, ist gleich der  $c$ -Gitterkonstanten und beträgt damit  $10,5651(3)$  Å.

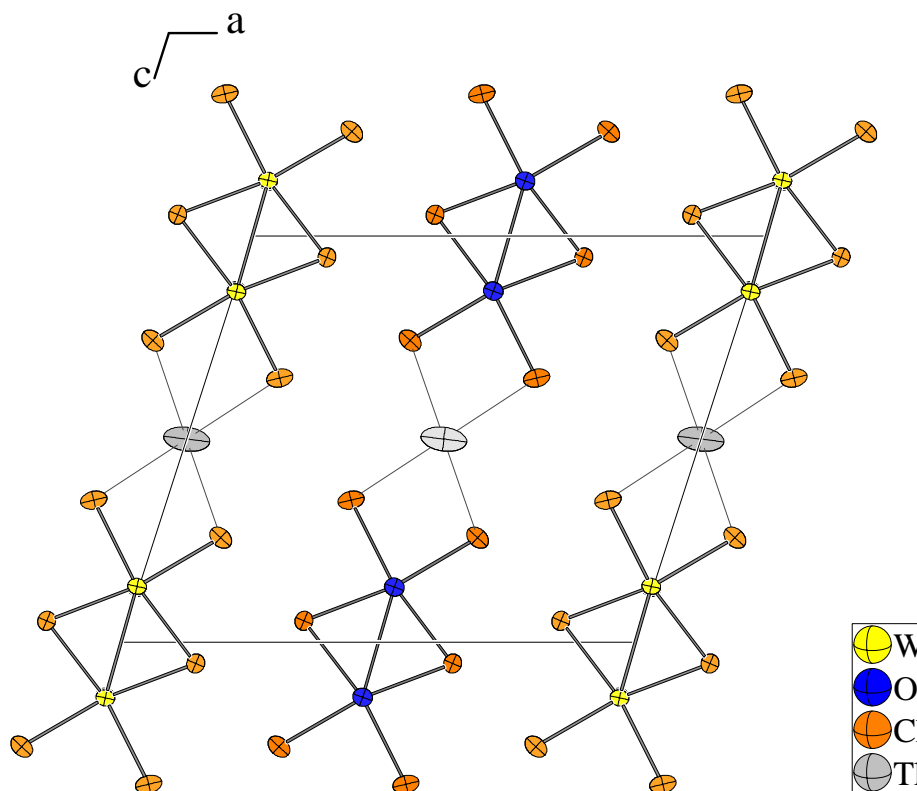
Schließlich sind sich die Schichten über van-der-Waals-Kräfte zur dreidimensionalen Struktur zusammengelagert, wobei benachbarte Schichten dabei aus Packungsgründen in Richtung [010] jeweils um eine halbe Oktaederhöhe versetzt angeordnet sind (Abbildung 3-4). Der Abstand der Netzebenen (200) als Maß des Schichtabstandes beträgt  $6,0470(2)$  Å.

In Richtung [100] bildet sich ein Schrägstapel aus, dessen Scherung gleich dem monoklinen Winkel  $\beta$  ist. Dies bewirkt, daß die zu einem Thalliumion nächstgelegenen Atome der Nachbarschichten, quasi in erweiterter Koordinationssphäre<sup>i</sup>, stets endständige Cl(2)-Atome sind. Läßt man die Versetzung der Schichten in Richtung [010] außer acht, so resultiert eine Stapelfolge, die als AA charakterisiert werden kann.

<sup>i</sup> Der Begriff „Koordinationssphäre“ dient hier nur zur Verdeutlichung der geometrischen Verhältnisse, der betreffende Abstand beträgt immerhin  $4,330$  Å.

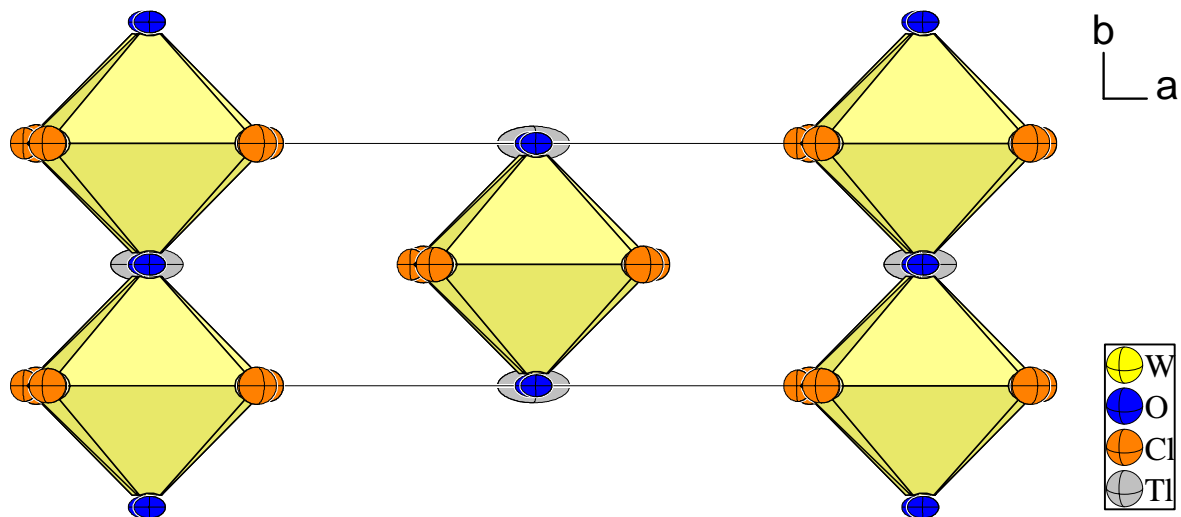


**Abbildung 3-2:** Ansicht zweier  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die Thalliumionen. Die Kanten der Elementarzelle sind dünn eingezeichnet. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 3-3:** Elementarzelle von  $\text{Tl}_{0.98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge, basierend auf Messung bei 295 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Dieses Bauprinzip, kovalente Bindung in Richtung [010], ionogene Verknüpfung in Richtung [001] und Zusammenhalt über van-der-Waals-Kräfte in Richtung [100], spiegelt sich auch in der Morphologie der Kristalle wieder. Die Oktaederstränge laufen entlang der Längsachse der Nadel, die breite Nadelseite korrespondiert mit der Richtung der ionischen Verknüpfung der Stränge durch die Thalliumionen und die schmale Nadelseite mit der Stapelrichtung der Schichten. Auch an das thermische Verhalten der Gitterkonstanten (siehe Kap 3.1.2) sei erinnert: In Richtung der temperaturinvarianten  $b$ -Achse verlaufen die vergleichsweise starren W–O–W-Brücken, während in Richtung der  $c$ -Achse die ionogenen Tl–Cl-Kontakte eine Schrumpfung der Achse um 0,58% ermöglichen. Die  $a$ -Achse als Stapelrichtung der Schichten schrumpft um 0,52%.



**Abbildung 3-4:** Polyederdarstellung der Elementarzelle von  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  mit Blickrichtung längs der Schichten, parallel zur  $c$ -Achse, basierend auf den Daten der 295 K-Messung. Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Die Thalliumionen, welche sich auf einer Punktlage mit  $2/m$ -Symmetrie befinden, werden von acht endständigen Chloratomen in Form eines verzerrten Quaders koordiniert. Die Tl–Cl Abstände betragen bei 295 K  $4 \times 3,3375(9)$  Å (Cl (2)) und  $4 \times 3,2010(9)$  Å (Cl(3), Abbildung 3-7). Bei Abkühlung auf 140 K verkleinert sich der Abstand zu Cl(2) um 0,03 Å auf  $3,3077(11)$  Å (–0,89 %), während die Schrumpfung des Abstandes zu Cl(3) mit knapp 0,01 Å auf  $3,1927(11)$  Å (–0,26 %) weniger stark ausfällt. Wie erwähnt, sind die Tl-Ionen insbesondere senkrecht zu den Schichten stark aus ihrer Ruhelage ausgelenkt, jedoch sinkt das Verhältnis der größten zur kleinsten Auslenkung  $R_{\max} / R_{\min}$  von 4,67 bei 295 K auf 3,88 bei 140 K (siehe Abbildung 3-6). Die Valenzsumme<sup>i</sup> des Thalliumions ergibt sich

<sup>i</sup> I. D. Brown, in: *Structure Correlation*, Bd. 2, H. B. Bürgi, J. Dunitz (Hrsg.), VCH, Weinheim (1994).



zu 1,197<sup>i</sup>, dies sind knapp 20 % mehr als der Erwartungswert von 1 für ein einfach positiv geladenes Kation.

Eine Auftragung der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren gegen die Temperatur (siehe Abbildung 3-5) und Extrapolation auf 0 K ergab für das W- und O-Atom sowie für die Cl-Atome jeweils einen Ordinatenwert von nahe 0 Å<sup>2ii</sup>. Für das Thalliumatom jedoch ergibt sich ein physikalisch undefinierter negativer Wert. Trägt man die Prinzipalachsen des anisotropen Auslenkungsellipsoides<sup>iii</sup> des Tl-Atoms gegen die Temperatur auf und extrapoliert linear auf eine Temperatur von 0 K, so erkennt man, daß die R<sub>1</sub>-Komponente, welche entlang der kristallographischen *a*-Achse verläuft, für dieses Verhalten verantwortlich ist. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß das thermische Verhalten der R<sub>1</sub>-Komponente durch ein Polynom zweiter Ordnung zu beschreiben ist; in Richtung der *a*-Achse nimmt die Auslenkung des Thalliumatoms mit der Temperatur überproportional zu: Bei 295 K wird die R(1)-Komponente um ca. 15 % größer gefunden als es bei linearem Verhalten zu erwarten wäre. Eine Splitlage des Tl-Atoms kann als Ursache ausgeschlossen werden, da dann die R(1)-Komponente, extrapoliert auf 0 K, größer als die R<sub>2</sub>- bzw. R<sub>3</sub>-Komponente sein sollte.

**Tabelle 3-7:** Elektrostatische Valenzsumme für das Tl<sup>+</sup>-Ion<sup>iv</sup> in der Struktur von Tl<sub>0,98</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]. Die Indices der Atome beziehen sich auf Tabelle 3-4.

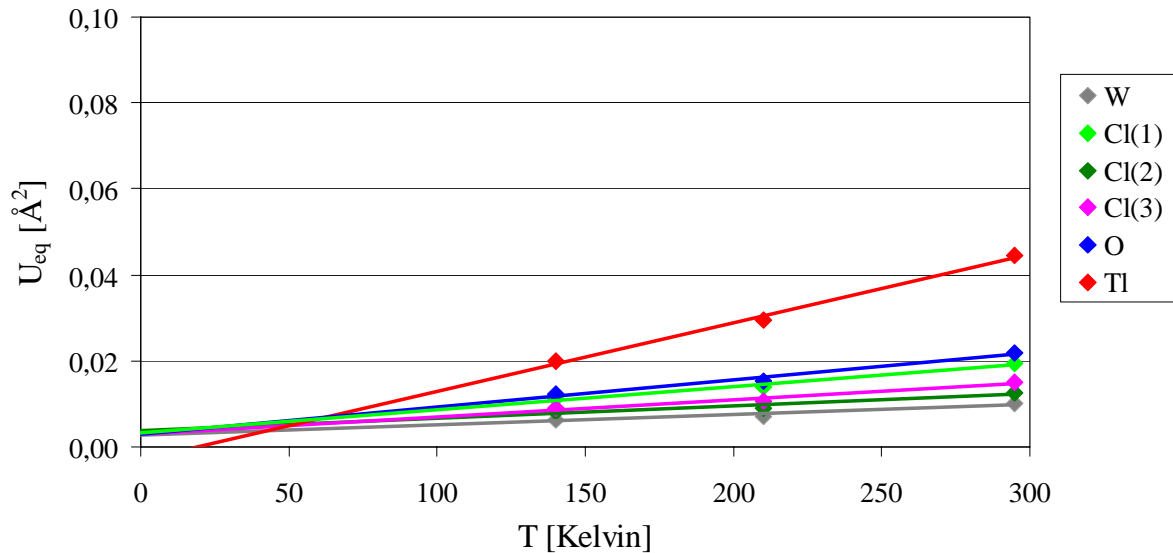
Atom	Abstand Tl <sup>+</sup> -Cl <sup>-</sup> [Å]	Beitrag Valenzsumme
Cl(3) <sup>-ii,v,vi</sup>	3,201	4 × 0,177
Cl(2) <sup>-ii,v,vi</sup>	3,337	4 × 0,123
<b>Summe (Abweichung) =</b>		<b>1,197 (+0,197)</b>

<sup>i</sup> Für die übrigen Atome der Struktur ergeben sich folgende Werte (Parameter nach Brese, O'Keefe (1991):  $r_0(\text{W}^{+6}-\text{Cl}^{-1}) = 2,27 \text{ \AA}$ ,  $r_0(\text{W}^{+6}-\text{O}^{-2}) = 1,921 \text{ \AA}$ ,  $r_0(\text{Cl}^{-1}-\text{Tl}^{+1}) = 2,56 \text{ \AA}$ ; jeweils  $b = 0,37$ ): W = 5,06 (+0,506); O = 2,18 (+0,18); Cl(1) = 1,44 (+0,44); Cl(2) = 0,97 (-0,03); Cl(3) = 1,08 (+0,08) (Abweichung jeweils in Klammern). Angesichts der deutlichen Abweichungen vom Erwartungswert bei den Atomen W und Cl(1) ist zu beachten, daß in Clusterverbindungen die Valenzsummenregel oft durchbrochen wird. (I. D. Brown, in: *Structure Correlation*, Bd. 2, H. B. Bürgi, J. Dunitz (Hrsg.), VCH, Weinheim (1994)). Zum Vergleich beträgt in NbOCl<sub>3</sub> (Ströbele, Meyer (2002), siehe Kapitel 1.1) die Valenzsumme für Nb 4,90 (-0,10), für Cl(1) 0,95 (-0,05), für Cl(2) 0,998 (-0,01), für O 1,97 (-0,03).  $r_0(\text{Nb}^{+5}-\text{Cl}^{-1}) = 2,27 \text{ \AA}$ ,  $r_0(\text{Nb}^{+5}-\text{O}^{-2}) = 1,911 \text{ \AA}$ , jeweils  $b = 0,37$  (Brese, O'Keefe (1991)). Dies kann als eindruckliches Beispiel für das Ausmaß der Bindungsverzerrung am verbückenden Chloratom Cl(1) durch die W-W-Bindung in den di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframaten gewertet werden.

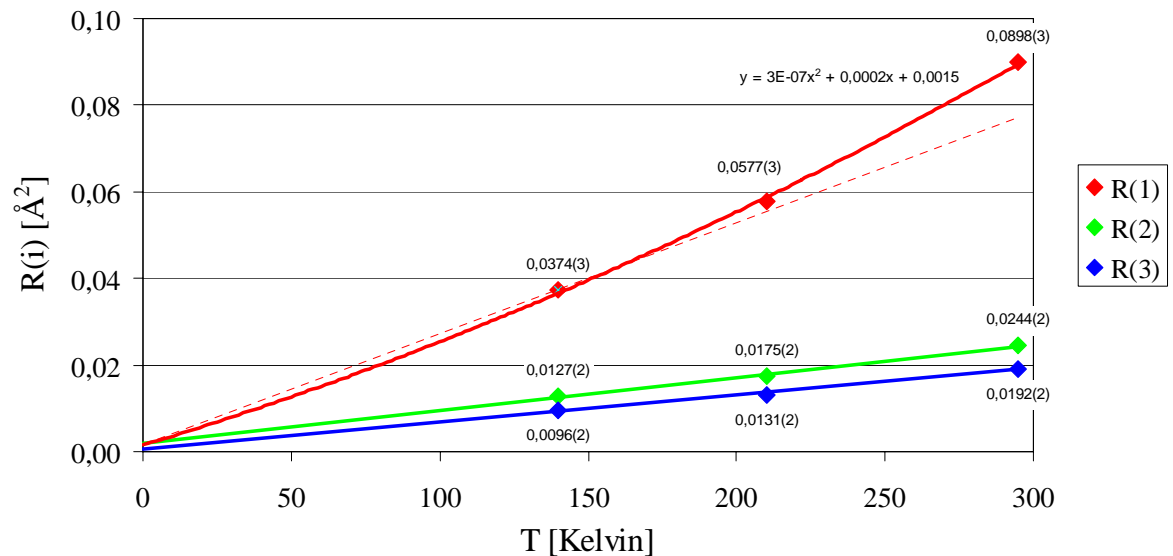
<sup>ii</sup> Die geringe verbleibende Restauslenkung von etwa 0,003 Å<sup>2</sup> wurde in ähnlicher Größenordnung auch bei Ag[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], (NH<sub>4</sub>)[NbOBr<sub>4</sub>], Cs<sub>2</sub>[WOBBr<sub>5</sub>] und Cs<sub>2</sub>[WOCl<sub>5</sub>] gefunden (siehe jeweils dort).

<sup>iii</sup> Berechnet aus den U<sub>ij</sub>-Werten mit Hilfe des Programms „PARST“ (M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 659 (1995)).

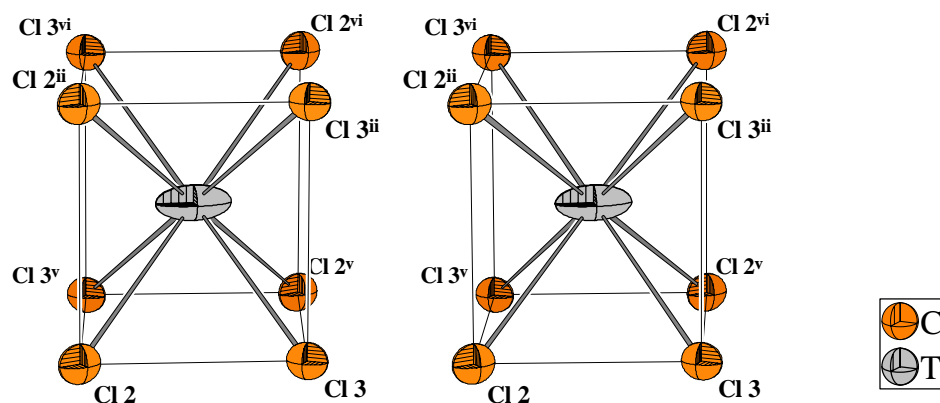
<sup>iv</sup>  $b = 0,37$ ;  $r_0 = 2,56 \text{ \AA}$ . N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **B47**, 192-197 (1991).



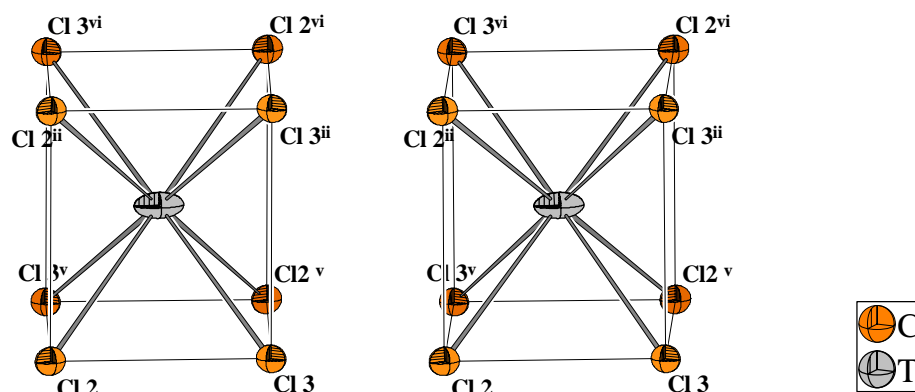
**Abbildung 3-5:** Lineare Extrapolation der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren  $U_{eq}$  von  $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$  auf  $T = 0$  K.



**Abbildung 3-6:** Auftragung der Prinzipalkomponenten des anisotropen Auslenkungsellipsoides des Tl-Atoms in der Struktur von  $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$  gegen die Temperatur. Die R(2) und R(3)-Komponenten wurden durch lineare Regression auf  $T = 0$  K extrapoliert. Die R(1)-Komponente wurde mit Hilfe eines Polynoms zweiten Grades extrapoliert. Eine lineare Extrapolation nur unter Verwendung des Meßpunktes bei 140 K ist dünn gestrichelt eingezeichnet. In beiden Fällen wurde ein y-Achsenabschnitt von  $0,0015 \text{ \AA}^2$  festgelegt.



**Abbildung 3-7:** Stereoskopische Ansicht der Koordination der  $Tl^+$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von  $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$  bei 295 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 3-8:** Stereoskopische Ansicht der Koordination der  $Tl^+$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von  $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$  bei 140 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Maßstab und Orientierung wurden analog zu Abbildung 3-7 gewählt.

Das  $Tl^+$ -Ion in  $Tl^+[Tl^{3+}Cl_4^-]$  („ $TlCl_2$ “) <sup>i</sup> ist ebenfalls achtfach von Chloratomen koordiniert, jedoch gleicht das Koordinationspolyeder eher einem stark verzerrten quadratischen Antiprisma, wobei die  $Tl-Cl$ -Abstände  $4 \times 3,27 \text{ \AA}$  und  $4 \times 3,29 \text{ \AA}$  betragen. Damit sind sie geringfügig länger wie das Mittel der  $Tl-Cl$ -Abstände in  $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$ , welches  $3,269 \text{ \AA}$  beträgt. Die Valenzsumme des  $Tl^+$ -Ions errechnet sich zu 1,148. In  $TlCl_2$  <sup>ii</sup> beträgt der  $Tl-Cl$ -Abstand  $3,327 \text{ \AA}$ , wobei das  $Tl^+$ -Ion von 8 Cl-Atomen in Form eines regulären Würfels umgeben ist (CsCl-Typ). Die Valenzsumme für  $Tl^+$ -Ion ergibt sich hier zu 1,001. Damit sind die  $Tl-Cl$ -Abstände in  $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$  als vergleichsweise kurz anzusehen.

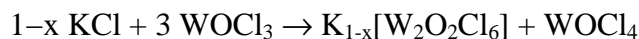
<sup>i</sup> G. Thiele, W. Rink, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 231-235 (1975).

<sup>ii</sup> M. A. Popova, T. J. Darvojd, M- A. Gurevich, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **11**, 1236-1238 (1966).

## 3.2 Synthese und Kristallstrukturanalyse von $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$

### 3.2.1 Synthese

0,5 mmol (37 mg) im Vakuum getrocknetes KCl 0,5 mmol  $WOCl_3$  (153 mg) sowie ca. 2 mg Fe-Pulver wurden miteinander vermörsert, zu einer Tablette von 9 mm Durchmesser gepreßt und in einer ausgeheizten und im Vakuum verschmolzenen Glasampulle (l = 8 cm,  $\varnothing = 1,2$  cm) für 4 Tage bei 350 °C in einem waagerechten Röhrenofen plaziert. Danach wurde die Ampulle zur Begutachtung dem Ofen entnommen und anschließend noch einmal für 14 Tage auf 375 °C erhitzt. Es resultierten blauschwarz metallisch-glänzende Nadeln, die auf dem ehemaligen Eduktpressling aufgewachsen waren. Der röntgenographisch untersuchte Kristall wies die Zusammensetzung  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$  auf:



Elektronenstrahl-Mikroanalysen (ESMA) an insgesamt drei Kristallnadeln (s.u.) ergaben jeweils ein K / W-Verhältnis von ca. 0,40(3) : 1, so daß sich im Mittel eine Zusammensetzung  $K_{0,80(5)}[W_2O_2Cl_6]$  ergibt. Ein Transport der Kristalle im Temperaturgradienten wurde nicht beobachtet. Der ehemaligen Eduktpressling bestand pulverröntgenographischen Untersuchungen zufolge zu ca.  $\frac{2}{3}$  aus  $K_{1-x}[W_2O_2Cl_6]$  und zu ca.  $\frac{1}{3}$  aus einer Substanz, die durch Vergleich mit dem Beugungsdiagramm von  $K_2[NbOCl_5]$  (siehe Kapitel 5.5) als  $K_2[WOCl_5]$  zu identifizieren ist. Zuverlässige Werte bezüglich der Gitterkonstanten konnten jedoch nicht ermittelt werden.

### 3.2.2 Elektronenstrahl-Mikroanalyse

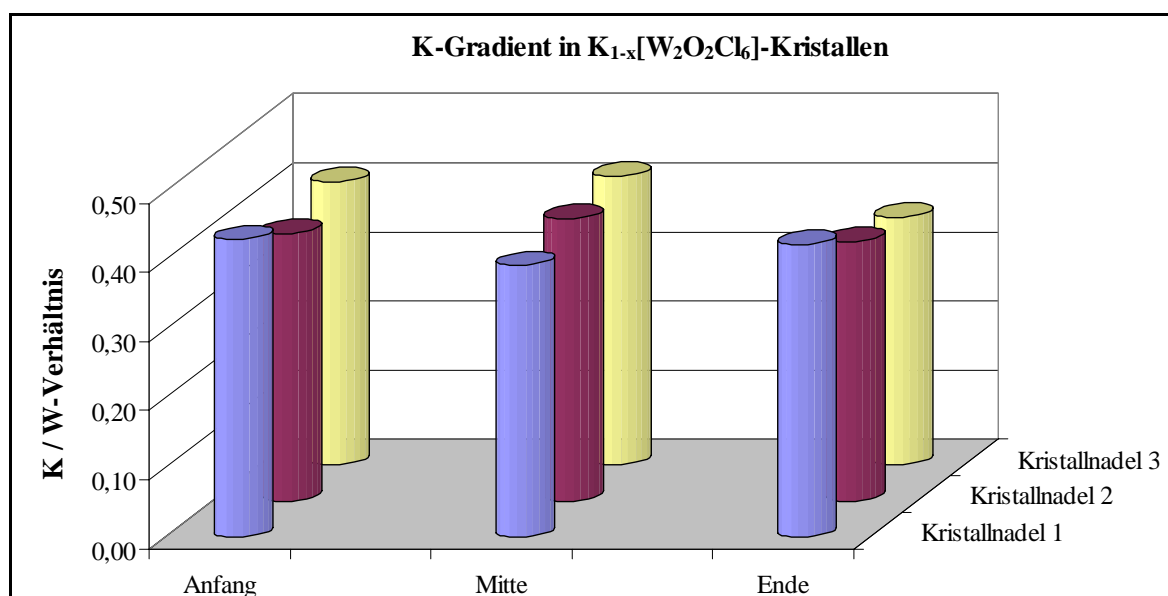
Da nicht auszuschließen ist, daß sich während des Kristallwachstums durch lokale Verarmung an KCl im Eduktkuchen ein Gradient bezüglich des  $M^+$ -Gehaltes in den Kristallen ausbildet, wurden an Kristallen von  $K_{0,8}[W_2O_2Cl_6]$  Elektronenstrahl-Mikroanalysen (ESMA) durchgeführt. Es wurde eine Stichprobe von drei Kristallnadeln ausgewählt, die jeweils drei mal an drei Stellen beprobt wurden. Durch Reste von Eduktkuchen oder der Art der gegenseitigen Verwachsung<sup>i</sup> konnte die ursprüngliche Wachstumsrichtung festgestellt werden. Hierbei zeigte sich jedoch im Rahmen der Genauigkeit, daß die untersuchten Kristallnadeln keinen feststellbaren Gradienten bezüglich des  $K^+$ -Gehaltes entlang der Nadelachse aufwiesen. Ein Standard wurde nicht verwendet, auch auf eine Einbettung der

<sup>i</sup> V-förmig aufeinandergewachsene Kristalle.

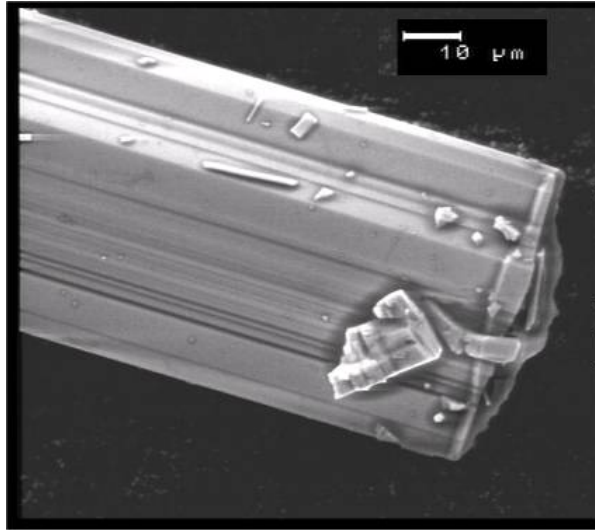
Probe in Harz mit anschließendem Anschleifen mußte wegen der Wasserempfindlichkeit der Probe verzichtet werden.

**Tabelle 3-8:** Ergebnisse der Elektronenstrahl-Mikroanalyse an  $K_{0,8}[W_2O_2Cl_6]$ -Kristallen. „Anfang“ entspricht dem dem Eduktkuchen zugewandten Ende der Kristallnadeln.

Ort der Messung	K / W-Verhältnis					
	Kristall 3		Kristall 2		Kristall 1	
	Messung	Mittelwert	Messung	Mittelwert	Messung	Mittelwert
Anfang	0,421	0,409(11)	0,371	0,388(17)	0,439	0,432(5)
	0,396		0,383		0,429	
	0,412		0,410		0,427	
Mitte	0,442	0,417(19)	0,420	0,409(11)	0,400	0,394(11)
	0,394		0,394		0,379	
	0,416		0,412		0,404	
Ende	0,341	0,358(15)	0,364	0,38(3)	0,422	0,424(9)
	0,354		0,415		0,414	
	0,378		0,348		0,436	



**Abbildung 3-9:** Graphische Auftragung der mittleren Kaliumgehalte der  $K_{0,8}[W_2O_2Cl_6]$ -Kristalle pro Meßpunkt in Abhängigkeit vom Ort der Messung.



**Abbildung 3-10:** Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Bruchstücks eines  $K_{0,8}[W_2O_2Cl_6]$ -Kristalls.

### 3.2.3 Kristallstrukturanalyse

Ein Kristall von  $0,14 \times 0,02 \times 0,01 \text{ mm}^3$  wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers bei Raumtemperatur ein Datensatz aufgenommen, wobei sich ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 12,812(3) \text{ \AA}$ ;  $b = 3,7779(6) \text{ \AA}$ ;  $c = 10,196(3) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 107,422(8)^\circ$  ergab. Das Diffraktionsvermögen des Kristalls erwies sich aufgrund der geringen Kristallgröße als mäßig. Reflexe waren nur vorhanden für  $h + k = 2n$ , woraus als mögliche Raumgruppen  $C2/m$ ,  $C2$  und  $Cm$  resultieren, wobei sich während der Strukturverfeinerung die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/m$  als korrekt erwies. Aufgrund der zu  $Tl[W_2O_2Cl_6]$  ähnlichen Gitterkonstanten wurde eine Isotypie beider Verbindungen vermutet. Daher wurde auf eine Strukturlösung verzichtet und gleich mit der Strukturverfeinerung anhand der Lageparameter der Struktur von  $Tl[W_2O_2Cl_6]$  begonnen, wobei sich die Isotypie bestätigte. Bei Freigabe des Besetzungsparameters des Kaliumatoms ergab sich eine Unterbesetzung der Lage ( $SOF = 0,84(2)$ ). Die Rechnung konvergierte gegen einen  $wR(F^2)$ -Wert von 6,82 %, wobei der Datensatz zuvor einer numerischen Absorptionskorrektur<sup>i</sup> mit Gestaltoptimierung<sup>ii</sup> unterzogen worden war.

Eine Verfeinerung mit Streufaktorkoeffizienten für das  $K^+$ -Ion ergab im Rahmen der Fehler identische Ergebnisse.

<sup>i</sup> X-RED 1.09, STOE Data Reduction Program, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>ii</sup> X-SHAPE 1.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

**Tabelle 3-9:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$K_{0,84(2)}[W_2O_2Cl_6]$
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; $C 2/m$
Meßtemperatur [K]	295
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 12,812(3)$ $b = 3,7779(6)$ ; $\beta = 107,422(8)^\circ$ $c = 10,196(3)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	470,9(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	4,60
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	$0,142 \times 0,023 \times 0,003$
Strahlung	$MoK_{\alpha}$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Meßbereich	$6,7 \leq 2\theta \leq 54,99$
min. / max. $h k l$	$-14 \leq h \leq 15$ , $-4 \leq k \leq 3$ ; $-9 \leq l \leq 12$
Zahl der gemessenen Reflexe	1010
davon systematisch ausgelöscht	-
Zahl der unabhängigen Reflexe	477
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	26,43
Absorptionskorrektur	numerisch (XRED)
min. / max. Transmission	0,5766 / 0,9136
Verlässlichkeit des Datensatzes	
$R_{\text{int}}$ [%]	6,47
$R_{\text{sigma}}$ [%]	8,43
Zahl der verfeinerten Parameter	37
Verhältnis Reflexe / Parameter	12,0
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
$R( F )$ [%]	7,34
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	4,43 (359)
$wR(F^2)$ [%]	5,85
Goof	1,136
max. / min. Restelektronendichte [ $e^- / \text{\AA}^3$ ]	+1,75 / -1,91

**Tabelle 3-10:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
W	4i	$m$		0,00376(7)	0	0,141521(8)	0,0136(3)
O	4i	$m$		0,0033(11)	$\frac{1}{2}$	0,1391(12)	0,019(3)
Cl(1)	4i	$m$		0,1570(4)	0	0,0543(5)	0,0180(12)
Cl(2)	4i	$m$		0,1402(5)	0	0,3601(5)	0,0247(13)
Cl(3)	4i	$m$		-0,1259(5)	0	0,2690(5)	0,0261(13)
K	2d	$2/m$	0,84(2)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,035(4)

**Tabelle 3-11:** Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W	0,0182(5)	0,0050(4)	0,0172(5)	0	0,0045(3)	0
O	0,023(8)	0,014(5)	0,017(7)	0	0,003(6)	0
Cl(1)	0,013(3)	0,018(2)	0,021(3)	0	0,002(2)	0
Cl(2)	0,025(3)	0,026(2)	0,017(3)	0	-0,001(2)	0
Cl(3)	0,031(3)	0,021(2)	0,030(3)	0	0,015(3)	0
K	0,071(8)	0,014(4)	0,023(5)	0	0,015(5)	0

**Tabelle 3-12:** Indices der Symmetrieoperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrieoperation
-	$x, y, z$
i	$-x, y, -z$
ii	$x, 1+y, z$
iii	$x, -1+y, z$
iv	$-x, -1+y, -z$
v	$-x, y, 1-z$
vi	$-x, 1+y, 1-z$



**Tabelle 3-13:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Struktur von  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

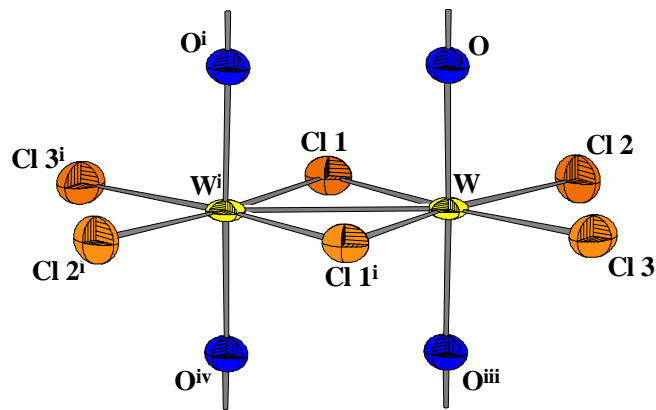
Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
W	W <sup>i</sup>	2,859(2)
W	O <sup>-, iii</sup>	1,8891(3)
W	Cl(1)	2,386(6)
W	Cl(1) <sup>i</sup>	2,401(4)
W	Cl(2)	2,385(4)
W	Cl(3)	2,396(6)
K	Cl(2) <sup>-, ii, v, vi</sup>	3,219(5)
K	Cl(3) <sup>-, ii, v, vi</sup>	3,073(4)

**Tabelle 3-14:** Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

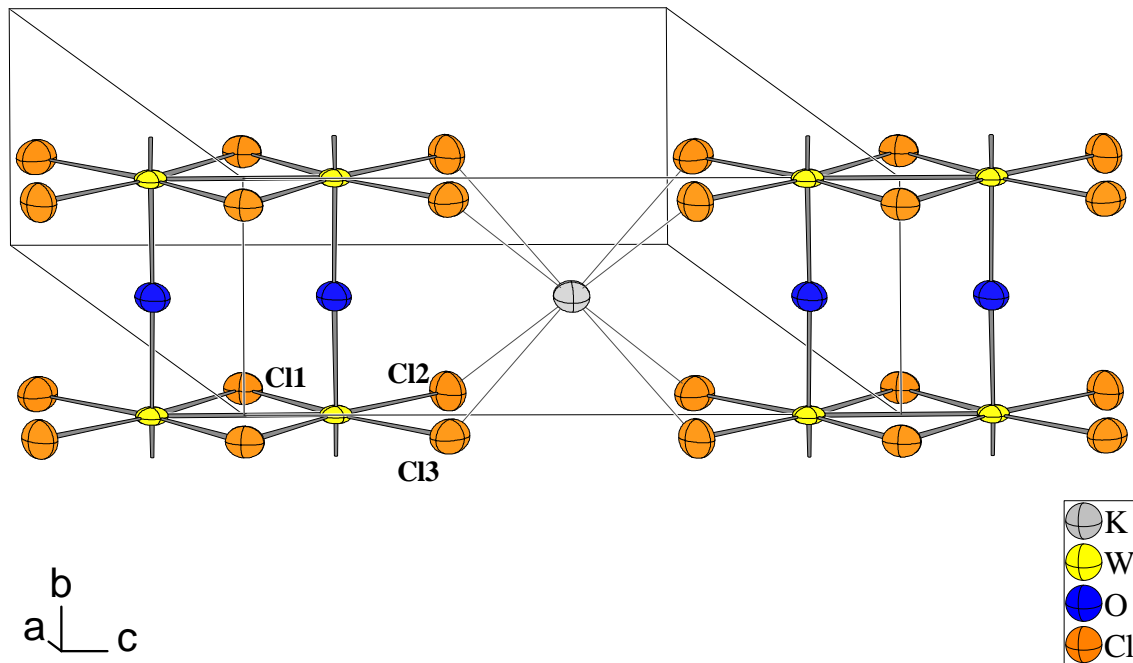
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O	W	O <sup>iii</sup>	178,6(8)
Cl(1)	W	Cl(1) <sup>i</sup>	106,67(14)
Cl(2)	W	Cl(3)	85,78(19)
W	Cl(1)	W <sup>i</sup>	73,33(14)
W <sup>i</sup>	W	Cl(2)	137,58(18)
W <sup>i</sup>	W	Cl(3)	136,70(13)

### 3.2.4 Diskussion der Kristallstruktur von $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$

Die Struktur von  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$  ist isotyp zu der von  $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$ . Abstände und Winkel in den  ${}^1_{\infty}[W_2O_{4/2}Cl_6]^-$ -Ketten sind im Rahmen der Fehler identisch, so daß bezüglich deren Diskussion auf Kapitel 3.1.3 verwiesen wird. Bedingt durch die stärkere Unterbesetzung der Kaliumlage im Vergleich zur Thalliumlage ergibt sich für die Wolframato-me in  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$  eine formale Oxidationsstufe von +4,58.



**Abbildung 3-11:** Kantenverknüpftes [WO<sub>2,2</sub>Cl<sub>2</sub>Cl<sub>2,2</sub>]-Oktaederpaar in der Struktur von K<sub>0,84</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]. Symmetrieezeugte Atome sind durch hochgestellte Indices gekennzeichnet (siehe Tabelle 3-12). Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Der Maßstab der Abbildung ist identisch mit Abbildung 3-1.

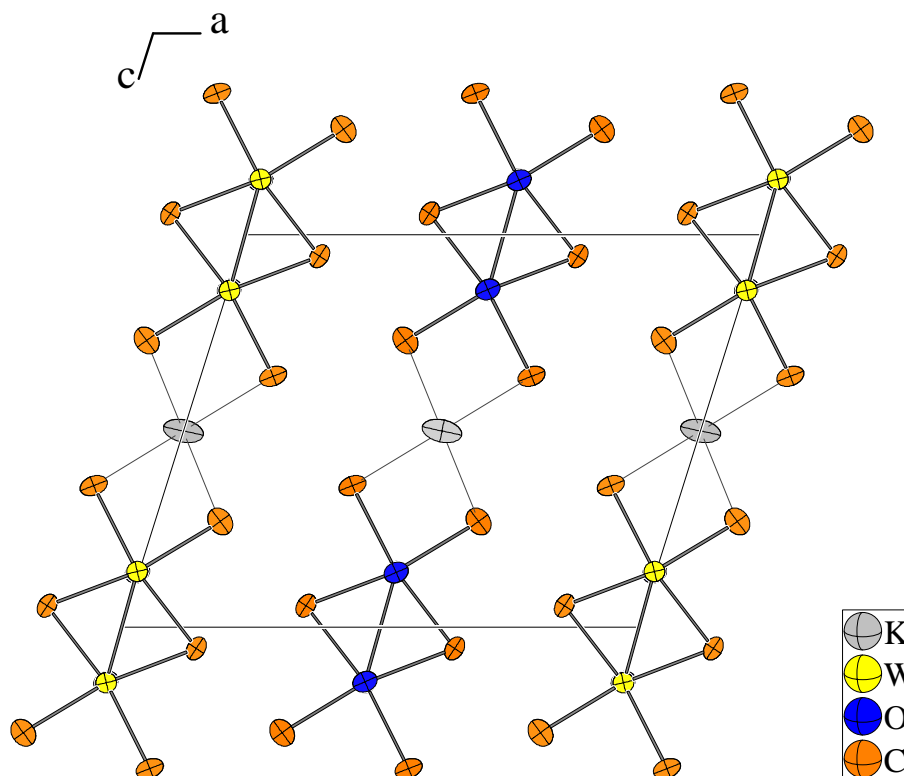


**Abbildung 3-12:** Ansicht zweier  $\frac{1}{2}$ [W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Stränge und deren Verknüpfung durch die Kaliumionen. Die Kanten der Elementarzelle sind dünn eingezeichnet. Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Orientierung und Maßstab der Abbildung sind identisch Abbildung 3-2.

Setzt man den Ionenradius des Tl<sup>+</sup>-Ions von 173 pm gleich 100 %, so beträgt der Ionenradius des K<sup>+</sup>-Ions 95 % (165 pm)<sup>i</sup>. Während die Gitterkonstante  $b$ , die dem Verlauf der Oktaederketten parallel ist, denn auch erwartungsgemäß gleich der der Thalliumverbindung ist, macht sich die geringere Größe des Kaliumions in der Kontraktion der  $c$ -Gitterkonstante, welche gleichzeitig den Abstand der zweizähligen Achsen zweier durch

<sup>i</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).

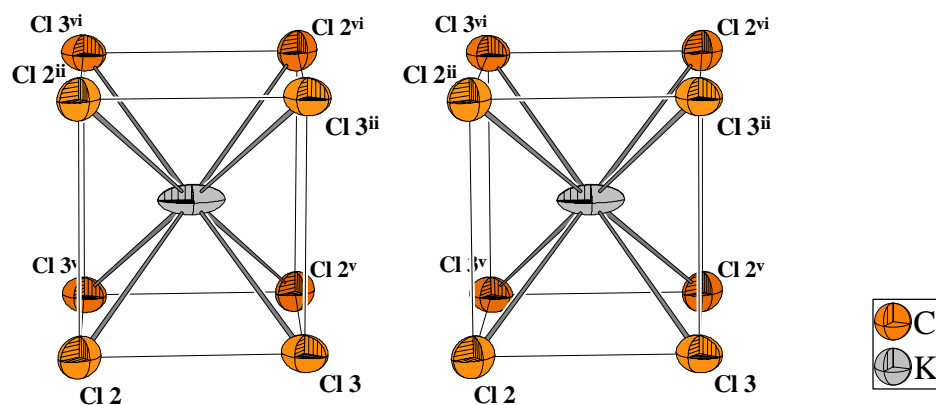
Kaliumionen verbundener  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Stränge darstellt, um  $0,37 \text{ \AA}$  auf  $10,196 \text{ \AA}$  ( $-3,5 \%$ ) deutlich bemerkbar.



**Abbildung 3-13:** Elementarzelle von  $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  mit Blickrichtung entlang der Oktaederstränge. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Der Maßstab der Abbildung ist identisch mit Abbildung 3-3.

Hingegen wird die Gitterkonstante  $a$ , entsprechend der Stapelrichtung der Schichten, in der Kaliumverbindung um  $0,1 \text{ \AA}$  größer gefunden. Dadurch vergrößert sich naturgemäß auch der Netzebenenabstand 200 als Maß für den Abstand der Schichten um  $0,065 \text{ \AA}$  auf  $6,1121(18) \text{ \AA}$ . Die Verdrehung der Oktaederstränge um ihre zweizählige Achse gegenüber der Netzebene (200), respektive der Winkel der W–W-Bindung zur Gittergeraden [001], beträgt  $1,85(4)^\circ$ . Der Wert stimmt im Rahmen eines Vertrauensbereiches von  $3\sigma$  mit dem bei der Thalliumverbindung gefundenen überein. Der Koordinationspolyeder des Kaliumatoms gleicht ebenfalls dem des Thalliumions in  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ , erwartungsgemäß sind aber die Kalium–Chlor-Abstände mit  $4 \times 3,216 \text{ \AA}$  zu Cl(2) und  $4 \times 3,074 \text{ \AA}$  zu Cl(3) etwas kürzer als die entsprechenden Abstände in der Thalliumverbindung. Der Unterschied beträgt jeweils  $0,14 \text{ \AA}$ .

Weiterhin ist das Auslenkungsellipsoid des Kaliumatoms in  $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  deutlich kleiner als das des Thalliumatoms in  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ ; der Unterschied bezüglich der Prinzipalkomponenten R1, R2 und R3 beträgt  $-22 \%$ ,  $-11 \%$  und  $-28 \%$ .



**Abbildung 3-14:** Stereoskopische Ansicht der Koordination der  $K^+$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Orientierung und Maßstab der Abbildung sind identisch mit Abbildung 3-7.

Vergleicht man die Koordination des Kaliumions in  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$  mit der Umgebung des Kaliumatoms in der Struktur von  $K_2[PtCl_4]^i$ , so findet man dort einen unverzerrten Quader als Koordinationspolyeder, wobei der Abstand  $K-Cl$  mit  $8 \times 3,239 \text{ \AA}$  um  $0,09 \text{ \AA}$  größer gefunden wird als das Mittel der  $K-Cl$ -Abstände in  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$ , welches  $3,145 \text{ \AA}$  beträgt. Eine Berechnung der Valenzsumme anhand der Parameter von BRESE und O'KEEFE (1991)<sup>ii</sup> für das Kaliumion in der Struktur von  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$  ergibt mit 1,50 eine deutliche Abweichung vom Erwartungswert von 1 (+ 50 %). Im Vergleich dazu beträgt die Valenzsumme in  $K_2[PtCl_4]$  1,14 und in  $KCl$  1,13. Insofern sind die Kalium-Chlor-Abstände in  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$  ausgesprochen kurz. Jedoch ergibt sich anhand des Parametersatzes nach Adams<sup>iii</sup> ( $B = 0,491$ ;  $r_0 = 2,368 \text{ \AA}$ ) eine Valenzsumme von 1,18 und damit eine deutlich geringere Abweichung vom Erwartungswert. Die Valenzsummen für  $K_2[PtCl_4]$  und  $KCl$  ergeben sich mit diesen Parametern zu 0,990 und 0,907.

**Tabelle 3-15:** Elektrostatistische Valenzsumme<sup>ii</sup> für das  $K^+$ -Ion in der Struktur von  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$ . Die Indices der Atome beziehen sich auf Tabelle 3-12.

Atom	Abstand $K^+-Cl^-$ [ $\text{\AA}$ ]	Beitrag Valenzsumme
$Cl(3)^{-,ii,v,vi}$	3,074	$4 \times 0,223$
$Cl(2)^{-,ii,v,vi}$	3,216	$4 \times 0,152$
<b>Summe</b>		<b>1,501</b>
<b>(Abweichung) =</b>		<b>(+0,501)</b>

<sup>i</sup> S. Ohba, S. Sato, Y. Saito, *Acta Cryst B*, **39**, 49-53 (1983).

<sup>ii</sup>  $B = 0,37$ ;  $r_0(K-Cl) = 2,519 \text{ \AA}$ . N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **B47**, 192-197 (1991).

<sup>iii</sup> S. Adams, *Acta Cryst.*, **B57**, 278-287 (1991).

### 3.3 Synthese und Kristallstrukturanalyse von $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

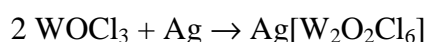
#### 3.3.1 Synthese

70 mg (0,49 mmol) im Vakuum getrocknetes  $\text{AgCl}$  und 0,45 mmol (136 mg)  $\text{WOCl}_3$  wurden mit 32 mg (0,08 mmol)  $\text{WCl}_6$ <sup>i</sup> in eine ausgeheizte Glasampulle ( $l = 13$  cm,  $\varnothing = 6$  mm) gefüllt und über einen Zeitraum von 40 Tagen bei 240 °C ansteigend auf 425 °C in einem waagerechten Röhrenofen geheizt, wobei die Ampulle zur Kontrolle wiederholt dem Ofen entnommen wurde. Entlang der Ampulle lag ein Gradient von ca. 20 °C an, die Edukte lagen in der heißen Zone. Die Bildung der Kristalle setzte ab einer Temperatur von etwa 350 °C ein. Es resultierten Büschel blauschwarz-metallisch glänzender Nadeln, die größtenteils auf dem Eduktkuchen aufgewachsen waren. Ein Transport von Kristallen zur kalten Zone der Ampulle konnte nur in äußerst geringem Ausmaß beobachtet werden. Soweit transportierte Kristalle untersucht wurden, erwiesen sie sich als ungeeignet für Einkristallstrukturuntersuchungen. Die Ampulle wurde unter Schutzgas geöffnet und in der Glovebox Kristalle zur röntgenographischen Untersuchung entnommen.

Es wurden zunächst drei Kristalle bei Raumtemperatur untersucht, welche allgemein die Zusammensetzung  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  mit  $x = 0,34, 0,38$  und  $0,82$  aufwiesen. Der Kristall mit  $x = 0,38$  wurde zusätzlich bei  $T = 140$  K vermessen. Unten aufgeführt werden die Ergebnisse der Strukturanalyse der Kristalle mit  $x = 0,38$  und  $x = 0,82$ ; auf die Auflistung des Ergebnisses der Strukturanalyse des Kristalls mit  $x = 0,34$  wurde verzichtet.

Nach Entnahme der Kristalle wurde die Ampulle wieder zugeschmolzen und erneut bei 410 °C für 10 Tage ausgelagert. Nach erneutem Öffnen der Ampulle wurde ein neu gebildeter Kristall röntgenographisch untersucht und Datensätze bei Raumtemperatur, 210 K und 140 K aufgenommen. Die Strukturanalyse ergab die Zusammensetzung  $\text{Ag}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

Weitere erfolgreich durchgeführte Darstellungsmethoden (pulverröntgenographische Charakterisierung) waren die Zugabe von Eisen als Katalysator (siehe Kapitel 3.12.1), die Reduktion von  $\text{WOCl}_3$  mit Silberpulver<sup>ii</sup> gemäß



<sup>i</sup> Zweck der  $\text{WCl}_6$ -Zugabe war die Mobilisierung des  $\text{WOCl}_3$  im Sinne eines chemischen Transportes, analog zur Synthese von  $\text{WOCl}_3$  durch chemischen Transport. Es konnte jedoch kein diesbezüglicher Effekt festgestellt werden.

<sup>ii</sup> Hergestellt durch Fällung von Silbernitrat mit Hydraziniumsulfat in wässriger Lösung.

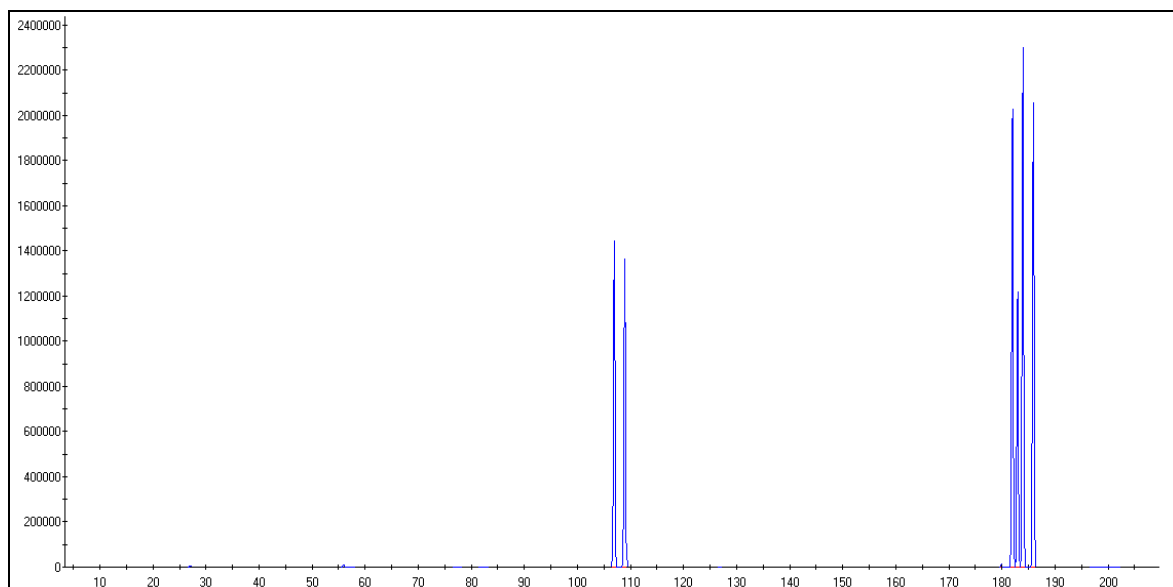
sowie die Reduktion von  $\text{WOCl}_4$  mit Silberpulver:



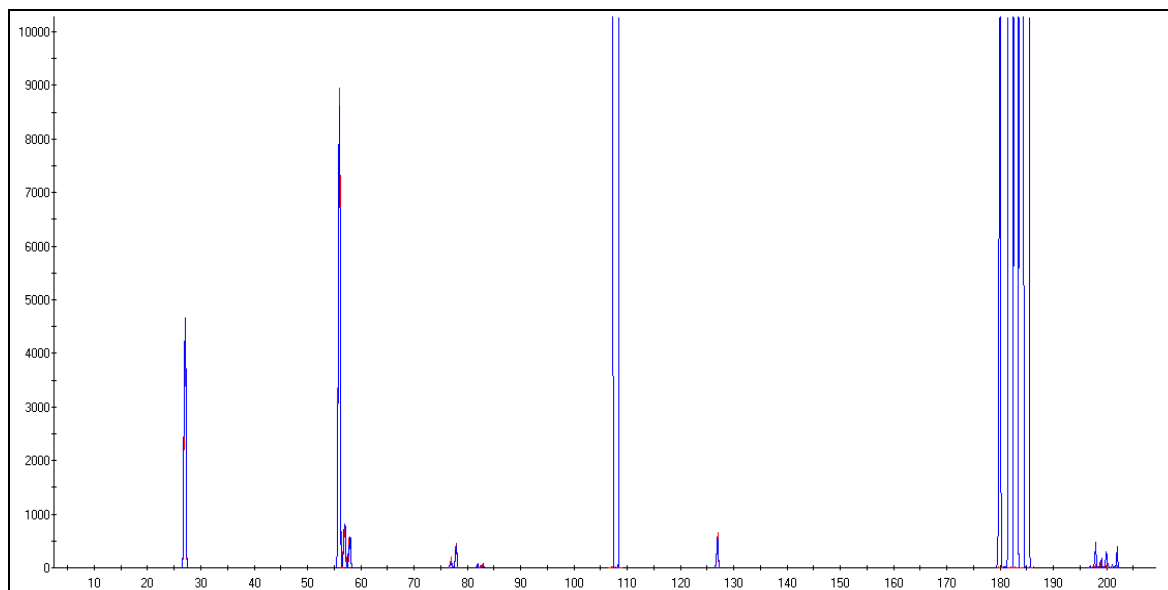
Versuche, das bei letzterer Methode anfallende  $\text{AgCl}$  mit Hilfe wäßriger Thiocyanatlösung aus dem Produkt auszuwaschen, führten binnen kurzem unter Blaufärbung zur Hydrolyse des Produktes. Zutritt von Luftfeuchtigkeit führte im Verlauf einiger Tage zu Mattwerden und Blaufärbung der Kristalle.

### 3.3.2 *Laserablations-Massenspektrometrie*

Um zu prüfen, ob Aluminium (aus der  $\text{WOCl}_3$ -Darstellung) oder Eisen beim Wachstum der Kristalle in selbige eingebaut wird, wurde ein unter Eisenzusatz hergestellter Kristall mittels Laserablations-Massenspektrometrie untersucht. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 3-15 und eine Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 3-16 gezeigt. Es konnte kein Einbau der Fremdionen festgestellt werden.



**Abbildung 3-15:** Laserablations-MS-Spektrum eines Kristalls von  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ , hergestellt unter Eisenzusatz. Aufgetragen ist die Zählrate gegen die Massenzahl. Entsprechend der natürlichen Häufigkeit der Isotope verursacht Ag zwei Peaks bei 107 und 109 amu, Wolfram vier Peaks bei 182, 183, 184, 186 amu. Chlor kann nicht detektiert werden, da der betreffende Massenbereich wegen der Nachbarschaft zum Trägergas Argon ausgeblendet werden muß. Sauerstoff wurde gleichfalls ausgeblendet.



**Abbildung 3-16:** Vergrößerter Ausschnitt (y-Achse um Faktor 240 gespreizt) von Abbildung 3-15 mit Überlagerung von Leermessung (Rot) und Probe (Blau). Die identischen Peakhöhen bei 27 amu ( $^{27}\text{Al}$ ) und 55 amu ( $^{55}\text{Fe}$ ) zeigen, daß der Kristall weder Al (aus der  $\text{WOCl}_3$ -Synthese) noch Fe enthält.

### 3.3.3 Kristallstrukturanalyse von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

Da der Kristall mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  am ausführlichsten untersucht wurde, sei der Gang der Strukturanalyse an dessen Beispiel geschildert.

Der Kristall mit den Abmessungen  $0,019 \times 0,112 \times 0,018 \text{ mm}^3$  wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers bei Raumtemperatur ein Datensatz aufgenommen, wobei sich ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 12,9211(3) \text{ \AA}$ ;  $b = 3,7631(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 9,8663(2) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 109,064(1)^\circ$  ergab. Der Kristall wurde darüber hinaus noch bei 210 K und 140 K<sup>i</sup> vermessen, wobei das Zellvolumen von  $453,4 \text{ \AA}^3$  bei 295 K auf  $449,6 \text{ \AA}^3$  bei 140 K zurückging.

Die Datensätze wurden einer numerischen Absorptionskorrektur<sup>ii</sup> mit vorangegangener Gestaltoptimierung<sup>iii</sup> unterzogen. Reflexe waren nur vorhanden für  $h + k = 2n$ , woraus als mögliche Raumgruppen  $C2/m$ ,  $C2$  und  $Cm$  resultieren, wobei sich während der Strukturverfeinerung mit dem Programm *SHELXL-97*<sup>iv</sup> die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/m$

<sup>i</sup> Korrigierte Temperaturen gemäß Kalibriergerade, siehe Kapitel 7.2.1.

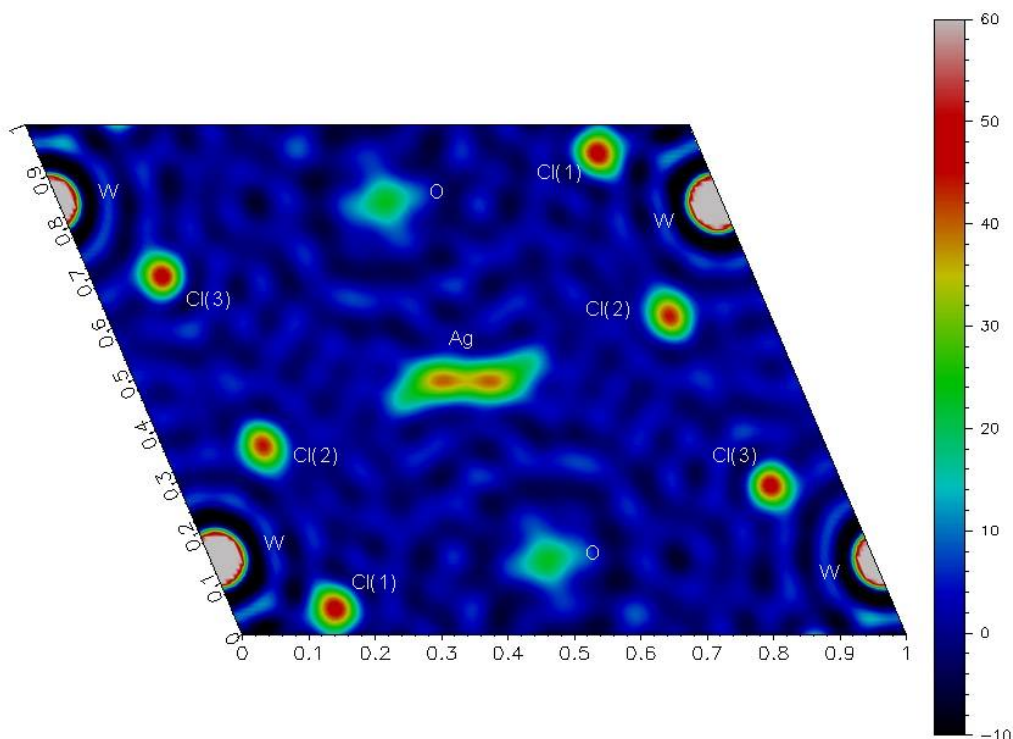
<sup>ii</sup> *X-RED 1.09*, STOE Data Reduction Program, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>iii</sup> *X-SHAPE 1.01*, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>iv</sup> *SHELXL-97*, A program for crystal structure refinement. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997, Ver. 97-2.

als korrekt erwies. Aufgrund der zu  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ähnlichen Gitterkonstanten wurde eine Isotypie beider Verbindungen vermutet, die anhand der Lageparameter der Struktur von  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  durchgeführte Strukturverfeinerung bestätigte dies.

Für das Silberatom ergab sich bei Verfeinerung auf der Lage  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  ein extrem expandiertes anisotropes Auslenkungsellipsoid mit hoher Restelektronendichte links und rechts der stark ausgelenkten Achse. Auch die Einführung einer Splitlage mit den Koordinaten  $(0,048, \frac{1}{2}, 0,501)$  für das Silberatom erbrachte keine kleineren Ellipsoide, sondern es resultierte einer Überlappung der Ellipsoide der zwei Silberlagen. Jedoch verringerte sich die Restelektronendichte deutlich. Eine daraufhin durchgeführte Berechnung einer Elektronendichtekarte der  $(010)$ -Ebene anhand der gemessenen Fourierkoeffizienten<sup>i</sup>  $F_0$  ergab auf der Silberposition statt eines scharfem Maximums ein Band durchgehender Elektronendichte, welches sich in Richtung  $[100]$  über eine Distanz von ca. 4 Å erstreckt und in der Mitte zwei nahe beieinander liegende Maxima aufweist. Daraufhin durchgeführte Kühlmessungen ergaben zwar, daß mit fallender Temperatur eine Schärfung der beiden Maxima auftritt, das Phänomen der Verschmierung der Elektronendichte blieb jedoch grundsätzlich bestehen.



**Abbildung 3-17:** Fouriersynthese (Elektronendichtekarte) der  $(010)$ -Ebene ( $y = 0$ ) von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei 295 K; basierend auf den beobachteten Intensitäten  $F_0^2$ , Phasen aus Verfeinerung mit dem Programm *SHELXL-97*. Die Maxima der Elektronendichte des Silberatoms entsprechen den Koordinaten  $x, y, z = 0,463, 0, 0,502$  bzw.  $x, y, z = 0,537, 0, 0,498$ .

<sup>i</sup> Naturgemäß kann nur der Realteil von  $F_0$  als  $F_0^2 \triangleq I_0$  gemessen werden, die Phasen beruhen auf dem Strukturmodell.



Daher wurden anstatt einer (symmetrieerzeugt zwei) anisotrop ausgelenkten Silberlage vier (symmetrieerzeugt sieben) nebeneinanderliegende isotrop ausgelenkte Lagen verfeinert, wobei der Besetzungsparameter der Lagen zur Verfeinerung freigegeben war. Damit konnte zwar eine deutlich bessere Anpassung des Strukturmodells an die beobachtete Elektronendichteverteilung erzielt werden, jedoch nur unter Inkaufnahme sehr starker Korrelationen zwischen den Parametern (Tabelle 3-16). Bei 140 K war die Elektronendichte in der Mitte des Bandes so gering, daß der Wert des *SOF* des „Atoms“ auf der Lage  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  kleiner als sein Fehler wurde. Daher wurde diese Lage bei der Verfeinerung des 140 K-Datensatzes nicht besetzt. Es verblieben somit drei (symmetrieerzeugt sechs) Lagen. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 3-18 und Tabelle 3-19 aufgelistet.

**Tabelle 3-16:** Parameterkorrelationen größer 0,8 bei Anpassung der Silberelektronendichte von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  über eine multiple Splitlage (Programm „*SHELXL*“; Messung bei 295 K).

Koeffizient	Parameter	Koeffizient	Parameter
0,960	$z(\text{Ag}3) / x(\text{Ag}3)$	0,873	$x(\text{Ag}4) / z(\text{Ag}3)$
0,930	$x(\text{Ag}3) / x(\text{Ag}2)$	-0,841	$\text{SOF}(\text{Ag}4) / x(\text{Ag}3)$
-0,898	$\text{SOF}(\text{Ag}4) / x(\text{Ag}4)$	-0,839	$\text{SOF}(\text{Ag}4) / z(\text{Ag}3)$
0,892	$z(\text{Ag}3) / x(\text{Ag}2)$	0,814	$z(\text{Ag}4) / x(\text{Ag}3)$
0,876	$z(\text{Ag}4) / x(\text{Ag}4)$	-0,809	$\text{SOF}(\text{Ag}4) / z(\text{Ag}4)$
0,876	$x(\text{Ag}4) / x(\text{Ag}3)$		

**Tabelle 3-17:** Parameterkorrelationen größer 0,8 bei Anpassung der Silberelektronendichte von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  über ein anharmonisches Auslenkungsellipsoid 3. Ordnung und Splitlage (Programm *JANA2000*; Messung bei 295 K).

Koeffizient	Parameter	Koeffizient	Parameter
0,930	$x(\text{Ag}1) / C_{111}(\text{Ag}1)$	0,894	$x(\text{Ag}1) / C_{113}(\text{Ag}1)$
0,878	$z(\text{Ag}1) / U_{13}(\text{Ag}1)$	0,826	$C_{133}(\text{Ag}1) / C_{333}(\text{Ag}1)$

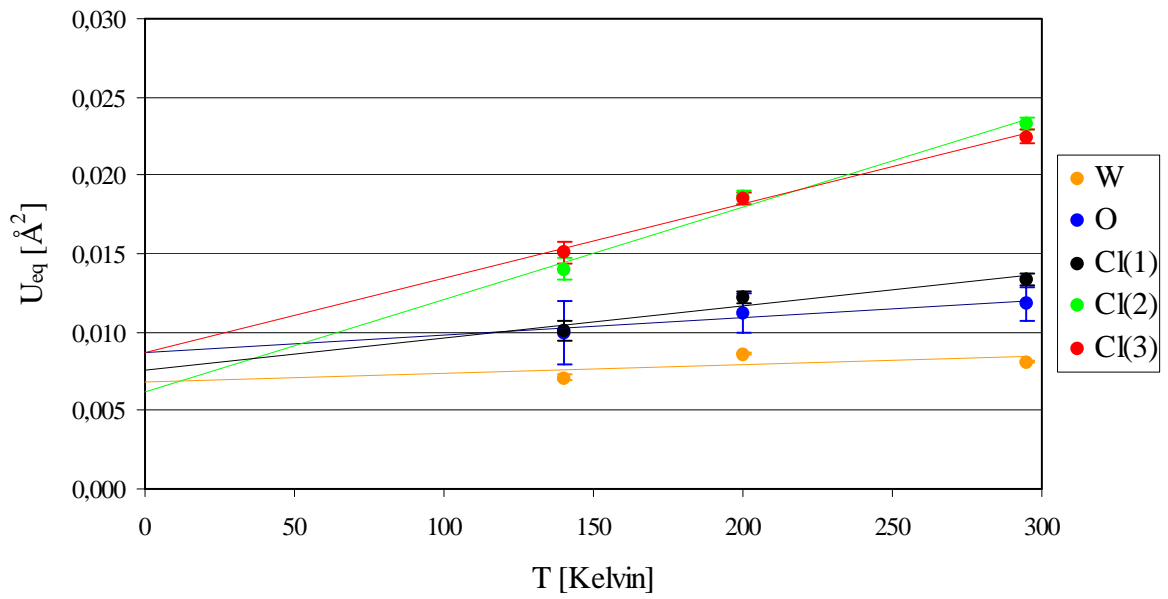
Als Alternative wurde mit dem Programm *JANA2000*<sup>i</sup> die Silberelektronendichte mit Hilfe eines anharmonischen Auslenkungsmodells (Gram-Charlier-Erweiterung des harmonischen Auslenkungstensors, siehe Kapitel 7.2.3) verfeinert. Hierbei ergab sich, daß bei Raumtemperatur ein Tensor 4. Ordnung auf der Lage  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  die Elektronendichte gut beschreibt, während bei 140 K eine starke negative Restelektronendichte auftrat, da hier die Elektronendichte auf bzw. in der Umgebung der Position  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  stark reduziert ist. Daher mußte bei 140 K wieder zum Hilfsmittel der Verfeinerung einer Splitlage, nun allerdings mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung, gegriffen werden. Diese Vorgehensweise wurde schließlich bei allen drei Temperaturen angewandt, zumal sich in Bezug auf die Zahl der zu verfeinernden Parameter sowie der auftretenden Korrelationen keine wesentlichen Unterschiede ergaben.

Insgesamt resultierten jedoch keine durchgreifenden Verbesserungen bei der Verfeinerung anharmonische Auslenkungsparameter gegenüber der Methode der Verfeinerung einer Kette isotroper Lagen, die Zahl der benötigten Parameter blieb *de facto* gleich. Auch treten weiterhin deutliche Korrelationen auf, nur daß diese jetzt die Parameter der anharmonischen Auslenkungsellipsoide betreffen. Dieses Problem ist allerdings dem Verfahren der anharmonischen Auslenkungstensenoren inhärent. Auch andere Autoren berichten darüber, so etwa VAN SMAALEN *et al.* in deren Publikation zur Verfeinerung der Struktur von  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ <sup>ii</sup>. Nichtsdestotrotz wird der Verfeinerung mit anharmonischen Auslenkungsparametern mit Hilfe des Programms *JANA2000* aufgrund der niedrigeren Restelektronendichte gegenüber der Verfeinerung isotroper Lagen mit *SHELX-97* der Vorzug gegeben. Zu Vergleichszwecken sind die Ergebnisse der Verfeinerung mit dem Programm *SHELX-97* jedoch angeführt. Der Besetzungsfaktor *SOF* der Silberlage ergab, wenn zur Verfeinerung freigegeben, je nach Temperatur Werte von 0,494(4), 0,492(3) bzw. 0,507(5), so daß er auf einen Wert von  $\frac{1}{2}$  festgesetzt wurde.

In Abbildung 3-18 sind, mit Ausnahme des Ag-Atoms, die äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren  $U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$ , beruhend auf der Verfeinerung mit *JANA2000*, gegen die Temperatur aufgetragen. Extrapoliert auf 0 K ergibt sich ein Wert um  $0,005 \text{ Å}^2$ , in Übereinstimmung mit den übrigen Strukturbestimmungen.

<sup>i</sup> *JANA2000*, Crystallographic computing system, V. Petříček, M. Dušek, Academy of Science of the Czech Republic, Version 21. 10. 2003.

<sup>ii</sup> B. Bagautdinov, J. Luedecke, M. Schneider, S. van Smaalen, *Acta Cryst B*, **54**, 626-634 (1998).



**Abbildung 3-18:** Abhängigkeit der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren  $U_{eq}$  von  $Ag_1[W_2O_2Cl_6]$  von der Temperatur. Die Ag-Atome wurden nicht berücksichtigt.

### 3.3.3.1 Daten zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei Verfeinerung mit *SHELXL-97*

**Tabelle 3-18:** Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *SHELXL-97* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch 4 (295 K und 210 K) bzw. 3 (140 K) nebeneinanderliegende Atomlagen. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Verwendetes Rechenprogramm	<i>SHELXL97-2</i>			
Summenformel	$\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$			
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>C 2/m</i>			
Meßtemperatur [K]	295(2)	210(5)	140(5)	
Gitterkonstanten [Å]	$a = 12,9211(3)$	$a = 12,8737(3)$	$a = 12,8499(6)$	
	$b = 3,7631(1)$	$b = 3,7629(1)$	$b = 3,7626(2)$	
	$c = 9,8663(3)$	$c = 9,8525(2)$	$c = 9,8477(5)$	
	$\beta = 109,064(1)$	$\beta = 109,161(1)$	$\beta = 109,227(2)$	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	453,422(18)	450,838(18)	449,57(4)	
Zahl der Formeleinheiten	2			
berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,276	5,306	5,321	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,019 × 0,112 × 0,018			
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ Å)			
Meßbereich [°]	$6,7 \leq 2\theta \leq 55,0$	$6,7 \leq 2\theta \leq 55,0$	$9,1 \leq 2\theta \leq 54,9$	
min. / max. $h k l$	$-16 \leq h \leq 16$	$-16 \leq h \leq 16$	$-16 \leq h \leq 16$	
	$-4 \leq k \leq 4$	$-4 \leq k \leq 4$	$-4 \leq k \leq 4$	
	$-12 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 12$	
Zahl der gemessenen Reflexe	5736	5303	2395	
davon systematisch ausgelöscht	-	-	-	
Zahl der unabhängigen Reflexe	598	594	585	
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	29,16	29,32	29,41	
Absorptionskorrektur	numerisch ( <i>X-RED</i> )			
min. / max. Transmission	0,2599 / 0,7014	0,2561 / 0,7672	0,2857 / 0,7640	
Verlässlichkeit des Datensatzes	$R_{\text{int}}$	5,33	5,79	8,95
	$R_{\text{sigma}}$ [%]	1,96	2,46	5,67
Zahl der verfeinerten Parameter	46	46	44	
Verhältnis Reflexe / Parameter	13,0	12,9	13,3	
Verlässlichkeit der Verfeinerung	$R( F )$ [%]	1,58	1,48	2,51
	$R( F )$ ( $n(F_o) > 4\sigma(F_o)$ )[%]	1,34 (566)	1,40 (577)	2,39 (563)
	$wR(F^2)$ [%]	3,02	3,17	5,48
	Goof	1,099	1,147	1,076
	max./min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	+1,03 / -1,04	+0,89 / -0,84	+1,26 / -1,60

**Tabelle 3-19:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *SHELXL-97* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch 4 (295 K und 210 K) bzw. 3 (140 K) nebeneinanderliegende Atomlagen Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
<b>295 K</b>							
W	4i	$m$		0,010810(16)	0	0,148799(19)	0,00826(10)
O	4i	$m$		0,0089(3)	½	0,1465(3)	0,0116(7)
Cl(1)	4i	$m$		0,15725(10)	0	0,05065(13)	0,0135(2)
Cl(2)	4i	$m$		0,15371(12)	0	0,37114(14)	0,0234(3)
Cl(3)	4i	$m$		-0,10888(12)	0	0,29097(15)	0,0226(3)
Ag(1)	2d	2/m	0,221(11)	0	½	½	0,0301(17)
Ag(2)	4i	$m$	0,206(8)	0,0426(14)	½	0,4986(4)	0,0221(14)
Ag(3)	4i	$m$	0,133(7)	0,084(3)	½	0,5147(15)	0,0234(19)
Ag(4)	4i	$m$	0,041(7)	0,126(3)	½	0,541(2)	0,017(5)
$\sum \text{SOF}_{\text{Ag}(1)+2\text{Ag}(2)+2\text{Ag}(3)+2\text{Ag}(4)} = 0,98(6)$							
<b>203 K</b>							
W	4i	$m$		0,011057(16)	0	0,148805(18)	0,00817(11)
O	4i	$m$		0,0092(3)	½	0,1462(3)	0,0104(8)
Cl(1)	4i	$m$		0,15792(10)	0	0,05024(13)	0,0117(2)
Cl(2)	4i	$m$		0,15497(11)	0	0,37157(13)	0,0180(3)
Cl(3)	4i	$m$		-0,10844(11)	0	0,29191(14)	0,0182(3)
Ag(1)	2d	2/m	0,139(18)		½	½	0,024(3)
Ag(2)	4i	$m$	0,204(12)	0,039(2)	½	0,4976(4)	0,0164(16)
Ag(3)	4i	$m$	0,170(10)	0,077(3)	½	0,5110(16)	0,0171(17)
Ag(4)	4i	$m$	0,049(10)	0,117(3)	½	0,536(2)	0,016(4)
$\sum \text{SOF}_{\text{Ag}(1)+2\text{Ag}(2)+2\text{Ag}(3)+2\text{Ag}(4)} = 0,98(8)$							
<b>140 K</b>							
W	4i	$m$		0,01132(3)	0	0,14890(3)	0,00698(18)
O	4i	$m$		0,0096(5)	½	0,1466(5)	0,0085(13)
Cl(1)	4i	$m$		0,15815(18)	0	0,0503(2)	0,0101(4)
Cl(2)	4i	$m$		0,15555(18)	0	0,3716(2)	0,0141(5)
Cl(3)	4i	$m$		-0,10774(19)	0	0,2928(2)	0,0151(4)
Ag(2)	4i	$m$	0,13(2)	0,023(3)	½	0,4962(11)	0,016(2)
Ag(3)	4i	$m$	0,265(17)	0,058(2)	½	0,5025(8)	0,0131(15)
Ag(4)	4i	$m$	0,114(13)	0,099(2)	½	0,5240(15)	0,016(3)
$\sum \text{SOF}_{2\text{Ag}(2)+2\text{Ag}(3)+2\text{Ag}(4)} = 1,02(6)$							

**Tabelle 3-20:** Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *SHELXL-97* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch 4 (295 K und 210 K) bzw. 3 (140 K) nebeneinanderliegende Atomlagen. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>295 K</b>						
W	0,01414(13)	0,00359(13)	0,00779(12)	0	0,00458(8)	0
O	0,0176(18)	0,0100(18)	0,0086(16)	0	0,0062(14)	0
Cl(1)	0,0109(5)	0,0156(6)	0,0144(5)	0	0,0047(4)	0
Cl(2)	0,0274(7)	0,0252(7)	0,0107(6)	0	-0,0034(5)	0
Cl(3)	0,0306(7)	0,0239(7)	0,0215(6)	0	0,0198(6)	0
<b>210 K</b>						
W	0,01222(15)	0,00487(15)	0,00769(14)	0	0,00364(9)	0
O	0,0123(19)	0,012(2)	0,0066(17)	0	0,0036(15)	0
Cl(1)	0,0103(6)	0,0132(6)	0,0114(5)	0	0,0033(5)	0
Cl(2)	0,0212(7)	0,0184(7)	0,0094(6)	0	-0,0018(5)	0
Cl(3)	0,0226(7)	0,0197(7)	0,0176(6)	0	0,0140(5)	0
<b>140 K</b>						
W	0,0106(3)	0,0042(2)	0,0069(2)	0	0,00397(16)	0
O	0,015(4)	0,006(3)	0,008(3)	0	0,009(3)	0
Cl(1)	0,0109(11)	0,0109(8)	0,0096(8)	0	0,0049(8)	0
Cl(2)	0,0159(12)	0,0144(9)	0,0099(9)	0	0,0017(8)	0
Cl(3)	0,0196(12)	0,0162(9)	0,0139(9)	0	0,0116(9)	0

### 3.3.3.2 Daten zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ag}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei Verfeinerung mit JANA2000

**Tabelle 3-21:** Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms JANA2000 und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Verwendetes Rechenprogramm		JANA2000	
Summenformel		$\text{Ag}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $C 2/m$	
Meßtemperatur [K]	295(2)	210(5)	140(5)
Gitterkonstanten [Å]	$a = 12,9211(3)$	$a = 12,8737(3)$	$a = 12,8499(6)$
	$b = 3,7631(1)$	$b = 3,7629(1)$	$b = 3,7626(2)$
	$c = 9,8663(3)$	$c = 9,8525(2)$	$c = 9,8477(5)$
	$\beta = 109,064(1)$	$\beta = 109,161(1)$	$\beta = 109,227(2)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	453,422(18)	450,838(18)	449,57(4)
Zahl der Formeleinheiten		2	
berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,276	5,306	5,321
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0,019 × 0,112 × 0,018	
Strahlung		$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ Å)	
Meßbereich [°]	$6,7 \leq 2\theta \leq 55,0$	$6,7 \leq 2\theta \leq 55,0$	$9,1 \leq 2\theta \leq 54,9$
min. / max. $h k l$	$-16 \leq h \leq 16$	$-16 \leq h \leq 16$	$-16 \leq h \leq 16$
	$-4 \leq k \leq 4$	$-4 \leq k \leq 4$	$-4 \leq k \leq 4$
	$-12 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 12$
Zahl der gemessenen Reflexe	5736	5303	2395
davon systematisch ausgelöscht	-	-	-
Zahl der unabhängigen Reflexe	597	593	584
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	29,07	29,32	29,41
Absorptionskorrektur		numerisch (X-RED)	
min. / max. Transmission	0,246 / 0,619	0,256 / 0,767	0,239 / 0,769
Verlässlichkeit des Datensatzes			
$R_{\text{int}}$ [%]	5,13	5,75	8,94
$R_{\text{sigma}}$ [%]	2,26	2,82	6,21
Zahl der verfeinerten Parameter	44	44	44
Verhältnis Reflexe / Parameter	13,6	13,5	13,3
Verlässlichkeit der Verfeinerung			
$R( F )$ [%]	1,62	1,51	2,54
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	1,34 (558)	1,40 (575)	2,41 (559)
$wR(F^2)$ [%]	2,98	3,46	5,85
Goof	1,08	1,11	1,080
max. / min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	+0,79 / -0,96	+0,82 / -0,86	+1,15 / -1,03

**Tabelle 3-22:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungsstator 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
<b>295 K</b>							
W	$4i$	$m$		0,010803(17)	0	0,14880(2)	0,00813(8)
O	$4i$	$m$		0,0091(3)	$\frac{1}{2}$	0,1466(4)	0,0118(11)
Cl(1)	$4i$	$m$		0,15734(10)	0	0,05063(13)	0,0134(4)
Cl(2)	$4i$	$m$		0,15375(12)	0	0,37121(14)	0,0233(4)
Cl(3)	$4i$	$m$		-0,10891(13)	0	0,29098(15)	0,0225(5)
Ag	$4i$	$m$	$\frac{1}{2}$	0,0503(9)	$\frac{1}{2}$	0,5061(12)	0,111(4)
<b>210 K</b>							
W	$4i$	$m$		0,011059(15)	0	0,148811(17)	0,00862(10)
O	$4i$	$m$		0,0091(3)	$\frac{1}{2}$	0,1467(3)	0,0112(13)
Cl(1)	$4i$	$m$		0,15786(10)	0	0,05020(13)	0,0122(4)
Cl(2)	$4i$	$m$		0,15500(11)	0	0,37147(13)	0,0186(4)
Cl(3)	$4i$	$m$		-0,10848(12)	0	0,29183(14)	0,0185(4)
Ag	$4i$	$m$	$\frac{1}{2}$	0,0548(4)	$\frac{1}{2}$	0,5064(5)	0,0743(11)
<b>140 K</b>							
W	$4i$	$m$		0,01133(3)	0	0,14892(3)	0,00710(17)
O	$4i$	$m$		0,0099(5)	$\frac{1}{2}$	0,1467(5)	0,010(2)
Cl(1)	$4i$	$m$		0,15804(18)	0	0,0503(2)	0,0101(6)
Cl(2)	$4i$	$m$		0,15548(18)	0	0,3715(2)	0,0140(7)
Cl(3)	$4i$	$m$		-0,10774(19)	0	0,2928(2)	0,0151(7)
Ag	$4i$	$m$	$\frac{1}{2}$	0,0587(4)	$\frac{1}{2}$	0,5061(5)	0,0506(10)



**Tabelle 3-23:** Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der harmonisch-anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>295 K</b>						
W	0,01400(13)	0,00348(13)	0,00766(12)	0	0,00458(8)	0
O	0,0177(18)	0,0104(18)	0,0086(15)	0	0,0062(14)	0
Cl(1)	0,0108(6)	0,0155(6)	0,0145(5)	0	0,0048(4)	0
Cl(2)	0,0272(7)	0,0249(7)	0,0105(6)	0	-0,0037(5)	0
Cl(3)	0,0307(8)	0,0237(7)	0,0214(7)	0	0,0199(6)	0
Ag	0,280(10)	0,0255(6)	0,0416(10)	0	0,073(6)	0
<b>210 K</b>						
W	0,01280(16)	0,00531(16)	0,00804(15)	0	0,00381(10)	0
O	0,014(2)	0,012(2)	0,0079(18)	0	0,0045(16)	0
Cl(1)	0,0112(6)	0,0140(6)	0,0113(5)	0	0,0035(4)	0
Cl(2)	0,0219(7)	0,0188(7)	0,0100(5)	0	-0,0018(5)	0
Cl(3)	0,0225(7)	0,0206(7)	0,0177(6)	0	0,0139(5)	0
Ag	0,183(3)	0,0192(6)	0,0309(6)	0	0,0489(18)	0
<b>140 K</b>						
W	0,0109(3)	0,0043(3)	0,0070(2)	0	0,00403(18)	0
O	0,017(4)	0,007(3)	0,008(3)	0	0,010(3)	0
Cl(1)	0,0110(11)	0,0106(8)	0,0098(9)	0	0,0050(8)	0
Cl(2)	0,0151(12)	0,0148(9)	0,0098(9)	0	0,0009(9)	0
Cl(3)	0,0193(12)	0,0167(9)	0,0135(9)	0	0,0111(9)	0
Ag	0,122(2)	0,0138(7)	0,0239(8)	0	0,0353(14)	0

**Tabelle 3-24:** Elemente  $C_{ijk}$  [ $10^3 \text{ \AA}^3$ ] des anharmonischen Auslenkungstensors des Silberatoms von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$	$C_{133}$	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
<b>293 K</b>									
0,012(6)	0	0,021(2)	-0,010(3)	0	0,0140(11)	0	-0,002(3)	0	0,0091(13)
<b>210 K</b>									
0,0097(18)	0	0,0116(11)	-0,004(2)	0	0,0068(6)	0	-0,001(2)	0	0,0045(8)
<b>140 K</b>									
0,0065(15)	0	0,0071(10)	0,000(3)	0	0,0041(6)	0	-0,001(3)	0	0,0024(9)

**Tabelle 3-25:** Indices der Symmetrioperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrioperation
-	$x, y, z$
i	$-x, y, -z$
ii	$x, 1+y, z$
iii	$x, -1+y, z$
iv	$-x, -1+y, -z$
v	$-x, y, 1-z$
vi	$-x, 1+y, 1-z$
vii	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$
viii	$-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$

**Tabelle 3-26:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Struktur von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungsstensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]		
		295 K	210 K	140 K
W	W <sup>i</sup>	2,8572(3)	2,8516(2)	2,8504(4)
"	O <sup>·, iii</sup>	1,88173(4)	1,88164(4)	1,88140(10)
"	Cl(1)	2,3919(15)	2,3918(15)	2,388(3)
"	Cl(1) <sup>i</sup>	2,4082(11)	2,4030(11)	2,4028(18)
"	Cl(2)	2,3620(12)	2,3617(11)	2,3581(18)
"	Cl(3)	2,4037(18)	2,4035(17)	2,404(3)
Ag	Cl(2) <sup>·, ii</sup>	2,878(12)	2,845(4)	2,817(5)
"	Cl(2) <sup>v, vi</sup>	3,742(14)	3,797(5)	3,841(6)
"	Cl(3) <sup>v, vi</sup>	2,673(8)	2,659(3)	2,652(3)
"	Cl(3) <sup>·, ii</sup>	3,065(9)	3,084(3)	3,033(5)

**Tabelle 3-27:** Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Struktur von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungsstensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]		
			295 K	210 K	140 K
O	W	O <sup>iii</sup>	178,42(13)	178,38(12)	178,61(19)
Cl(1)	W	Cl(1) <sup>i</sup>	106,94(4)	107,02(4)	106,98(7)
Cl(2)	W	Cl(3)	85,11(5)	85,04(5)	73,02(6)
W	Cl(1)	W <sup>i</sup>	73,06(4)	72,98(4)	73,02(6)
W <sup>i</sup>	W	Cl(2)	137,65(4)	137,58(4)	137,66(6)
W <sup>i</sup>	W	Cl(3)	137,24(3)	137,37(3)	137,52(5)

### 3.3.4 Kristallstrukturanalyse von $\text{Ag}_{0,62}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ und $\text{Ag}_{0,67}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

Die Kristallstrukturanalyse von  $\text{Ag}_{0,62}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  wurde analog zu der von  $\text{Ag}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  durchgeführt. Datensätze wurden bei Raumtemperatur sowie bei 140 K aufgenommen. Für die *Least-Squares*-Verfeinerungen wurde das Programm *JANA2000* verwendet, die Absorptionskorrektur<sup>i</sup> erfolgte numerisch nach vorangegangener Gestaltoptimierung<sup>ii</sup>. Das Silberatom wurde mit anharmonischen Auslenkungsparametern dritter Ordnung in Splitlage verfeinert, der Besetzungsparameter war zur Verfeinerung freigegeben. Er ergab infolge der Splitlage bei Raumtemperatur einen Wert von 0,309(4) und bei 140 K einen Wert von 0,310(4). Dies ergibt im Mittel einen Wert von 0,3095(40) und damit eine Zusammensetzung des Kristalls von  $\text{Ag}_{0,619(8)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

Die Messung eines weiteren Kristalls<sup>iii</sup> ergab eine Zusammensetzung von  $\text{Ag}_{0,668(8)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei einem Zuverlässigkeitsfaktor  $wR(F^2)$  von 4,26%. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 12,8988(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,7657(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,8940(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108,814(3)^\circ$ , für den W–W-Abstand wurde ein Wert von  $2,8639(5) \text{ \AA}$  gefunden. Da die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse dieses Kristalls denen der Strukturanalyse von  $\text{Ag}_{0,619(8)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  sehr ähnlich sind, wird auf eine Wiedergabe der Tabellen mit den Angaben zur Kristallstrukturanalyse verzichtet.

<sup>i</sup> *X-RED* 1.09, STOE Data Reduction Program, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>ii</sup> *X-SHAPE* 1.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>iii</sup> T = 295 K

**Tabelle 3-28:** Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Ag}_{0,62}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Verwendetes Rechenprogramm	<i>JANA2000</i>	
Summenformel	$\text{Ag}_{0,619(8)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin, <i>C2/m</i>	
Meßtemperatur [K]	295(2)	140(5)
Gitterkonstanten [Å]	$a = 12,8961(4)$	$a = 12,8156(4)$
	$b = 3,76560(10)$	$b = 3,76470(10)$
	$c = 9,8977(4)$	$c = 9,8671(3)$
	$\beta = 108,790(2)$	$\beta = 108,8411(17)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	455,03(3)	450,55(2)
Zahl der Formeleinheiten	2	
berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,276	5,321
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,026 × 0,047 × 0,020	
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ Å)	
Meßbereich [°]	$6,7 \leq 2\theta \leq 55,0$	$6,7 \leq 2\theta \leq 54,9$
min. / max. $h k l$	$-16 \leq h \leq 16$	$-16 \leq h \leq 16$
	$-4 \leq k \leq 4$	$-4 \leq k \leq 4$
	$-12 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 12$
Zahl der gemessenen Reflexe	8309	3467
davon systematisch ausgelöscht	-	-
Zahl der unabhängigen Reflexe	599	591
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	28,26	29,35
Absorptionskorrektur	numerisch ( <i>XRED</i> )	
min. / max. Transmission	0,379 / 0,675	0,415 / 0,674
Verlässlichkeit des Datensatzes	$R_{\text{int}}$ [%]	6,85
	$R_{\text{sigma}}$ [%]	2,81
Zahl der verfeinerten Parameter	45	45
Verhältnis Reflexe / Parameter	13,3	13,1
Verlässlichkeit der Verfeinerung	$R( F )$ [%]	2,81
	$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	1,99 (540)
	$wR(F^2)$ [%]	3,77
	Goof	1,32
	max. / min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	+1,75 / -2,07

**Tabelle 3-29:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  von  $\text{Ag}_{0,62}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungssensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff -Lage	Sym- metrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
<b>295 K</b>							
W	$4i$	$m$		0,00901(3)	0	0,14805(4)	0,00737(11)
O	$4i$	$m$		0,0063(5)	$\frac{1}{2}$	0,1439(6)	0,0101(16)
Cl(1)	$4i$	$m$		0,15706(15)	0	0,0517(2)	0,0127(6)
Cl(2)	$4i$	$m$		0,15001(18)	0	0,3707(2)	0,0230(7)
Cl(3)	$4i$	$m$		-0,11283(18)	0	0,2865(2)	0,0212(7)
Ag	$4i$	$m$	0,309(4)	0,046(3)	$\frac{1}{2}$	0,505(4)	0,116(13)
<b>140 K</b>							
W	$4i$	$m$		0,00905(2)	0	0,14823(3)	0,00320(10)
O	$4i$	$m$		0,0071(4)	$\frac{1}{2}$	0,1450(5)	0,0067(13)
Cl(1)	$4i$	$m$		0,15828(13)	0	0,05239(16)	0,0062(4)
Cl(2)	$4i$	$m$		0,15055(14)	0	0,37178(16)	0,0113(5)
Cl(3)	$4i$	$m$		-0,11342(14)	0	0,28754(17)	0,0113(5)
Ag	$4i$	$m$	0,310(4)	0,0492(11)	$\frac{1}{2}$	0,5071(17)	0,080(4)
			$\overline{\text{SOF}} =$	0,310(4)			

**Tabelle 3-30:** Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der harmonisch-anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Ag}_{0,62}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>295 K</b>						
W	0,01319(19)	0,00218(16)	0,00729(19)	0	0,00408(12)	0
O	0,012(2)	0,012(2)	0,007(3)	0	0,004(2)	0
Cl(1)	0,0103(9)	0,0147(8)	0,0129(11)	0	0,0036(8)	0
Cl(2)	0,0291(12)	0,0236(9)	0,0101(10)	0	-0,0024(9)	0
Cl(3)	0,0290(12)	0,0216(9)	0,0209(12)	0	0,0192(10)	0
Ag	0,29(3)	0,0234(16)	0,037(4)	0	0,063(19)	0
<b>140 K</b>						
W	0,00640(16)	0,00045(15)	0,00336(15)	0	0,00240(10)	0
O	0,006(2)	0,009(2)	0,0056(19)	0	0,0029(16)	0
Cl(1)	0,0059(7)	0,0069(6)	0,0064(6)	0	0,0029(5)	0
Cl(2)	0,0156(8)	0,0110(7)	0,0041(7)	0	-0,0012(6)	0
Cl(3)	0,0157(8)	0,0120(7)	0,0108(7)	0	0,0109(6)	0
Ag	0,211(10)	0,0119(11)	0,022(2)	0	0,045(9)	0

**Tabelle 3-31:** Elemente  $C_{ijk}$  [ $10^3 \text{\AA}^3$ ] des anharmonischen Auslenkungstensors des Silberatoms von  $\text{Ag}_{0,62}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$	$C_{133}$	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
<b>293 K</b>									
0,050(11)	0	0,034(5)	-0,029(8)	0	0,015(5)	0	-0,020(8)	0	0,006(5)
<b>140 K</b>									
0,026(6)	0	0,021(3)	-0,019(5)	0	0,0082(15)	0	-0,003(4)	0	0,0049(17)

**Tabelle 3-32:** Indices der Symmetrieeoperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrieeoperation
-	$x, y, z$
i	$-x, y, -z$
ii	$x, 1+y, z$
iii	$x, -1+y, z$
iv	$-x, -1+y, -z$
v	$-x, y, 1-z$
vi	$-x, 1+y, 1-z$

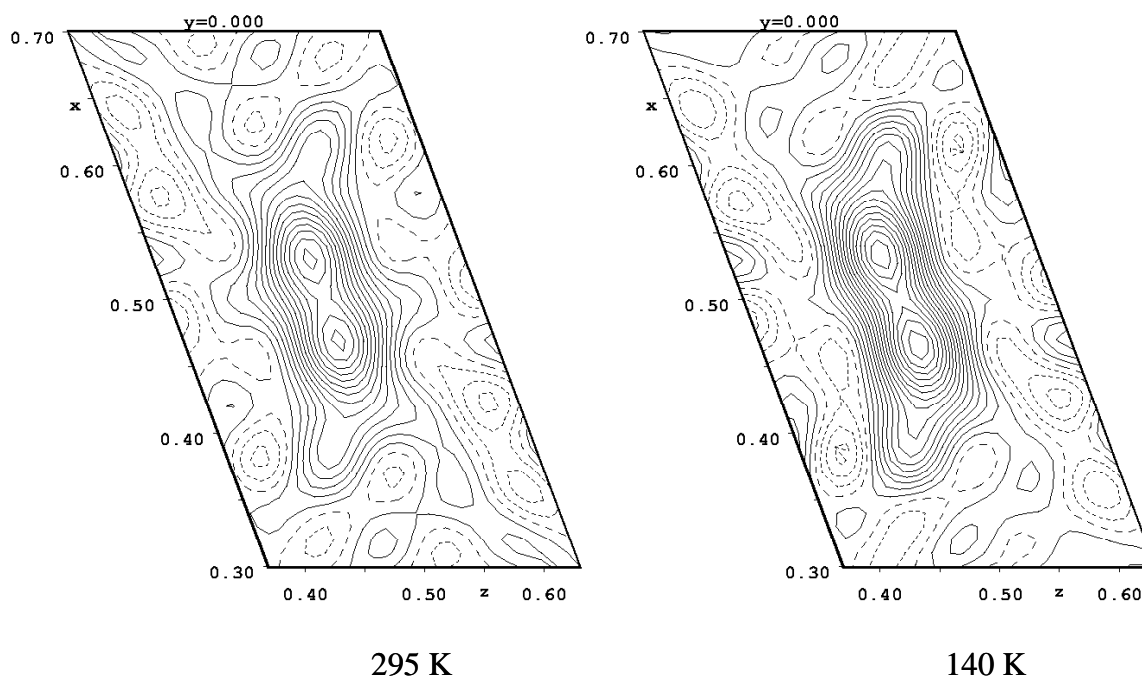
**Tabelle 3-33:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von  $\text{Ag}_{0,62}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]	
		295 K	140 K
W	W <sup>i</sup>	2,8643(5)	2,8587(4)
"	O <sup>-, iii</sup>	1,88330(10)	1,88260(10)
"	Cl(1)	2,393(2)	2,3916(18)
"	Cl(1) <sup>i</sup>	2,4017(17)	2,4032(13)
"	Cl(2)	2,3628(19)	2,3602(14)
"	Cl(3)	2,395(3)	2,397(2)
Ag	Cl(2) <sup>-, ii</sup>	2,88(3)	2,852(14)
"	Cl(2) <sup>v, vi</sup>	3,67(4)	3,673(15)
"	Cl(3) <sup>v, vi</sup>	2,72(2)	2,692(11)
"	Cl(3) <sup>-, ii</sup>	3,09(3)	3,109(10)



**Tabelle 3-34:** Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Struktur von  $\text{Ag}_{0,62}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

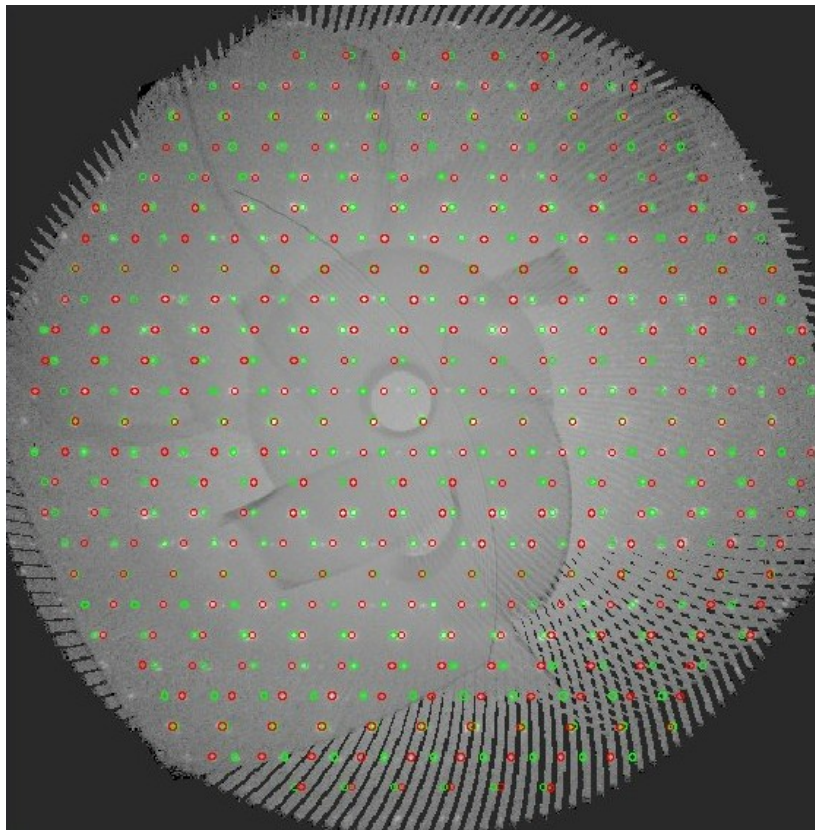
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]	
			295 K	140 K
O	W	O <sup>iii</sup>	177,3(2)	177,96(17)
Cl(1)	W	Cl(1) <sup>i</sup>	106,63(7)	106,80(5)
Cl(2)	W	Cl(3)	85,17(8)	84,94(6)
W	Cl(1)	W <sup>i</sup>	73,33(6)	73,23(5)
W <sup>i</sup>	W	Cl(2)	137,64(7)	137,76(5)
W <sup>i</sup>	W	Cl(3)	137,19(5)	137,30(4)



**Abbildung 3-19:** Konturliniendarstellung (Elektronendichtekarte aus experimentellen Fourierkoeffizienten  $F_O$ ) des Silberatoms in der Struktur von  $\text{Ag}_{0,62}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei 295 K (links) und 140 K (rechts); basierend auf der Verfeinerung mit dem Programm *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. Die Konturlinien entsprechen  $2 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

### 3.3.5 Kristallstrukturanalyse von $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

Bei dem Kristall von  $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  handelte es sich um einen Zwilling (Abbildung 3-20). Es wurde daher zunächst für beide Individuen ein gemeinsamer Datensatz dergestalt erstellt, daß hinreichend voneinander separierte Reflexe ihrem Individuum zugeordnet wurden und vollständig überlappende Reflexe beiden Individuen zugeteilt wurden. Die Verfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programms „*SHELX-97*“ unter Verwendung der Option „*HKLF 5*“, so daß beide Individuen berücksichtigt wurden und ein Skalierungsfaktor für das Verhältnis der Streuintensität der beiden Individuen verfeinert wurde. Dieser ergab sich zu 0,54 bei einem Wert des  $wR(F^2)$  von 13,3%. Jedoch ergab sich für das Silberatom bei Verfeinerung in Splitlage mit harmonisch-anisotropen Auslenkungsellipsoiden für diese ein physikalisch undefinierter (negativer) Wert.



**Abbildung 3-20:** Reziproke  $(h2l)$ -Ebene des Kristalls von  $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Reflexe der beiden Individuen sind rot bzw. grün markiert, die reziproken Gitter koinzidieren für  $h = 5n$ . Das Bild ist aus verschiedenen Aufnahmen des CCD-Detektors zusammengesetzt.

Daher wurde der Datensatz in zwei Pseudo-Einkristalldatensätze getrennt, bei denen die Reflexe des jeweils anderen Individuums sowie die überlagerten Reflexe entfernt wurden. Hierbei ergab sich, daß der Datensatz des stärker streuenden Individuums bei einem Wert des  $wR(F^2)$  von 4,78% zu einem definierten Auslenkungsellipsoid für das Silberatom führte, während sich bei dem schwächeren Individuum bei einem Wert des  $wR(F^2)$  von 5,64 % wiederum ein physikalisch undefinierter Wert ergab. Der Besetzungsfaktor *SOF* der Silberlage war jedoch bei beiden Individuen gleich<sup>i</sup>. Daher wurde letztlich der separierte Datensatz des stärker streuenden Individuums zur Verfeinerung herangezogen. Eine numerische Absorptionskorrektur mit vorhergehender Kristallgestaltoptimierung, trotz der prinzipiellen Problematik bezüglich des Unterschiedes zwischen streuendem und absorbierendem Volumen, brachte noch eine geringfügige Absenkung des  $wR(F^2)$  um 0,1%. Der anschließende Versuch der Verfeinerung der Silberlage mit anharmonischen Auslenkungsparametern mit Hilfe des Programms *JANA2000* scheiterte, da die Rechnung divergierte. Daher mußte die Silberlage letztlich mit harmonisch-anisotropen Auslenkungsparametern beschrieben werden. Zwecks besserer Vergleichbarkeit mit den anderen Strukturen des  $Ag_{1-x}[W_2O_2Cl_6]$ -Systems wurde die Verwendung des Programms *JANA2000* für die Verfeinerungsrechnung beibehalten.

---

<sup>i</sup> 0,190(8) bzw. 0,194(8)

**Tabelle 3-35:** Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungssensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Verwendetes Rechenprogramm	<i>JANA2000</i>
Summenformel	$\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C 2/m$
Meßtemperatur [K]	295(2)
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 12,8583(7)$ $b = 3,7661(2); \beta = 108,323(2)^\circ$ $c = 9,9428(5)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	457,07(4)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	4,593
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	$0,008 \times 0,612 \times 0,008$
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Meßbereich [ $^\circ$ ]	$6,7 \leq 2\theta \leq 60,0$
min. / max. $h k l$	$-18 \leq h \leq 18; -5 \leq k \leq 5; -14 \leq l \leq 13$
Zahl der gemessenen Reflexe	5138
davon systematisch ausgelöscht	-
Zahl der unabhängigen Reflexe	602
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	27,00
Absorptionskorrektur	numerisch ( <i>XRED</i> )
min. / max. Transmission	0,450 / 0,601
Verlässlichkeit des Datensatzes	
$R_{\text{int}}$ [%]	6,94
$R_{\text{sigma}}$ [%]	3,43
Zahl der verfeinerten Parameter	38
Verhältnis Reflexe / Parameter	15,8
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
$R( F )$ [%]	2,51
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	2,00 (548)
$wR(F^2)$ [%]	4,08
GooF	1,16
max. / min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{\AA}^3$ ]	+2,79 / -2,56
Bemerkung	Zwilling; Skalierungsfaktor bei gemeinsamer Verfeinerung der Individuen: 0,54; obige Angaben beziehen sich auf Verfeinerung des separierten Datensatzes des stärker streuenden Individuums.

**Tabelle 3-36:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  von  $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff -Lage	Sym- metrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
W	4i	$m$		0,00698(2)	0	0,14816(3)	0,01026(9)
O	4i	$m$		0,0053(4)	½	0,1426(5)	0,0129(16)
Cl(1)	4i	$m$		0,15682(13)	0	0,05319(18)	0,0155(5)
Cl(2)	4i	$m$		0,14491(17)	0	0,3688(2)	0,0250(6)
Cl(3)	4i	$m$		-0,11740(17)	0	0,2809(2)	0,0231(6)
Ag	4i	$m$	0,092(3)	-0,012(5)	½	0,513(4)	0,067(11)

**Tabelle 3-37:** Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der harmonisch-anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W	0,01647(14)	0,00423(12)	0,01034(15)	0	0,00459(10)	0
O	0,020(2)	0,009(2)	0,011(3)	0	0,007(2)	0
Cl(1)	0,0150(7)	0,0162(7)	0,0149(8)	0	0,0039(6)	0
Cl(2)	0,0292(10)	0,0277(8)	0,0127(8)	0	-0,0011(7)	0
Cl(3)	0,0293(9)	0,0243(8)	0,0220(9)	0	0,0174(8)	0
Ag	0,12(3)	0,063(5)	0,024(14)	0	0,032(7)	0

**Tabelle 3-38:** Indices der Symmetrioperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

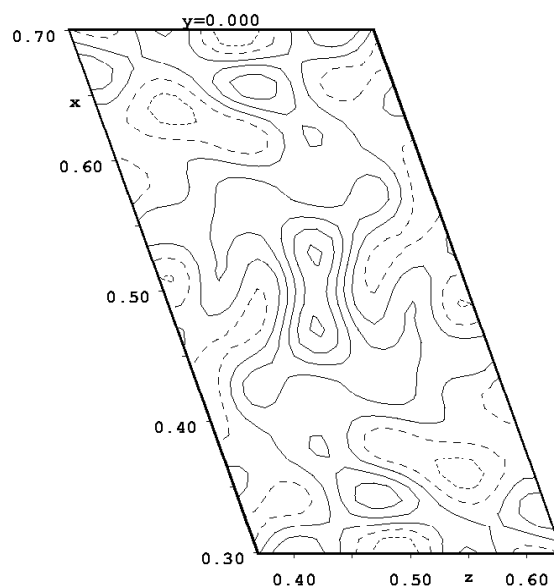
Index	Symmetrioperation
-	$x, y, z$
i	$-x, y, -z$
ii	$x, 1+y, z$
iii	$x, -1+y, z$
iv	$-x, -1+y, -z$
v	$-x, y, 1-z$
vi	$-x, 1+y, 1-z$

**Tabelle 3-39:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von  $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungsstensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
W	W <sup>i</sup>	2,8949(4)
"	O <sup>-, iii</sup>	1,88380(10)
"	Cl(1)	2,397(2)
"	Cl(1) <sup>i</sup>	2,4068(14)
"	Cl(2)	2,3477(17)
"	Cl(3)	2,372(2)
Ag	Cl(2) <sup>-, ii</sup>	3,02(5)
"	Cl(2) <sup>v, vi</sup>	3,39(5)
"	Cl(3) <sup>v, vi</sup>	2,89(3)
"	Cl(3) <sup>-, ii</sup>	2,96(3)

**Tabelle 3-40:** Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in der Struktur von  $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei Verwendung des Programms *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungsstensor 3. Ordnung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [ $^\circ$ ]
O	W	O <sup>iii</sup>	176,79(19)
Cl(1)	W	Cl(1) <sup>i</sup>	105,89(6)
Cl(2)	W	Cl(3)	85,57(7)
W	Cl(1)	W <sup>i</sup>	74,11(5)
W <sup>i</sup>	W	Cl(2)	137,56(6)
W <sup>i</sup>	W	Cl(3)	136,83(4)



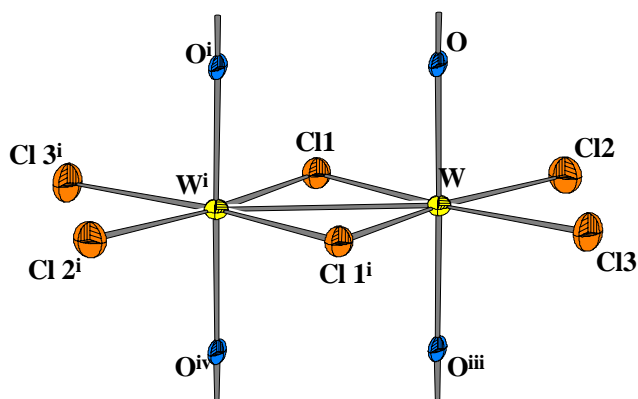
**Abbildung 3-21:** Konturliniendarstellung (Elektronendichtekarte aus experimentellen Fourierkoeffizienten  $F_0$ ) des Silberatoms in der Struktur von  $\text{Ag}_{0.18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  (295 K) basierend auf der Verfeinerung mit dem Programm *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte durch eine Splitlage mit einem Auslenkungstensor 3. Ordnung. Die Konturlinien entsprechen  $2 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

### 3.3.6 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

Die Struktur von  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ist isotyp zu der von  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  und  $\text{K}_{0.84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Abstände und Winkel innerhalb der  ${}^1_{\infty}[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_6]^-$ -Ketten sind sehr ähnlich. Die deutlichsten Unterschiede gibt es noch bei der Bindung W–Cl(2), die in  $\text{Ag}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  um knapp  $0,03 \text{ \AA}$  kürzer gefunden wurde als in der Thallium- bzw. Kaliumverbindung. Die Bindung W–Cl(3) ist hingegen bei der Silberverbindung minimal um etwa  $0,01 \text{ \AA}$  länger. Dies ist verständlich aufgrund der Tatsache, daß die Abstände der Chloratome Cl(3) zu den Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Silberatoms (s. u.) etwa in  $\text{Ag}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei 140 K lediglich  $2,652 \text{ \AA}$  und  $3,033 \text{ \AA}$  betragen, während die entsprechenden Abstände zum Atom Cl(2) bei  $2,817 \text{ \AA}$  bzw.  $3,841 \text{ \AA}$  gefunden wurden. Damit ist das Chloratom Cl(2) weitaus schwächer vom elektrostatischen Potential des Silberatoms beeinflusst als Cl(3). Gemäß der Valenzsummenregel<sup>i</sup> muß dies durch Kontraktion der übrigen Abstände kompensiert werden; somit nähert sich die Bindungslänge Cl(2)–W dem Wert an, der für die nicht in die Koordination eines Kations eingebundenen terminalen Chloratome in der

<sup>i</sup> I. D. Brown, in: *Structure Correlation*, Bd. 2, H. B. Bürgi, J. Dunitz (Hrsg.), VCH, Weinheim (1994).

Struktur des  $\text{WOCl}_3$  gefunden wurde (2,29 Å). Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Struktur des  $\text{Cu}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  (Kapitel 3.6) gemacht.

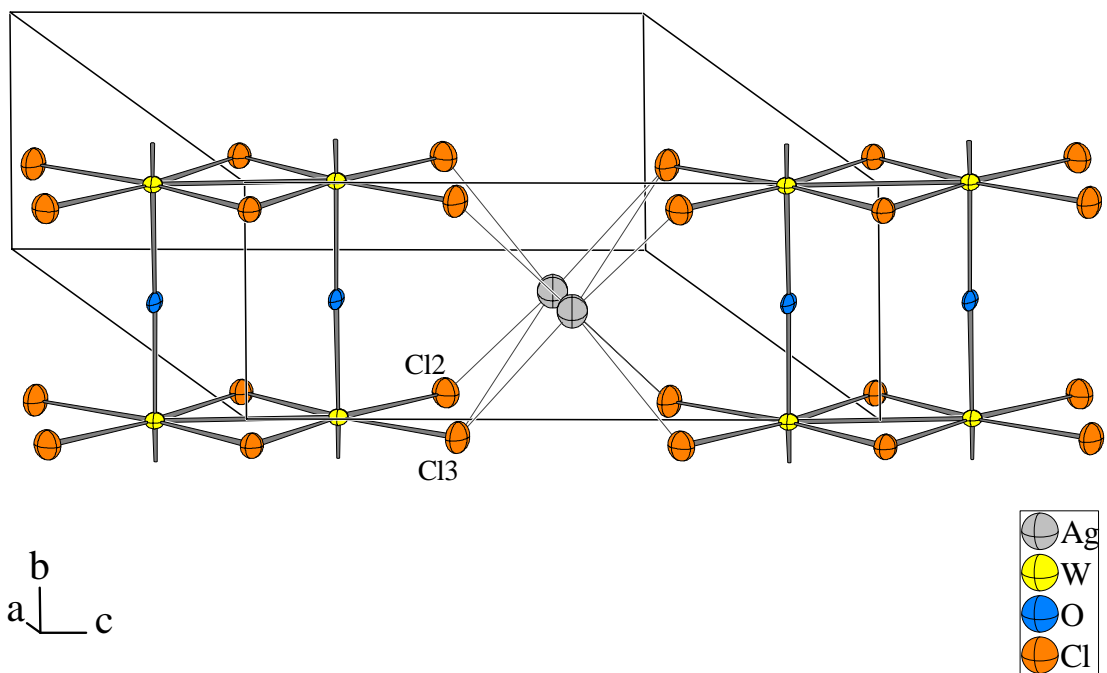


**Abbildung 3-22:** Kantenverknüpftes  $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei 123 K. Symmetrieeerzeugte Atome sind durch hochgestellte Indices gekennzeichnet (siehe Tabelle 3-25). Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Der Maßstab der Abbildung ist identisch mit Abbildung 3-1.

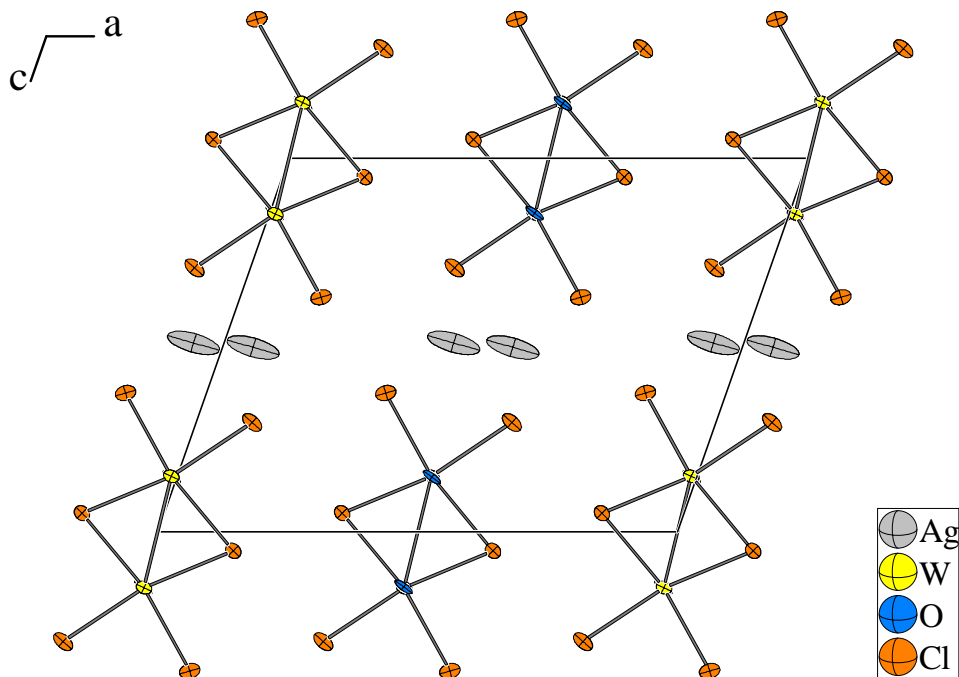
Mit sinkendem Silbergehalt ist eine Zunahme des W–W-Abstandes festzustellen. Bei einem Wert der Unterbesetzung der Silberlage von  $x = 0$  (d.h. Vollbesetzung) wurde ein Abstand von 2,8572(3) Å gefunden, der sich bei  $x = 0,38$  auf 2,8631(5) Å und bei  $x = 0,82$  auf 2,8949(4) Å vergrößert (Werte jeweils bei 295 K, vgl. auch Kapitel 3.12). Der Abstand Chloratoms Cl(2) zum Wolframatom wird von der Änderung des Silbergehaltes bestenfalls geringfügig beeinflusst: 2,3620(12) Å bei Vollbesetzung, 2,3620(19) Å bei  $x = 0,38$  und 2,3477(17) Å bei  $x = 0,82$ . Die Abnahme des Abstandes W–Cl(3) mit Abnahme des Silbergehaltes fällt etwas deutlicher aus: Man findet 2,4037(18) Å bei Vollbesetzung, 2,395(3) Å bei  $x = 0,38$  und 2,372(2) Å bei  $x = 0,82$ . Wie aus Abbildung 3-23 bzw. Abbildung 3-28 zu erkennen ist, steht das Atom Cl(3) stärker unter dem Einfluß des elektrostatischen Potentials des Silberatoms und ist daher auch stärker von der Variation dieses Potentials durch unterschiedliche Besetzung der Silberlage betroffen.

Die durch die Verknüpfung der Oktaederstränge durch die Silberionen entstandenen Schichten sind relativ deutlich gewellt, d.h. die Stränge sind um ihre zweizählige Achse gegeneinander verdreht und nicht mehr wie in  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  und  $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  nahezu parallel zur (200)-Ebene ausgerichtet: Der Winkel der W–W-Bindung zur Gittergeraden [001] beträgt immerhin  $5,297(8)^\circ$  im Gegensatz zum Wert von  $1,968(4)^\circ$  bei  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Mit Abnahme des Silbergehaltes geht auch ein Rückgang der Verdrehung einher. Der Winkel geht über  $4,407(15)^\circ$  bei  $\text{Ag}_{0,618}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  auf  $3,375(11)^\circ$  bei  $\text{Ag}_{0,184}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  zurück.





**Abbildung 3-23:** Ansicht zweier  ${}^1_2[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch das Silberion in der Struktur von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei 123 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%, wobei das Silberion nur über seine harmonischen Komponenten  $U_{ij}$  dargestellt ist. Orientierung und Maßstab der Abbildung sind identisch mit Abbildung 3-2.



**Abbildung 3-24:** Elementarzelle von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  mit Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse bei 140 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%, wobei die Auslenkung des Silberions nur über seine harmonischen Komponenten  $U_{ij}$  dargestellt ist. Der Maßstab der Abbildung ist identisch mit Abbildung 3-3.

Der Abstand zweier Oktaederstränge innerhalb einer Schicht, gemessen als Abstand ihrer zweizähligen Achsen, ist gleich der  $c$ -Gitterkonstanten und beträgt damit bei  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  (295 K) 9,8663(3) Å. Gegenüber der Thalliumverbindung bedeutet dies eine Verkürzung um 0,6998 Å (–6,6 %) und gegenüber der Kaliumverbindung eine Verkürzung um 0,330 Å (–3,2 %). Grund hierfür ist der kleinere Ionenradius des Silberatoms, welcher nach Shannon<sup>i</sup> für achtfache Koordination 142 pm beträgt. Dies bedeutet gegenüber dem Ionenradius des  $\text{Tl}^+$  (173 pm) eine Schrumpfung um 18 %.

Vergleicht man die Länge der  $c$ -Achse innerhalb der drei Silberverbindungen, so stellt man eine Aufweitung der Schichten mit Abnahme des Silbergehaltes fest<sup>ii</sup>. Der Abstand der Schichten, bestimmt über den Abstand der Netzebenenschar (200) (vgl. Kap 3.1.3), beträgt in  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei 295 K 6,1062(2) Å, bei  $\text{Ag}_{0,618}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  6,1053(2) Å und bei  $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  6,1032(2) Å. Damit ist dieser Parameter gegen eine Änderung des Silbergehaltes trotz der unterschiedlichen Verdrehung der Oktaederstränge nahezu invariant. Verglichen mit  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ , wo der entsprechende Wert 6,0472(2) Å beträgt, ist in der Silberverbindung der Schichtabstand geringfügig um ca. 0,05 Å aufgeweitet und damit *de facto* genau so groß wie in  $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ <sup>iii</sup>.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten, so erweist sich die  $b$ -Achse erwartungsgemäß als temperaturinvariant. Die Gitterkonstante  $a$ , entsprechend der Stapelrichtung der Schichten, schrumpft um 0,07 Å bzw. 0,55%. Die Gitterkonstante  $c$  hingegen nimmt bei Kühlung auf 140 °K nur geringfügig um 0,02 Å oder 0,18% ab, während der monokline Winkel  $\beta$  um 0,16° zunimmt. Die Verdrehung der W–W-Bindung gegenüber der  $c$ -Achse nimmt ebenfalls geringfügig zu, der Wert steigt von 5,297(8)° bei Raumtemperatur über 5,413(7)° bei 210 K auf 5,535(12)° bei 140 K.

Hervorstechendes Merkmal der Struktur ist die undefinierte Position des Silberatoms. In Abbildung 3-25 sind perspektivische Darstellungen des Silberatoms in der Struktur von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  anhand der anharmonischen Auslenkungsparameter zusammen mit den umgebenden Chlor-, Wolfram- und Sauerstoffatomen gezeigt. Abbildung 3-26 zeigt Elektronendichtekarten des Silberatoms, errechnet aus den beobachteten Strukturamplituden, in Konturliniendarstellung sowie Schnitte entlang der Grate der „Elektronendichteberge“

<sup>i</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).

<sup>ii</sup>  $\text{Ag}_{0,618}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ : 9,8940(7) Å;  $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ : 9,9428(5) Å.

<sup>iii</sup> 6,1121(1) Å.

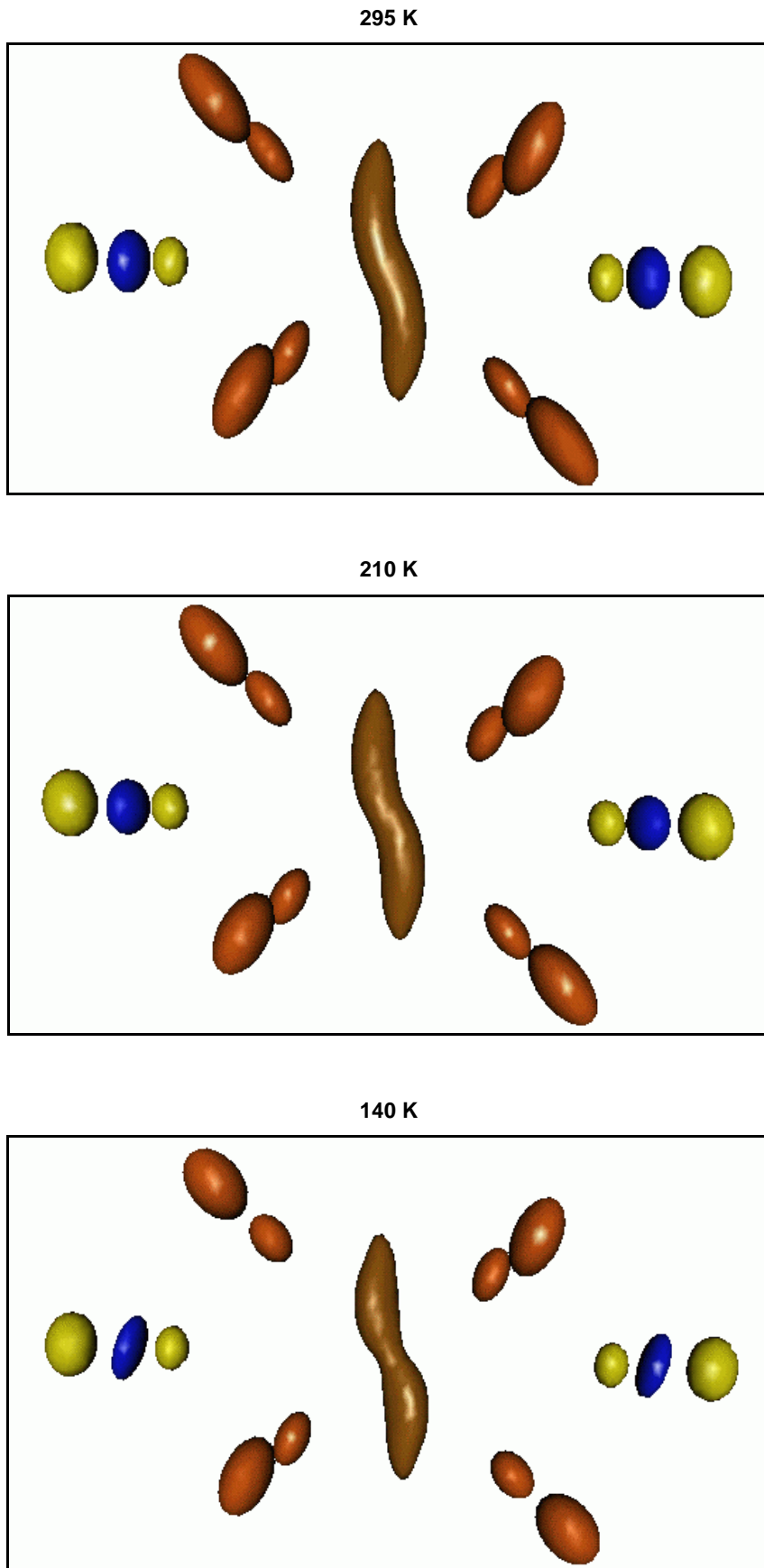
dargestellt, diese basieren auf der Struktur von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Konturliniendiagramme für  $\text{Ag}_{0,618}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  und  $\text{Ag}_{0,182}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  sind in Kapitel 3.3.4 und Kapitel 3.3.5 aufgeführt. Demnach ist bei Raumtemperatur der Aufenthaltsort über eine Distanz von nahezu 4 Å „verschmiert“, wobei in der Mitte zwei flache Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, respektive der beobachteten Elektronendichte, auftreten. Bei 140 K können dann zwei deutliche Maxima beobachtet werden, gleichzeitig nimmt der Abstand der Maxima von 1,24(2) Å bei 295 K auf 1,473(8) Å bei 140 K zu. Jedoch ist auch bei tiefer Temperatur eine „Ausuferung“ der Elektronendichte im Bereich der Koordinaten  $x, y, z = 0,63, 0, 0,56$  bzw.  $x, y, z = 0,37, 0, 0,44$  festzustellen. Der Abstand dieser Punkte zu einem der Nachbarschicht angehörigen Cl(2)-Atom beträgt lediglich 2,6 Å, so daß dieses der Koordinationssphäre zuzurechnen ist.

Dies führt zu dem Schluß, daß für die Silberatome ein ausgedehntes Doppelminimumpotential mit einer sehr geringen Sattelenergie vorliegt. Gemäß dem Boltzmann'schen Verteilungsgesetz ergibt sich für das Verhältnis der Besetzung eines höherenergetischen Zustandes  $N_{E+\Delta E}$  zur Besetzung eines niederenergetischen Zustandes  $N_E$ :

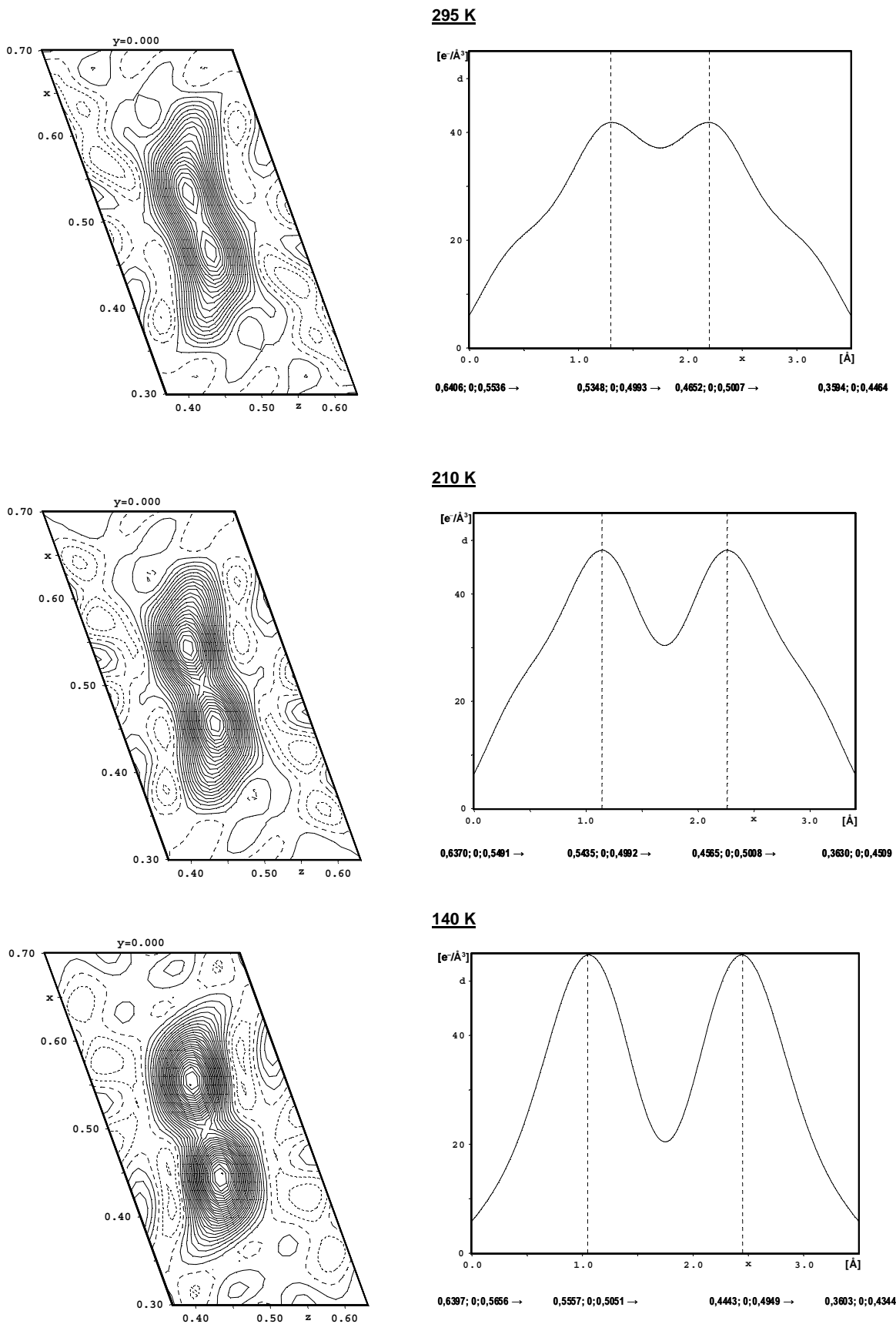
$$N_{E+\Delta E}/N_E = e^{-\Delta E/kT} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Nimmt man für den unteren Energiezustand den Wert der gefundenen maximalen Elektronendichte an, so kann man das Querschnittsdiagramm in ein Potentialdiagramm umrechnen, indem man entlang der  $x$ -Achse des Querschnittsdiagramms den Wert der Elektronendichte am Punkt  $x$  ermittelt, diesen mit der maximalen Elektronendichte normiert und dann über die Boltzmann-Gleichung den zugehörigen Wert von  $\Delta E$  errechnet. Es resultiert das in Abbildung 3-27 gezeigte Diagramm, aus dem sich entnehmen läßt, daß die Sattelenergie zwischen den beiden bevorzugten Positionen bei 140 K ca. 13 meV oder 1,25 kJ/mol beträgt. Damit liegt sie im Bereich des Wertes der thermischen Energie  $kT^i$ .

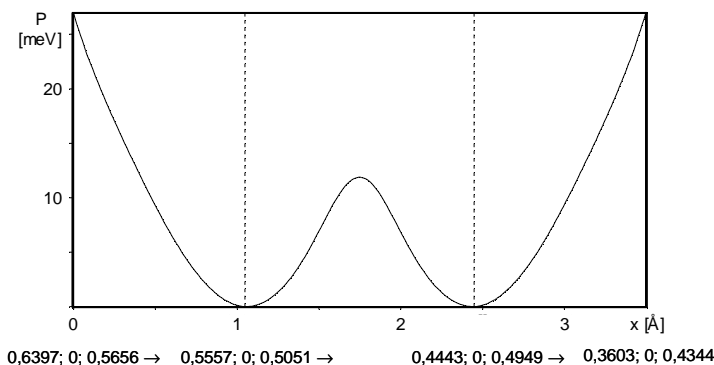
<sup>i</sup>  $kT$  entspricht bei 140 K einer Energie von 12 meV oder 1,2 kJ/mol.



**Abbildung 3-25:** Perspektivische Darstellung der anharmonischen Auslenkung des Silberatoms (braun) in der Struktur von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  mit den umgebenden Chlor-, Wolfram- und Sauerstoffatomen (orange, gelb bzw. blau gezeichnet). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beträgt 70%.

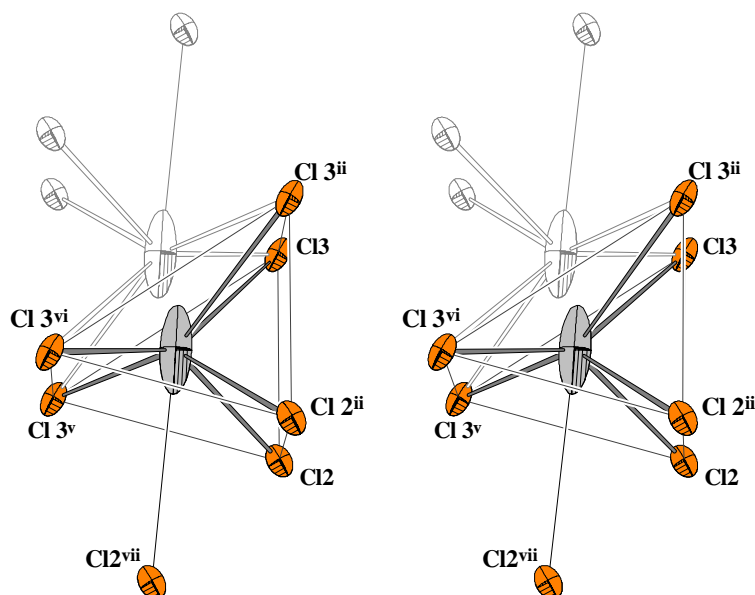


**Abbildung 3-26:** Konturliniendarstellung der Elektronendichte (Fourierkoeffizienten  $F_O$ ) des Silberatoms in der Struktur von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  (jeweils links, Achsenbeschriftungen beziehen sich auf Kristallkoordinatensystem, Konturlinien entsprechen  $2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) und Querschnitt durch das Diagramm entlang der angegebenen Richtungen. (rechts).



**Abbildung 3-27:** Potentialkurve [meV] des Silberatoms in der Struktur von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei 140 K entlang der angegebenen Koordinaten.

Betrachtet man bei 140 K die Umgebung des Maximums der Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Abbildung 3-28, dargestellt anhand der harmonischen Ellipsoide), so findet man eine trigonal-prismatische Umgebung, wobei das Silberatom allerdings nicht im Zentrum des Polyeders sitzt. Die Abstände zu den umgebenden Chloratomen variieren zwischen 2,65 Å und 3,09 Å. Ermöglicht wird diese Koordinationsumgebung durch die im Vergleich zu den Strukturen von  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  und  $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  deutliche gegenseitige Verdrehung der Stränge, wobei notwendig zwei eng benachbarte gleichwertige Lagen für das Kation entstehen. Ein derartiges Koordinationspolyeder wurde bislang in der Chemie der Silberhalogenide nur in der verwandten Struktur des  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  beschrieben. Üblicherweise werden verzerrte Oktaeder als Koordinationspolyeder gefunden.



**Abbildung 3-28:** Stereoskopische Ansicht der Koordination des Maximums der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des  $\text{Ag}^+$ -Ions durch die Chloratome in der Struktur von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei 140 K. Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Das Silberions ist nur über seine harmonischen Komponenten  $U_{ij}$  dargestellt. Der Maßstab der Abbildung ist identisch mit Abbildung 3-7.

Berechnet man die Valenzsumme<sup>i</sup> des Silberions für die Position  $x, y, z = \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$  (Tabelle 3-41), so resultiert mit 0,792 ein deutlich zu niedriger Wert, was als Hinweis auf eine an dieser Position elektrostatisch ungünstige „Unterkoordination“ des Silberions zu werten ist.

**Tabelle 3-41:** Elektrostatische Valenzsumme (VS)<sup>ii</sup> für das  $\text{Ag}^+$ -Ion in der Struktur von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ( $T = 140 \text{ K}$ ) auf der Position  $x, y, z = \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ .

Atom	Symmetrieoperation		Abstand [Å]	Beitrag VS
Cl(3)	0,5+x, -0,5+y, z	0,5-x, -0,5+y, 1-z	2,785	4×0,153
	0,5+x, 0,5+y, z	0,5-x, 0,5+y, 1-z		
Cl(2)	0,5-x, -0,5+y, 1-z	0,5+x, -0,5+y, z	3,286	4×0,039
	0,5-x, 0,5+y, 1-z	0,5+x, 0,5+y, z		
Cl(2)	1-x, y, 1-z		4,185	0,003
O	0,5-x, -0,5+y, 1-z	0,5+x, -0,5+y, z	3,523	2×0,010
			<b>Summe</b>	<b>0,792</b>
			<b>(Abweichung) =</b>	<b>(-0,208)</b>

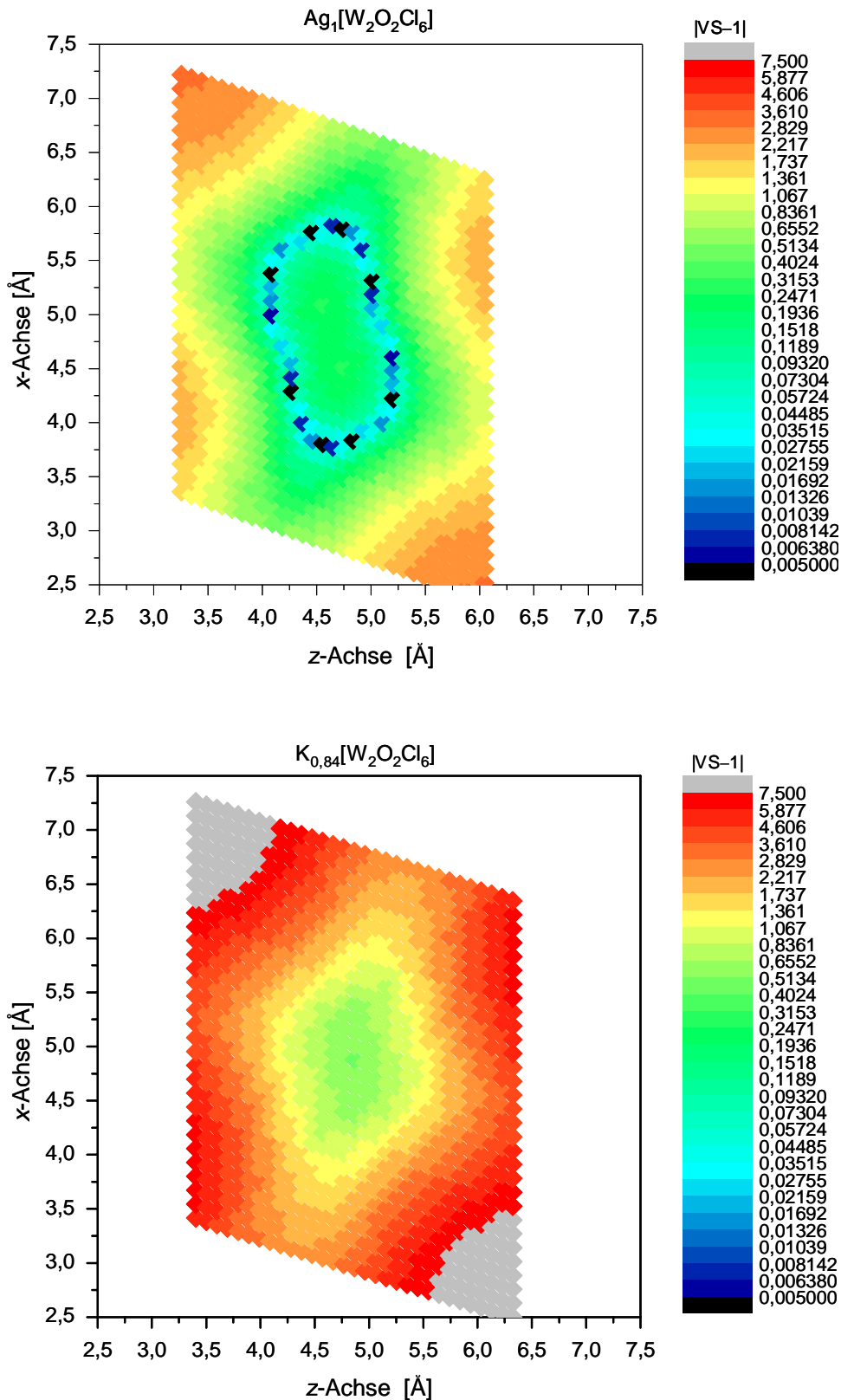
ADAMS und SWENSON<sup>iii</sup> haben bei ionenleitenden Ag-dotierten Gläser (sog. „Superionische Festkörper“) für die Silberionen anhand minimaler Fehlanpassung der Valenzsumme (d.h.  $|\text{VS}-\text{VS}_{\text{ideal}}|$ ) Diffusionspfade modelliert. Überlegungen, ob entsprechende Rechnungen auch bei  $\text{Ag}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  Hinweise auf Ursachen des abnormen Verhaltens des Silberions liefern können, führten zur Berechnung von Valenzsummenkarten für  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bzw.  $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  (Abbildung 3-29:). Diese wurden mit Hilfe des Programms „*KPLOT*<sup>iv</sup>“ dergestalt berechnet, daß dem Kation die kristallographischen Koordinaten  $x, y, z = 0,35, 0, 0,35$  zugewiesen und mit den in Tabelle 3-41 aufgeführten Anionen die Valenzsumme für diese Position ermittelt wurde<sup>ii</sup>. Anschließend wurden die  $x$ - und  $z$ -Koordinate des Kations im Bereich zwischen 0,35 und 0,65 in Stufen von 0,01 iteriert und für jedes Koordinatenpaar die Valenzsumme für das Kation am jeweiligen Ort berechnet. Die kristallographischen Koordinaten wurden anschließend in kartesische Referenzkoordinaten umgerechnet, um eine unverzerrte Abbildung der Karte zu ermöglichen. Zur Darstellung wurden den Werten der Valenzsumme (VS) am jeweiligen Ort in Form des Betrages der Abweichung vom Idealwert 1 (d.h.  $|\text{VS}-1|$ ) in logarithmischer Skalierung Farbwerte zugewiesen.

<sup>i</sup> N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **B47**, 192-197 (1991).

<sup>ii</sup>  $r_0(\text{Ag}-\text{Cl}) = 2,09 \text{ Å}$ ;  $r_0(\text{Ag}-\text{O}) = 1,805 \text{ Å}$ ;  $B = 0,37 \text{ Å}$  (N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **B47**, 192-197 (1991)).

<sup>iii</sup> St. Adams, J. Swenson, *Phys. Rev. Lett.*, **84(18)**, 4144-4147 (2000).

<sup>iv</sup> *KPLOT*, Programm zur Handhabung von Kristallstrukturen, R. Hundt, Universität Bonn, 1979 – 2005.



**Abbildung 3-29:** Valenzsummenkarten der (010)-Ebene der Umgebung der Kationen in den Strukturen von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bzw.  $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  (Zur Berechnung siehe Text). Der Wertebereich der Datenpunkte beträgt in Einheiten des Kristallkoordinatensystems  $0,35 \leq a \leq 0,65$ ;  $b = 0$ ;  $0,35 \leq c \leq 0,65$  mit einer Auflösung von 0,01 Einheiten. Die Achsen der Darstellung beziehen sich auf das kartesische Referenzkoordinatensystem. Die logarithmische Farbskala entspricht dem Betrag der Abweichung der Valenzsumme (VS) vom Idealwert 1 ( $|VS-1|$ ).



Es ergibt sich, daß die Karte für das Kaliumion in der Struktur von  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$  in kartesischen Referenzkoordinaten ein Minimum bei  $x_R, y_R, z_R = 4,88 \text{ \AA}, 0 \text{ \AA}, 4,864 \text{ \AA}$ , entsprechend den kristallographischen Koordinaten  $x, y, z = 1/2, 0, 1/2$ , aufweist (vgl. auch Tabelle 3-15<sup>i</sup>). Ab einer Entfernung von ca.  $0,5 \text{ \AA}$  zu diesem Punkt ist ein starker Anstieg der elektrostatischen Valenzsumme vom Idealwert 1 festzustellen. Im Gegensatz dazu ist bei  $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$  an der entsprechenden Stelle ein lokales Maxima der Abweichung vom Idealwert festzustellen, wobei die Abweichung jedoch durch eine Unterkoordination des Silberions, d.h. durch Valenzsummenwerte kleiner 1 zustande kommt (vgl. Tabelle 3-41). Dieses lokale Maximum ist von einer Zone optimaler Valenzsummenwerte umgeben. Erst zu den Rändern der Karte hin ist ein stärkerer Anstieg der Abweichung der Valenzsumme vom Idealwert, jetzt in positiver Richtung, zu verzeichnen. Jedoch fällt dieser Anstieg bei weitem geringer aus als in der Struktur von  $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$ . Daraus ist abzuleiten, daß dem Silberion in der Struktur von  $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$  ein großer Bereich vergleichsweise günstigen elektrostatischen Potentials zur Verfügung steht, innerhalb dessen es sich aufhalten kann. Ein Vergleich mit Abbildung 3-26 zeigt eine qualitative Übereinstimmung von Valenzsummenkarte und experimenteller Elektronendichtekarte (Abbildung 3-26).

Die starke Verschmierung des Aufenthaltsortes des Silberatoms ist jedoch bei Silberverbindungen generell nicht ungewöhnlich. So fanden etwa LAQUA *et al.*<sup>ii</sup> in der Struktur des  $Ag_3YCl_6$ , daß dort innerhalb eines Paares flächenverknüpfter  $[AgCl_6]$ -Oktaeder das Silberatom unter Überlappung der Elektronendichte über beide Oktaederzentren fehlgeordnet ist. Die Abstände Silber–Chlor betragen ca.  $2,57 \text{ \AA}$  zu den die betreffenden Oktaeder verknüpfenden Chloratomen und um  $3,15 \text{ \AA}$  für die restlichen Cl-Atome (Abbildung 3-30). Auch in den als Silberionenleiter bekannten Verbindungen AgS und AgI treten ausgedehnte Fehlorderungen in den Silberlagen auf. In  $\beta$ -AgI, welches im Wurzit-Typ kristallisiert, wurden die Silberlagen ebenfalls durch anharmonische Auslenkungsellipsoide beschrieben<sup>iii</sup>, die  $Ag^+$ -Ionen sind auf die Flächenmitten des  $I_4$ -Koordinationstetraeders ausgelenkt (Abbildung 3-31).

In einem Übersichtsartikel von JANSEN<sup>iv</sup> über strukturelle Besonderheiten von Verbindungen mit  $d^{10}s^0$ -konfigurierten Kationen wurde postuliert, daß bei diesen Ionen, und hier insbesondere  $Ag^+$ , Wechselwirkungen zwischen den vollbesetzten d-Orbitalen und

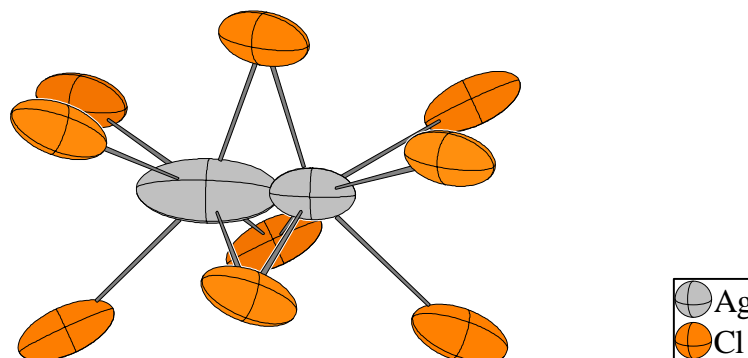
<sup>i</sup> Wie dort festgestellt wurde, ist aber auch an diesem Punkt eine beträchtliche Abweichung der Valenzsumme vom Idealwert 1 zu verzeichnen (+ 54% bei Verwendung der Parameter nach BRESE und O'KEEFE (1991)).

<sup>ii</sup> K. Lerch, W. Laqua, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **582**, 143-150 (1990).

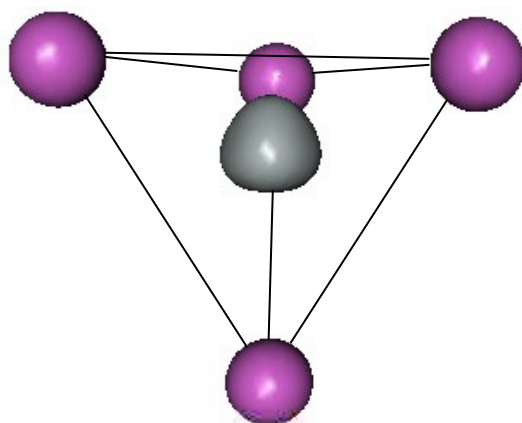
<sup>iii</sup> H. J. Berthold, P. M. Kaese, *Z. Krist.*, **186**, 38-40 (1989).

<sup>iv</sup> M. Jansen, *Angew. Chem.*, **99**, 1136-1149 (1987).

dem leeren s-Orbital auftreten, so daß eine nichtsphärische Verteilung der Elektronendichte des Kations resultiert, was u.a. mit der ausgeprägten Beweglichkeit in Ionenkristallen in Zusammenhang gebracht wird. Die in der Struktur des  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bezüglich des Silberions gemachten Beobachtungen fügen sich zwanglos in dieses Bild ein.



**Abbildung 3-30:** Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Ag}_3\text{YCl}_6$ <sup>i</sup>. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 3-31:** Auslenkungstensor 3. Ordnung des Silberatoms (grau) in der Struktur von  $\beta\text{-AgI}$  (294 K) mit koordinierenden Iodatomen (violett)<sup>ii</sup>. Die Auslenkungsellipsoide umfassen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Daneben tritt das Phänomen eines undefinierten Aufenthaltsortes bei entsprechenden strukturellen Gegebenheiten durchaus auch bei anderen Kationen auf. So wurde in der Arbeitsgruppe von GLAUM die Struktur von  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)$  aufgeklärt<sup>iii</sup>. Hierbei wurde bei einem Teil der Natriumionen eine Verschmierung des Aufenthaltsortes beobachtet.

<sup>i</sup> K. Lerch, W. Laqua, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **582**, 143-150 (1990).

<sup>ii</sup> H. J. Berthold, P. M. Kaese, *Z. Krist.*, **186**, 38-40 (1989).

<sup>iii</sup> R. Glaum, P. Brinkmann, *Staatsexamensarbeit P. Brinkmann*, Universität Bonn (2005).

## 3.4 Synthese und Kristallstrukturanalyse von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

### 3.4.1 Synthese

70 mg (0,25 mmol) im Vakuum getrocknetes  $\text{PbCl}_2$  und 153 mg (0,5 mmol)  $\text{WOCl}_3$  wurden miteinander vermörstert, zu einer Tablette von 6 mm Durchmesser gepreßt und in einer ausgeheizten und evakuierten Glasampulle ( $L = 5$  cm,  $\varnothing = 1,0$  cm) für 6 Tage bei  $350$  °C in einem waagerechten Röhrenofen plaziert. Danach wurde die Ampulle dem Ofen entnommen und an Luft abgekühlt. Es resultierten blauschwarz metallisch-glänzende Nadeln, wobei der röntgenographisch untersuchte Kristall die Zusammensetzung  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  aufwies. Die Reaktionsgleichung ist nach :



zu formulieren. Eine Elektronenstrahl-Mikroanalyse an vier Kristallen ergab W:Pb-Verhältnisse zwischen 0,44:2 und 0,49:2.

### 3.4.2 Kristallstrukturanalyse

Ein Kristall von  $0,13 \times 0,03 \times 0,01$  mm<sup>3</sup> wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers bei Raumtemperatur ein Datensatz aufgenommen, wobei sich ein orthorhombisches Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 3,7659(1)$  Å;  $b = 9,8975(4)$  Å;  $c = 12,1332(6)$  Å ergab. Reflexe waren nur vorhanden für  $h + k = 2n$ , woraus als mögliche Raumgruppen *Immm*, *Imm2*, *I222* und *I2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>* resultieren, wobei sich während der Strukturverfeinerung die zentrosymmetrische Raumgruppe *Immm* als zutreffend erwies. Die Lösung der Struktur erfolgte mit der Direkten Methode. Die anschließende Verfeinerungsrechnung konvergierte bei einem Wert des  $wR(F^2)$  von 3,96 %. Bei Freigabe des Besetzungsparameters des Bleiatoms ergab sich eine Unterbesetzung der Lage ( $SOF = 0,549(3)$ ). Der Datensatz wurde einer numerischen Absorptionskorrektur<sup>i</sup> mit Gestaltoptimierung<sup>ii</sup> unterzogen.

<sup>i</sup> X-RED 1.09, STOE Data Reduction Programm, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>ii</sup> X-SHAPE 1.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

**Tabelle 3-42:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Pb}_{0,549(3)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch; <i>Immm</i>
Meßtemperatur [K]	295(2)
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 3,7659(1)$ $b = 9,8975(4)$ $c = 12,1332(6)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	452,2(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	5,33
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	$0,13 \times 0,03 \times 0,01$
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Meßbereich	$6,7 \leq 2\theta \leq 58,2$
min. / max. $h k l$	$-4 \leq h \leq 4$ $-13 \leq k \leq 13$ $-16 \leq l \leq 16$
Zahl der gemessenen Reflexe	4619
davon systematisch ausgelöscht	-
Zahl der unabhängigen Reflexe	367
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	37,32
Absorptionskorrektur	numerisch ( <i>XRED</i> )
min. / max. Transmission	0,1443 / 0,7343
Verlässlichkeit des Datensatzes	
$R_{\text{int}}$ [%]	6,72 %
$R_{\text{sigma}}$ [%]	3,31 %
Zahl der verfeinerten Parameter	24
Verhältnis Reflexe / Parameter	15,3
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
$R( F )$ [%]	2,47
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	2,03 (334)
$wR(F^2)$ [%]	3,99
GooF	1,080
max. / min. Restelektronendichte [ $\text{e}^- / \text{\AA}^3$ ]	+1,48 / -1,32

Tabelle 3-43: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{eq}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
W	4g	$m2m$		0	0,14332(3)	0	0,01159(17)
O	4h	$m2m$		$\frac{1}{2}$	0,1435(6)	0	0,0124(13)
Cl(1)	4i	$mm2$		0	0	0,15890(17)	0,0165(5)
Cl(2)	8l	$m..$		0	0,32237(16)	0,13281(13)	0,0209(4)
Pb	2c	$mmm$	0,549(3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0,0349(5)

Tabelle 3-44: Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W	0,0069(3)	0,0111(2)	0,0168(2)	0	0	0
O	0,012(4)	0,009(3)	0,017(3)	0	0	0
Cl(1)	0,0181(12)	0,0149(10)	0,0165(11)	0	0	0
Cl(2)	0,0226(10)	0,0165(7)	0,0236(8)	-0,0057(6)	0	0
Pb	0,0583(10)	0,0175(6)	0,0289(7)	0	0	0

Tabelle 3-45: Indices der Symmetrioperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrioperation
-	$x, y, z$
i	$-x, y, -z$
ii	$-x, -y, z;$
iii	$x, -y, -z$
iv	$-1+x, y, z;$
v	$1-x, -y, z$
vi	$x, 1-y, -z$
vii	$-x, 1-y, z$
viii	$1+x, y, z$
ix	$1-x, y, -z$
x	$1+x, 1-y, -z$
xi	$1-x, 1-y, z$

**Tabelle 3-46:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Struktur von  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
W	W <sup>ii</sup>	2,8370(7)
W	O <sup>iv</sup>	1,8830(1)
W	Cl(1) <sup>-iii</sup>	2,3933(17)
W	Cl(2) <sup>-i</sup>	2,3952(16)
Pb	Cl(2) <sup>-i,vi-xi</sup>	3,0385(13)

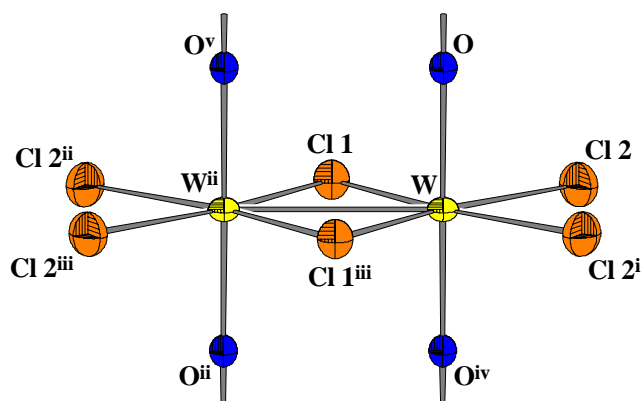
**Tabelle 3-47:** Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O	W	O <sup>iv</sup>	179,9(4)
Cl(1)	W	Cl(1) <sup>iii</sup>	107,30(6)
Cl(2)	W	Cl(2) <sup>i</sup>	84,56(8)
W	Cl(1)	W <sup>ii</sup>	72,70(6)

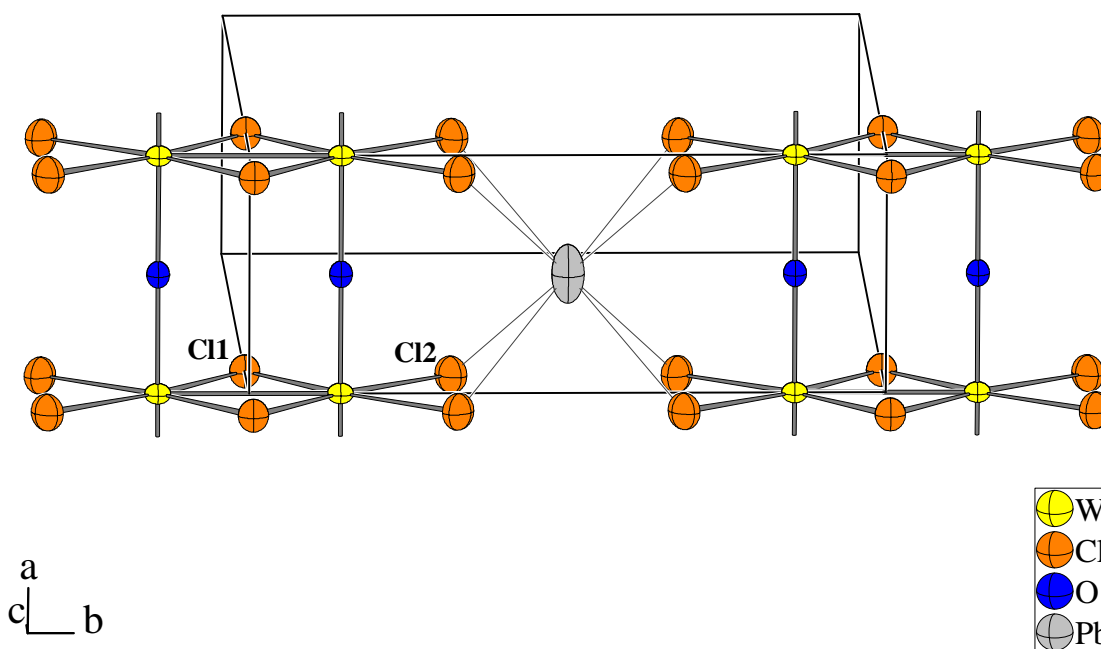
### 3.4.3 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

Die Struktur des  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  weist wie die zuvor beschriebenen Verbindungen  ${}^1_{\infty}[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_6]^-$ -Stränge auf, die in gewohnter Weise durch Kationen zu Schichten verbunden werden. Jedoch kristallisiert die Verbindung in der orthorhombischen Raumgruppe *Immm*. Die  $[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_6]$ -Oktaederpaare befinden sich mit ihrem Schwerpunkt auf der Wyckoff-Lage *2a* und weisen daher *mmm*-Symmetrie auf, wodurch die in den Verbindungen des  $\text{Ti}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typs symmetrieverchiedenen terminalen Chloratome nun symmetrieäquivalent sind. Ihr Abstand zum W-Atom beträgt 2,396 Å bei einem Winkel  $\text{Cl}(2)\text{-W-Cl}(2)^i$  von 84,54°. Ebenso bilden die Cl(1)-Atome eine symmetrische Brücke zu W und W<sup>ii</sup> mit einer Bindungslänge von 2,394 Å, der Winkel  $\text{W-Cl}(1)\text{-W}^{ii}$  beträgt 72,70°. Entsprechend den nahezu gleichen Abständen des Wolframatoms zu den endständigen bzw. verbrückenden Chloratomen findet man für den Bindungswinkel  $\text{W-O-W}^{viii}$  einen Wert von 180°, wobei der Abstand  $\text{W-O-W}^{viii}$  wiederum der kurzen Gitterkonstante, in der gewählten Aufstellung der *a*-Achse, entspricht.

Die jeweiligen Längen der W–Cl-Bindungen sind somit nahezu identisch mit denen, die in  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  gefunden wurden. Hingegen werden die entsprechenden Winkel  $\text{Cl}(1)\text{--W--Cl}(1)^{\text{iii}}$  und  $\text{Cl}(2)\text{--W--Cl}(2)^{\text{i}}$  etwas kleiner bzw. etwas größer gefunden als die entsprechenden Pendants in der Thalliumverbindung, hervorgerufen durch die um  $0,03 \text{ \AA}$  kürzere W–W-Bindung.



**Abbildung 3-32:** Kantenverknüpftes  $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Symmetrieerzeugte Atome sind durch hochgestellte Indices gekennzeichnet (vgl. Tabelle 3-12). Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Der Maßstab ist identisch mit Abbildung 3-1.



**Abbildung 3-33:** Verknüpfung der  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge zu Schichten durch die  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen. Die Kanten der Elementarzelle sind dünn eingezeichnet. Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Der Maßstab ist identisch mit Abbildung 3-2.

Die  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen befinden sich auf der Wyckoff-Lage  $2c$  (Lagesymmetrie  $mmm$ ) und sind analog zu  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  von acht Chloratomen umgeben, gemäß der Lagesymmetrie in Form eines unverzerrten Quaders. Die  $\text{Pb}-\text{Cl}$ -Abstände bewegen sich mit  $3,038 \text{ \AA}$  im Rahmen der sich aus der *ICSD*-Datenbank<sup>i</sup> ergebenden üblichen Werte, jedoch ist eine quader- bzw. würfelförmige Koordination in der Chemie der Halogenoplumbate bislang nur im Falle des  $\text{PbF}_2$  beschrieben worden. Für die elektrostatische Valenzsumme (VS)<sup>ii</sup> des  $\text{Pb}^{2+}$ -Ions ergibt sich mit einem Wert von 2,068 nur eine minimale Abweichung vom Idealwert 2 für ein zweifach positiv geladenes Kation. In  $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$ <sup>iii</sup> wurde ein verzerrt quadratisch-antiprismatisches Koordinationspolyeder mit  $\text{Pb}-\text{Cl}$ -Abständen zwischen  $2,948 \text{ \AA}$  und  $3,171 \text{ \AA}$  gefunden ( $\text{VS} = 2,000$ ).

Verglichen mit dem Thalliumion weist das  $\text{Pb}^{2+}$ -Ion mit  $143 \text{ pm}$  einen um  $17 \%$  kleineren Ionenradius auf<sup>iv</sup>. Der Abstand der Stränge in den Schichten kann mit der Länge der  $b$ -Achse gleichgesetzt werden und beträgt damit  $9,8975(4) \text{ \AA}$ . Dies ist nahezu identisch mit dem entsprechenden Wert von  $\text{Ag}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ <sup>v</sup> wobei wiederum der Ionenradius von  $\text{Ag}^+$  ( $142 \text{ pm}$  bei achtfacher Koordination) *de facto* gleich dem von  $\text{Pb}^{2+}$  ist.

**Tabelle 3-48:** Elektrostatische Valenzsumme<sup>vi</sup> für das  $\text{Pb}^{2+}$ -Ion und sowie für das Chloratom  $\text{Cl}(2)^-$  in der Struktur von  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Indices der Atome beziehen sich auf Tabelle 3-45.

Atompaar	Abstand [ $\text{\AA}$ ]	Beitrag Valenzsumme
<b><math>\text{Pb}^{2+}</math></b>		
$\text{Pb}-\text{Cl}(2)^{-i,vi-xi}$	3,039	$8 \times 0,253$
$\text{Pb}-\text{O}^{-,xi}$	3,528	$2 \times 0,067$
<b>Summe =</b>		<b>2,068</b>
<b><math>\text{Cl}(2)^-</math></b>		
$\text{Cl}(2)-\text{Pb}$	3,039	0,253
$\text{Cl}(2)-\text{W}$	2,395	0,713
<b>Summe =</b>		<b>0,966</b>

<sup>i</sup> Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe, NIST Gaithersburg, Release 2001/1; *RETRIEVE* 2.01, M. Berndt, 1990-1997.

<sup>ii</sup> N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **B47**, 192-197 (1991).

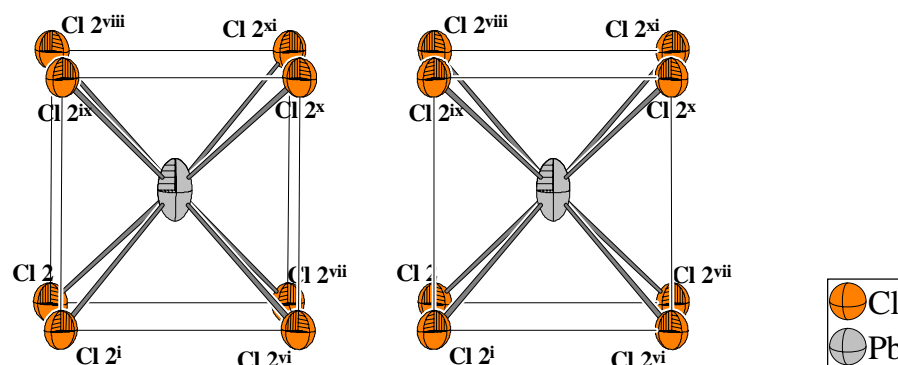
<sup>iii</sup> H. P. Beck, M. Schramm, R. Haberkorn, R. Dinnebier, P. W. Stephens, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 393-398 (1998).

<sup>iv</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).

<sup>v</sup>  $9,8663(3) \text{ \AA}$ .

<sup>vi</sup>  $\text{Pb}^{2+}-\text{Cl}^-$ :  $B = 0,37$ ;  $r_0 = 2,53 \text{ \AA}$ .  $\text{Pb}^{2+}-\text{O}^{2-}$ :  $B = 0,37$ ;  $r_0 = 2,112 \text{ \AA}$ .  $\text{W}^{6+}-\text{Cl}^-$ :  $B = 0,37$ ;  $r_0 = 2,27 \text{ \AA}$ . N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **B47**, 192-197 (1991).

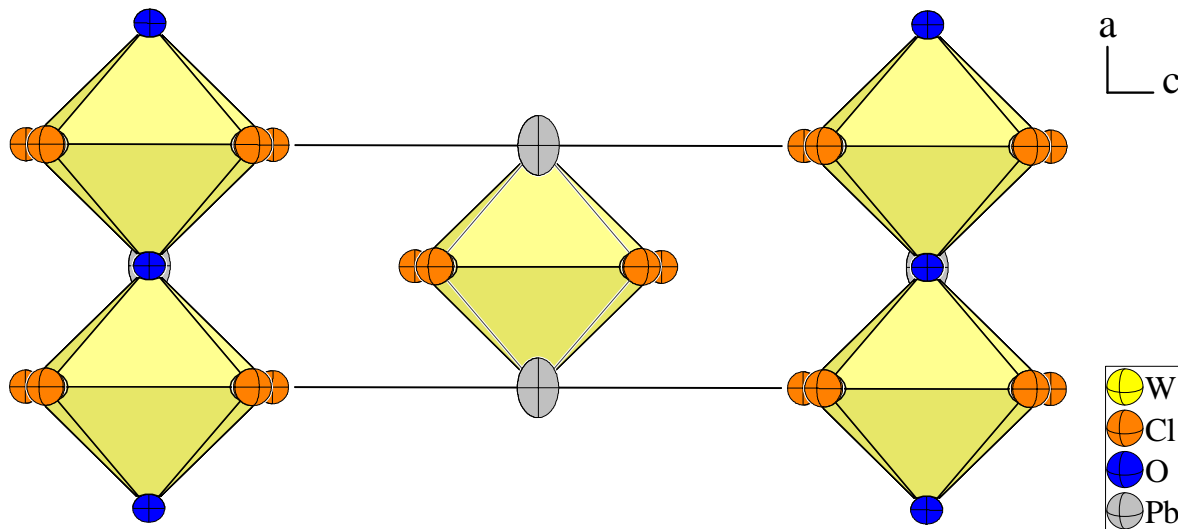




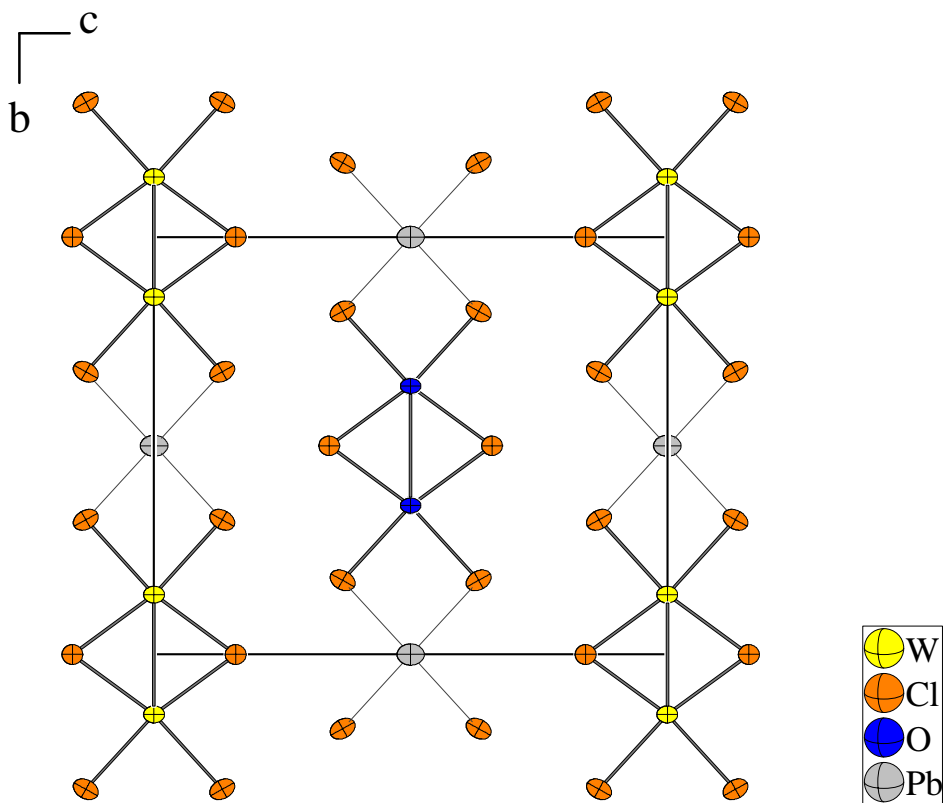
**Abbildung 3-34:** Stereoskopische Ansicht der Koordination der  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Der Maßstab ist identisch mit Abbildung 3-7.

Die Bleiatomlage in  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ist jedoch mit einem *Site Occupation Factor* von 0,55 nur gut zur Hälfte besetzt, was für die Wolframatome eine Oxidationszahl von 4,45 ergibt. Überstruktureffekte, die auf eine Ordnung von besetzten und unbesetzten Bleiatomlagen hindeuten würden, konnten nicht gefunden werden. Jedoch kann aus der Valenzsumme des Chloratoms Cl(2) (0,996) geschlossen werden, daß dieses elektrostatisch bereits weitgehend abgesättigt ist, wenn es von *einem* Bleiatom koordiniert wird. Wären zwei benachbarte Bleiatomlagen besetzt, würde eine Valenzsumme von 1,249 resultieren, was einer elektrostatischen „Überkoordination“ gleichkäme. Hieraus kann wiederum geschlossen werden, daß eine geordnete alternierende Besetzung und Nichtbesetzung der Bleiatomlagen in Richtung der kristallographischen *a*-Achse energetisch begünstigt ist. Es ist jedoch nicht ohne weiteres davon auszugehen, daß die Reihenfolge der Besetzung einer Reihe von Bleiatomlagen, (d.h. etwa  $\text{Pb}(x, y, z)$  besetzt,  $\text{Pb}(1+x, y, z)$  unbesetzt,  $\text{Pb}(2+x, y, z)$  besetzt usw.) einen Einfluß auf die Besetzung einer benachbarten Reihe von Bleiatomlagen, sowohl innerhalb derselben Schicht als auch insbesondere von einer Schicht zur benachbarten Schicht, ausüben kann, so daß global eine statistische Besetzung der Bleiatomlagen resultiert. Unklar bleibt, ob die elektrostatische „Überkoordination“ des Cl(2)-Atoms einen über den gefundenen Lagenbesetzungsfaktor von 0,55 deutlich hinausgehenden Einbau von Bleiionen in die Struktur erlaubt oder aber diesem eine Grenze setzt.

Die durch die Verknüpfung der  ${}^1_{\infty}[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_6]^-$ -Stränge durch die Bleiionen entstanden Schichten sind dann, wie erwähnt, über van-der-Waals-Kräfte zum Kristallverband gepackt. In Richtung (100), der Verlaufsrichtung der  ${}^1_{\infty}[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_6]^-$ -Stränge, sind dabei die Schichten, wie in den Verbindungen des  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typs, jeweils um die halbe Höhe eines  $[\text{WO}_2\text{Cl}_4]$ -Oktaeders gegeneinander versetzt (Abbildung 3-35).



**Abbildung 3-35:** Polyederdarstellung der Elementarzelle von  $\text{Pb}_{0.55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  mit Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 3-36:** Elementarzelle von  $\text{Pb}_{0.55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  mit Blickrichtung entlang der Oktaederstränge. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; der Maßstab ist identisch mit dem von Abbildung 3-3.

Während jedoch, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, in den Strukturen des  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typs bei der Stapelung der Schichten bezüglich der gegenseitigen Orientierung in Richtung  $[001]$  die Stapelfolge AA gefunden wird, wobei gleichzeitig eine seitliche Versetzung

um den monoklinen Winkel  $\beta$  realisiert wird, so daß gegenüber einem Thalliumion in nächster Schicht jeweils ein endständiges Cl-Atom zu liegen kommt, erfolgt im Falle des  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  die Stapelung dergestalt, daß gegenüber dem Bleiion in nächster Schicht jeweils das  $\mu_2$ -verbrückende Cl(1)-Atom zu liegen kommt (Abbildung 3-36). Dies wäre als Stapelfolge *AB* zu charakterisieren. Der Abstand der Schichten beträgt  $6,0666(3) \text{ \AA}$ , entsprechend der halben Gitterkonstante *c*. Dies ist nahezu genauso groß wie der entsprechende Wert bei  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ( $6,0472(2) \text{ \AA}$ ) und etwas geringer als in der Silberverbindung  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ( $6,1062(2) \text{ \AA}$ ).

Die Struktur des  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ist isotyp zu der von v. SCHNERING *et al.* beschriebenen Struktur des  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ <sup>i</sup> (siehe Abbildung 1-6, S.11). Die Gitterkonstante *a* wird mit  $3,7659(1) \text{ \AA}$  bzw.  $3,7750(4) \text{ \AA}$  in beiden Verbindungen nahezu gleich gefunden, insofern die W–O-Bindungslängen in beiden Verbindungen *de facto* identisch sind ( $1,8830 \text{ \AA}$  bzw.  $1,8880 \text{ \AA}$ ). Bei der Länge der Gitterkonstanten *c* hingegen macht sich der Austausch von Chlor gegen Brom durch eine Vergrößerung der Werte deutlich bemerkbar. Für die W–Br-Bindungslängen wurden bezüglich der endständigen und verbrückenden Halogenatome Werte von  $2,535 \text{ \AA}$  und  $2,537 \text{ \AA}$  berichtet. Dies sind  $0,142 \text{ \AA}$  mehr als die entsprechenden Werte der Chloroverbindung. Bedingt durch die längeren W–Br(1)-Bindungen rücken die Wolframatome in den kantenverknüpften Oktaedern voneinander ab, der W–W-Abstand vergrößert sich um  $0,1 \text{ \AA}$  von  $2,837 \text{ \AA}$  in  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  auf  $2,946 \text{ \AA}$  in  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . Gleichzeitig verkleinert sich der Bindungswinkel W–X(1)–W<sup>ii</sup> von  $72,7^\circ$  ( $X = \text{Cl}$ ) auf  $71,0^\circ$  ( $X = \text{Br}$ ) und vergrößert sich der Winkel X(1)–W–X(1)<sup>iii</sup> von  $107,3^\circ$  ( $X = \text{Cl}$ ) auf  $109,0^\circ$  ( $X = \text{Br}$ ). Die Auswirkungen der Spreizung des Br(1)–W–Br(1)<sup>iii</sup>-Winkels auf den Winkel Br(2)–W–Br(2)<sup>i</sup> sind nur geringfügig, der Wert verkleinert sich gegenüber der Chloroverbindung um  $0,4^\circ$  auf  $84,1^\circ$ . Der W–O–W-Winkel in  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  beträgt  $177,5^\circ$  im Gegensatz zum Wert von  $180^\circ$  in  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ , möglicherweise als Folge der Aufweitung des Br(1)–W–Br(1)<sup>iii</sup>-Winkels. Sehr ähnliche Verhältnisse bezüglich Bindungslängen und -winkel wurden auch bei dem isotypen Paar  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  /  $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  gefunden (siehe auch Kap. 3.8.3).

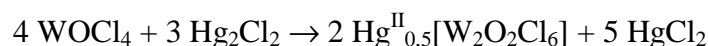
Die Kationenlage in  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  wird als vollbesetzt angegeben, jedoch geht aus der entsprechenden Veröffentlichung nicht hervor, ob die Möglichkeit einer nichtstöchiometrischen Zusammensetzung von den Autoren in Betracht gezogen wurde.

<sup>i</sup> Y.-Q. Zheng, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1415-1418 (1998).

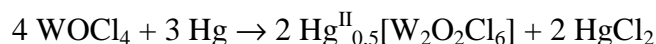
### 3.5 Synthese und Kristallstrukturanalyse von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

#### 3.5.1 Synthese

0,5 mmol (247 mg) im Vakuum getrocknetes  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und 0,7 mmol (239 mg)  $\text{WOCl}_4$  wurden in der Glovebox miteinander verrieben, in eine Borosilikatglasampulle von 8 cm Länge und 1,2 cm Durchmesser gefüllt und diese nach Evakuieren und Verschmelzen für 2 Tage in einem Temperaturgradienten  $400\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 380\text{ }^\circ\text{C}$  in einem waagerechten Röhrenofen plaziert. Danach wurde die Ampulle dem Ofen entnommen und abgekühlt. Es resultierten blauschwarz metallisch-glänzende Nadeln, welche sich am kalten Ampullenende abgeschieden hatten:



Damit ist diese Synthese die einzige, bei der ein Transport des Produktes in größerem Umfang beobachtet werden konnte. Jedoch waren die Nadeln mit einer farblosen Substanz verbacken, die, wie eine pulverröntgenographische Untersuchung zeigte, aus  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{HgCl}_2$  bestand. Weiterhin befand sich noch eine größere Menge  $\text{WOCl}_4$  in der Ampulle. Der gemäß der Reaktionsgleichung entstehende große Überschuß von  $\text{HgCl}_2$ , welcher bei den Reaktionstemperaturen gasförmig vorliegt, führt gemäß dem Prinzip von *Le Chatelier* zur Einstellung eines Gleichgewichtes dahingehend, daß eine vollständige Abreaktion des  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  nicht erfolgt. Auch Synthesen mit wesentlich verlängerter Reaktionsdauer oder Ansätze mit einem 30 %-igem Überschuß an  $\text{WOCl}_4$  führte nicht zu einem vollständigen Umsatz bezüglich  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Dieses war aber insofern angestrebt, als sich die verbackenen Kristallnadeln zwar durch Waschen mit getrocknetem Tetrahydrofuran von  $\text{HgCl}_2$  befreien ließen, nicht jedoch von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , so daß sie zur Verwendung für physikalische Messungen (Leitfähigkeit, Magnetismus) nicht in Frage kamen. Daher wurde die Synthese dahingehend modifiziert, daß statt  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  metallisches Quecksilber eingesetzt wurde (536 mg Hg, 1436 mg  $\text{WOCl}_4$ , 36 mg  $\text{WCl}_6$ , Ampulle L = 15 cm,  $\varnothing$  = 1,8 cm, T =  $360\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 Tage) gemäß der Gleichung:



Hierbei ergaben sich nur noch wenige mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  verbackene Nadeln, so daß der Großteil des Produktes, nachdem es durch Waschen mit über Molekularsieb getrocknetem THF in einer eigens konstruierten zerlegbaren Schutzgasfritte (siehe Anhang) von anhaftendem

HgCl<sub>2</sub> befreit worden waren, für magnetische Messungen verwendet werden konnte. Versuche, WOCl<sub>3</sub> mit Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umzusetzen, führten zur Bildung von WOCl<sub>2</sub>.

### 3.5.2 Kristallstrukturanalyse

Ein Kristall mit den Abmessungen  $0,227 \times 0,013 \times 0,021 \text{ mm}^3$  wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers bei Raumtemperatur ein Datensatz aufgenommen, wobei sich ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 12,8361(8) \text{ \AA}$ ;  $b = 3,7622(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 10,2581(9) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 113,645(3)^\circ$  ergab. Reflexe waren nur vorhanden für  $h + k = 2n$ , woraus als mögliche Raumgruppen  $C2/m$ ,  $C2$  und  $Cm$  resultieren, wobei sich während der Strukturverfeinerung die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/m$  als korrekt erwies. Die Strukturlösung erfolgte mittels der Direkten Methode, die anschließende Verfeinerungsrechnung konvergierte gegen einen  $wR(F^2)$ -Wert von 6,56 %. Der Besetzungsparameter des Quecksilberatoms war zur Verfeinerung freigegeben und konvergierte auf einen Wert von 0,277(3). Der Datensatz wurde einer numerischen Absorptionskorrektur<sup>i</sup> mit vorausgehender Gestaltoptimierung<sup>ii</sup> unterzogen.

Ein weiterer Kristall wurde bei 173 K vermessen, die Zusammensetzung war Hg<sub>0,614(10)</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]. Jedoch erwies sich der Kristall nachträglich als verzwilligt. Dennoch gelang mit den Beugungsdaten eine Strukturverfeinerung. Es konnten keine strukturellen Änderungen zur ersten Messung festgestellt werden, auf eine Auflistung der Daten dieser Messung wird verzichtet.

---

<sup>i</sup> X-RED 1.09, STOE Data Reduction Programm, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>ii</sup> X-SHAPE 1.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

**Tabelle 3-49:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Hg}_{0,554(6)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; $C2/m$ (Nr.15)
Meßtemperatur [K]	295
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 12,8361(8)$ $b = 3,7622(3); \beta = 113,645(3)$ $c = 10,2581(9)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	453,8(7)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	5,216
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	$0,227 \times 0,013 \times 0,021$
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{\AA}$ )
Meßbereich	$6,54 \leq 2\theta \leq 54,96$
min. / max. $h k l$	$-16 \leq h \leq 16$ $-4 \leq k \leq 4$ $-13 \leq l \leq 13$
Zahl der gemessenen Reflexe	5243
davon systematisch ausgelöscht	0
Zahl der unabhängigen Reflexe	601
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	36,38
Absorptionskorrektur	numerisch ( <i>XRED</i> )
min. / max. Transmission	0,0649 / 0,6485
Verlässlichkeit des Datensatzes	
$R_{\text{int}}$ [%]	10,28
$R_{\text{sigma}}$ [%]	4,55
Zahl der verfeinerten Parameter	38
Verhältnis Reflexe / Parameter	15,8
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
$R( F )$ [%]	4,45
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	3,63 (535)
$wR(F^2)$ [%]	6,56
GooF	1,127
max. / min. Restelektronendichte [ $\text{e}^- / \text{\AA}^3$ ]	+1,74 / -1,83

**Tabelle 3-50:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
W	4i	$m$		0,07588(5)	0	0,14603(6)	0,01648(18)
O	4i	$m$		0,0748(7)	$\frac{1}{2}$	0,1450(9)	0,0125(16)
Cl(1)	4i	$m$		0,1275(3)	0	-0,0534(3)	0,0209(7)
Cl(2)	4i	$m$		0,2763(3)	0	0,2833(4)	0,0296(8)
Cl(3)	4i	$m$		0,0616(3)	0	0,3722(3)	0,0316(8)
Hg	4i	$m$	0,277(3)	0,2679(2)	0	0,5317(2)	0,0404(9)

**Tabelle 3-51:** Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W	0,0196(3)	0,0120(3)	0,0189(3)	0	0,0088(2)	0
O	0,019(4)	0,003(4)	0,016(4)	0	0,007(3)	0
Cl(1)	0,0192(15)	0,0235(17)	0,0225(16)	0	0,0110(13)	0
Cl(2)	0,0186(16)	0,032(2)	0,0307(19)	0	0,0024(14)	0
Cl(3)	0,044(2)	0,033(2)	0,0192(17)	0	0,0149(16)	0
Hg	0,0357(14)	0,0557(17)	0,0225(13)	0	0,0041(10)	0

**Tabelle 3-52:** Indices der Symmetrieoperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrieoperation
-	$x, y, z$
i	$-x, y, -z$
ii	$x, 1+y, z$
iii	$x, -1+y, z$
iv	$-x, -1+y, -z$
v	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$
vi	$\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, 1-z$

**Tabelle 3-53:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Struktur von  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
W	W <sup>i</sup>	2,8441(11)
"	O <sup>v</sup>	1,8812(2)
"	Cl(1)	2,390(3)
"	Cl(1) <sup>i</sup>	2,393(3)
"	Cl(2)	2,387(3)
"	Cl(3)	2,400(3)
Hg	Cl(2)	2,594(4)
"	Cl(3)	2,493(4)
"	Cl(2) <sup>v,vi</sup>	2,885(3)
"	Cl(3) <sup>v,vi</sup>	2,752(3)
"	Hg <sup>v,vi</sup>	1,9830(13)

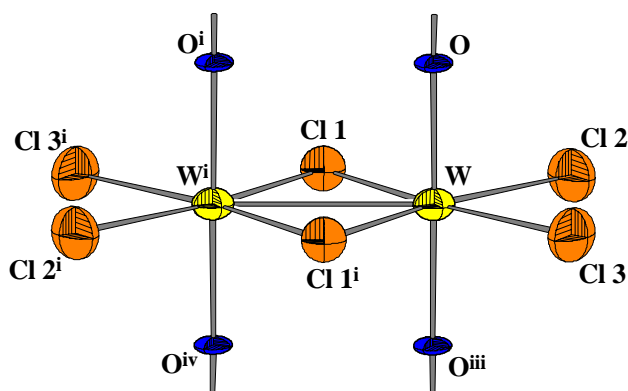
**Tabelle 3-54:** Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O	W	O <sup>iii</sup>	179,2(5)
Cl(1)	W	Cl(1) <sup>i</sup>	107,03(8)
Cl(2)	W	Cl(3)	84,95(13)
W	Cl(1)	W <sup>i</sup>	72,97(8)
W <sup>i</sup>	W	Cl(2)	137,93(9)
W <sup>i</sup>	W	Cl(3)	137,12(10)



### 3.5.3 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

Die  ${}^1_{\infty}[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_6]^-$ -Stränge in der Struktur von  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  (Abbildung 3-37) gleichen denen der zuvor besprochenen Verbindungen, wenn auch der W–W-Abstand mit 2,844 Å um 0,02 Å kürzer ist als in  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .



**Abbildung 3-37:** Kantenverknüpftes  $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Indices beziehen sich auf Tabelle 3-52. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%, der Maßstab der Abbildung ist identisch mit Abbildung 3-1.

Grundsätzlich verschieden ist dagegen die Anordnung der Oktaederstränge innerhalb der durch die Kationen verbundenen Schichten. Im Gegensatz zur Thallium-, Kalium- und Silberverbindung sind hier benachbarte Stränge innerhalb einer Schicht nicht auf gleicher Höhe bezüglich ihrer internen Translationsperiode, sondern jeweils um eine halbe Oktaederhöhe gegeneinander versetzt angeordnet, wobei die Stränge aufeinander zurücken. Auch enthalten die Schichten nun die Netzebene  $(20\bar{1})$  als Least-Squares-Ebene, d.h. sie sind nun in Richtung der Gittergeraden  $[uvw] = [102]$  orientiert und nicht mehr entlang  $[001]$  wie im Falle der Verbindungen des  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typs. Die Verbindung ist damit isotyp zu  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ , welche erstmals 1998 von PERRIN *et al.*<sup>i</sup> in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  publiziert wurde. Allerdings erfolgte im Rahmen dieser Arbeit eine Neubestimmung der Struktur unter Korrektur der Raumgruppe zu  $C2/m$  (siehe Kap. 3.8).

Als Maß für die Kontraktion der Schichten entlang der Verknüpfungsrichtung der Stränge

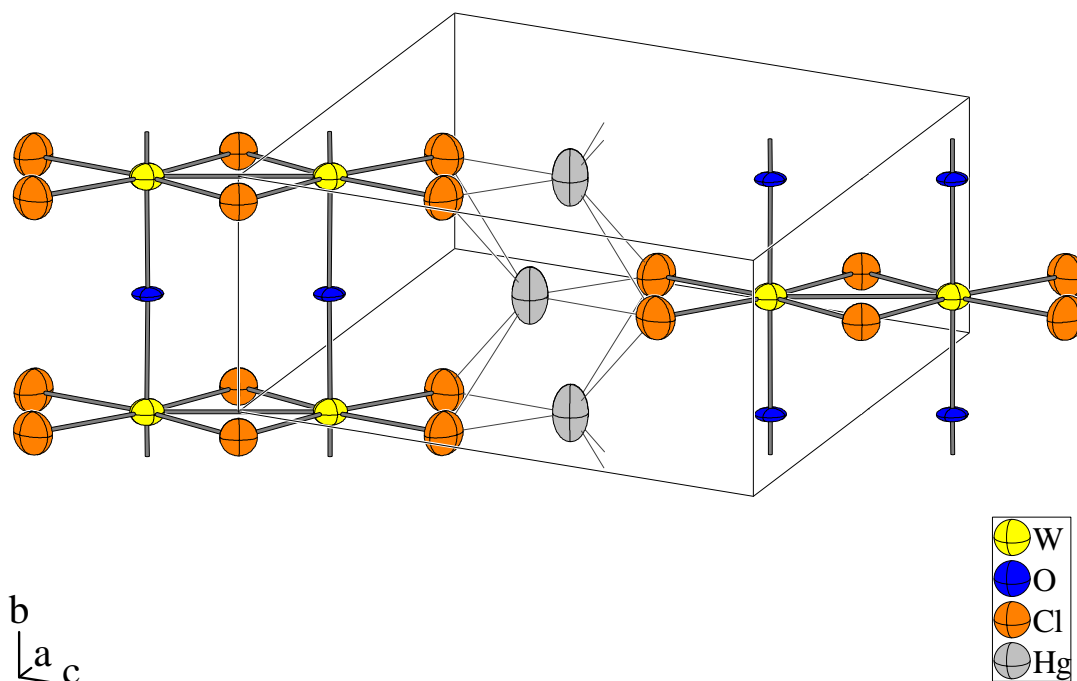
kann die Länge des Gittervektors  $\begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  in  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  mit der Länge der  $c$ -Achse in

$\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  verglichen werden. Erstere Länge beträgt 9,6752(8) Å, letztere 10,5651(3) Å, daraus ergibt sich für die Schrumpfung ein Betrag von absolut 0,89 Å bzw.

<sup>i</sup> S. Imh ne, C. Perrin, M. Sergent, *Mat. Res. Bull.*, **33**(6), 927-933 (1998).

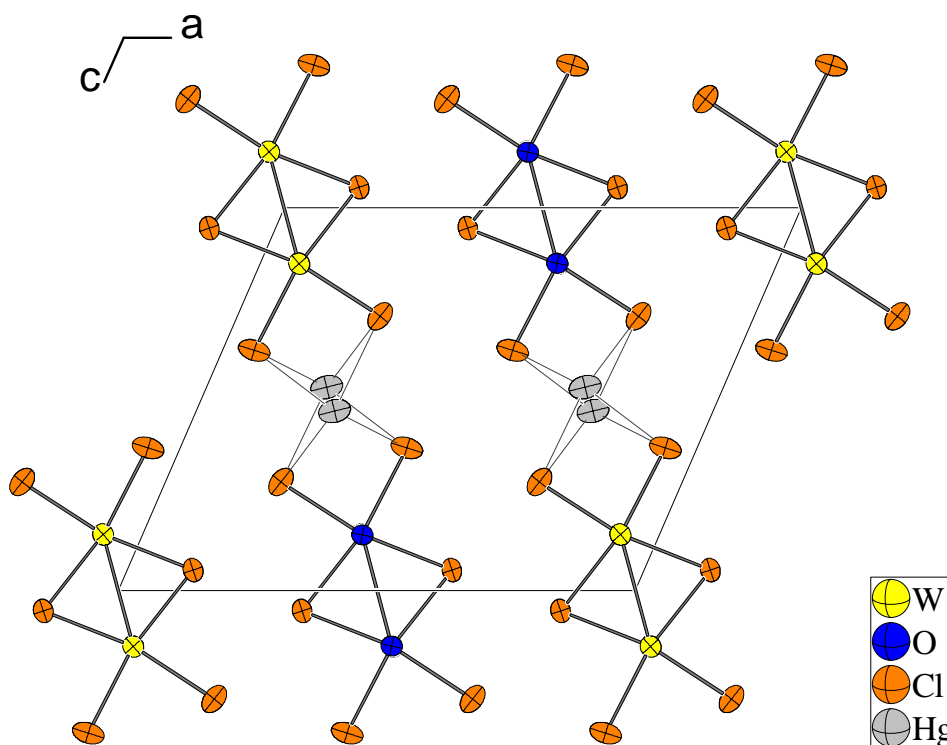
relativ 8,42%. Die gegenseitige Verdrehung der Oktaederstränge einer Schicht um ihre zweizählige Symmetrieachse ist etwas geringer als in  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ : Der Winkel der W–W-Bindung zur Gittergeraden  $[102]$  beträgt  $1,44(2)^\circ$  im Gegensatz zu  $1,968(4)^\circ$  bei der Thalliumverbindung. Die Quecksilberionen liegen annähernd auf den  $(20\bar{1})$ -Ebenen<sup>i</sup>, welche gleichzeitig die *Least-Squares*-Ebenen der Schichten darstellen.

Die Packung der Schichten zum Kristallverband erfolgt wieder analog zu  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ : Es wird ein um den monoklinen Winkel  $\beta$  gescherter Schrägstapel realisiert, dessen Schichtabfolge in Richtung der Gittergeraden  $[20\bar{1}]$  als AA zu charakterisieren wäre (vgl. Kapitel 3.1.3). Der Abstand der Schichten, entsprechend dem Abstand der Netzebenen  $(20\bar{1})$  beträgt  $6,2334(5)$  Å. In Richtung  $[010]$  sind die Schichten wiederum jeweils um eine halbe Translationsperiode gegeneinander versetzt angeordnet.



**Abbildung 3-38:** Ansicht zweier  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen ( $\text{SOF}(\text{Hg}) = 0,277$ ). Die Kanten der Elementarzelle sind dünn eingezeichnet. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; der Maßstab ist identisch mit dem von Abbildung 3-2.

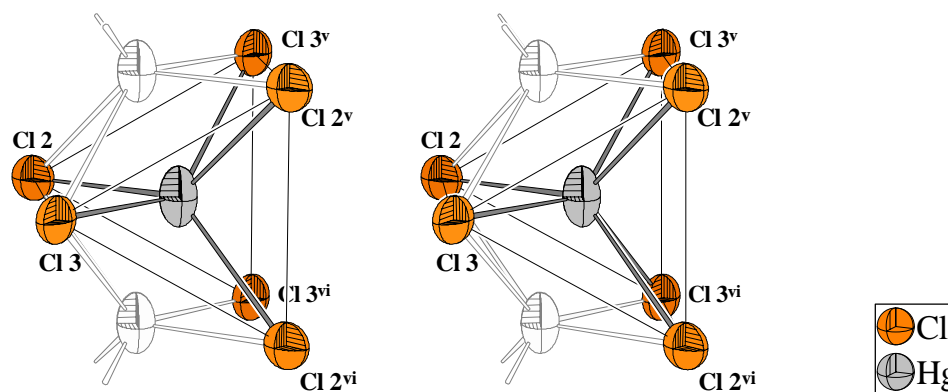
<sup>i</sup> Der Abstand der Quecksilberionen zur  $20\bar{1}$ -Ebene beträgt  $0,024(3)$  Å.



**Abbildung 3-39:** Elementarzelle von  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge. Die  $y$ -Koordinate der gezeigten Atome liegt zwischen 0 und 1. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; der Maßstab ist identisch mit Abbildung 3-3.

Der Ionenradius des  $\text{Hg}^{2+}$ -Ions nach Shannon<sup>i</sup> beträgt 116 pm (C.N. = 6); verglichen mit dem Ionenradius des  $\text{Tl}^+$ -Ions (173 pm für C. N. = 8) bedeutet dies eine Abnahme um 33 %. Durch die versetzte Anordnung der Stränge ergibt sich nun für das Quecksilberatom eine Koordinationsumgebung, welche als trigonales Prisma zu beschreiben ist (Abbildung 3-40). Das Quecksilberatom hat darin zwei Liganden im Abstandsbereich von  $2,55 \pm 0,05$  Å; die Abstände zu den restlichen vier Chloratomen sind mit  $2,82 \pm 0,07$  Å deutlich länger. Darüber hinaus sind die Quecksilberatome fehlgeordnet, wobei der kürzeste Abstand zwischen zwei Hg-Lagen lediglich 1,983 Å beträgt. Dies ist ein deutlich zu kurzer Abstand, als das derartig benachbarte Positionen gleichzeitig von Quecksilberatomen besetzt sein könnten. In  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  etwa wird ein Hg–Hg-Abstand von 2,526(4) gefunden. Da aber der Besetzungsfaktor *SOF* der Hg-Lage lediglich 0,277 beträgt, also statistisch knapp drei Viertel der Lagen unbesetzt bleiben, können die Hg-Atome einander „ausweichen“ und so zu kurze gegenseitige Abstände vermeiden.

<sup>i</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).



**Abbildung 3-40:** Stereoskopische Ansicht der Koordination der  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; der Maßstab ist identisch mit dem von Abbildung 3-7.

Da pro W-Lage eine potentielle Hg-Lage vorhanden ist, ergibt sich unter der Annahme zweifach positiv geladener Hg-Ionen und dem erwähnten Lagenbesetzungsfaktor von 0,277 für die Oxidationszahl des Wolframs im Vergleich zu  $\text{WOCl}_3$  eine Verminderung von +5 auf +4,45. Die Annahme des Vorliegens von  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen wird gestützt durch die Tatsache, daß Hg-Atome in der Oxidationsstufe +1 als Dimere auftreten, wobei aber der Abstand der Hg-Lagen, den die Struktur offeriert, wie erwähnt zu kurz ist für derartige  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Hanteln. Weiterhin ergaben Valenzsummenberechnungen, daß die Koordinationsumgebung des Quecksilberatoms gemäß dem Prinzip des lokalen Ladungsausgleichs ein zweifach geladenes Kation fordert (Tabelle 3-55).

Vergleicht man das Koordinationspolyeder des  $\text{Hg}^{2+}$ -Ions mit Literaturdaten, so scheint mit  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  der erste Fall einer trigonal-prismatischen Koordination von Quecksilber durch Halogen vorzuliegen. Soweit in multinären Quecksilberhalogeniden für  $\text{Hg}^{2+}$  eine Koordinationszahl 6 gefunden wurde, handelt es sich um Oktaeder, welche zudem meist axial stark gestaucht sind, so daß eher eine 2+4-Koordination resultiert, in  $\text{Cs}_2\text{HgPdCl}_6$  etwa  $2 \times 2,305 \text{ \AA}$  und  $4 \times 2,964 \text{ \AA}$ <sup>i</sup>. Unverzerrte  $[\text{HgCl}_6]$ -Oktaeder mit Hg–Cl-Abständen um  $2,71 \text{ \AA}$  werden etwa für  $\text{CsHgCl}_3$  ( $2,720 \text{ \AA}$ )<sup>ii</sup> berichtet, während in  $\text{Hg}[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6$ <sup>iii</sup> ein Hg–Cl-Abstand von  $2,564 \text{ \AA}$  gefunden wurde. Damit läßt sich feststellen, daß die in  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  gefundenen Hg–Cl-Abstände mit  $2,493 \text{ \AA}$  bis  $2,885 \text{ \AA}$  völlig im Bereich des üblichen liegen, eine Schlußfolgerung, die auch durch die Valenzsummenberechnungen gestützt wird.

<sup>i</sup> L. Schröder, H. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **603**, 69 - 76 (1991).

<sup>ii</sup> G. Natta, L. Passerini, *Gazzetta Chimica Italiana*, **58**, 472 - 484 (1928).

<sup>iii</sup> H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **385**, 75 - 84 (1971).

**Tabelle 3-55:** Elektrostatische Valenzsumme<sup>i</sup> für das Hg-Ion in der Struktur von  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  unter Annahme des Vorliegens von  $\text{Hg}^+$  oder  $\text{Hg}^{2+}$ . Die Indices der Atome beziehen sich auf Tabelle 3-52.

Atom	Abstand Hg–Cl [Å]	Beitrag Valenzsumme <sup>ii</sup>	
		Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
Cl(3)	2,4925	0,5631	0,5631
Cl(2)	2,5938	0,4282	0,4282
Cl(3) <sup>v,vi</sup>	2,7520	2×0,2792	2×0,2792
Cl(2) <sup>v,vi</sup>	2,8853	2×0,1948	2×0,1948
O	3,1157	0,0374	0,0406
	<b>Summe</b> <b>(Abweichung) =</b>	<b>1,9767</b> <b>(0,9767)</b>	<b>1,9817</b> <b>(–0,0183)</b>

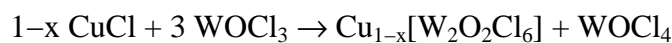
<sup>i</sup> N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **B47**, 192-197 (1991).

<sup>ii</sup>  $\text{Hg}^+$ : B = 0,37;  $r_0$  (Hg–Cl) = 2,28 Å;  $r_0$  (Hg–O) = 1,90 Å;  $\text{Hg}^{2+}$ : B = 0,37;  $r_0$  (Hg–Cl) = 2,25 Å;  $r_0$  (Hg–O) = 1,93 Å.

## 3.6 Synthese und Kristallstrukturanalyse von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

### 3.6.1 Synthese

32 mg (0,33 mmol) im Vakuum getrocknetes  $\text{CuCl}$  und 300 mg (1 mmol)  $\text{WOCl}_3$  wurden miteinander vermörstert, zu einer Tablette von 6 mm Durchmesser gepreßt und in einer ausgeheizten und evakuierten Glasampulle ( $l = 10$  cm,  $\varnothing = 12$  mm) in einem waagerechten Röhrenofen bei  $350$  °C für 6 Tage zur Reaktion gebracht. Danach wurde die Ampulle dem Ofen entnommen und an Luft abgekühlt. Der Pressling war mit einem Rasen aus schwarzmetallisch glänzenden Nadeln bewachsen.



Darüber hinaus entstanden, zusammen mit den Kristallen von  $\text{Cu}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ , als weiteres Produkt Kristallnadeln von  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ .

Versuche,  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{WOCl}_3$  umzusetzen, führten zur Oxidation des  $\text{WOCl}_3$  zu  $\text{WOCl}_4$ . Hingegen führte die Umsetzung von  $\text{WOCl}_3$  mit Cu-Metall in Pulverform zu  $\text{Cu}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .



**Abbildung 3-41:** Vom Kern eines Eduktpresslings ( $\varnothing = 6$  mm) abgelöster Kristallrasen aus  $\text{Cu}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Nadeln, fotografiert durch die Wand der Reaktionsampulle. An dieser anhaftend Kristalle von  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ .

### 3.6.2 Kristallstrukturanalyse

Ein Kristall mit den Abmessungen  $0,009 \times 0,266 \times 0,009 \text{ mm}^3$  wurde unter Inertbedingungen in eine Glaskapillare eingeschmolzen und mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers bei Raumtemperatur ein Datensatz aufgenommen, wobei sich ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 12,7832(5) \text{ \AA}$ ;  $b = 3,7656(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 10,7362(3) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 119,169(2)^\circ$  ergab. Reflexe waren nur vorhanden für  $h + k = 2n$ , woraus als mögliche Raumgruppen  $C2/m$ ,  $C2$  und  $Cm$  resultieren. Während der Strukturverfeinerung erwies sich die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/m$  als korrekt. Die Strukturlösung erfolgte mittels der Direkten Methode, die anschließende Verfeinerungsrechnung konvergierte gegen einen  $wR(F^2)$ -Wert von 5,79 %, wobei der Besetzungsparameters des Kupferatoms zur Verfeinerung freigegeben war. Dieser konvergierte auf einen Wert von 0,367(6). Der Datensatz wurde einer numerischen Absorptionskorrektur<sup>i</sup> mit vorausgehender Gestaltoptimierung<sup>ii</sup> unterzogen.

Daneben wurden zwei weitere Kristalle des selben Ansatzes vermessen. Der eine wies bei einer Zusammensetzung von  $\text{Cu}_{0,83(3)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  eine W–W-Bindungslänge von  $2,8700(13) \text{ \AA}$  auf ( $wR(F^2) = 9,94 \%$ ; Gitterkonstanten  $a = 12,8075(12) \text{ \AA}$ ;  $b = 3,7670(3)$ ;  $c = 10,7510(12) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119,174(5)^\circ$ ), der andere ergab bei einer Zusammensetzung von  $\text{Cu}_{0,77(2)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  eine W–W-Bindungslänge von  $2,8836(2) \text{ \AA}$  ( $wR(F^2) = 6,70 \%$ ; Gitterkonstanten  $a = 12,7799(8) \text{ \AA}$ ;  $b = 3,7660(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 10,7466(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119,148(3)^\circ$ ). Angaben zu den Bindungslängen finden sich in Kapitel 3.9 in

<sup>i</sup> X-RED 1.09, STOE Data Reduction Programm, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>ii</sup> X-SHAPE 1.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

**Tabelle 3-56:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Cu}_{0,734(12)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/m$
Meßtemperatur [K]	295(2)
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 12,7832(5)$ $b = 3,7656(2); \beta = 119,169(2)^\circ$ $c = 10,7362(3)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	451,26(4)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	4,858
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	$0,009 \times 0,266 \times 0,009$
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Meßbereich [ $^\circ$ ]	$6,4 \leq 2\theta \leq 64,0$
min. / max. $h k l$	$-19 \leq h \leq 19$ $-4 \leq k \leq 5$ $-16 \leq l \leq 16$
Zahl der gemessenen Reflexe	11224
davon systematisch ausgelöscht	5553
Zahl der unabhängigen Reflexe	874
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	29,01
Absorptionskorrektur	numerisch ( <i>XRED</i> )
min. / max. Transmission	0,1554 / 0,9088
Verlässlichkeit des Datensatzes	
$R_{\text{int}}$ [%]	7,03
$R_{\text{sigma}}$ [%]	4,76
Zahl der verfeinerten Parameter	38
Verhältnis Reflexe / Parameter	23,0
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
$R( F )$ [%]	4,23
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	2,99 (759)
$wR(F^2)$ [%]	5,79
GooF	1,116
max. / min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{\AA}^3$ ]	+1,69 / -1,78



**Tabelle 3-57:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{eq}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff -Lage	Sym- metrie	SOF	x	y	z	$U_{eq}[\text{\AA}^2]$
W	4i	m		0,09109(3)	0	0,14870(4)	0,01308(11)
O	4i	m		0,0858(5)	1/2	0,1447(6)	0,0132(11)
Cl(1)	4i	m		0,12321(18)	0	-0,0532(2)	0,0183(4)
Cl(2)	4i	m		0,30126(19)	0	0,2815(2)	0,0256(5)
Cl(3)	4i	m		0,0923(2)	0	0,3727(2)	0,0247(5)
Cu	4i	m	0,367(6)	0,3037(4)	0	0,5023(4)	0,0523(18)

**Tabelle 3-58:** Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W	0,01798(17)	0,00558(18)	0,01422(16)	0	0,00670(13)	0
O	0,019(3)	0,004(3)	0,014(3)	0	0,006(2)	0
Cl(1)	0,0183(10)	0,0180(12)	0,0179(10)	0	0,0083(8)	0
Cl(2)	0,0178(10)	0,0276(14)	0,0231(11)	0	0,0034(9)	0
Cl(3)	0,0349(13)	0,0224(13)	0,0173(10)	0	0,0132(10)	0
Cu	0,057(3)	0,059(4)	0,025(2)	0	0,008(2)	0

**Tabelle 3-59:** Indices der Symmetrieoperationen, wie sie im folgenden verwendet werden

Index	Symmetrieoperation
-	$x, y, z$
i	$-x, y, -z$
ii	$x, 1+y, z$
iii	$x, -1+y, z$
iv	$-x, -1+y, -z$
v	$1/2-x, 1/2+y, 1-z$
vi	$1/2-x, -1/2+y, 1-z$

**Tabelle 3-60:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Struktur von  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
W	W <sup>i</sup>	2,8931(7)
"	O <sup>iii</sup>	1,8838(2)
"	Cl(1)	2,395(2)
"	Cl(1) <sup>i</sup>	2,412(2)
"	Cl(2)	2,349(2)
"	Cl(3)	2,398(2)
Cu	Cl(2)	2,356(5)
"	Cl(2) <sup>v, vi</sup>	3,711(4)
"	Cl(3)	2,362(5)
"	Cl(3) <sup>v, vi</sup>	2,318(3)
"	Cu <sup>vi</sup>	2,317(6)

**Tabelle 3-61:** Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O	W	O <sup>iii</sup>	176,3(4)
Cl(1)	W	Cl(1) <sup>i</sup>	106,00(6)
Cl(2)	W	Cl(3)	86,86(9)
W	Cl(1)	W <sup>i</sup>	74,00(6)
W <sup>i</sup>	W	Cl(2)	137,49(6)
W <sup>i</sup>	W	Cl(3)	135,65(6)

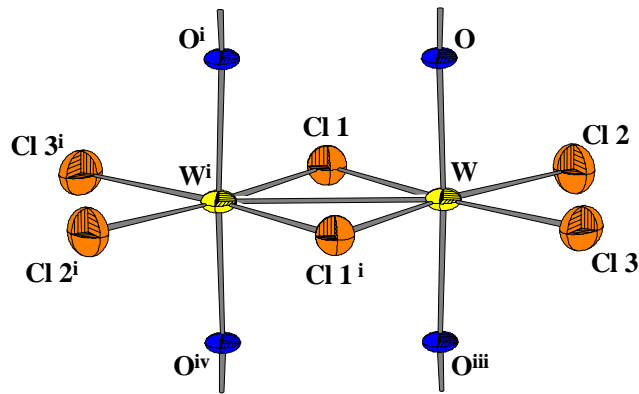
### 3.6.3 *Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Cu}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$*

Das Bauprinzip der Strukturen von  $\text{Cu}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  gleicht dem von  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  und  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . Die Oktaederstränge werden von den Kationen dergestalt zu Schichten verbunden, daß benachbarte Stränge um eine halbe Translationsperiode in Richtung  $b$  versetzt angeordnet sind. Der Ionenradius des  $\text{Cu}^+$ -Ions beträgt jedoch nur noch 74 pm bei vierfacher Koordination, dies ist um 36 % weniger als für ein  $\text{Hg}^{2+}$ -Ion bei sechsfacher und 73 % weniger als für ein  $\text{Tl}^+$ -Ion bei achtfacher Koordination angegeben wird<sup>i</sup>. Als Konsequenz wird eine Art Scherung gegenüber der Struktur des  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  beobachtet. So weist die Kupferverbindung mit  $119,72^\circ$  einen deutlich größeren monoklinen Winkel auf (+  $6,1^\circ$  gegenüber  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ ), wobei gleichzeitig die Oktaederstränge innerhalb einer Schicht stark um ihre zweizählige Symmetrieachse gegeneinander verdreht werden (Abbildung 3-44): Der Winkel der W–W-Bindung zur Gittergeraden [102] beträgt nun  $8,442(15)^\circ$  statt  $1,44(2)^\circ$  bei der Quecksilberverbindung. In Folge der Verdrehung rücken die Chloratome  $\text{Cl}(3)^v$  und  $\text{Cl}(3)^{vi}$  auf die Kupferlage zu, während sich umgekehrt die Atome  $\text{Cl}(2)^v$  und  $\text{Cl}(2)^{vi}$  von der Cu-Lage entfernen. Gleichzeitig rücken die Kupferatome jeweils um  $0,667(6)$  Å von der Netzebene ( $20\bar{1}$ ) als der *Least-Squares*-Ebene der Schichten ab. Als Konsequenz wird das trigonale Prisma, welches als Koordinationspolyeder des Kations in  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bzw.  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  gefunden wurde, in ein Tetraeder überführt (Abbildung 3-45). Die Abstände des Kupferatoms zu den koordinierenden Chloratomen betragen  $2,32$  Å für  $\text{Cl}(3)^v$  bzw.  $\text{Cl}(3)^{vi}$  und  $2,36$  Å für  $\text{Cl}(2)$  und  $\text{Cl}(3)$ , während der Abstand zu  $\text{Cl}(2)^v / \text{Cl}(2)^{vi}$  auf  $3,71$  Å vergrößert ist. Der Abstand der Kupferlagen zueinander beträgt  $2,32$  Å. Er ist damit im Vergleich zu  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bzw.  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  um ca.  $0,3$  Å vergrößert, doch ist dieser Abstand zu kurz für direkte Cu–Cu-Kontakte. Da jedoch auch hier die Lage statistisch nur zu 37 % mit Cu-Atomen besetzt ist, kann das System zu kurze Cu–Cu-Abstände trotzdem vermeiden. Der Abstand der zweizähligen Symmetrieachsen der durch die Cu-Ionen verbundenen benachbarten

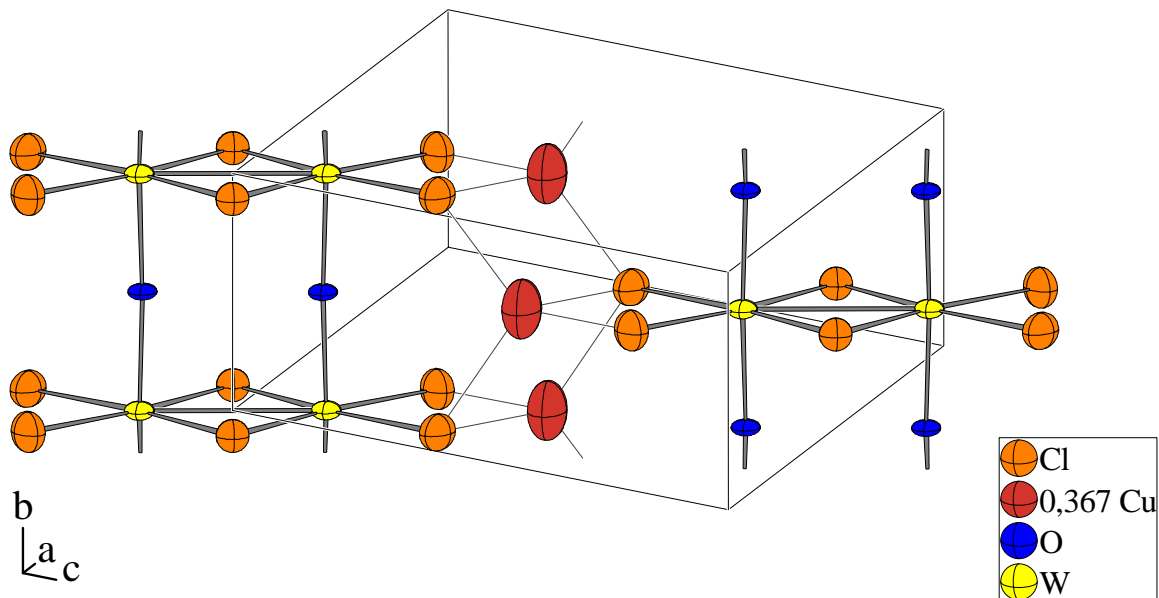
Oktaederstränge, entsprechend der Länge des Vektors  $\begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ , beträgt  $9,4661(5)$  Å und ist

damit gegenüber dem entsprechenden Wert in  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ( $9,675$  Å) um  $0,209$  Å verkürzt, gegenüber  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ( $10,565$  Å) beträgt die Verkürzung  $1,099$  Å oder 10,4 %. Der Abstand der Schichten zueinander, bestimmt über den Abstand der Netzebenen ( $20\bar{1}$ ), ist mit  $6,3433(3)$  Å um  $0,11$  Å größer als in der Quecksilberverbindung.

<sup>i</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).



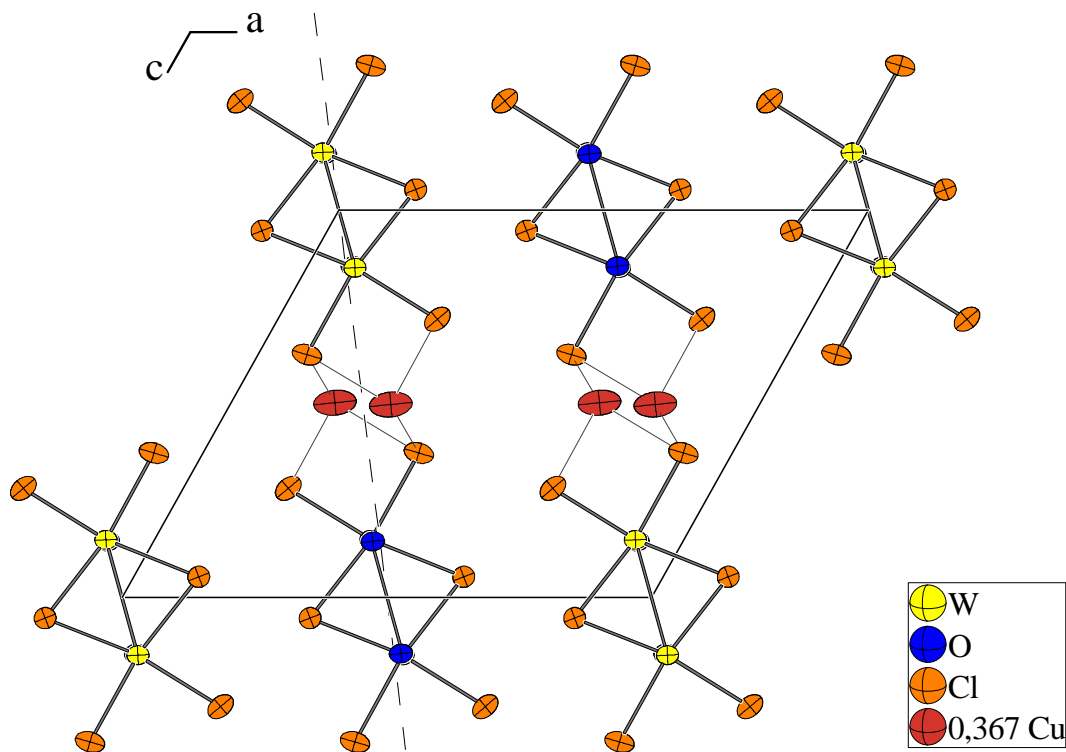
**Abbildung 3-42:** Kantenverknüpftes  $[\text{WO}_{2,2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2,2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%, der Maßstab der Abbildung ist identisch mit Abbildung 3-1.



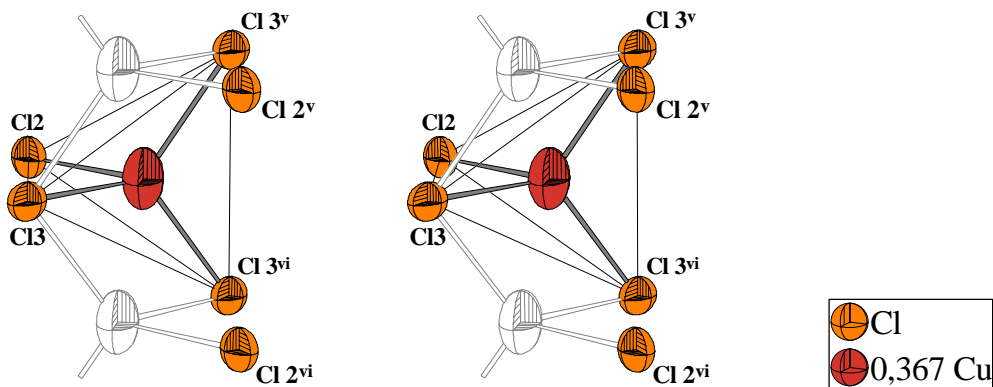
**Abbildung 3-43:** Ansicht zweier  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die  $\text{Cu}^+$ -Ionen in der Struktur von  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die Kanten der Elementarzelle sind dünn eingezeichnet. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; der Maßstab ist identisch mit dem von Abbildung 3-2.

Wie aus Abbildung 3-43 und Abbildung 3-45 zu erkennen ist, wird das Atom Cl(2) im Mittel weniger vom elektrostatischen Potential der Kupferatome beeinflusst als das Atom Cl(3), was gemäß der Pauling'schen Valenzsummenregel Anlass zu einer deutlichen Kontraktion der Bindungslänge  $\text{W}-\text{Cl}(2)$  auf einen Wert von 2,349 Å gibt. Währenddessen weist der Abstand  $\text{W}-\text{Cl}(3)$  mit 2,398 Å den üblichen Wert auf, der auch in den anderen Verbindungen gefunden wurde. Die Bindungslängen bezüglich der verbrückenden Chloraatome  $\text{W}-\text{Cl}(1)$  und  $\text{W}-\text{Cl}(1)^i$  weisen mit 2,395 Å und 2,412 Å wiederum sehr ähnliche

Werte auf. Eventuell mag die geringfügig längere W–Cl(1)<sup>i</sup>-Bindung einem gewissen *trans*-Effekt der verkürzten W–Cl(2)-Bindung geschuldet sein.



**Abbildung 3-44:** Elementarzelle von  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge. Meßtemperatur 295 K. Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; der Maßstab ist identisch mit dem von Abbildung 3-3. Die Netzebene (201) ist in der Aufsicht gestrichelt dargestellt.



**Abbildung 3-45:** Stereoskopische Ansicht der Koordination der  $\text{Cu}^+$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Meßtemperatur 295 K. Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %, der Maßstab ist identisch mit Abbildung 3-7.

Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt eine große Zahl von Beispielen tetraedrischer Koordination von  $\text{Cu}^+$  durch Cl, im binären System  $\text{CuCl}$  (Sphalerit-Typ) etwa wird ein Cu–Cl-Abstand von 2,347 Å gefunden. Die Zuweisung einer Oxidationsstufe für das Cu-Ion in  $\text{Cu}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ist nicht zweifelsfrei zu bewerkstelligen, jedoch sprechen mehrere Gründe für das Vorliegen von Kupferionen in der Oxidationsstufe +I statt +II: Das erwähnte Fehlschlagen der Umsetzung von  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{WOCl}_3$  zeigt, daß  $\text{Cu}^{2+}$  offenbar ein zu starkes Oxidationsvermögen aufweist, als daneben Wolfram in reduzierter Form stabil sein könnte. Weiterhin weist das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion in Chloroverbindungen meist eine quadratisch-planare oder verzerrt oktaedrische Koordination auf, während für  $\text{Cu}^+$ -Ionen die vorgefundene tetraedrische Koordination typisch ist. Darüber hinaus weisen auch Valenzsummenrechnungen auf das Vorliegen von Kupferionen in der Oxidationsstufe +I hin (Tabelle 3-62).

**Tabelle 3-62:** Elektrostatische Valenzsumme<sup>i</sup> für das Cu-Ion in der Struktur von  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  unter Annahme von  $\text{Cu}^+$  bzw.  $\text{Cu}^{2+}$ . Die Indices der Atome beziehen sich auf Tabelle 3-59.

Atom	Abstand Cu–Cl [Å]	Beitrag Valenzsumme	
		$\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+}$
Cl(3)	2,362	0,2506	0,3759
Cl(2)	2,356	0,2547	0,3821
Cl(3) <sup>v</sup>	2,318	0,2823	0,4234
Cl(3) <sup>vi</sup>	2,318	0,2823	0,4234
	<b>Summe</b> (Abweichung) =	<b>1,0699</b> (0,0699)	<b>1,6048</b> (–0,3952)

<sup>i</sup>  $\text{Cu}^+$ : B = 0,37;  $r_0(\text{Cu}^+-\text{Cl}^-) = 1,85$  Å;  $\text{Cu}^{2+}$ : B = 0,37;  $r_0(\text{Cu}^{2+}-\text{Cl}^-) = 2,00$  Å. N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **B47**, 192-197 (1991).

## 3.7 Synthese und Kristallstrukturanalyse von

### $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$

#### 3.7.1 Synthese

$\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$  entstand als Beiprodukt bei der Synthese von  $\text{Cu}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  in Form rot-schwarzer, metallisch glänzender, sehr dünner Kristallnadeln.

#### 3.7.2 Kristallstrukturanalyse

Ein Kristall mit den Abmessungen  $0,344 \times 0,078 \times 0,062 \text{ mm}^3$  wurde in ein Glaskapillare eingeschmolzen und mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers bei Raumtemperatur ein Datensatz aufgenommen, wobei sich ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 12,8367(19) \text{ \AA}$ ;  $b = 3,7715(7) \text{ \AA}$ ;  $c = 15,955(3) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 102,736(5)^\circ$  ergab. Reflexe waren nur vorhanden für  $h + k = 2n$ , woraus als mögliche Raumgruppen  $C2/m$ ,  $C2$  und  $Cm$  resultieren, wobei sich während der Strukturverfeinerung die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/m$  als korrekt erwies.

Die Strukturlösung erfolgte mittels der Direkten Methode, die anschließende Verfeinerungsrechnung konvergierte gegen einen  $wR(F^2)$ -Wert von 18,94 %, wobei der Besetzungsparameters des Kupferatoms zur Verfeinerung freigegeben war. Es resultierte ein Wert von 0,49(4). Der Datensatz wurde einer semiempirischen Absorptionskorrektur unterzogen. Versuche einer numerischen Absorptionskorrektur brachten gegenüber einem unkorrigierten Datensatz keine Verbesserung.

Die Messung eines zweiten Kristalls bestätigte die Ergebnisse, jedoch erwiesen sich letztlich beide gemessenen Kristalle als von schlechter Qualität; Reflexaufspaltungen und diffuse Streuanteile verhinderten ein besseres Verfeinerungsergebnis. Die Suche nach Kristallen besserer Qualität blieb ergebnislos. Die Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome ließen sich nicht unbeschränkt anisotrop verfeinern. Da jedoch auch die Verfeinerung der Sauerstoffatome mit isotropen Auslenkungsparametern schlechte Wert / Fehler-Verhältnisse ergab, wurden, zumal ein isotropes Schwingungsverhalten für die in W–O–W-Ketten eingebundenen Sauerstoffatome physikalisch unplausibel ist, mit Hilfe des *SHELXL*-Befehles „SIMU 0.005 0.005 1.9 W O“<sup>i</sup> die anisotropen Auslenkungsparameter der W- und O-Atome aneinander gekettet, so daß die schlecht bestimmten Parameter der Sauerstoffatome an die Parameter der W-Atome angeglichen wurden.

<sup>i</sup> G. M. Sheldrick; *SHELXL-97*, A Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, 1997. Version 97-2.

**Tabelle 3-63:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Cu}_{0,96(6)}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; $C2/m$ (Nr.15)
Meßtemperatur [K]	295
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 12,8367(19)$ $b = 3,7715(7)$ ; $\beta = 102,736(5)^\circ$ $c = 15,955(3)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	753,4(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	5,355
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	$0,344 \times 0,078 \times 0,062$
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Meßbereich	$6,46 \leq 2\theta \leq 55,04$
min. / max. $h k l$	$-11 \leq h \leq 16$ $-4 \leq k \leq 4$ $-18 \leq l \leq 20$
Zahl der gemessenen Reflexe	1435
davon systematisch ausgelöscht	0
Zahl der unabhängigen Reflexe	796
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	33,31
Absorptionskorrektur	semiempirisch ( <i>MULTISCAN</i> )
min. / max. Transmission	0,0700 / 0,0932
Verlässlichkeit des Datensatzes	
$R_{\text{int}}$ [%]	3,88
$R_{\text{sigma}}$ [%]	5,03%
Zahl der verfeinerten Parameter	62
Verhältnis Reflexe / Parameter	12,84
Restraints	12
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
$R( F )$ [%]	8,85
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	8,08 (706)
$wR(F^2)$ [%]	18,94
GooF	1,273
max. / min. Restelektronendichte [ $\text{e}^- / \text{\AA}^3$ ]	+6,60 / -4,98



**Tabelle 3-64:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{eq}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	x	y	z	$U_{eq}[\text{\AA}^2]$
W(1)	4i	m		0,17539(17)	½	0,29033(12)	0,0173(6)
W(2)	4i	m		0,06960(16)	½	0,11507(11)	0,0129(5)
O(1)	4i	m		0,171(3)	0	0,2896(19)	0,016(3)
O(2)	4i	m		0,064(3)	0	0,1108(18)	0,011(3)
Cl(1)	4i	m		0,1165(9)	½	-0,0273(7)	0,017(2)
Cl(2)	4i	m		0,3532(12)	½	0,3684(8)	0,031(3)
Cl(3)	4i	m		0,1235(13)	½	0,4251(7)	0,032(3)
Cl(4)	4i	m		0,2570(9)	½	0,1670(7)	0,016(2)
Cl(5)	4i	m		-0,0152(9)	½	0,2325(7)	0,018(2)
Cu	4i	m	0,49(4)	0,284(2)	½	0,4988(14)	0,076(11)

**Tabelle 3-65:** Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	0,0238(12)	0,0084(9)	0,0180(9)	0	0,0011(8)	0
W(2)	0,0152(11)	0,0064(8)	0,0172(8)	0	0,0041(7)	0
O(1)	0,023(5)	0,005(5)	0,016(5)	0	-0,003(5)	0
O(2)	0,014(5)	0,006(5)	0,016(5)	0	0,009(5)	0
Cl(1)	0,018(6)	0,016(5)	0,016(5)	0	0,001(4)	0
Cl(2)	0,038(8)	0,028(7)	0,023(6)	0	0,000(5)	0
Cl(3)	0,054(10)	0,025(6)	0,015(5)	0	0,009(6)	0
Cl(4)	0,012(6)	0,017(5)	0,022(5)	0	0,008(4)	0
Cl(5)	0,016(6)	0,016(5)	0,019(5)	0	-0,001(4)	0
Cu	0,14(3)	0,023(10)	0,060(13)	0	0,012(14)	0

**Tabelle 3-66:** Indices der Symmetrieeoperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrieeoperation
-	$x, y, z$
i	$-x, y, -z$
ii	$x, 1+y, z$
iii	$-x, 1+y, -z$
iv	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$
v	$\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, 1-z$

**Tabelle 3-67:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

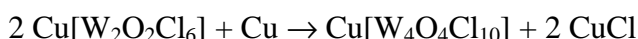
Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
W(1)	W(2)	2,827(3)
"	O(1) <sup>ii</sup>	1,8866(11)
"	Cl(2)	2,347(14)
"	Cl(3)	2,388(13)
"	Cl(4)	2,424(12)
"	Cl(5)	2,418(10)
W(2)	W(2) <sup>i</sup>	3,712(4)
"	O(2) <sup>ii</sup>	1,8877(15)
"	Cl(4)	2,365(12)
"	Cl(5)	2,365(12)
"	Cl(1)	2,475(12)
"	Cl(1) <sup>i</sup>	2,488(11)
Cu	Cl(2)	2,44(3)
"	Cl(3)	2,13(3)
"	Cl(2) <sup>iv, v</sup>	3,58(3)
"	Cl(3) <sup>iv, v</sup>	2,411(18)
"	Cu <sup>iv, v</sup>	2,08(2)

**Tabelle 3-68:** Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O(1)	W(1)	O(1) <sup>ii</sup>	177(2)
Cl(2)	"	Cl(3)	87,3(5)
Cl(4)	"	Cl(5)	105,8(4)
O(2)	W(2)	O(2) <sup>ii</sup>	109,4(4)
Cl(4)	"	Cl(5)	175(2)
Cl(1)	"	Cl(1) <sup>i</sup>	83,2(4)
W(1)	Cl(4)	W(2)	72,3(3)
W(2)	Cl(1)	W(2) <sup>i</sup>	96,8(4)

### 3.7.3 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$

Im Gegensatz zur Struktur des  $\text{Cu}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  weist die Struktur von  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$  Stränge aus vier kantenverknüpften  $[\text{WO}_2\text{Cl}_4]$ -Oktaedern auf, die man sich durch reduktive Kondensation zweier  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Stränge über die terminalen Chloratome Cl(2) und Cl(3) entstanden denken kann:



Die  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Stränge bleiben in ihren strukturellen Parametern, insbesondere mit ihrem kurzen W–W-Abstand (2,827 Å), prinzipiell erhalten, nur tritt jetzt über die zusätzliche Kantenverknüpfung hinweg ein langer W–W-Abstand von 3,707 Å auf. Weiterhin sind die an der W–W-Bindung beteiligten Wolframatome eines  $[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_4\text{Cl}_{2/2}]$ -Teilstranges nicht mehr symmetrieäquivalent, so daß man formal dem „inneren“ W-Atom W(2) die Oxidationszahl +4, dem „äußeren“ W-Atom W(1) die Oxidationszahl +4,5 zuzuweisen wäre. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der  $[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_4\text{Cl}_{2/2}]$ -Teilstränge zu den  $[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_6]$ -Strängen der di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate ist jedoch davon auszugehen, daß erstere auch in der elektronischen Struktur den letzteren gleichen, so daß die der gebrochenen Oxidationsstufe des äußeren Wolframatoms entsprechenden „halben“ Elektronen ohnehin über den  $[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_4\text{Cl}_{2/2}]$ -Teilstrang delokalisiert sind<sup>i</sup>.

<sup>i</sup> Hierfür spricht auch der Metallglanz der Verbindung.

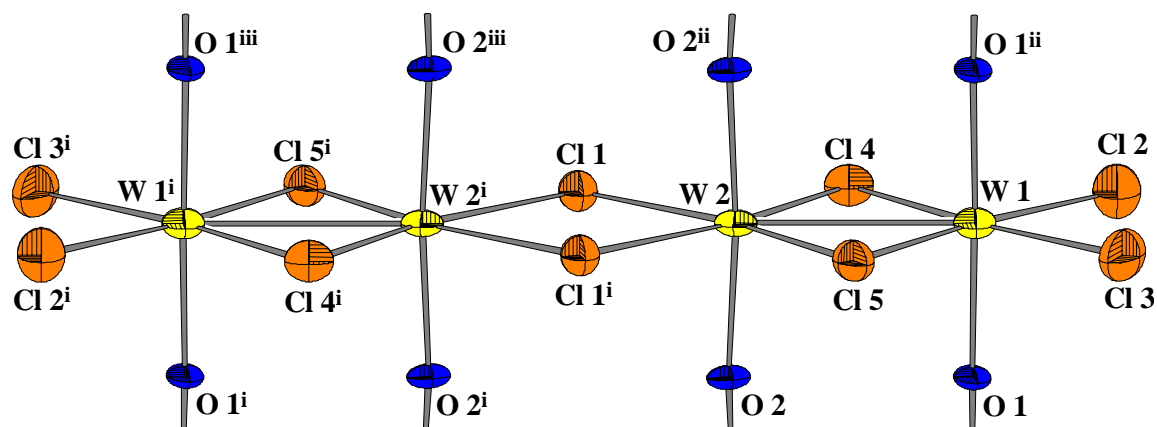
Insofern kann im Mittel von einer Oxidationszahl von 4,25 für beide Wolframatome ausgegangen werden.

Die Länge der Gitterkonstanten  $b$  entspricht wiederum gerade der Höhe eines  $[\text{WO}_2\text{Cl}_4]$ -Oktaeders, d.h. der Länge des Abstandes O–W–O bzw. W–O–W. Ebenso weisen die W–O–W-Bindungen eine leichte Abweichung von der Linearität auf. Während aber die Bindung zwischen den Atomen  $\text{W}(1)\text{--O}(1)^{\text{ii}}\text{--W}(1)^{\text{ii}}$ , wie auch bei den Verbindungen mit  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Strängen stets beobachtet, leicht nach „innen“, d.h. auf das andere, kurz gebundene W-Atom weist, gewinkelt sind, ist die Bindung  $\text{W}(2)\text{--O}(2)^{\text{ii}}\text{--W}(2)^{\text{ii}}$  in diesem Sinne nach „außen“, in Richtung des langen Abstandes  $\text{W}(2)\text{--W}(2)^{\text{i}}$  gewinkelt. Dies ist insofern plausibel, als daß die Bindungslängen  $\text{W}(2)\text{--Cl}(1)$  und  $\text{W}(2)\text{--Cl}(1)^{\text{i}}$  mit 2,48 Å und 2,49 Å deutlich größer gefunden werden als die Abstände des W(2) zu Cl(4) und Cl(5), welche 2,36 Å und 2,37 Å betragen. Damit werden für das Atom O(2) in Richtung der Atome Cl(1) und Cl(1)<sup>i</sup> weniger abstoßende Kräfte wirksam als in Richtung der Atome Cl(4) und Cl(5), was das Ausrücken in Richtung auf erstere verständlich macht.

Wie erwähnt, weisen die Chloratome Cl(4) und Cl(5), welche über die  $\text{W}(1)\text{--W}(2)$ -Bindung hinweg verbrückend wirken, mit 2,36 Å bis 2,37 Å zum W(2)-Atom ausgesprochen kurze Abstände auf. Demgegenüber sind die Bindungen zum W(1)-Atom deutlich länger und betragen jeweils 2,42 Å. Im Vergleich dazu wurde in  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  eine deutlich symmetrischere Brücke gefunden, die Abstände des Chloratoms zu den beiden Wolframatomen betragen dort 2,395 Å und 2,412 Å. Die Bindungslängen der terminalen Chloratome Cl(2) und Cl(3) zum zugehörigen W-Atom sind hingegen mit 2,35 Å und 2,39 Å in  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$  und  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  nahezu gleich, wobei das kürzer gebundene Chloratom jeweils dasjenige ist, welches weniger von dem elektrostatischen Potential des  $\text{Cu}^+$ -Ions beeinflusst wird. Diese verbinden die  $[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]^-$ -Stränge in gleicher Weise wie bei  $\text{Cu}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  zu Schichten.

Aus Forschungen von HILLEBRECHT *et al.* ist die Struktur von  $\text{MoOCl}_2$  bekannt<sup>i</sup>. Führt man in der Struktur von  $\text{Cu}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$  die Kondensation der  $[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_4\text{Cl}_{2/2}]$ -Teilstränge gedanklich zu unendlichen Schichten fort, so erhält man  $[\text{WO}_{4/2}\text{Cl}_{4/2}]$ -Schichten, die mit den  $[\text{MoO}_{4/2}\text{Cl}_{4/2}]$ -Schichten identisch sind, wie sie in der Struktur des  $\text{MoOCl}_2$  gefunden wurden.

<sup>i</sup> H. Hillebrecht, P. J. Schmidt, H. W. Rotter, G. Thiele, P. Zoenchen, H. Bengel, H.-J. Cantow, S. N. Magonov, M. H. Whangbo, *J. of Alloys Compd.*, **246**, 70-79 (1997).



**Abbildung 3-46:** Ausschnitt aus dem  $[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]^-$ -Strang in der Struktur von  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%, %, der Maßstab der Abbildung ist identisch mit Abbildung 3-1.

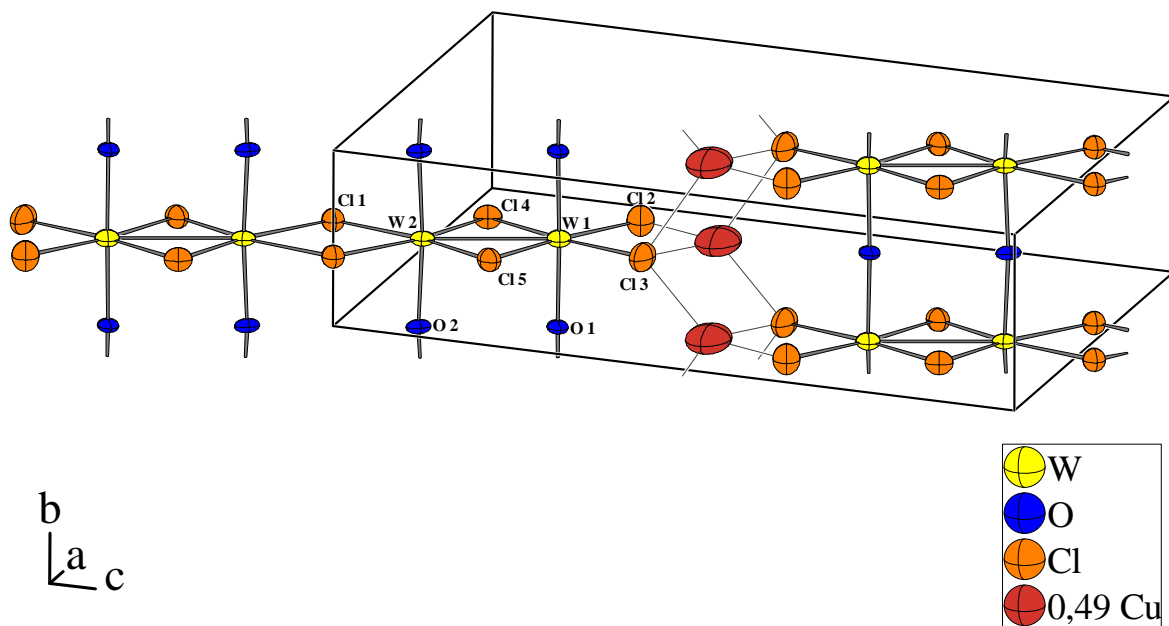
Bezüglich der Oxidationsstufe des Kupferions kann aufgrund der Analogie zu  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  vermutet werden, daß es sich ebenfalls um einwertiges Kupfer handelt. Darüber hinaus weisen auch Valenzsummenrechnungen auf das Vorliegen von Kupferionen in der Oxidationsstufe +I hin (Tabelle 3-69). Jedoch ist der  $[\text{CuCl}_4]$ -Tetraeder als Koordinationssphäre der Kupferionen stärker verzerrt als in  $\text{Cu}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . So wurde mit 2,13 Å ein außergewöhnlich kurzer Abstand zum Atom Cl(3) bestimmt. Jedoch sollte dieser Wert, angesichts der ungenauen Bestimmung der Atomkoordinaten des Cu-Atoms, zusammen mit dem großen Auslenkungsellipsoid, welches auf Unzulänglichkeiten bei der kristallographischen Beschreibung der Cu-Lage hinweist, mit Vorsicht interpretiert werden.

**Tabelle 3-69:** Elektrostatische Valenzsumme für das Cu-Ion in der Struktur von  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$  unter Annahme von  $\text{Cu}^+$  oder  $\text{Cu}^{2+}$ . Die Indices der Atome beziehen sich auf Tabelle 3-67.

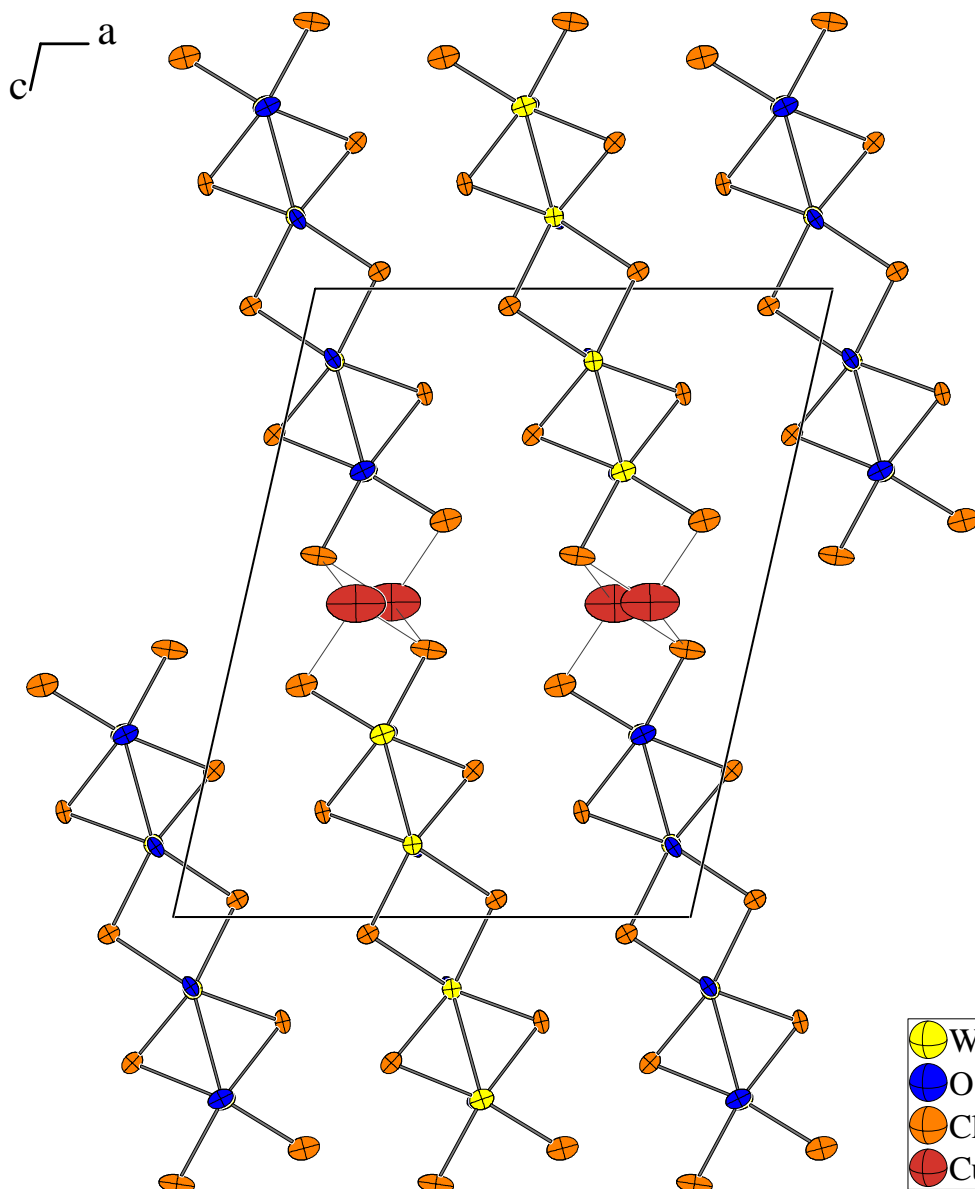
Atom	Abstand Cu–Cl [Å]	Beitrag Valenzsumme	
		$\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+}$
Cl(2)	2,362	0,2030	0,3045
Cl(3)	2,356	0,4692	0,7037
Cl(2) <sup>iv, v</sup>	2,318	0,0093	0,0140
Cl(3) <sup>iv, v</sup>	2,318	0,2195	0,3293
	<b>Summe</b> <b>(Abweichung) =</b>	0,9010 (–0,0990)	1,3515 (–0,6485)

<sup>i</sup>  $\text{Cu}^+$ : B = 0,37;  $r_0$  = 1,85 Å;  $\text{Cu}^{2+}$ : B = 0,37;  $r_0$  = 2,00 Å. N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **B47**, 192-197 (1991).

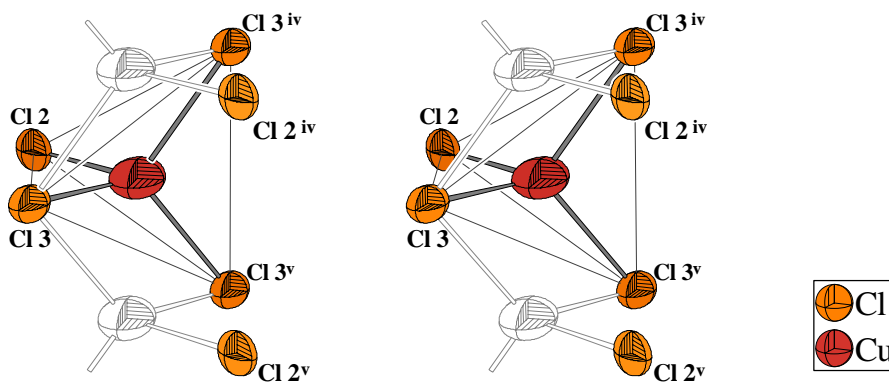
Die Kupferionen sind fehlgeordnet, wobei der Abstand der Kupferlage Cu ( $x, y, z$ ) zur symmetrieeerzeugten Lage Cu<sup>iv</sup> 2,08 Å beträgt. Aus dem Wert des Besetzungsfaktors von 0,49(3) folgt, daß innerhalb einer Reihe von Kupferlagen jede zweite Lage besetzt ist. Da die Besetzung zweier aufeinanderfolgender Positionen aus Gründen des geringen gegenseitigen Abstandes ausscheidet, folgt daraus, daß die Kupferionen innerhalb einer Kette möglicher Lagen geordnet jeweils übernächste Lagen besetzten. Daraus resultieren zwei Möglichkeiten der Anordnung: Entweder kann eine Reihe von Lagen mit den Koordinaten ( $x, n+y, z$ ) oder eine Reihe mit den Koordinaten ( $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+n+y, 1-z$ ) ( $n \in \mathbb{Z}$ ) besetzt werden. Damit daraus jedoch eine kristallographisch beobachtbare Überstruktur in Richtung der  $b$ -Achse resultieren kann, müßte zunächst die Besetzung einer bestimmten Reihe von Cu-Lagen (d. h. ( $x, n+y, z$ ) bzw. ( $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+n+y, 1-z$ )) über die Induzierung von Verzerrungen innerhalb der vier kantenverknüpften Oktaeder eines [W<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>]-Stranges Einfluß nehmen können auf die Besetzung der benachbarten Reihen von Cu-Lagen. Auch wenn dieses möglich wäre, so erscheint es unwahrscheinlich, daß eine so entstandene Ordnung im ganzen Kristall aufrecht erhalten werden kann, wenn die Schichten der durch die Kupferionen verbundenen [W<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>]-Stränge über van-der-Waals-Kräfte zum Kristallverband gepackt werden, da hier diese vergleichsweise schwachen Kräfte mit der Entropie in Konkurrenz treten müssen.



**Abbildung 3-47:** Verknüpfung der [W<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>-</sup>-Stränge durch die Cu<sup>+</sup>-Ionen in der Struktur von Cu<sub>0,96</sub>[W<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>]. Der rechte Vierfach-Oktaederstrang ist aus Maßstabsgründen nur halbseitig dargestellt. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 3-48:** Elementarzelle von  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$  mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; der Maßstab ist identisch mit dem von Abbildung 3-3.



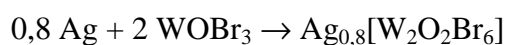
**Abbildung 3-49:** Stereoskopische Ansicht der Koordination der  $\text{Cu}^+$ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; der Maßstab ist identisch mit dem von Abbildung 3-7.

## 3.8 Synthese und Neubestimmung der Struktur von

### $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$

#### 3.8.1 Synthese

26 mg (0,25 mmol) im Vakuum getrocknetes Ag-Pulver und 204,4 mg (0,5 mmol)  $\text{WOBr}_3$  wurden miteinander verrieben und in eine ausgeheizte und evakuierte Quarzglasampulle ( $l = 15 \text{ cm}$ ,  $\varnothing = 1,2 \text{ cm}$ ) gefüllt. Diese wurde in einem waagerechten Röhrenofen langsam ( $2 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ ) auf  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und 3 Tage bei dieser Temperatur belassen. Hierbei ergab sich jedoch lediglich ein gesinterter Kuchen. Dieser war auch nach drei weiteren Tagen bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  noch unverändert vorhanden. Anschließend wurde die Temperatur auf  $880 \text{ }^\circ\text{C}$  erhöht und die Ampulle für 3 Wochen bei dieser Temperatur belassen. Danach wurde die Ampulle dem Ofen entnommen und an Luft abgekühlt. Es resultierten Büschel blauschwarz metallisch-glänzende Nadeln, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute an Kristallnadeln war insgesamt gering. Die Reaktion läßt sich gemäß der Gleichung



formulieren.

Ein Ansatz, welcher unmittelbar in einem  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  heißen Röhrenofen eingebracht wurde und anschließend für 13 Tage auf dieser Temperatur gehalten wurde, lieferte große Mengen an Kristallnadeln. Elektronenstrahl-Mikroanalysen ergaben eine Zusammensetzung von  $\text{Ag}_{0,75(15)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . Diese Kristalle wurden für die Messung der magnetischen Eigenschaften verwandt. Jedoch zeigten diese Kristalle bei der Einkristallstrukturanalyse unscharfe Reflexe, in Übereinstimmung mit Beobachtungen von PERRIN *et al.*<sup>i</sup>, welche Kristalle in für die Einkristallstrukturanalyse akzeptabler Qualität ebenfalls erst bei höheren Temperaturen synthetisieren konnten.

#### 3.8.2 Kristallstrukturanalyse

Ein Kristall mit den Abmessungen  $0,55 \times 0,045 \times 0,040 \text{ mm}^3$  wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen<sup>ii</sup> und mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers bei Raumtemperatur ein Datensatz aufgenommen, wobei sich ein monoklines Kristallsy-

<sup>i</sup> S. Imhäine, C. Perrin, M. Sergent, *Mat. Res. Bull.*, **33**(6), 927-933 (1998).

<sup>ii</sup> Versuche, die langen Kristallnadeln mit einem Skalpell zu zerteilen, führten regelmäßig zum Zerspleißen des Kristalls.



stem mit den Gitterkonstanten  $a = 13,7338(10) \text{ \AA}$ ;  $b = 3,7769(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 10,7954(9) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 112,401(3)^\circ$  ergab, in Übereinstimmung mit den transformierten Gitterkonstanten der Bestimmung von PERRIN *et al.* Reflexe waren nur vorhanden für  $h + k = 2n$ , woraus als mögliche Raumgruppen  $C2/m$ ,  $C2$  und  $Cm$  resultieren, wobei sich während der Strukturverfeinerung die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/m$  als korrekt erwies. Die Strukturlösung erfolgte mittels der Direkten Methode, die anschließende Verfeinerungsrechnung konvergierte gegen einen  $wR(F^2)$ -Wert von 7,67 %, wobei der Besetzungsparameters des Silberatoms zur Verfeinerung freigegeben war, es resultierte ein Wert von 0,395(6). Der Datensatz wurde einer numerischen Absorptionskorrektur<sup>i</sup> mit vorausgehender Gestaltoptimierung<sup>ii</sup> unterzogen. Die relativ hohe Restelektronendichte dürfte einerseits dem hohen Absorptionskoeffizienten, andererseits der Länge der Kristallnadel geschuldet sein.

---

<sup>i</sup> X-RED 1.09, STOE Data Reduction Programm, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>ii</sup> X-SHAPE 1.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

**Tabelle 3-70:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Ag}_{0,790(12)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Ag}_{0,790(12)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; $C2/m$ (Nr.15)
Meßtemperatur [K]	295
Gitterkonstanten [Å]	$a = 13,7338(10)$ $b = 3,7769(3); \beta = 112,401(3)^\circ$ $c = 10,7954(9)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	517,71(7)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	6,331
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	$0,520 \times 0,040 \times 0,045$
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ Å)
Meßbereich [°]	$6,2 \leq 2\theta \leq 60,2$
min. / max. $h k l$	$-19 \leq h \leq 19$ $-5 \leq k \leq 5$ $-15 \leq l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	7129
davon systematisch ausgelöscht	0
Zahl der unabhängigen Reflexe	861
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	46,78
Absorptionskorrektur	numerisch (X-RED)
min. / max. Transmission	0,0235 / 0,2255
Verlässlichkeit des Datensatzes	
$R_{\text{int}}$ [%]	11,49
$R_{\text{sigma}}$ [%]	5,27%
Zahl der verfeinerten Parameter	39
Verhältnis Reflexe / Parameter	22,1
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
$R( F )$ [%]	4,53
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	3,63 (791)
$wR(F^2)$ [%]	7,67
GooF	1,133
max. / min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	+3,49 / -1,94

**Tabelle 3-71:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
W	4i	$m$		0,07102(4)	0	0,14359(5)	0,01509(18)
O	4i	$m$		0,0691(6)	1/2	0,1391(8)	0,0141(15)
Br(1)	4i	$m$		0,12832(9)	0	-0,05410(12)	0,0193(3)
Br(2)	4i	$m$		0,2683(1)	0	0,28041(14)	0,0275(3)
Br(3)	4i	$m$		0,05329(12)	0	0,36871(13)	0,0290(3)
Ag	4i	$m$	0,395(6)	0,2654(3)	0	0,5323(3)	0,0563(15)

**Tabelle 3-72:** Elemente  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W	0,0207(3)	0,0067(2)	0,0174(3)	0	0,00679(18)	0
O	0,015(4)	0,009(3)	0,020(4)	0	0,009(3)	0
Br(1)	0,0202(5)	0,0174(5)	0,0214(6)	0	0,0093(4)	0
Br(2)	0,0232(6)	0,0245(6)	0,0283(7)	0	0,0027(5)	0
Br(3)	0,0433(8)	0,0260(6)	0,0198(6)	0	0,0144(5)	0
Ag	0,055(2)	0,073(3)	0,0324(19)	0	0,0078(16)	0

**Tabelle 3-73:** Indices der Symmetrieeoperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrieeoperation
-	$x, y, z$
i	$-x, y, -z$
ii	$x, 1+y, z$
iii	$x, -1+y, z$
iv	$-x, -1+y, -z$
v	$1/2-x, 1/2+y, 1-z$
vi	$1/2-x, -1/2+y, 1-z$

**Tabelle 3-74:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von  $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

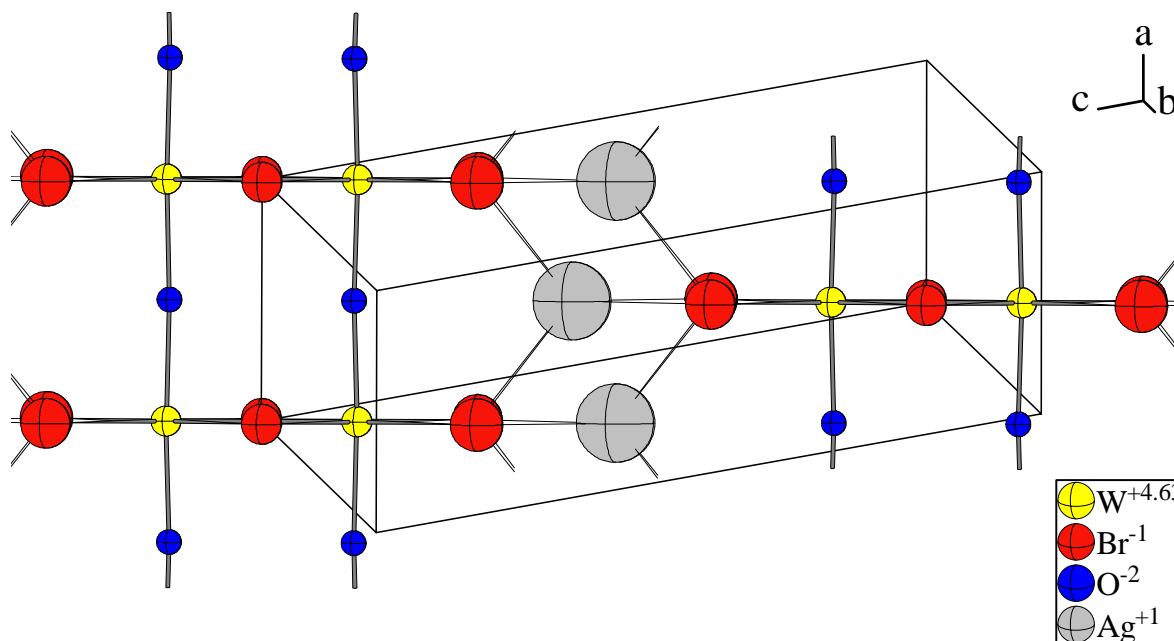
Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
W	W <sup>i</sup>	2,9677(10)
"	O <sup>v</sup>	1,8890(3)
"	Br(1)	2,5404(12)
"	Br(1) <sup>i</sup>	2,5323(13)
"	Br(2)	2,5440(13)
"	Br(3)	2,5331(14)
Ag	Br(2)	2,734(4)
"	Br(3)	2,772(4)
"	Br(2) <sup>v, vi</sup>	2,930(3)
"	Br(3) <sup>v, vi</sup>	2,980(3)
"	Ag <sup>v, vi</sup>	2,001(2)

**Tabelle 3-75:** Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von  $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [ $^\circ$ ]
O	W	O <sup>iii</sup>	177,2(5)
Br(1)	W	Br(1) <sup>i</sup>	108,39(4)
Br(2)	W	Br(3)	85,04(5)
W	Br(1)	W <sup>i</sup>	71,61(4)
W <sup>i</sup>	W	Br(2)	137,49(4)
W <sup>i</sup>	W	Br(3)	137,47(4)

### 3.8.3 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$

Die Struktur von  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  wurde erstmals 1998 von PERRIN *et al.*<sup>i</sup> publiziert. Demnach soll die Verbindung in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 3,766(3) \text{ \AA}$ ;  $b = 7,101(7) \text{ \AA}$ ;  $c = 10,49(1) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 101,80(5)^\circ$ ;  $\beta = 100,25(5)^\circ$ ;  $\gamma = 105,34(5)^\circ$  kristallisieren, als Gütefaktor  $R_1$  wurde 5,6% erhalten. Das Sauerstoffatom konnte trotz Absorptionskorrektur mit *DIFABS*<sup>ii</sup> nur mit einem isotropen Auslenkungsparameter verfeinert werden. Wie jedoch aus Abbildung 3-50 zu erkennen ist, sind in der Struktur als Symmetrieelement offensichtlich Spiegelebenen senkrecht zu den Schichten vorhanden, in Übereinstimmung mit den Strukturbestimmungen der eigenen Chlorverbindungen sowie von  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ <sup>iii</sup>, bei denen die Atome stets auf speziellen Lagen mit mindestens der Symmetrie  $m$  gefunden wurden.



**Abbildung 3-50:** Triklone Elementarzelle und Atomanordnung von  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  gemäß der Strukturbestimmung von Perrin *et al.* (1998). Die (isotrop publizierten) Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; der Maßstab ist identisch mit dem von Abbildung 3-2.

Eine Suche nach Symmetrieelementen in der von Perrin *et al.* angegebenen Struktur mit Hilfe des Programms *KPLOT*<sup>iv</sup> ergab als neue Raumgruppe  $C2/m$ , wobei sich die zum

<sup>i</sup> S. Imhaïne, C. Perrin, M. Sergent, *Mat. Res. Bull.*, **33**(6), 927-933 (1998).

<sup>ii</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst A*, **39**, 158 (1983).

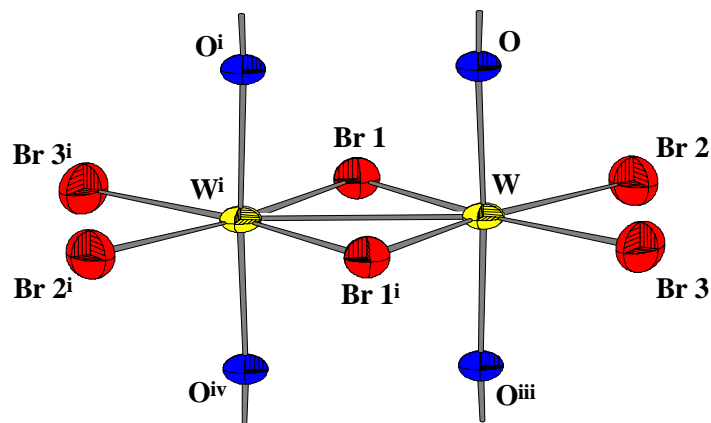
<sup>iii</sup> Y.-Q. Zheng, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1415-1418 (1998).

<sup>iv</sup> *KPLOT*, Programm zur Handhabung von Kristallstrukturen, R. Hundt, Universität Bonn, 1979 – 2005.

monoklinen System gehörenden Gitterkonstanten aus den triklinen Achsen über die Matrix:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

zu  $a = 13,696 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,766 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,769 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,111^\circ$ ;  $\beta = 112,445^\circ$ ;  $\gamma = 89,963^\circ$  ergeben, was mit den aus der eigenen Strukturbestimmung ermittelten Gitterkonstanten übereinstimmt.

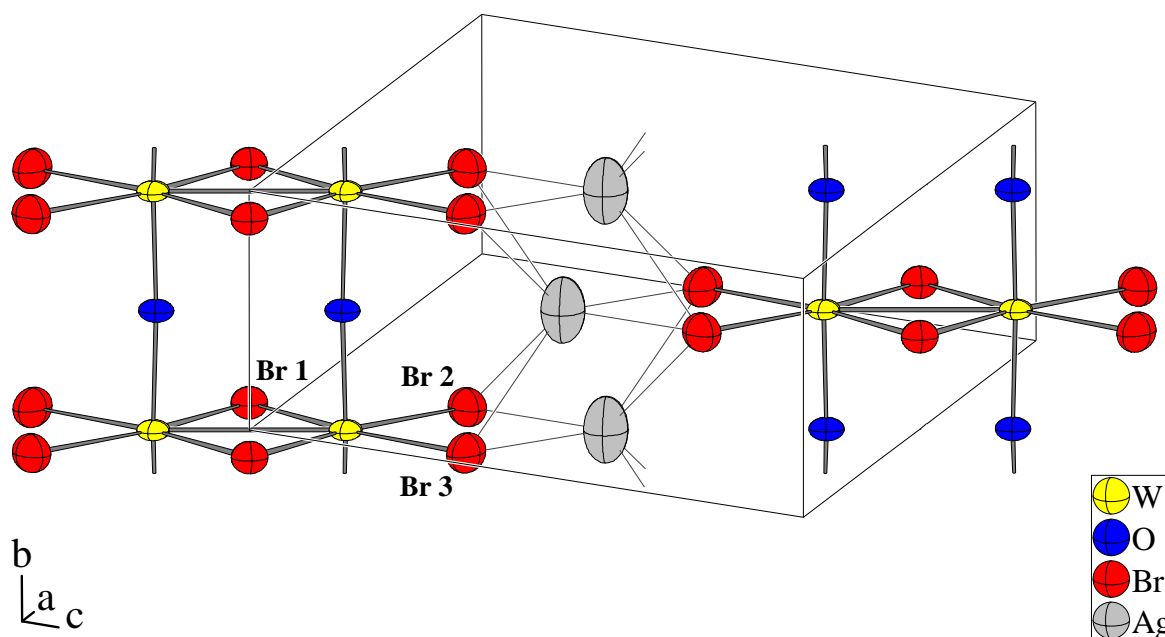


**Abbildung 3-51:** Kantenverknüpftes  $[\text{WO}_{2,2}\text{Br}_2\text{Br}_{2,2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von  $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . Die Indices beziehen sich auf Tabelle 3-73. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%, der Maßstab der Abbildung ist identisch mit Abbildung 3-1.

Die Struktur der  ${}^1_\infty[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Br}_6]$ -Stränge, stimmt abgesehen von den längeren W–Br-Bindungen, mit der Struktur der  ${}^1_\infty[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_6]$ -Ketten, wie sie bei der Substanzfamilie  $\text{Tl}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ ,  $\text{K}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  u. s. w. gefunden wurden, gut überein. Der Hauptunterschied liegt im größeren W–W-Abstand, welcher in der Bromoverbindung mit  $2,9677(10) \text{ \AA}$  um gut  $0,1 \text{ \AA}$  über dem Abstand liegt, welcher in den Chloroverbindungen gefunden wird. Der Grund dafür ist weniger in elektronischen Unterschieden zwischen Chloro- und Bromoverbindung zu suchen, sondern liegt in der Tatsache begründet, daß die Bindungslängen zwischen den Wolfram-Atomen und den  $\mu_2$ -verbrückenden Br(1)-Atomen im Mittel  $2,536 \text{ \AA}$  statt  $2,391 \text{ \AA}$  betragen und die Wolfram-Atome damit quasi „auseinandergehalten“ werden. Dieser Effekt wird dadurch teilweise kompensiert, daß der Bindungswinkel W–X(1)–W<sup>i</sup> (X = Halogen) stärker komprimiert wird als in den Chloroverbindungen. Während er bei der Bromoverbindung  $71,6^\circ$  beträgt, wird in den Chloroverbindungen ein im Mittel um  $1,9^\circ$  größerer Wert gefunden. Aus der Komprimierung des W–X(1)–W<sup>i</sup>-Winkels folgt zwangsläufig eine Aufweitung des X(1)–W–X(1)<sup>i</sup>-Winkels von  $106,4^\circ$  bei den Chloroverbindungen zu  $108,4^\circ$  bei dieser Verbindung. Dadurch wiederum

entsteht offenbar eine stärkere elektrostatische Abstoßung der verbrückenden Bromatome auf die endständigen Liganden, so daß der Winkel  $X(2)-W-X(3)$  gegenüber den Chlorverbindungen um etwa  $1,3^\circ$  auf  $85,0^\circ$  verkleinert ist.

Die vier  $W-Br$ -Bindungen eines  $[WO_{2/2}Br_2Br_{2/2}]$ -Oktaeders untereinander weisen ebenso wie in den Chlorverbindungen nahezu identische Längen im Bereich zwischen  $2,532 \text{ \AA}$  und  $2,544 \text{ \AA}$  auf. Keinen Einfluß auf die Länge der  $W-O$ -Bindung hat hingegen der Austausch von Chlor gegen Brom; der Abstand ist mit  $1,889 \text{ \AA}$  in beiden Verbindungsklassen identisch. Der  $W-O-W^{ii}$ -Winkel in den  ${}^1_{\infty}[W_2O_4/2Br_6]$ -Strängen liegt mit  $177,2^\circ$  im unteren Streubereich der Werte, die bei den Chlorverbindungen gefunden wurden. Insgesamt weisen die  ${}^1_{\infty}[W_2O_4/2Br_6]$ -Stränge  $2/m$ -Symmetrie auf, wobei jedoch die Abweichungen zu  $mmm$ -Symmetrie nur gering sind. Keine Abweichungen von einer  $mmm$ -Symmetrie zeigen die Oktaederketten in der Verbindung  $Na[W_2O_2Br_6]$ , da diese in der Raumgruppe  $Immm$  kristallisiert<sup>i</sup>. Abstände und Winkel in der  ${}^1_{\infty}[W_2O_4/2Br_6]^-$ -Teilstruktur der letztgenannten Verbindung stimmen denn auch mit den in  $Ag_{0,79}[W_2O_2Br_6]$  gefundenen Werten überein.



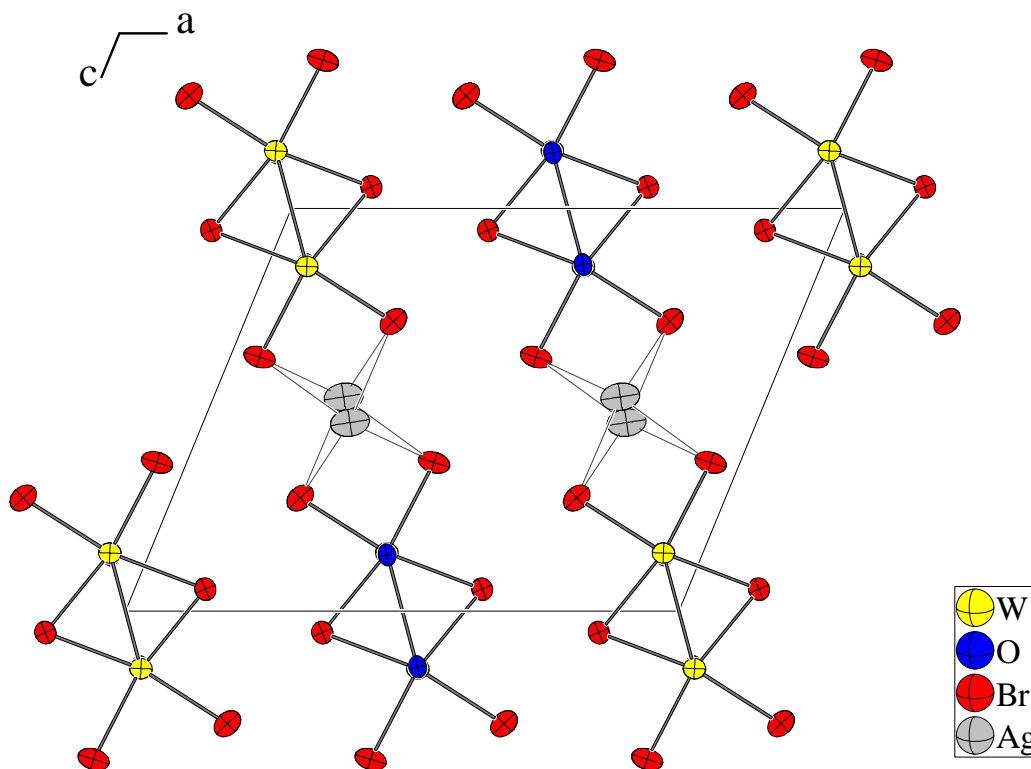
**Abbildung 3-52:** Ansicht zweier  ${}^1_{\infty}[W_2O_2Br_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die  $Ag^+$ -Ionen. Die Kanten der Elementarzelle sind dünn eingezeichnet. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; der Maßstab ist identisch mit dem von Abbildung 3-2.

Die Verknüpfung der Stränge durch die Kationen zu Schichten geschieht in der gleichen Weise wie in  $Hg_{0,55}[W_2O_2Cl_6]$ , die beiden Verbindungen sind isotyp. Benachbarte Stränge sind innerhalb einer Schicht um die Höhe eines halben  $[WO_{2/2}Br_2Br_{2/2}]$ -Oktaeders gegen-

<sup>i</sup> Y.-Q. Zheng, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1415-1418 (1998).

einander versetzt angeordnet, für die Silberionen ergibt sich damit eine trigonalprismatische Umgebung, wobei die Silberlage einen Abstand von lediglich 2,001 Å zur nächsten symmetrieeerzeugten Lage aufweist. Der Besetzungsfaktor der Silberlage beträgt 0,395, wodurch zu kurze gegenseitige Abstände vermieden werden. Die Abstand der Stränge in einer Schicht, definiert als Abstand der zweizähligen Symmetrieachsen der Stränge, entspricht der Länge des Vektors  $\begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ , diese beträgt 10,3535(8) Å. Dem ent-

spricht in Na[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>] die Länge der *b*-Achse mit 10,4003(10) Å (+ 0,05 Å), so daß die Schichten in der Silber-Brom-Verbindung gegenüber der Natrium-Brom-Verbindung geringfügig um 0,45% kontrahiert sind. Der Winkel der W–W-Bindung zur Gittergeraden [102] beträgt nur 0,37(2)° im Gegensatz zu 1,44° bei der Quecksilber-Chlor-Verbindung. Der Abstand der Silberionen zur (20 $\bar{1}$ )-Ebene als der *Least-Squares*-Ebene der Schichten beträgt 0,010(4)Å.



**Abbildung 3-53:** Elementarzelle von Ag<sub>0,79</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>] mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; der Maßstab ist identisch mit dem von Abbildung 3-3.

Analog zum Hg<sup>2+</sup>-Ion in der Struktur von Hg<sub>0,55</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] findet sich für die trigonalprismatische Koordination des Silberions bei einer Durchsicht der ICSD<sup>i</sup> kein weiteres

<sup>i</sup> Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe, NIST Gaithersburg, Release 2001/1; RETRIEVE 2.01, M. Berndt, 1990-1997.





### 3.9 Bandstrukturrechnungen an $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

Da  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  als einzige der bestimmten Strukturen keine Fehlordnung und nahezu keine Unterbesetzung der Kationenlage zeigte, wurden die Strukturparameter dieser Verbindung unter Annahme einer vollbesetzten Thalliumlage zur Grundlage der Bandstrukturrechnungen gemacht.

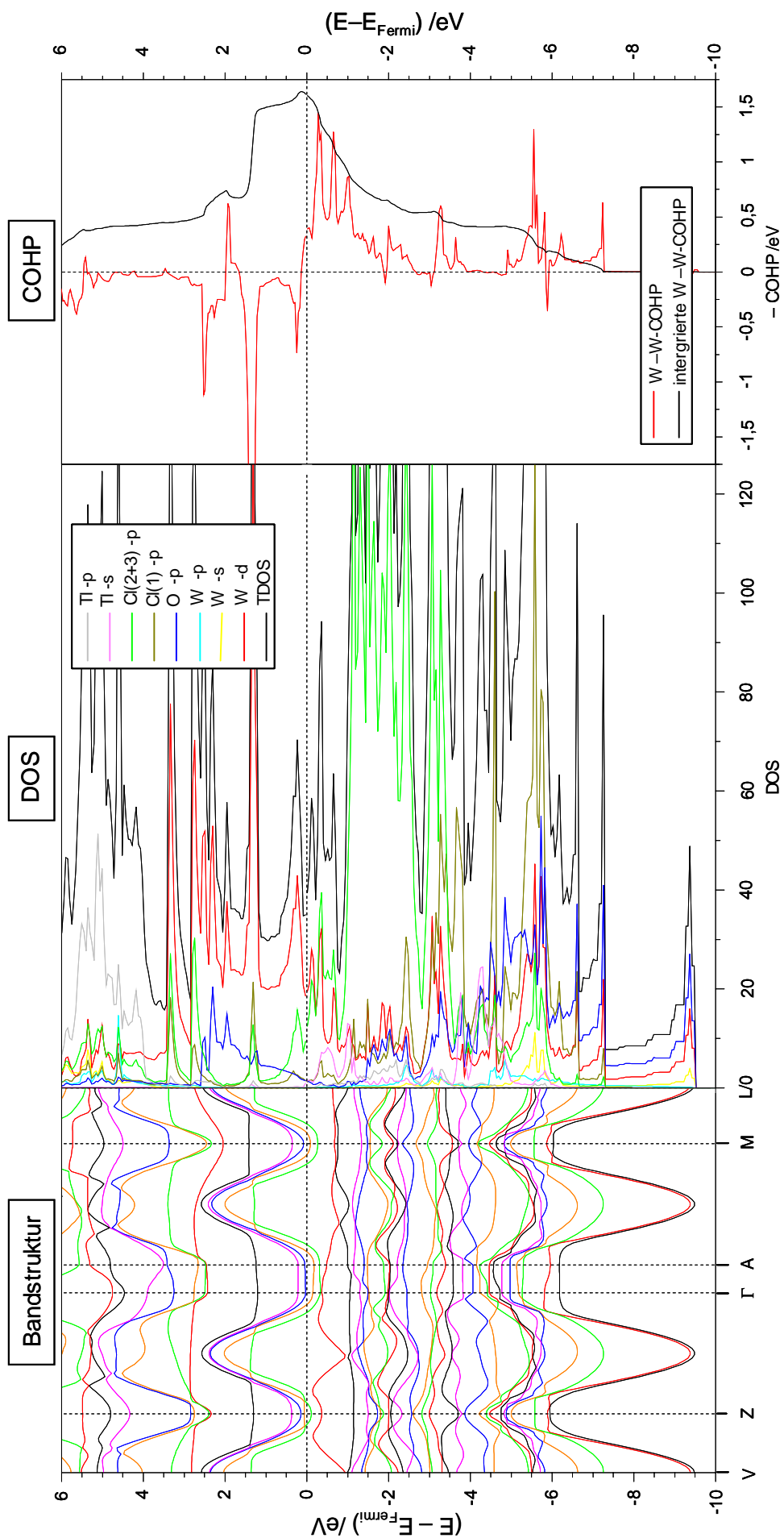
Die Rechnungen wurden von Daniel Becker, Universität Saarbrücken, mit Hilfe des LMTO-ASA-Programmpaketes<sup>i</sup> (*Linear Muffin Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation*) durchgeführt. Es wurde ein Satz von 125 irreduziblen  $k$ -Punkten verwendet.

Zu beachten ist bei der Interpretation der Ergebnisse, daß Elektronen in Verbindungen, welche Übergangsmetallkationen mit teilweise gefüllten d-Orbitalen enthalten, in der Regel starke Coulomb-Korrelationen zeigen, die nur unzureichend mit der Standard-DFT-Methode beschrieben werden können. Daher resultiert bei Anwendung der LMTO-LDA-Näherung, in der nur ein orbitalunabhängiges Potential verwendet wird, auf Übergangsmetallverbindungen, insbesondere solche, die stark lokalisierte d-Elektronen enthalten wie etwa die Oxide elektronenreicher Übergangsmetalle, bei den Rechnungen oft eine ungenaue Energieabschätzung mit einem teilweise gefüllten d-Band mit metallischem Charakter und delokalisierten d-Elektronen<sup>ii</sup>.

Das Ergebnis der Bandstrukturberechnung ist zusammen mit der Berechnung der *Density of States* (DOS) sowie der *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) der W–W-Bindung in Abbildung 3-55 gezeigt. Die Verbindung weist demnach im Rahmen der Genauigkeit der Berechnungsmethode keine Bandlücke auf und sollte daher metallisches Leitungsverhalten zeigen. Andererseits verlaufen die Bänder im Bereich der Fermikante nahezu waagrecht, so daß die sogenannte „Fermi-Geschwindigkeit“  $v_F = (dk/dE)_{E=E_F}$  klein und die Elektronenbeweglichkeit gering ist, was eine vergleichsweise geringe Leitfähigkeit zur Folge hat.

<sup>i</sup> O. K. Andersen, O. Jepsen, *Tight-Binding LMTO*, V. 4.7, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart 2000.

<sup>ii</sup> S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4



**Abbildung 3-58:** Bandstruktur, Zustandsdichtediagramm (DOS) und *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) der W-W-Bindung in  $\text{Ti}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Die speziellen k-Punkte des Bandstrukturdiagramms sind  $0,15626, \frac{1}{2}, 0, 0, 0$  (V);  $0, 1, 0, 0$  (Z);  $0, 0, 0, 0$  ( $\Gamma$ );  $0,05757, 0, 0, 1,7888$  (M);  $0,20561, 0,52632, 0,17888$  (L). Die Farben des Bandstrukturdiagramms stehen nicht im Zusammenhang mit denen des Zustandsdichtediagramms.

Das Zustandsdichtediagramm (Abbildung 3-55, Mitte) wird im Bereich von  $-3$  eV bis  $-1$  eV von  $p$ -Zuständen der terminalen Chloratome dominiert. Die Bänder zeigen in diesem Bereich nur geringe Dispersion, so daß diese Zustände als von den freien Elektronenpaaren herrührend interpretiert werden können. Die lokalisierten  $p$ -Zustände des verbrückenden Chloratoms Cl(1) sind hingegen bei deutlich niedrigeren Energien angesiedelt und werden zwischen  $-3$  und  $-5$  eV gefunden. Bänder größerer Dispersion existieren im Bereich der Valenzbänder nur tiefliegend im Bereich unterhalb ca.  $-5$  eV, die im Vergleich von Bandstruktur- und DOS-Diagramm hauptsächlich W–O-Wechselwirkungen zuzuschreiben sind. Dazu finden sich  $p$ -Zustände des Cl(1)-Atoms im Bereich von  $-6$  bis  $-7$  eV, die in Cl- $p$  / W- $d$ -Wechselwirkungen involviert sind.

Im Bereich der Leitungsbänder befinden sich unmittelbar oberhalb des Fermi-niveaus im Bereich zwischen  $0$  eV und  $2,3$  eV Bänder großer Dispersion, die von Wolfram- $d$ -Zuständen dominiert werden. Weiterhin kann in diesem Energiebereich eine ansteigende Sauerstoff- $p$ -Zustandsdichte verzeichnet werden.

Das COHP-Diagramm (Abbildung 3-55, rechts) der W–W-Bindung zeigt insbesondere im Bereich unmittelbar unterhalb des Fermi-niveaus stark bindende Anteile. Im Bandstrukturdiagramm existiert im Bereich zwischen  $0$  eV und  $-1$  eV ein Band mit mäßiger Dispersion im Bereich zwischen den Punkten Z und  $\Gamma$ . Die Integration der COHP ergibt am Fermi-niveau eine relativ hohe Bindungsenergie für die W–W-Bindung von ca.  $-1,6$  eV bzw.  $-154$  kJ/mol. Bemerkenswert ist der starke Abfall der COHP knapp oberhalb des Fermi-niveaus, so daß ab dort nur noch antibindende W–W-Wechselwirkungen festgestellt werden können. Eine stärkere Besetzung der Kationenlage und damit eine stärkere Reduktion der Wolframatome hätte so eine Verschiebung des Fermi-niveaus zu höheren Energien und damit in den Bereich antibindender W-W-Zustände zur Folge. Inwieweit es daher eine elektronische Grenze für den Oxidationszustand der Wolframatome in den  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{n-}$ -Ketten und damit für den Maximalgehalt an Gegenkationen in der Struktur gibt, kann nicht abschließend beurteilt werden. Immerhin wurde bei der Synthese von  $(\text{Hg}^{2+})_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  trotz großem  $\text{HgCl}_2$ -Überschuß im Reaktionssystem bislang für den Grad der Unterbesetzung  $x$  nur Werte von  $x \geq 0,4$  beobachtet, was einer formellen Oxidationszahl der Wolframatome von  $4,4$  entspricht. Damit ist das Fermi-niveau im Vergleich zur Bandstrukturrechnung zwar zu etwas höheren Energien verschoben, jedoch ist die Ungenauigkeit bei der Berechnung der Lage des Fermi-niveaus sowie die Tatsache, daß mit sinkender Oxidationszahl ein schrumpfender W–W-Abstand festgestellt wurde, was eine stärkere Orbital-

überlappung und damit eine gewisse Veränderung der COHP zur Folge haben sollte, zu bedenken.

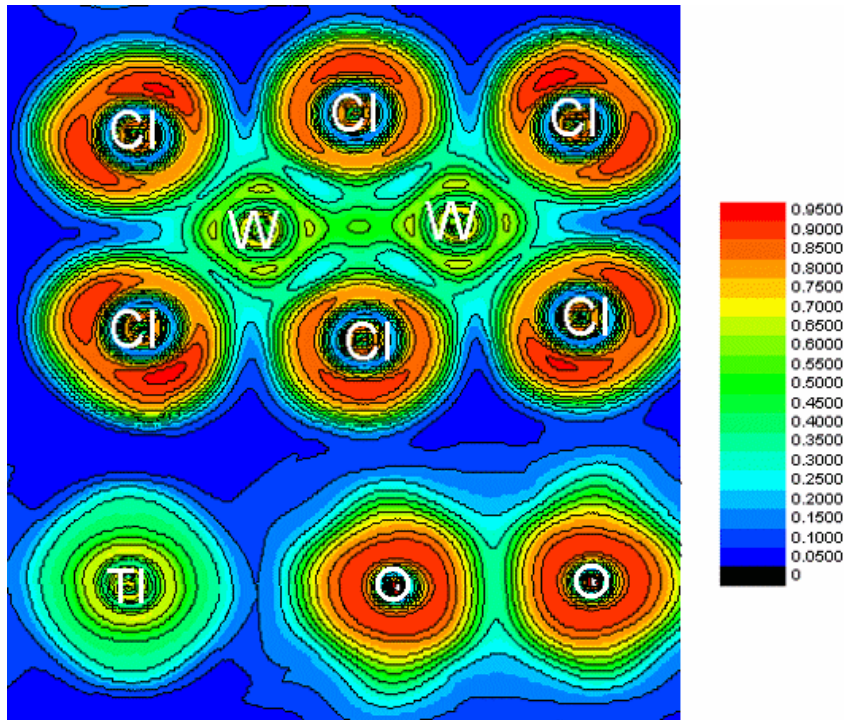
In Abbildung 3-56 ist die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) von  $\text{Ti}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  im Bereich der (010)-Ebene dargestellt<sup>i</sup>. Die ELF entspricht der normierten reziproken Wahrscheinlichkeit, innerhalb eines gegebenen Rauminkrements zwei spingleiche Elektronen anzutreffen und ist ein Maß für die Abstoßung von Elektronenpaaren: Ist ein Rauminkrement von einem Elektronenpaar bevorzugt okkupiert, so ist aufgrund der Pauli-Abstoßung die Wahrscheinlichkeit, dort ein weiteres, notwendigerweise spingleiches Elektron anzutreffen, gering, der ELF-Wert daher groß. Hingegen wird in einem Rauminkrement, welches die Berührungsfläche zweier Elektronenpaare beinhaltet, die Wahrscheinlichkeit, zwei spingleiche Elektronen anzutreffen, hoch sein, der Wert der ELF ist daher niedrig. Die Normierung wird derart gewählt, daß die ELF-Werte zwischen Null und Eins annehmen kann und der Wert von 0,5 einem homogenen Elektronengas entspricht.

Wie aus Abbildung 3-56 zu erkennen ist, besteht im Bereich der W–W-Verbindungsachse ein Bereich erhöhter Lokalisierung, dessen ELF-Wert freilich weitgehend einem homogenen Elektronengas entspricht. Die terminalen Chloratome weisen jeweils zwei Bereiche und die verbrückenden Chloratome jeweils einen Bereich sehr hoher Lokalisierung auf, welche als freie Elektronenpaare gedeutet werden können. Die Lokalisierung im Bereich zwischen Wolfram- und Chloratomen ist gering, was typisch ist für stark polare Bindungen: Bindungen zwischen homopolaren Atomen zeigen ein Lokalisierungsmaxima in der Mitte zwischen den beiden Atomen, während bei einer Bindung zwischen heteropolaren Atomen der Lokalisierungsbereich zum stärker elektronegativen Atom hin verschoben ist und ggf. mit dem Lokalisierungsbereich der freien Elektronenpaare verschmilzt<sup>ii</sup>, wie hier im Falle des  $\text{Ti}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  auch beobachtet. Da auch Bandstruktur bzw. DOS auf eine nur geringe Orbitalwechselwirkung zwischen Wolfram und Chlor hinweisen, wird man den W–Cl-Bindungen letztlich eine weitgehend ionische Natur zusprechen müssen.

---

<sup>i</sup> Die Berechnung wurde unter Einbeziehung der kernnahen Elektronen durchgeführt.

<sup>ii</sup> Th. F. Fässler, A. Savin, *Chem.i. u.Z.*, **31(3)**, 110-120 (1997).



**Abbildung 3-56:** Konturdarstellung der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) von  $\text{TI}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  im Bereich der  $(010)$ -Ebene.

### 3.10 Magnetische Suszeptibilität von $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ und $\text{Hg}_{0,5}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ <sup>i</sup>

Das zur Messung verwendete  $\text{Hg}_{0,5}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  wurde durch Umsetzung von metallischem Quecksilber mit einem Überschuß an  $\text{WOCl}_4$  in einer evakuierten Glasampulle dargestellt. (563 mg Hg; 1436 mg  $\text{WOCl}_4$ ; 36 mg  $\text{WCl}_6$ ; Ampulle L = 15 cm;  $\varnothing = 0,18$  cm; Temperaturgradient  $T = 360^\circ\text{C} \rightarrow T = 340^\circ\text{C}$ ; 2 Tage). Das Produkt schied sich zusammen mit  $\text{HgCl}_2$  in der kalten Zone der Ampulle ab. Die Kristallnadeln wurden mechanisch von  $\text{HgCl}_2$  separiert und mit getrocknetem Tetrahydrofuran unter Schutzgas gewaschen, um Reste von  $\text{HgCl}_2$  zu entfernen. Ein Pulverdiffraktogramm zeigte die Abwesenheit von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{WOCl}_4$ . Elektronenstrahl-Mikroanalyse an einigen Kristallnadeln ergab eine Zusammensetzung  $\text{Hg}_{0,54(6)}\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ .

$\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  wurde durch Umsetzung von 26 mg (0,25 mmol) im Vakuum getrocknetem Ag-Pulver und 204,4 mg (0,56 mmol)  $\text{WOBr}_3$  bei  $500^\circ\text{C}$  für 13 Tage in einer evakuierten Glasampulle zur Reaktion gebracht. Es resultierten Büschel blauschwarz glänzender Nadeln. Elektronenstrahl-Mikroanalyse an fünf Nadeln ergab eine Zusammensetzung von  $\text{Ag}_{0,75(15)}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ . 68,05(5) mg Substanz wurden in der Glovebox in eine Gelatinekapsel gefüllt.

Magnetische Suszeptibilitäten wurden von 2 bis 300 K mit Feldern von 1 bis 5 T mit einem PPMS (*Physical Property Measurement System*; Quantum Design) gemessen. Dazu wurden die Gelatinekapseln in einem Plastikcontainer gasdicht an einer Probenlanze befestigt. Nach Abkühlen im Nullfeld (*Zero Field Cooling*, ZFC) wurde das jeweilige Feld eingestellt und die Suszeptibilität im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K gemessen. Nach Abzug der Korrekturen für die Containermaterialien und Abzug der diamagnetischen Korrekturen<sup>ii</sup> wurden die molaren magnetischen Suszeptibilitäten erhalten.

Die Kristalle von  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  wurden bei drei Feldern (1, 3 und 5 T) gemessen. Die 3 T und 5 T-Daten sind praktisch identisch. Wegen der leichten Feldabhängigkeit wurde die 5 Tesla-Messung in Abbildung 3-57 gezeichnet. Die schwache Feldabhängigkeit beruht wahrscheinlich auf geringen Anteilen einer ferromagnetischen Verunreinigung. Die dia-

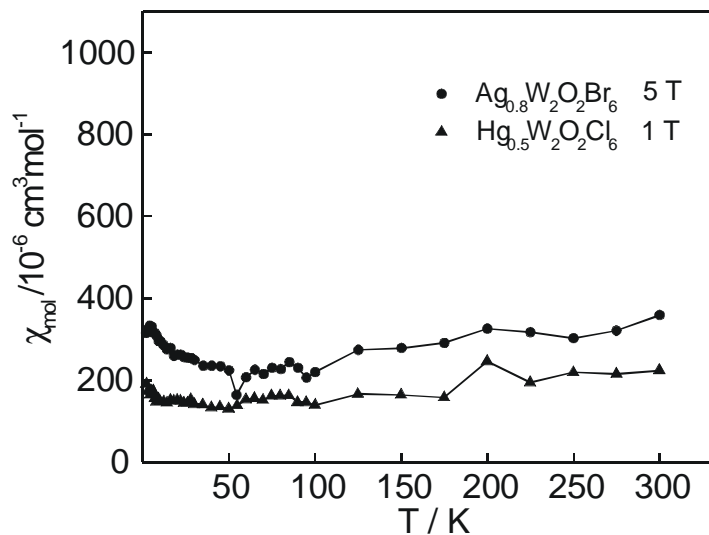
<sup>i</sup> Die Messungen wurden durchgeführt von Dr. Rolf-Dieter Hoffmann am Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Münster, Arbeitskreis Prof. Rainer Pöttgen.

<sup>ii</sup> A. Weiss, H. Witte; *Magnetochemie*, 1973, Verlag Chemie, Weinheim.

magnetische Korrektur beträgt insgesamt  $309 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ; im Einzelnen (in  $-10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ):  $0.8 \text{ Ag}^+$ : 19,2,  $2 \text{ O}^{2-}$ : 24,  $6 \text{ Br}^-$ : 216,  $\text{W}^{4+}$ : 26,  $\text{W}^{5+}$ : 19.

Die Kristalle von  $\text{Hg}_{0,5}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  wurden nur bei 1 T gemessen. Die Feldabhängigkeit ist deshalb nicht bekannt. Die diamagnetische Korrektur beträgt insgesamt  $272 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ; im Einzelnen:  $0,5 \text{ Hg}^{2+}$  ~47;  $2 \text{ O}^{2-}$  24;  $6 \text{ Cl}^-$  156;  $\text{W}^{4+}$  26;  $\text{W}^{5+}$  19 [in  $-10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ].

Die molaren Suszeptibilitäten der beiden Verbindungen sind praktisch temperaturunabhängig. Der resultierende Pauli-Paramagnetismus ist klein, aber deutlich. Selbst wenn bei der Abschätzung der diamagnetischen Inkremente ein großer Fehler gemacht wurde, so sind die molaren Suszeptibilitäten positiv.



**Abbildung 3-57:** Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilitäten von  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  und  $\text{Hg}_{0,5}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  in einem externen Magnetfeld von  $H_0 = 50000$  bzw.  $10000$  Oerstedt. Die diamagnetischen Korrekturen sind jeweils abgezogen.

Die Erscheinung des temperaturunabhängigen Paramagnetismus findet seine Erklärung darin, daß bei Überlappung der Orbitale der die ungepaarten Elektronen tragenden Atome „Molekül“orbitale entstehen, welche den gesamten Kristall umfassen. Der Energieabstand zwischen den zugrundeliegenden Molekülorbitalen ist dabei verschwindend gering. Dies wird in der Sprache der Festkörperphysik „Band“ genannt. Da jedoch gemäß dem Pauli-Prinzip Orbitale – in der Reihenfolge aufsteigender Energie – mit maximal zwei spinpaarten Elektronen besetzt werden dürfen, resultiert eine nahezu vollständige Reduktion der Anzahl ungepaarter Elektronen. Nur die die energetisch höchstliegenden Orbitale besetzenden Elektronen sind in der Lage, durch thermische Anregung in unbesetzte Orbitale zu gelangen; anschließend kann eine Parallelstellung der Spins der promovierten wie der



zurückgebliebenen Elektronen zum magnetischen Feld erfolgen, so daß paramagnetische Beiträge zum Gesamtmagnetismus resultieren<sup>i</sup>. Da so einerseits mit steigender Temperatur mehr ungepaarte Elektronen im System existieren, andererseits die Zunahme der thermischen Energie die Parallelstellung der Spins zum Magnetfeld erschwert, resultiert letztlich ein weitgehend temperaturunabhängiges magnetisches Moment.

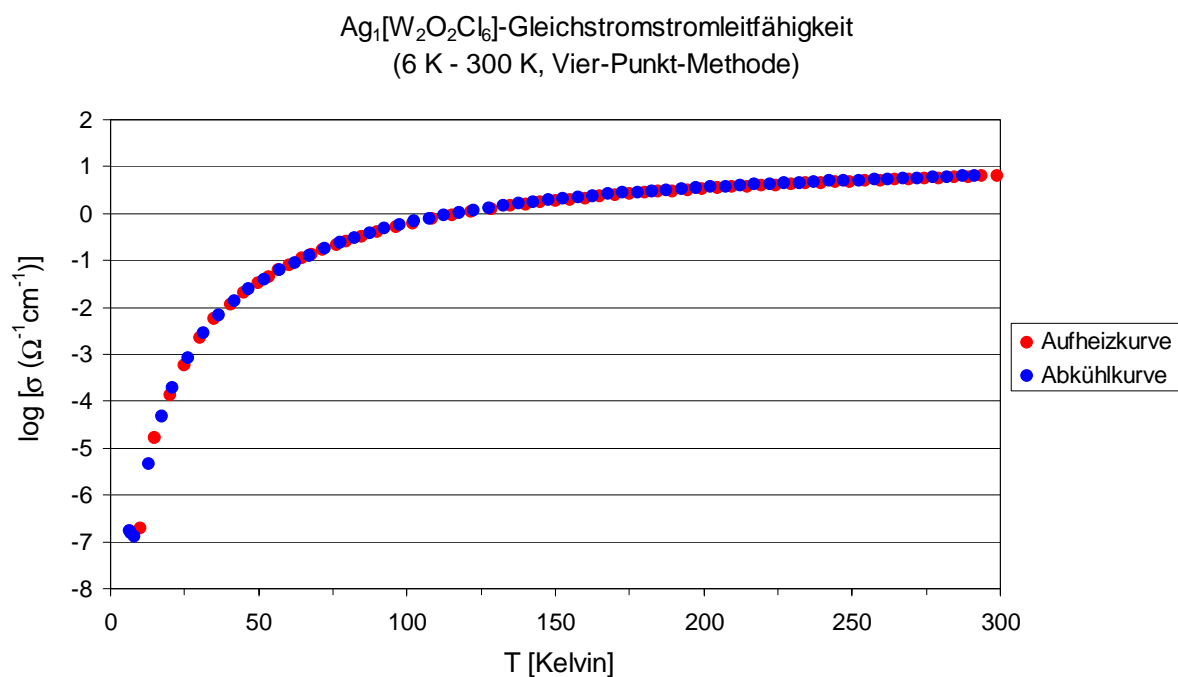
---

<sup>i</sup> W. Pauli jr., *Z. Physik*, **41**, 81-102 (1927).

## 3.11 Leitfähigkeitsuntersuchungen

### 3.11.1 Leitfähigkeitsuntersuchung an $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$

Ein Pressling von  $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ -Kristallen<sup>i</sup> (6 mm Durchmesser) wurde mit Gleichstrom in Vier-Punkt-Technik im Temperaturbereich zwischen 7 K und 300 K auf seine Leitfähigkeit hin untersucht<sup>ii</sup>. Die Probe wurde in Abkühlung von 300 K auf 7 K und in Erwärmung von 7 K auf 300 K gemessen. Die Messung ergab bei Raumtemperatur eine spezifische Leitfähigkeit von ca. 1 S/cm, welche mit fallender Temperatur exponentiell abnimmt und bei 25 K ca.  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm beträgt. Das Ergebnis der Messungen ist in Abbildung 3-58 graphisch dargestellt. Infolge von Korngrenzeneffekten und Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Geometriefaktors des Presslings können jedoch die Absolutwerte der spezifischen Leitfähigkeit nicht als verlässlich gelten.



**Abbildung 3-58:** Gleichstromleitfähigkeit eines Pressling von  $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ -Kristallen in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufgetragen ist der dekadische Logarithmus der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur (Vierpunkttechnik, Messung MPI Stuttgart).

<sup>i</sup> Hergestellt aus 153 mg (0,5 mmol)  $WOCl_3$  + 72 mg (0,5 mmol)  $AgCl$  + 2 mg (0,04 mmol)  $Fe$ , Ampulle  $\varnothing_{\text{außen}} = 10$  mm,  $l = 5$  cm.  $T = 430$  °C für 8 Tage. Elektronenstrahl-Mikroanalysen (ESMA) ergaben im Rahmen der Genauigkeit eine Zusammensetzung von  $Ag_1[W_2O_2Cl_6]$ . Pulverröntgenographische Aufnahmen zeigten noch schwache Reflexe von  $AgCl$  mit einer maximalen relativen Intensität von ca. 1 %. Im betrachteten Temperaturbereich sollte dies jedoch zu keiner Störung der Leitfähigkeitsmessungen führen.

<sup>ii</sup> Die Messung wurde freundlicherweise im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt.

Nach ARRHENIUS gilt für die Aktivierungsenergie  $E_a$  des Stromtransports allgemein:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

Da bei intrinsischen Halbleitern das Fermi-niveau  $E_f$  in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband liegt, gilt:

$$E_{gap} = 2 \cdot E_f \quad \text{Gleichung 3-3}$$

Für die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit  $\sigma$  eines Halbleiters<sup>i</sup> ergibt sich daraus:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{-E_{gap}/2kT} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Somit sollte sich bei Auftragung von  $-\ln \sigma$  gegen  $T^{-1}$  eine Gerade ergeben. Dies wird im Temperaturbereich von 300 K bis hinab zu ca. 70 K auch beobachtet. Aus der Geradensteigung von  $0,3460(14) \cdot 10^3$  K (siehe Abbildung 3-59, rot eingezeichnet) ergibt sich dann über die Boltzmannkonstante  $k$  als Proportionalitätsfaktor die Aktivierungsenergie bzw. die Bandlücke. Mit  $k = 8,6173 \cdot 10^{-5}$  eV / K berechnet sich die Arrhenius'sche Aktivierungsenergie  $E_a$  für den Stromtransport zu  $0,02982(12)$  eV<sup>ii</sup>. Bei Vorliegen elektronischer Halbleitung ergäbe sich eine Bandlücke von  $0,0596(2)$  eV.

Im Bereich unterhalb ca. 70 K verringert sich jedoch die Aktivierungsenergie des Stromtransportes mit sinkender Temperatur. Hierfür wird ein sogenannter *Variable Range Hopping (VRH)*-Mechanismus der Leitfähigkeit diskutiert, bei dem die Leitfähigkeit durch Tunneleffekte der Elektronen verursacht wird, deren Reichweite mit sinkender Temperatur zunimmt (vgl. auch Kapitel 3.12.2). Für die Temperaturabhängigkeit der VRH-Leitfähigkeit wurde von MOTT<sup>iii</sup> die Beziehung

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^s} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

angegeben, wobei  $T_0$  eine Materialkonstante ist, in die u. a. der Abfall der Wellenfunktion des Elektrons innerhalb der Tunnelbarriere eingeht. Die Beziehung wurde zunächst auf amorphe Festkörper angewandt, wird aber zwischenzeitlich auch für kristalline Halbleiter einschließlich Clusterverbindungen diskutiert<sup>iv, v, vi</sup>. Mit Hilfe dieser Gleichung wurde im

<sup>i</sup> G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 4 Aufl., S 839, Wiley-VCH (1997).

<sup>ii</sup> 0,01 eV pro Teilchen entspricht einem Energiebetrag von 0,96 kJ / mol.

<sup>iii</sup> N. M. Mott, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).

<sup>iv</sup> Ch. Büscher, U. Stöhr, W. Freyland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2261-2264 (2000).

<sup>v</sup> R. Pocha, D. Johrendt, N. Bingfang, M. M. Abd-Elmeguid, *J. Am. Chem. Soc.*, **127(24)**, 8732-8740 (2005).

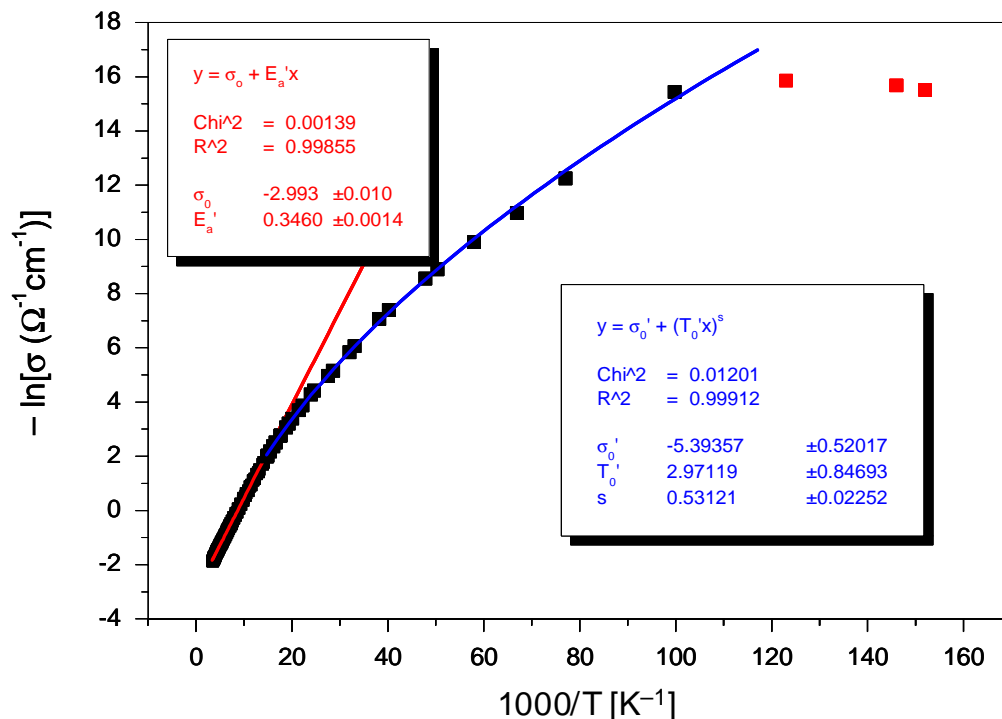
<sup>vi</sup> M. Benzaquen, D. Walsh, *Phys. Rev. B*, **30 (12)**, 7287-7289 (1984).

Bereich der Temperaturen kleiner 70 K eine Ausgleichskurve erstellt (siehe Abbildung 3-59, blau eingezeichnet), aus deren Steigung sich bei 25 K eine Arrhenius'sche Energiebarriere von ca. 0,015 eV ergibt. Auf eine Interpretation der Koeffizienten der Ausgleichsgerade wird, auch im Hinblick auf den schlecht definierten Wert des Parameters  $T_0$ , verzichtet. Inwieweit der sich aus den vier Meßpunkten bei  $T \leq 10$  K ( $1000 T^{-1} \geq 100 \text{ eV}^{-1}$ ) abzuleitenden Steigung von  $\approx 0$  K eine reale Bedeutung beizumessen ist oder ob es sich dabei um ein Artefakt angesichts der tiefen Temperaturen handelt, kann nicht entschieden werden.

Bei Raumtemperatur besitzt  $kT$  einen Wert von 0,0254 eV und bei 25 K entsprechend einen Wert von 0,0021 eV. Für das Verhältnis der Besetzung des höherenergetischen Zustandes  $N_{E+\Delta E}$  zur Besetzung des niederenergetischen Zustandes  $N_E$  ergibt sich nach Boltzmann:

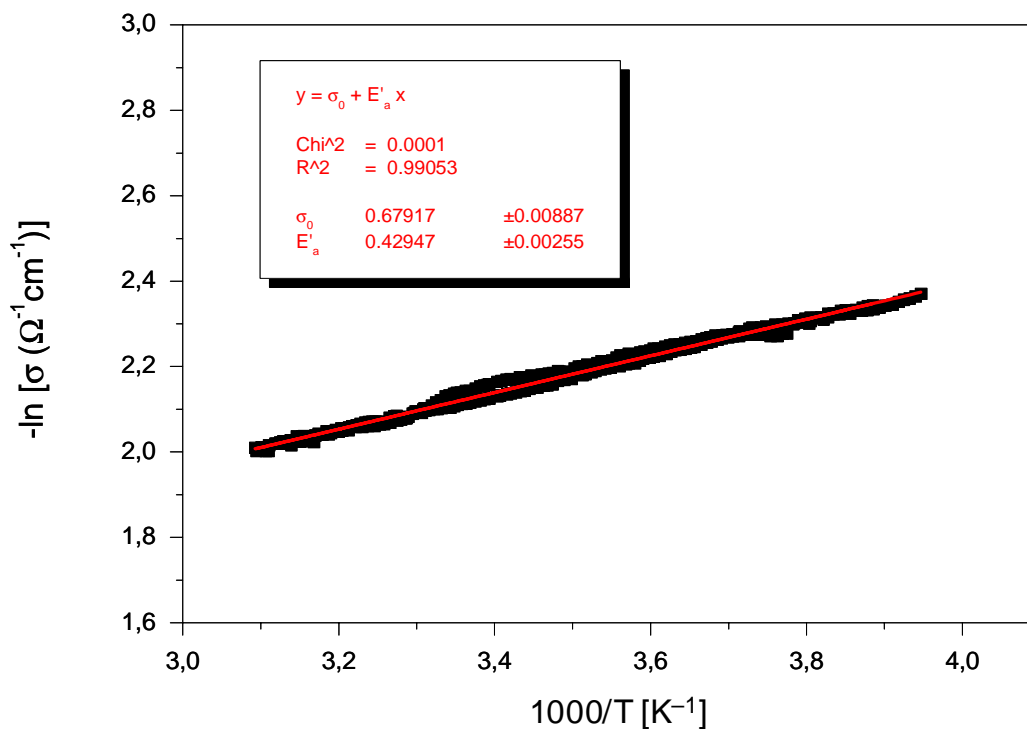
$$N_{E+\Delta E}/N_E = e^{-\Delta E/kT} \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Daraus folgt, daß bei Raumtemperatur ca. 30 % und bei 25 K ca. 0,2 % der Elektronen in der Lage sind, die Energiebarriere zu überwinden.



**Abbildung 3-59:** Graph nach Arrhenius zur Ermittlung der Bandlücke von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ . Meßpunkte in Abkühlung und Aufheizung wurden gemeinsam aufgetragen. An die Meßdaten wurde im Bereich  $1000T^{-1} \geq 14 \text{ K}^{-1}$  eine lineare Ausgleichsfunktion  $y = \sigma_0 + E_a' x$  angepaßt (rot eingezeichnet), im Bereich  $1000T^{-1} < 14 \text{ K}^{-1}$  wurde eine exponentielle Funktion  $y = \sigma_0' + (T_0' x)^s$  verwendet (blau eingezeichnet). Die drei rot eingezeichneten Meßpunkte wurden nicht berücksichtigt.

Die Messung eines weiteren Presslings mit einer im Arbeitskreis vorhanden Meßeinrichtung (Gleichstrom, Vierpunkttechnik), bei der mittels Peltier-Elementen Temperaturen von ca. 250 K bis ca. 340 K eingestellt werden konnten, ergab in diesem Temperaturbereich eine Aktivierungsenergie von 0,03701(2) eV (Abbildung 3-60), in akzeptabler Übereinstimmung mit den Messungen aus Stuttgart.



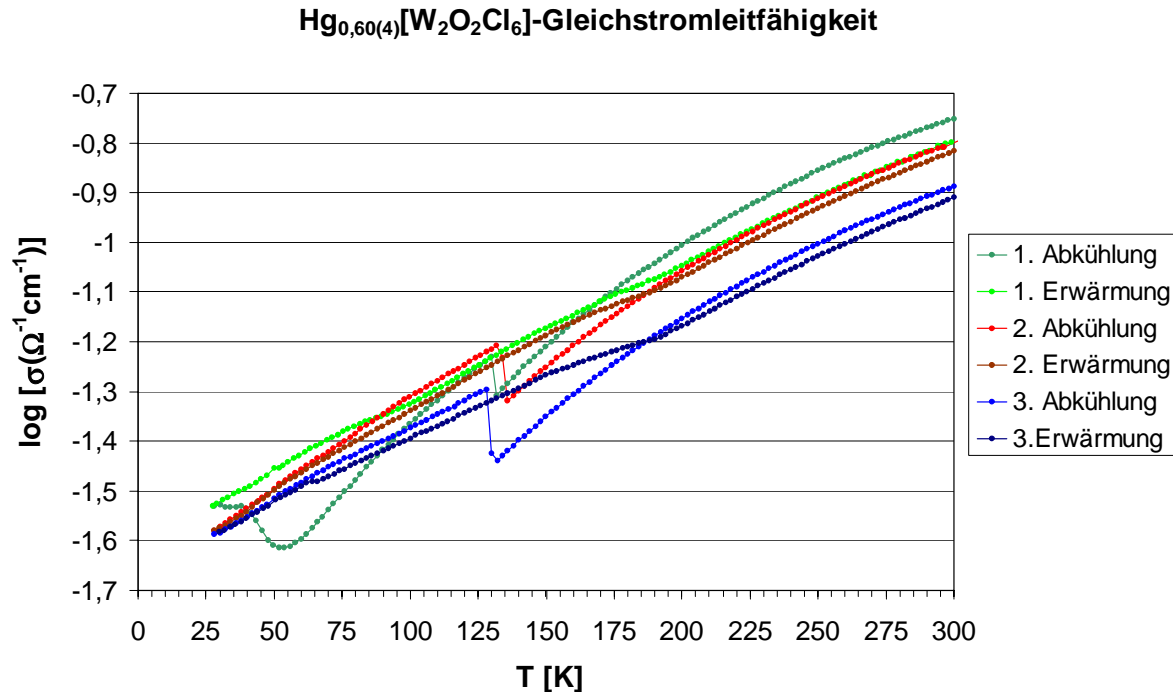
**Abbildung 3-60:** Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit eines Presslings von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Kristallen im Temperaturbereich 253 K bis 323 K. (Gleichstrom, Vierpunkttechnik, Peltier-Kühlung / -Heizung). Die Messungen in Kühlung bzw. Erwärmung wurden gemeinsam aufgetragen.

### 3.11.2 Leitfähigkeitsuntersuchung an $\text{Hg}_{0,6}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$

Ein Pressling von  $\text{Hg}_{0,6}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Kristallen<sup>i</sup> (13 mm Durchmesser, 2 mm Dicke) wurde in einen Kryostaten eingebracht und die Leitfähigkeit der Probe mittels Vier-Punkt-Technik bestimmt. Die Kontaktierung der Probe erfolgte über federbelastete Drahtstifte (Kontaktabstand 3 mm). Es wurde ein konstanter Gleichstrom von 1 mA angelegt und der Spannungsabfall über die Probe in Abhängigkeit von der Temperatur registriert, wobei nach Aufnahme eines Meßpunktes die Stromrichtung umgekehrt und die Messung bei gleicher Temperatur wiederholt wurde. Der Spannungsabfall betrug um 0,006 V bei 300 K und ca. 0,04 V bei 25 K. Die Aufnahme einer Meßkurve nahm ca. 4 bis 5 Stunden in Anspruch. Die Probe wurde in Abkühlung von 300 K bis 25 K und anschließend nochmals in Erwär-

<sup>i</sup> Hergestellt aus  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Der Pressling enthielt Reste von nicht umgesetztem  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , mit welchem die Kristallnadeln verbacken waren. Eine Elektronenstrahl-Mikroanalyse der Nadeln ergab ein Verhältnis Hg : W von 0,60(4) : 2. Die Verfeinerung eines Pulverdiffraktogramms ergab ein Verhältnis Hg : W von 0,64 : 2.

mung gemessen. Die Leitfähigkeit des Presslings betrug zu Beginn der Messung  $0,05 \text{ S cm}^{-1}$  (295 K), jedoch können verlässliche Werte des spezifischen Widerstandes nicht gegeben werden, da der Einfluß von Korngrenzeneffekten nicht bekannt ist.



**Abbildung 3-61:** Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung eines Presslings von Hg<sub>0,6</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]-Kristallen. Die Messung erfolgte in Abkühlung von 300 K auf 25 K (Abkühlkurve), anschließend wurde die Messung in umgekehrter Richtung wiederholt. Der Zyklus wurde insgesamt dreimal durchlaufen.

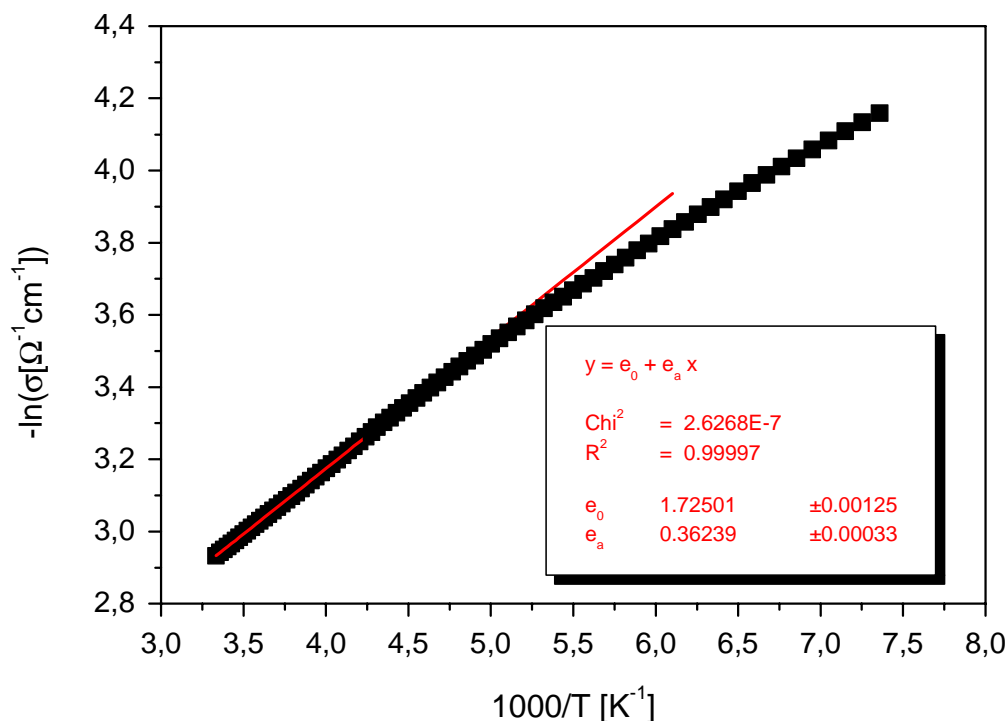
Auch weist die Abkühlkurve bei 135 K einen sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit auf. Bei der anschließenden Messung unter Erwärmung erscheint der Effekt über einen größeren Temperaturbereich verschleppt, so daß es sich hierbei eher um Artefakte denn um probeninhärente Phänomene wie etwa Ladungsdichtewellen o. ä. zu handeln scheint. Möglicherweise sind Kontaktierungsprobleme die Ursache. Bei ca. 60 K trat eine weitere Anomalie auf. Die ursprünglich gemessenen Leitfähigkeitswerte wurden zum Ende der Messung nicht mehr erreicht. Der Pressling verblieb anschließend im Kryostaten und der Meßzyklus wurden im Verlaufe von 5 Tagen noch zweimal wiederholt, wobei das Phänomen des Leitfähigkeitssprunges bei 135 K reproduziert wurde, die Anomalie bei 60 K wurde nicht mehr beobachtet. Der Pressling wies nach Beendigung der Messungen Verfärbungen im Bereich der Kontaktstellen auf, was auf beginnende Zersetzung schließen läßt. Pulverdiffraktometrische Aufnahmen der verfärbten Stellen zeigten neben dem Vorhandensein von Hg<sub>0,6</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] auch neu hinzugekommene Reflexe von HgCl<sub>2</sub>. Inwieweit jedoch eine Spannung von maximal 0,04 V ausreicht, um die Probe zu zersetzen, muß dahingestellt bleiben.

Die Auswertung der Meßdaten hinsichtlich der Bandlücke wurde daher auf die erste Messung in Abkühlung im Meßbereich zwischen 300 K und 135 K beschränkt, da diese Daten am wenigsten von Meßartefakten und Zersetzung beeinträchtigt erschienen. Wie aus Abbildung 3-62 zu erkennen ist, ergibt sich bei Auftragung des negativen natürlichen Logarithmus der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  gegen  $1000/T$ , daß die Aktivierungsenergie für den Stromtransport in  $\text{Hg}_{0,6}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  temperaturabhängig ist. Im Bereich bis etwa 235 K ergab sich ein linearer Verlauf, aus der Steigung folgt mit  $k = 8,6173 \cdot 10^{-5} \text{ eV / K}$  eine Arrhenius'sche Aktivierungsenergie von 0,031 eV in Übereinstimmung mit den Messungen an  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

Gemäß dem Boltzmann'schen Verteilungsgesetz ergibt sich für das Verhältnis der Besetzung des höherenergetischen Zustandes  $N_{E+\Delta E}$  zur Besetzung des niederenergetischen Zustandes  $N_E$ <sup>i</sup>:

$$N_E/N_{E+\Delta E} = e^{-\Delta E/kT} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

Daraus folgt, daß im gemessenen Temperaturbereich stets 20 % bis 30 % der Elektronen genug thermische Energie besitzen, um sich im Leitungsband aufzuhalten.



**Abbildung 3-62:** Graph nach Arrhenius zur Ermittlung der Bandlücke von  $\text{Hg}_{0,6}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  im Temperaturbereich von 300 K bis 135 K. Die Daten entstammen der ersten Messung in Abkühlung. Es ergibt sich eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Temperatur unterhalb von ca. 235 K. An die Meßdaten wurde im Bereich  $1000/T \leq 4,24 \text{ K}^{-1}$  eine lineare Ausgleichsfunktion  $y = e_0 + e_a x$  angepaßt (rot eingezeichnet).

<sup>i</sup> W. J. Moore, D. O. Hummel, *Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, S. 1081 (1986).

Die Qualität der Messung und der daraus ermittelten Daten ist sicherlich sehr kritisch zu beurteilen, doch sollte das Bild bezüglich der Aktivierungsenergie bzw. der Bandlücke wenigstens qualitativ richtig sein, zumal die Ergebnisse mit denen übereinstimmen, die bei den Untersuchungen von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  gewonnen werden. Eine Wiederholung der Messungen ist unumgänglich, konnte jedoch aus technischen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr erfolgen.

Nicht außer acht gelassen werden sollte angesichts der strukturellen Gegebenheiten auch die Möglichkeit einer Quecksilberionenleitung, jedoch konnten Untersuchungen hierzu nicht durchgeführt werden.

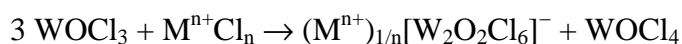


## 3.12 Übergreifende Diskussion

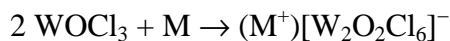
### 3.12.1 Synthese der Verbindungen

Im Verlauf der Arbeiten wurden drei Synthesewege für Metall-*di*- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate  $(M^{n+})_{1/n}[W_2O_2Cl_6]^-$  entwickelt:

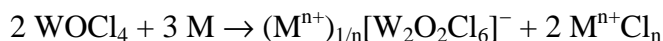
1. Disproportionierung von  $WOCl_3$  in Gegenwart des  $MCl / MCl_2$ -Salzes ( $M = K^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ):



2. Reduktion von  $WOCl_3$  durch das Metall  $M$  ( $M = Ag, Cu$ ):



3. Reduktion von  $WOCl_4$  durch einen Überschuß des Metalls  $M$  ( $M = Ag, Hg$ ):



Mit Hilfe der Methode 2 konnte auch die Bromverbindung  $Ag[W_2O_2Br_6]$  aus  $WOBBr_3$  und  $Ag$  synthetisiert werden. Die Edukte wurden miteinander verrieben und anschließend teils locker, teils zu Tabletten gepreßt, in Borosilikatglasampullen gefüllt und diese unter Vakuum verschmolzen. Die Synthesetemperaturen lagen bei 300 °C bis 400 °C. Sublimation bzw. Transport des Produktes im Temperaturgradienten konnte bei den Verbindungen, bei denen das Chlorsalz  $MCl$  bzw.  $MCl_2$  des entsprechenden Kations schlecht flüchtig ist, nur in sehr geringem Ausmaß beobachtet werden. Die Kristalle wuchsen üblicherweise auf dem Eduktkuchen auf. Wiederholt konnte die Beobachtung gemacht werden, daß Kristallnadeln, die an der Glaswand anhafteten, einen kleinen Teil des Eduktkuchen, aus dem sie sich offenbar gebildet hatten, angehoben hatten (siehe Abbildung 3-63). Dies läßt den Schluß zu, daß das Kristallwachstum bei Beteiligung schwerflüchtiger Metallhalogenide wahrscheinlich als Festkörperreaktion im bzw. auf dem Eduktkuchen vonstatten geht und sich die Kristalle während ihres Wachstums aus dem Eduktkuchen herausschieben.

Ferner konnte festgestellt werden, daß sich bei zu niedrigerer Temperatur bereits zuvor bei höherer Temperatur gebildete Kristalle wieder zersetzen. Diese Beobachtung wurde durch eine thermogravimetrische Analyse von  $Ag_{1-x}[W_2O_2Cl_6]$  gestützt, wo unter Aufheizung im offenen System bei einer Temperatur um 120 °C der Zerfall der Verbindung einsetzte.

Ebenso führen Temperaturen oberhalb etwa 500 °C zum Zerfall der Kristalle, beobachtet an Reaktionsansätzen von  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .



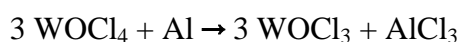
**Abbildung 3-63:**  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Kristalle, an der Ampullenwand anhaftend. Der Eduktkuchen, aus dem sie entstanden sind, wurde in den freien Raum angehoben.

Die Verbindungen können eine erhebliche Phasenbreite aufweisen, z. B. wurden an  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Kristallen röntgenographisch Zusammensetzungen von  $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ ,  $\text{Ag}_{0,64}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  und  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ermittelt. Wie in Kapitel 3.2.2. berichtet, konnte bei  $\text{K}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Kristallen ein Gradient des Kaliumgehaltes entlang der Nadelachse nicht festgestellt werden.

Als problematisch erwies sich, daß der Erfolg der Synthese unter Einsatz von  $\text{WOCl}_3$  empfindlich von der Art der Herstellung des  $\text{WOCl}_3$  abhängt.  $\text{WOCl}_3$ , welches durch chemischen Transport mit  $\text{WCl}_6$  als Transportmittel im Temperaturgradienten 450 °C  $\rightarrow$  230 °C gemäß:



hergestellt wurde<sup>i</sup>, erwies sich im Sinne obiger Reaktionsgleichungen als unreaktiv und disproportionierte unter den Synthesebedingungen lediglich zu  $\text{WOCl}_2$  und  $\text{WOCl}_4$ . Wurde das  $\text{WOCl}_3$  durch Reduktion von  $\text{WOCl}_4$  mit Aluminiumstaub bei 140 °C gemäß:



<sup>i</sup> J. Tillack, *Inorg. Synth.*, **14**, 113 (1973).

hergestellt<sup>i</sup>, resultierte ein reaktionsfähigeres Wolframoxidtrichlorid<sup>ii</sup>. Eine ICP/OES-Untersuchung von solchermaßen hergestelltem  $WOCl_3$  ergab einen Al-Gehalt von 10 mol-%, der sich röntgenographisch zuvor nicht zu erkennen gab (vgl. jedoch Kapitel 2.2.2). Möglicherweise handelt es sich um  $AlOCl$ , entstanden aus der oberflächlichen Oxidschicht der Al-Staubkörner als Sauerstoffquelle. Hauptreaktion bei Umsetzung mit  $MCl$  bzw.  $M$  blieb aber auch hier die Disproportionierung in  $WOCl_2$  und  $WOCl_4$ .

Wurden die Edukte mit Stahlstempeln zu einer Tablette gepreßt, konnte wiederholt die Beobachtung gemacht werden, daß sich die gewünschten Produkte nur an bestimmten Stellen des Presslings bildeten (Abbildung 3-64). Mit der Hypothese, daß Stahlabrieb bzw. Flugrost an den Stempeln als Katalysator für die Produktbildung wirksam ist, wurden ca. 2 mg (0,04 mmol) Eisenpulver unter einen Reaktionsansatz von 153 mg (0,5 mmol)  $WOCl_3$  und 72 mg (0,5 mmol)  $AgCl$  gemischt, das Ampullenvolumen betrug ca. 4,5 ml. Hierbei ergab sich eine vollständige Umsetzung des  $WOCl_3$  zum gewünschten Produkt  $Ag_{1-x}[W_2O_2Cl_6]$ . Auch durch Zusatz von  $AlCl_3$  zu Reaktionsansätzen von  $AgCl$  und  $WOCl_3$  konnten, allerdings schlecht reproduzierbar, verbesserte Ausbeuten erzielt werden. Die zugegebenen Mengen lagen im Bereich von 1-2 mg / ml Ampullenvolumen.

Das sich aus dem Eisenpulver unter den Reaktionsbedingungen bildende  $FeCl_3$  ist ebenso wie  $AlCl_3$  als guter Gasphasenkomplexbildner bekannt<sup>iii,iv</sup>. Es könnte so das Metallhalogenid mobilisieren, welches sonst bei den Temperaturen, die für die Synthese der Chlorverbindungen gewählt werden mußten (um 400 °C), nicht hinreichend flüchtig ist. Durch Laserablations-MS-Spektren konnte gezeigt werden, daß weder Fe noch Al in das dergestalt synthetisierte Produkt eingebaut wurden.

Die Zugabe von  $WCl_6$  als Transportmittel für  $WOCl_3$  in einer Menge von 8 mg / ml Ampullenvolumen führte nicht zu besseren Ausbeuten bzw. zu einem chemischen Transport der Zielverbindung.

---

i Al-Pulver wurde im dynamischen Vakuum durch allmähliches Erhitzen auf eine Temperatur von 200 °C getrocknet.  $WOCl_4$ , welches im Überschuß eingesetzt wurde, wurde mit Al innig vermörsert und in einer evakuierten Glasampulle auf eine Temperatur von 140 °C erhitzt, wobei gemäß obiger Reaktionsgleichung die Umsetzung zu  $WOCl_3$  und  $AlCl_3$  erfolgte. Nachdem das gebildete  $AlCl_3$  bei einer Temperatur von 220 °C vom gebildeten  $WOCl_3$  absublimiert worden war, wurde die Ampulle geöffnet, das Produkt zerstoßen und in einem Schlenkrohr mit Glasfilterplatte mit trockenem Dichlormethan gewaschen. Das so gewonnene  $WOCl_3$  zersetzt sich im Gegensatz zu über chemischem Transport hergestelltem  $WOCl_3$  rasch unter Blaufärbung an Luft. Vorschrift nach P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, J. L. Frost, P. R. Marshall, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A.*, **1968**, 1061-1064.

ii Messerle et al. etwa berichten bei  $WCl_4$  über deutliche Vorteile bezüglich der Reaktivität von bei niedrigeren Temperaturen hergestelltem feindispersen Material gegenüber durch chemischen Transport bei höheren Temperaturen hergestelltem  $WCl_4$  (V. Kolesnichenko, D. C. Swenson, L. Messerle, *Inorg. Chem.*, **37**, 3257-3262 (1998)).

iii H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **414**, 151-159 (1975).

iv H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **479**, 105-112 (1981).



**Abbildung 3-64:** Nadeln von  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ , auf einem Eduktpressling ( $\varnothing = 6 \text{ mm}$ ) aufgewachsen.

Wurde die Zielverbindung durch direkte Reduktion von  $\text{WOCl}_4$  mit dem entsprechenden Metall in elementarer Form hergestellt, das  $\text{WOCl}_3$  also quasi *in situ* erzeugt, wurden verbesserte Ausbeuten auch ohne Fe-Zusatz erzielt. Möglicherweise wirkt auch der bei der Reaktion entstehende Metallchloridüberschuß förderlich auf die Ausbeute, ebenso wie ein Überschuß von  $\text{WOCl}_4$ , welcher der Bildung von  $\text{WOCl}_2$  entgegenwirken vermag.

Nichtsdestotrotz blieben die Synthesen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Ausbeuten schwierig. Mitunter konnten trotz Eisen- oder  $\text{AlCl}_3$ -Zusatz oder der Verwendung von  $\text{WOCl}_4$  nur wenige Kristalle des gewünschten Produktes erhalten werden. Statt dessen bildete sich  $\text{WOCl}_2$  oder es wurde rekristallisiertes  $\text{WOCl}_3$  gefunden. Bei den Versuchen mit  $\text{AlCl}_3$  als Transportmittel dürften die zugegebenen Mengen deutlich zu gering gewesen sein.

Entscheidend für eine gute Ausbeute bei der Synthese ist offenbar, ob es gelingt, die Bildung der  $(\text{M}^{n+})_{1/n}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Verbindungen zu initiieren, bevor eine Disproportionierung von  $\text{WOCl}_3$  in  $\text{WOCl}_2$  und  $\text{WOCl}_4$  erfolgt<sup>i</sup>. Erst die Synthese von  $(\text{Hg}^{2+})_{0,5}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  brachte, vermutlich aufgrund der hervorragenden Flüchtigkeit von  $\text{HgCl}_2$  zusammen mit der Anwendung eines  $\text{WOCl}_4$ -Überschusses, den Durchbruch. Hier konnten regelmäßig gute bis vollständige Umsetzungen erzielt werden.

<sup>i</sup> Die Disproportionierung von  $\text{WOCl}_3$  beginnt im offenen System bei Temperaturen oberhalb  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.12.2 Interpretation der Leitfähigkeitsmessungen

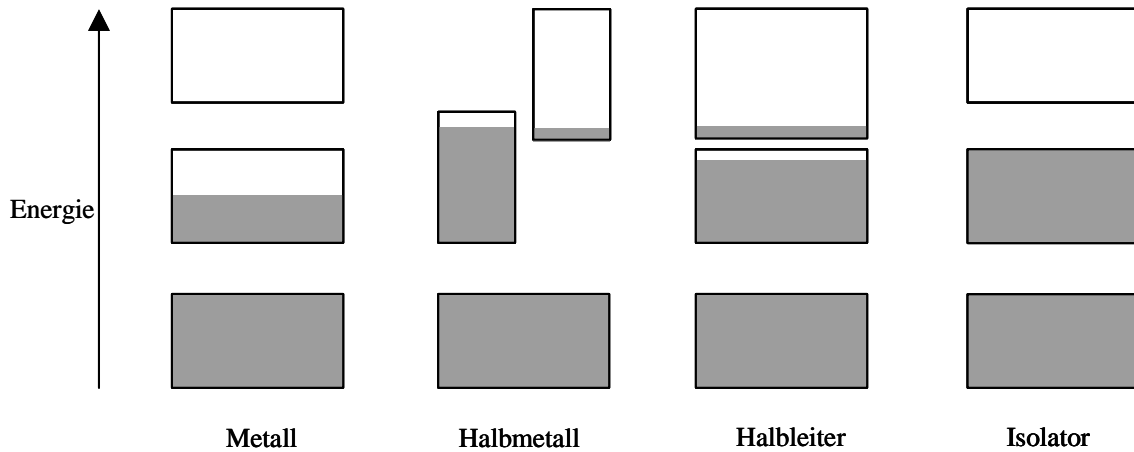
Die für  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  und  $\text{Hg}_{0,6}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bestimmten Aktivierungsenergien bezüglich des Stromtransportes betragen bei Raumtemperatur um 0,03 eV.

PERRIN *et al.* bestimmten an  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Nadeln bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von  $8,15 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , das Verhalten bei Abkühlung sei das eines Halbleiters, nähere Angaben wurden nicht gemacht<sup>i</sup>.

In der Festkörperphysikalischen Literatur findet man eine Unterteilung kristalliner Substanzen nach Metall, Halbmetall, Halbleiter und Isolator. Metalle sind danach Substanzen, die ein mit Elektronen teilbesetztes Band aufweisen, wobei die Besetzung zwischen 10 % und 90 % liegt. Die Leitfähigkeit liegt im Bereich von  $10^5$  bis  $10^{10} \text{ S cm}^{-1}$ . Temperaturerhöhung bewirkt eine Verringerung der Leitfähigkeit durch verstärkte Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomrümpfen. Halbmetalle sind Substanzen, die ein nahezu vollständig gefülltes Band besitzen, welches jedoch mit einem leeren Band überlappt. Da die Bänder in der Nähe der Bandkanten nur eine geringe Steigung besitzen, ist die sog. „Fermi-Geschwindigkeit“ der Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus gering, die Beweglichkeit und damit die Leitfähigkeit sind vergleichsweise schlecht (ca.  $10^2 - 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ), Temperaturerhöhung führt aber wie bei Metallen zur Verringerung der Leitfähigkeit. Bei Halbleitern befindet sich knapp oberhalb eines vollbesetzten Bandes ein leeres Band, in welches Elektronen durch Zufuhr thermischer Energie überwechseln können. Es entstehen Elektronen-Lochpaare, die die elektrische Leitfähigkeit bewirken. Temperaturerhöhung bewirkt eine Zunahme der Ladungsträger und damit eine Zunahme der Leitfähigkeit. Diese bewegt sich bei Raumtemperatur üblicherweise im Bereich zwischen  $10^{-9}$  bis  $10^2 \text{ S cm}^{-1}$ . Im Falle eines Isolators liegt oberhalb eines vollbesetzten Bandes eine breite verbotene Zone, die von den Elektronen auch bei Energiezufuhr nicht überwunden werden kann, die Leitfähigkeit ist kleiner  $10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$ .

Die Leitfähigkeit der di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate liegt also bei Raumtemperatur im Bereich zwischen Halbleiter und Halbmetall. Auch die Bandstrukturrechnungen, denen zufolge das Fermi-Niveau in einem Bereich flach verlaufender Bänder liegt, sprechen für die Interpretation als Halbmetall. Jedoch ist das Temperaturverhalten das eines Halbleiters; die Leitfähigkeit nimmt mit der Temperatur drastisch ab.

<sup>i</sup> S. Imhaine, C. Perrin, M. Sergent, *Mat. Res. Bull.*, **33(6)**, 927-933 (1998).



**Abbildung 3-65:** Schematische Darstellung der Besetzung der Energiebänder durch Elektronen für Metall, Halbmetall, Halbleiter und Isolator. Eingefärbte Flächen kennzeichnen die mit Elektronen besetzten Bereiche. Darstellung nach KITTEL „Einführung in die Festkörperphysik“<sup>i</sup>.

Andererseits weisen die Bänder nur in einer Raumrichtung eine nennenswerte Dispersion auf, die Verbindungen sind also eindimensionale Leiter. Die Perkolationschwelle derartige Systeme liegt jedoch bei 100 %, d. h. es müssen 100 % der Bindungen intakt sein, um eine metallische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Diese Bedingung war bei den gemessenen Proben mit Sicherheit nicht erfüllt. Zum einen bewirkt allein schon die Entropie einen gewissen Grad an Gitterdefekten, zum anderen wurden die Kristalle bei der Probenpräparation (Presslinge) stark mechanisch belastet. Die Bindungsdilatationen und -brüche führen lokal zur Entstehung von Potentialbarrieren, welche durch thermisch aktivierte Übergänge unter Beteiligung von Phononen überwunden werden müssen. Bei entsprechend hoher Defektkonzentration bzw. bei entsprechend niedriger Dimensionalität des Leiters kann dann ein Metall-Nichtmetall-Übergang erfolgen (sog. Anderson-Übergang)<sup>ii</sup>. Eine Beziehung für der Tunnelwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur wurde zunächst von ANDERSON aufgestellt und von MOTT auf die Leitfähigkeitseigenschaften amorpher Festkörper angewandt (*Variable Range –Hopping Mechanism*). Wie in Kapitel 3.11.1 erwähnt, wird der VRH-Mechanismus auch zur Beschreibung der Leitfähigkeit einer Reihe kristalliner Verbindungen herangezogen, bei denen Elektronendonatoren und -akzeptoren eine größere räumliche Distanz aufweisen<sup>iii,iv</sup>.

<sup>i</sup> Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg, München und J. Wiley & Sons, Frankfurt (1973).

<sup>ii</sup> W. Tremel, R. Seshardi, E. W. Finckh, *Chem. unserer Zeit*, **35(1)**, 42-58 (2001).

<sup>iii</sup> M. J. Sienko, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 55556-5559 (1959).

<sup>iv</sup> R. Pocha, D. Johrendt, N. Bingfang, M. M. Abd-Elmeguid, *J. Am. Chem. Soc.*, **127(24)**, 8732-8740 (2005).

Insofern scheint es auch möglich zu sein, daß die di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate doch metallische Leiter sind, welche jedoch einem Anderson-Übergang unterliegen.

Klassisches Beispiel sowohl für eindimensionale Metalle als auch für die Bedeutung der Perkolation sind die sog. Krogmann'schen Salze, Verbindungen aus Stapeln partiell oxidiertes quadratisch-planarer Platinkomplexe, welche kurze Pt–Pt-Abstände um 2,9 Å aufweisen und die allgemeine Zusammensetzung  $A_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{1-x} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $A_{2-x}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot y \text{H}_2\text{O}$  ( $A = \text{Alkali, Erdalkali}$ ) besitzen<sup>i</sup>. Die Verbindungen sollten gemäß ihrer Bandstruktur sowie optischen Reflexionsmessungen<sup>ii</sup> zufolge metallisches Leitfähigkeitsverhalten zeigen. Ebenso sind die Verbindungen Pauli-Paramagneten. Tatsächlich jedoch offenbaren die Kristalle eine individuell stark variable Leitfähigkeit von  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  bis  $3 \cdot 10^2 \text{ S cm}^{-1}$  bei einem positiven Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten<sup>iii</sup>. Ferner nimmt die Leitfähigkeit eines Kristalls bei mechanischer Belastung (Biegen des Kristalls) deutlich ab.

Derartige Reflexionsmessungen wären auch bei di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframaten nützlich, um einen tieferen Einblick in die Leitfähigkeitseigenschaften zu erhalten und um entscheiden zu können, ob die aus den Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Aktivierungsenergien auf der Überwindung von Bandlücken beruhen oder auf Perkolationsphänomene im Sinne der Anderson-Mott-Theorie zurückzuführen sind und die Substanzen daher als Halbleiter oder als Halbmetall bzw. Metall zu klassifizieren sind.

### 3.12.3 Interpretation der strukturellen Ergebnisse

Die di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate stellen eine Substanzklasse gemischtvalenter Clusterverbindungen<sup>iv</sup> da.

1967 stellten ROBIN und DAY<sup>v</sup> eine dreiteilige Klassifikation gemischtvalenter Verbindungen auf. In gemischtvalenten Verbindungen der Klasse I befinden sich die Metallionen unterschiedlicher Valenz auf Lagen unterschiedlicher Symmetrie und Ligandenfeldstärke,

<sup>i</sup> K. Krogmann, *Angew. Chem.*, **81**, 10-17 (1969).

<sup>ii</sup> H. P. Geserich, H. D. Hausen, K. Krogmann, P. Stampel, *Phys. Stat. Sol. (A)*, **9**, 187-191 (1972).

<sup>iii</sup> P. Würfel, H. D. Hausen, K. Krogmann, P. Stampel, *Phys. Stat. Sol. (A)*, **10**, 537-541 (1972).

<sup>iv</sup> „Cluster sind eine Gruppe von zwei oder mehr Metallatomen, die durch eine Metall-Metall-Bindung zusammengehalten werden“; D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, *The chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH, Weinheim (1990).

<sup>v</sup> M. B. Robin, P. Day, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.*, **10**, 247-422 (1967).

so daß die Ionisierungsenergien der beiden Ionen (jeweils bezogen auf die reduzierte Form) stark voneinander verschieden sind. Ein Elektronenübergang von einem zum anderen Ion findet nicht statt; den betreffenden Ionen können somit definierte Valenzzustände zugewiesen werden. Die Verbindungen sind elektrische Isolatoren und das magnetische sowie das spektroskopische Verhalten ergibt sich aus der Summe der Eigenschaften der isolierten Ionen. Ein Beispiel hierfür ist  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ .

In Verbindungen der Klasse III befinden sich reduziertes Ion und oxidiertes Ion auf kristallographisch identischen Lagen, so daß der Unterschied der Ionisierungsenergien Null ist; die Elektronen sind delokalisiert und eine Unterscheidbarkeit der beiden Ionen ist *a priori* nicht gegeben. Gemischtvalente Systeme der Klasse III können ferner in die Subklassen III-A und III-B unterteilt werden, abhängig davon, ob diskrete polynucleare Cluster vorliegen (Klasse III-A) oder nicht (Klasse III-B). Die spektroskopischen Eigenschaften der Klasse III-A-Verbindungen lassen sich nicht aus denen der konstituierenden Ionen ableiten, sondern weisen durch die gemischtvalenten Wechselwirkungen intensive Absorptionen im sichtbaren Bereich des Spektrums auf. Ein Beispiel ist  $\text{W}_6\text{Br}_{14}$ <sup>i</sup>. Klasse III-B-Verbindungen sind metallisch, die Elektronen sind delokalisiert, sie besitzen metallischen Glanz, eine entsprechende Leitfähigkeit und sind Ferromagneten oder Pauli-Paramagneten. Als Beispiel wäre die Substanzfamilie der Wolframbronzen  $(\text{Na}, \text{K})_{1-x}\text{WO}_3$  anzuführen. Klasse II-Verbindungen liegen in ihren Eigenschaften zwischen Klasse I und den Klasse III-Verbindungen. Die kristallographische Lage von reduziertem Ion und oxidiertem Ion ist verschieden; sie sind somit unterscheidbar, die chemische Umgebung ist jedoch ähnlich. Eine Delokalisation der Elektronen findet statt, wobei das angeregte Elektron unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten auf den beiden Lagen besitzt. Meist existiert ein verbrückender Ligand zwischen beiden Metallatomen unterschiedlicher Valenz. Die Verbindungen sind oft Halbleiter, zeigen bei niedrigen Temperaturen ferromagnetische oder antiferromagnetische Kopplungen. Die Spektren zeigen sowohl die Übergänge der konstituierenden Ionen als auch neue Übergänge, die auf die gemischtvalenten Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Ein klassisches Beispiel ist die Verbindung  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  alias Preussisch-Blau.

Demnach wären aufgrund der kristallographischen Ununterscheidbarkeit der Wolframato- me und ihres direkten Kontaktes die di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate als Klasse-III-Verbindungen einzuordnen, da sie diskrete polynucleare Cluster aufweisen, wären sie als III-A-Verbindungen anzusehen. Doch existieren ausgedehnte Wechselwir-

<sup>i</sup> J. Sassmannshausen, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1312-1320 (1994).



kungen zwischen den Clustereinheiten, die Verbindungen zeigen metallischem Glanz und Verhalten sich hinsichtlich ihres Magnetismus wie Metalle, wenn auch ihre elektrische Leitfähigkeit die eines Halbleiters zu sein scheint. Daher sind die Verbindungen letztlich klar als III-B zu klassifizieren.  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$  muß aufgrund der kristallographischen Unterscheidbarkeit der Wolframatome als Klasse II-Verbindung eingestuft werden. Jedoch ist ihre chemische Umgebung der Atome W(1) und W(2) *de facto* identisch und vollkommen vergleichbar mit der der di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate, so daß sich die elektronische Struktur der Verbindung nicht wesentlich von der der di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate unterscheiden dürfte.

VON SCHNERING *et al.* sprechen in ihrer Publikation der Struktur des  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  von der Verbindung als in einem Intercalat in einem erweiterten Sinne. Charakteristisches Kennzeichen von Intercalaten ist die reversible Einlagerung variabler Mengen von Gastionen, üblicherweise gemäß dem Reaktionsschema<sup>i</sup>:



Hierbei bleibt die Wirtsstruktur, meist in aufgeweiteter Form, erhalten. Im Falle von  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  konnte sowohl die Bildung des Produktes gemäß obigem Reaktionsschema als auch eine über einen weiten Bereich variable Zusammensetzung nachgewiesen werden. Aussagen hinsichtlich reversibler Intercalation und Deintercalation der Ionen können aufgrund des Fehlens entsprechender Untersuchungen nicht gemacht werden. Auch erfolgt, ausgehend von der Struktur des  $\text{WOCl}_3$ , eine Rekonstruktion dessen Struktur. Zwar bleiben die  ${}^\infty_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Stränge als Hauptmerkmal der Struktur erhalten, jedoch erfolgt eine Umorganisation der Stränge hinsichtlich der gegenseitigen Orientierung. Bislang sind Intercalate der Wolframoxidhalogenide lediglich in Form von  $\text{Li}_x\text{WO}_2\text{Cl}_2$ <sup>ii</sup> und  $\text{Na}_x\text{WO}_2\text{Cl}_2$  ( $x = 0 - 2$ )<sup>iii</sup> bekannt, strukturanalytische Daten existieren von letzterem System. Die Autoren konnten im Bereich zwischen  $x = 0$  und  $x = 2$  die Existenz von vier Phasen mit ihren Homogenitätsgebieten nachweisen. Die Struktur der zugrundeliegenden Wirtsverbindung  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  ist aufgrund von Verzwilligung und Stapelfehlordnung bislang nicht im Detail aufgeklärt, doch handelt es sich um einen verzerrten  $\text{SnF}_4$ -Typ<sup>iv</sup> mit  $\text{WO}_{4/2}\text{Cl}_2$ -Oktaedern als Baueinheiten. Strukturell aufgeklärt wurden  $\text{Na}_{1,0}\text{WO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Na}_{1,54}\text{WO}_2\text{Cl}_2$ . Bei letz-

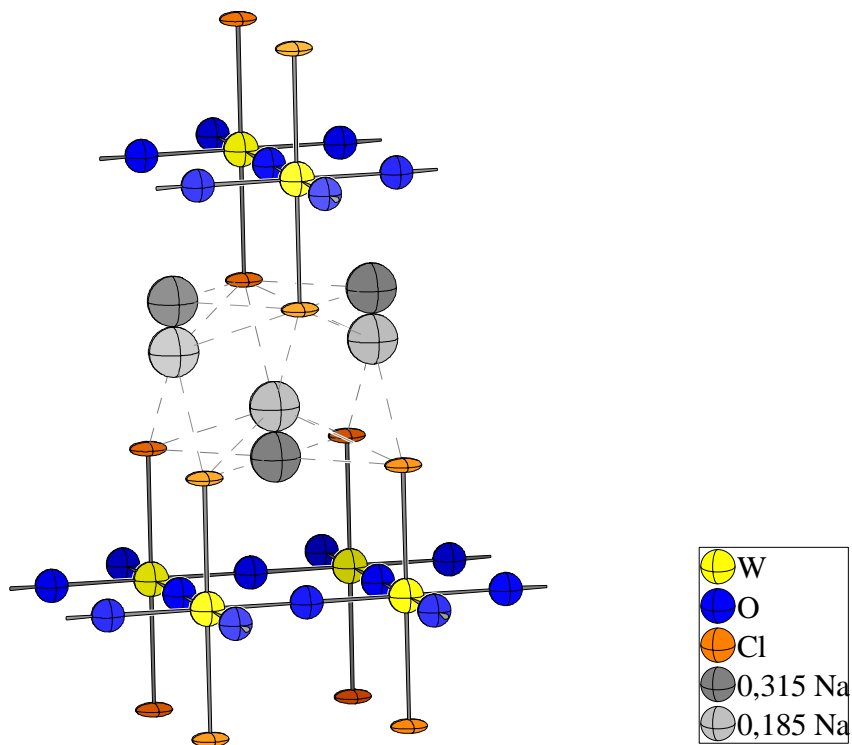
<sup>i</sup> W. Tremel, R. Seshardi, E. W. Finckh, *Chem. i. u. Z.*, **35**(1), 42-58 (2001).

<sup>ii</sup> J. F. Ackerman, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 165 (1988).

<sup>iii</sup> J. L. Nowinski, P. G. Bruce, Z. V. Hauptmann, V. C. Gibson, A. Shaw, *J. Solid State Chem.*, **89**, 202-207 (1990).

<sup>iv</sup> R Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften*, **49**, 254-255 (1962).

terer sind die  ${}^{\infty}_2[\text{WO}_{4/2}\text{Cl}_2]$ -Netze wie in der Wirtsverbindung im Sinne des  $\text{SnF}_4$ -Typs gestapelt (vgl. Kapitel 1.1, Abbildung 1-3), während bei einer Zusammensetzung von  $\text{Na}_{1,0}\text{WO}_2\text{Cl}_2$  eine geänderte Anordnung der Schichten vorliegt (Abbildung 3-66).



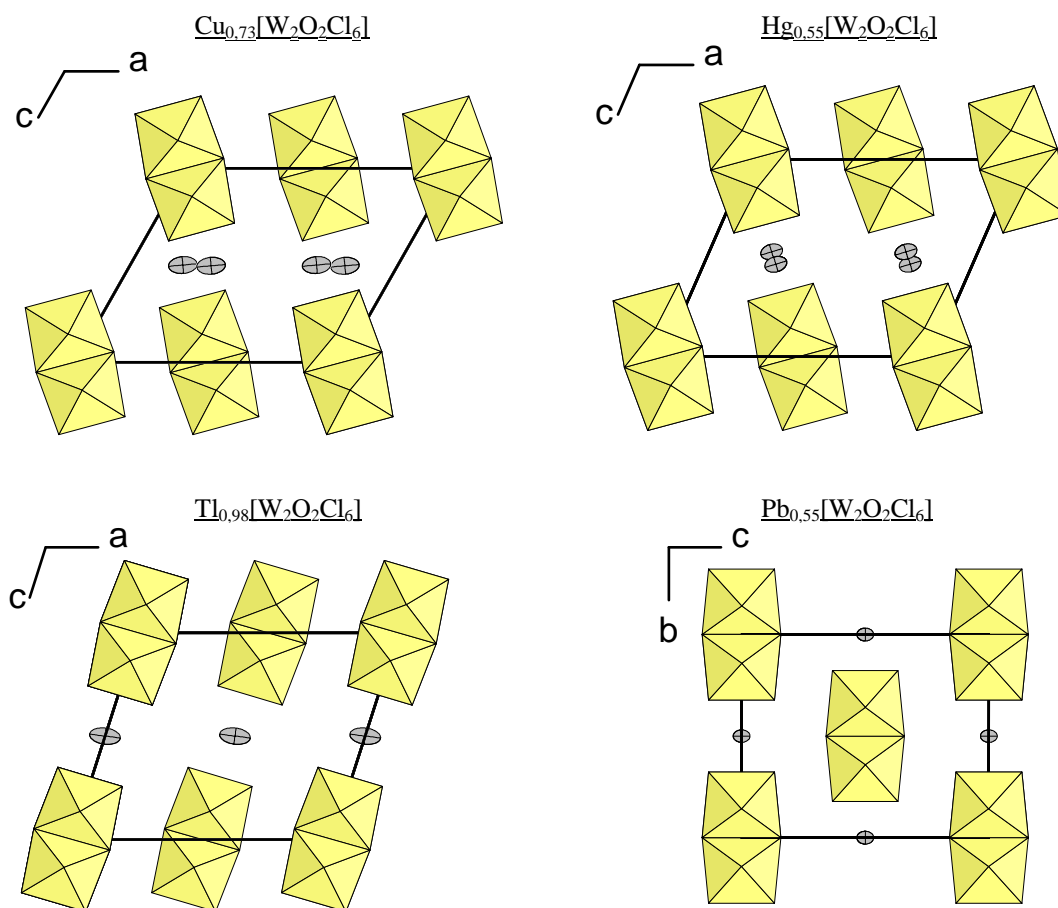
**Abbildung 3-66:** Struktur von  $\text{Na}_1\text{WO}_2\text{Cl}_2$  nach BRUCE und NOWINSKI<sup>i</sup>, ermittelt aus Neutronen-Pulverbeugungsdaten. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.

Daher erscheint es gerechtfertigt, die di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate als Intercalate von  $\text{WOCl}_3$  bzw.  $\text{WOBr}_3$  zu bezeichnen. Leitfähigkeit und Magnetismus sind durch Abgabe der Elektronen der Gastatome in das Leitfähigkeitsband des  $\text{WOCl}_3$  bzw.  $\text{WOBr}_3$ -Gerüsts zu erklären.

Entsprechend der gegenseitigen Anordnung der  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{X}_6]^-$ -Oktaederstränge können die di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate in drei bzw. vier Varianten klassifiziert werden, die nach der ersten in der entsprechenden Variante beschriebenen Verbindung benannt werden sollen (Abbildung 3-67). Bisher wurden in der Literatur der  $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ und der  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ beschrieben: Bei letzterer sind die  ${}^{\infty}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge innerhalb der Schichten, die durch die Verknüpfung der Stränge durch die Kationen entstehen, bezüglich ihrer stranginternen Translationsperiode alle auf gleicher Höhe angeordnet. Die Kationen sind achtfach koordiniert und die Schichten sind im Sinne eines Gradstapels angeordnet, wobei die Stapelfolge als *AB* zu charakterisieren

<sup>i</sup> J. L. Nowinski, I. Abrahams, V. C. Gibson, P. G. Bruce, *J. Solid State Chem.*, **94**, 254-259 (1991).

ist (vgl. Kap. 3.4.3). Beim  $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ sind die Stränge in den Schichten jeweils um eine halbe Translationsperiode versetzt angeordnet, wodurch eine Koordinationszahl von sechs für das Kation erzielt wird. Die Stapelung der Schichten ist als AA zu bezeichnen, wobei die Schichten noch um den monoklinen Winkel  $\beta$  seitlich versetzt sind (vgl. Kapitel 3.5.3).



**Abbildung 3-67:** Übersicht über die Anordnung der Oktaederstränge in den di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrachlorodiwolfraten. Aufsicht auf die Elementarzellen ausgewählter Vertreter.

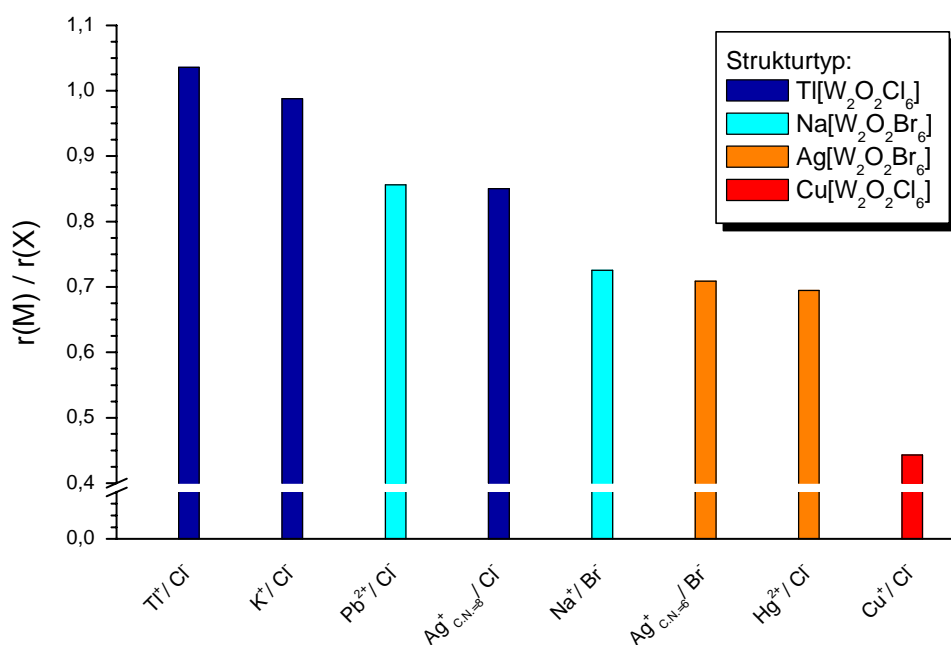
Mit dieser Arbeit wurden nun als neue Varianten der  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typ sowie der  $\text{Cu}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typ gefunden. Bei ersterem entspricht die Anordnung der Oktaederstränge in den Schichten dem  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ, jedoch erfolgt die Packung der Schichten dann analog zum  $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ.

Der  $\text{Cu}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typ ist hingegen eher als  $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Subtyp denn als eigenständiger Typus aufzufassen, da die Anordnung der Oktaederstränge innerhalb der Schichten und auch das Packungsprinzip der Schichten bei beiden Typen prinzipiell gleich ist. Der Unterschied besteht darin, daß die Stränge in den Schichten des  $\text{Cu}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typs deutlich um ihre zweizählige Symmetrieachse gegeneinander verdreht sind (vergleiche Abbildung

3-44), so daß eine Koordinationszahl des Kations von vier resultiert, während im  $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ die Stränge in den Schichten nahezu parallel angeordnet sind (siehe Abbildung 3-67). Damit einher geht eine deutliche Vergrößerung des monoklinen Winkels  $\beta$ ; der Unterschied zwischen dem im  $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ kristallisierenden  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ( $\beta = 113,645(3)^\circ$ ) und  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ( $\beta = 119,169(2)^\circ$ ) beträgt  $6,5^\circ$ . Zusammen mit der erwähnten veränderten Koordination des Kations können die beiden Verbindungen im strengen Sinne nicht mehr als isotyp angesehen werden, die Situation ist besser durch den Begriff der Homöotypie beschrieben<sup>i</sup>.

Aufgrund der Anordnung der  $[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]^-$ -Stränge in der Struktur von  $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$  kann auch diese Verbindung unter dem  $\text{Cu}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typ eingeordnet werden.

Das Auftreten der Strukturtypen der di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate kann mit dem Ionenradius des Kations in Zusammenhang gebracht werden (Abbildung 3-68). Demnach tritt der  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typ bevorzugt bei größeren Kationen wie  $\text{Tl}^+$  und  $\text{K}^+$  auf. Bei Verkleinerung der Kationen tritt zunächst der  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ auf, bevor dann durch geänderte Anordnung der Oktaederstränge im  $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ - bzw.  $\text{Cu}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typ auch den Koordinationsansprüchen kleinerer Kationen wie  $\text{Hg}^{2+}$  und schließlich  $\text{Cu}^+$  Rechnung getragen werden kann.



**Abbildung 3-68:** Auftreten der Strukturtypen der di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate in Abhängigkeit vom Ionenradius<sup>ii</sup> des Kations, normiert auf den des Halogenatoms. Die Formeln der Verbindungen sind verkürzt anhand von Kation und Halogen wiedergegeben.

<sup>i</sup> U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 3. Aufl, S. 21, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1996).

<sup>ii</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).

Der Abstand der aus der Verknüpfung der Oktaederstränge durch die Kationen hervorgegangenen Schichten ist innerhalb des  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ - und  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typs weitgehend unabhängig vom Kation und beträgt bei den Chloroverbindungen um 6,08 Å. Eine Aufweitung des Abstandes um 0,1 Å ist sowohl bei der Chloro- wie bei den Bromoverbindungen beim Übergang zum  $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ festzustellen. Nochmals um 0,1 Å vergrößert ist der Schichtabstand bei  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  (Tabelle 3-77).

Jedoch bleiben die Gründe für die unterschiedliche Anordnung der Schichten beim  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ - und  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ unklar: Obwohl  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Pb}^{2+}$  nahezu gleiche Ionenradien aufweisen, der Abstand der zweizähligen Symmetrieachsen der Oktaederstränge zueinander nahezu gleich ist und dementsprechend auch das Volumen der Koordinationspolyeder nahezu identisch ist (Tabelle 3-77), wird eine unterschiedliche Anordnung der Schichten realisiert. Der Unterschied besteht darin, daß die Schichten im  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ symmetriebedingt eben sind, während die Schichten der im  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typ kristallisierenden Verbindungen leicht gewellt sind. Die Oktaederstränge der Schichten sind hier um ihre zweizählige Achse gegeneinander verdreht, wodurch für das Kation vier kürzere und vier längere Abstände zu den Halogenatomen resultieren, während beim  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ acht gleich lange Abstände existieren.

Nicht auszuschließen ist ferner, daß zwischen dem  $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ und  $\text{Cu}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typ bei entsprechender Größe des Kations durch sukzessive Verdrehung der Oktaederstränge auch ein fließender Übergang möglich ist.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß sich die Strukturen der Vertreter dieser Verbindungsklasse, trotz der in erster Näherung starren und von den Kationen unbeeinflussten Oktaederstränge, welche die Struktur dominieren, erstaunlich flexibel auf die Koordinationsbedürfnisse einer Vielzahl unterschiedlicher ein- und zweiwertiger Kationen einzustellen vermögen. Auch hinsichtlich einer Klassifikation der Kationen in „harte“ und „weiche“ Lewis-Säuren werden Verbindungen mit beiden Kationentypen beobachtet, so die Natrium-Brom-Verbindung und die Kalium-Chlor-Verbindung mit „harten“ Kationen, während das  $\text{Hg}^{2+}$ -Ion als „weich“ zu klassifizieren ist. Mit der trigonal-prismatischen Koordination von Quecksilber in  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  und Silber in  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  – in Form der bei tiefen Temperaturen präferierten Umgebung auch in  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  – werden in diesen Verbindungen Koordinationsumgebungen für die Kationen realisiert, die in deren Kristallchemie bislang unbekannt waren.

**Tabelle 3-77:** Koordinationszahl (C.N.), Ionenradius und Volumen des Koordinationspolyeders der  $M^{n+}$ -Kationen sowie Abstand der Oktaederstränge und Abstand der Schichten in den di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolfraten. Soweit zu einer Verbindung mehrere Kristalle unterschiedlichen Kationengehaltes gemessen wurden, ist nur ein Beispiel aufgeführt.

Verbindung	C.N. ( $M^{n+}$ )	$r(M^{n+})^{ii}$ [pm]	Volumen Koordi- nationspolyeder ( $M^{n+}$ ) [ $\text{\AA}^3$ ]	Abstand Oktaeder- stränge [ $\text{\AA}$ ] <sup>iii</sup>	Abstand Schichten [ $\text{\AA}$ ]
$\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	8	173	52,02	10,5651(3)	6,0470(2)
$\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	8	165	47,04	10,196(3)	6,1121(18)
$\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	8	143	42,66	9,8975(4)	6,0666(3)
$\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	8	142	41,86	9,8663(3)	6,1062(2)
$\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	6	116	20,06	9,6752(8)	6,2334(5)
$\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	4	74	6,17	9,4661(5)	6,3433(3)
$\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]^{iv}$	8	132	47,31	10,4003(10)	6,5024(8)
$\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$	6	129	23,61	10,3535(8) $\text{\AA}$	6,6197(6)

Obwohl die geometrischen Parameter der  $\text{W}_2\text{O}_2\text{X}_6$ -Oktaederstränge, wie erwähnt, in erster Näherung von der Art des Kations nur wenig beeinflusst werden, so lassen sich doch bei näherem Hinsehen gewisse Trends erkennen: Sind die terminalen Halogenatome einer  $\text{W}_2\text{Cl}_6$ -Einheit gleichmäßig vom elektrostatischen Potential des Kations beeinflusst, wie etwa in den orthorhombisch kristallisierenden Verbindungen  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  oder in  $\text{Na}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ , so resultieren gleich lange Abstände der terminalen Halogenatomen zu den Wolframatomen, im Falle der Chlorverbindung 2,3952(16)  $\text{\AA}$ . Die leichte Verdrehung der Oktaederstränge bei  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  und  $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bewirkt für das Kation eine 4+4-Koordination, wobei der Abstand zum Chloratom Cl(2) jeweils um ca. 0,13  $\text{\AA}$  länger ist als zu Cl(3). Als Konsequenz findet sich zunächst eine geringfügige Verkürzung des Abstandes W–Cl(2) um 0,003 $\text{\AA}$  bzw. 0,01  $\text{\AA}$  gegenüber dem Abstand W–Cl(3). In gleicher Weise wird bei  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ , wo die Kontakte des  $\text{Hg}^{2+}$ -Ions zu Cl(2) jeweils um 0,1  $\text{\AA}$  länger sind als die Kontakte zu Cl(3), für den W–Cl(2)-Abstand ein um ca. 0,01  $\text{\AA}$  kleinerer Wert gefunden als für den Abstand W–Cl(3). Bei der Silberverbindung  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  sind die Abstände vom Aufenthaltsmaximum des Silberatoms zu den Chloratomen Cl(2) bei 295 K

<sup>i</sup> Berechnet mit Hilfe von *KPLOT* (Rudolf Hundt, *KPLOT*, Programm zur Handhabung von Kristallstrukturen, Universität Bonn, 1979 - 2005.)

<sup>ii</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).

<sup>iii</sup> Definiert als Abstand der zweizähligen Symmetrieachsen der Oktaederstränge.

<sup>iv</sup> Y.-Q. Zheng, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1415-1418 (1998).

um bis zu 0,7 Å länger als zu den Chloratomen Cl(3), was sich nun in einer deutlichen Verkürzung des Abstandes W–Cl(2) auf 2,3620(12) Å niederschlägt. Der Abstand W–Cl(3) bleibt jedoch mit 2,4037(18) Å *de facto* genau so lang wie der Abstand, der in der Bleiverbindung gefunden wurde. Schließlich betragen die Unterschiede in den Kupfer–Chlor-Kontakten in  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bis zu 1,35 Å, so daß der Abstand W–Cl(2) hier nur noch 2,349(2) Å beträgt, während der Abstand W–Cl(3) wiederum mit 2,398(2) Å im Bereich des üblichen Wertes gefunden wird. Die starke Unterbesetzung der Kationenlage in  $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  macht sich in einer deutlichen Verkürzung sowohl des W–Cl(2)- wie auch des W–Cl(3)-Abstandes bemerkbar, diese betragen nur noch 2,3477(17) Å bzw. 2,372(2) Å. Werden die terminalen Chloratome letztendlich gar nicht mehr von den Kationen beeinflusst, wie in der Struktur des  $\text{WOCl}_3$ , ergibt sich ein Abstand von 2,290(5) Å. Andererseits muten die Verkürzungen der W–Cl-Abstände dann merkwürdig an, falls man davon ausgeht, daß die *lokale* Beeinflussung der terminalen Chloratome durch das elektrostatische Potential der umgebenden Kationen die Veränderung der W–Cl-Bindungslänge bewirkt. Da die Kationenpositionen unterbesetzt sind, sollten sich je nach lokaler Besetzung oder Nichtbesetzung der Kationenlage unterschiedlich lange W–Cl-Bindungen ergeben, die sich in der Strukturverfeinerung entweder in starker Restelektronendichte in der Nähe der Chloratome oder in elongierten Ellipsoiden bemerkbar machen müßten. Beides wurde jedoch nicht gefunden.

Die Abstände der Wolframatome zu den verbrückenden Chloratomen zeigen eine sehr geringe Schwankungsbreite, die Werte betragen im Mittel über alle Verbindungen  $2,396 \text{ Å} \pm 0,007 \text{ Å}$ . Ebenso ist der W–O-Abstand bzw. die dem Abstand W–O–W entsprechende Gitterkonstante in allen Vertretern, inklusive der bromhaltigen Verbindungen, nahezu identisch und beträgt im Mittel  $1,885 \text{ Å} \pm 0,003 \text{ Å}$ . Lediglich  $\text{WOCl}_3$  weicht hiervon um 0,05 Å in Richtung eines größeren Wertes ab. Eine graphische Darstellung ist weiter unten in Abbildung 3-72 gegeben.

SCHÄFER und v. SCHNERING haben eine Beziehung für die Abschätzung der Länge einer Metall–Metall-Bindung  $d(M-M)$  in zwei- und dreikernigen Clustern mit kantenverknüpften Oktaedern in Abhängigkeit von der Größe der Ligandenmatrix aufgestellt<sup>i</sup>:

$$d(M-M) = 0,63 \cdot r(X^-) + k \quad \text{Gleichung 3-8}$$

<sup>i</sup> H. Schäfer, H. G. v. Schnering, *Angew. Chemie*, **76**, 833-868 (1964).

Hierbei ist  $r(X^-)$  der Ionenradius der Halogenatome nach PAULING<sup>i</sup> und  $k$  eine Konstante, die für Niob- und Tantalverbindungen den Wert 2,00 Å und für Molybdän- und Wolframverbindungen den Wert 1,70 Å besitzt. Mit  $r(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Br}^-) = 1,96 \text{ \AA}$  und  $r(\text{I}^-) = 2,20 \text{ \AA}$  ergibt sich als Erwartungswert für den W–W-Abstand der Chloroverbindungen 2,84 Å, für die Bromoverbindungen 2,93 Å und für  $\text{WOI}_3$  3,09 Å. Ein Vergleich mit Tabelle 3-78 zeigt eine nur mäßige Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Weiterhin ist nach PAULING der absolute Abstand  $d(M-M)$  in Relation zum Abstand im metallischen Element ein Maß für die Bindungsstärke<sup>ii</sup>. COTTON zufolge geben, wie in Kapitel 2.2.3 ausgeführt, die Bindungswinkel bezüglich der verbrückenden Liganden der kantenverknüpften Oktaeder (d.h. die Winkel  $(\mu-L)-M-(\mu-L)$  bzw.  $M-(\mu-L)-M$ ) einen Hinweis auf attraktive oder repulsive Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen<sup>ii</sup>. Von SCHÄFER und v. SCHNERING stammt ein Vorschlag für eine Parametrisierung dieser Vorstellungen, welcher besagt, daß die relative Auslenkung der Metallatome aus den Zentren der idealisierten kantenverknüpften Oktaeder ein Maß für die Bindungsstärke darstelle<sup>iii</sup>. Mit  $d(M-M)_{\text{ideal}} = \bar{d}(M-X) \cdot \sqrt{2}$  ergibt sich gemäß der Formel

$$\Delta d/d = \frac{d(M-M)_{\text{ideal}} - d(M-M)_{\text{experimentell}}}{d(M-M)_{\text{ideal}}} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

(vgl. auch Abbildung 3-69), für  $\text{WOCl}_3$  bei einem mittleren Metall-Halogen-Abstand  $\bar{d}(M-X)$  von 2,344 Å und einem experimentellen W–W-Abstand von 2,99 Å:

$$\Delta d/d = \frac{(2,344 \text{ \AA} \cdot \sqrt{2}) - 2,99 \text{ \AA}}{2,344 \text{ \AA} \cdot \sqrt{2}} = +0,098 \quad \text{Gleichung 3-10}$$

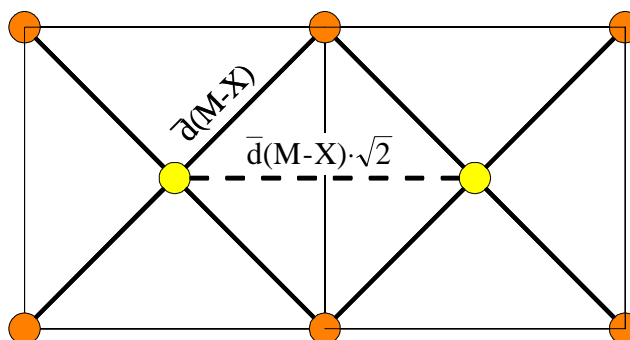
Dies weist auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Metallzentren hin. Für  $\text{NbOCl}_3$  ergibt sich hingegen mit  $\bar{d}(M-X) = 2,410 \text{ \AA}$  und  $d(M-M) = 3,911 \text{ \AA}$  ein Wert von  $\Delta d/d = -0,148$ , gleichbedeutend mit einer repulsiven Wechselwirkung. Die di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate weisen durchweg hohe Werte zwischen +0,14 und +0,16 auf.

<sup>i</sup> L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH, Weinheim (1962).

<sup>ii</sup> F. A. Cotton, D. De Marco, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, **20**, 3048-3051 (1981).

<sup>iii</sup> Y.-Q. Zheng, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1415-1418 (1998).





**Abbildung 3-69:** Idealisiertes kantenverknüpftes Oktaederpaar nach SCHÄFER und v. SCHNERING. Bei einem mittleren Abstand der Metallatome zu den Liganden von  $\bar{d}(M-X)$  beträgt der „ideale“  $M-M$ -Abstand  $\sqrt{2} \cdot \bar{d}(M-X)$  ( $=d(M-M)_{\text{ideal}}$ ).

**Tabelle 3-78:** Übersicht über die Wolfram–Sauerstoff-, Wolfram–Halogen- und Wolfram–Wolfram-Bindungslängen [Å] (bzw. die korrespondierenden Werte für NbOCl<sub>3</sub>) sowie die  $\Delta d/d$ -Werte nach Schäfer und v. Schneringi bei den bisher bekannten di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframatensowie WOCl<sub>3</sub>, WOI<sub>3</sub> und NbOCl<sub>3</sub>.

Verbindung	$M-O$	$M-X(1)$	$M-X(1)'$	$M-X(2)$	$\frac{M-X(3)}{M-X(2)'}$	$M-M$	$\Delta d/d$
NbOCl <sub>3</sub> <sup>ii</sup>	1,758(3) / 2,203(3)	2,5452(15)	2,5452(15)	2,2744(15)	2,2744(15)	3,9108(15)	-0,148
WOI <sub>3</sub> <sup>iii</sup>	1,8831(6)	2,6975(12)	2,6975(12)	2,7300(13)	2,7300(13)	3,102(1)	0,192
WOCl <sub>3</sub>	1,9294(11)	2,399(5)	2,399(5)	2,288(5)	2,288(5)	2,990(4)	0,098
Ag <sub>0,18</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	1,88380(10)	2,397(2)	2,4068(14)	2,3477(17)	2,372(2)	2,8949(4)	0,140
Ag <sub>0,62</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	1,88330(10)	2,393(2)	2,3916(18)	2,3628(19)	2,395(3)	2,8631(5)	0,151
Cu <sub>0,73</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	1,8838(2)	2,395(2)	2,412(2)	2,349(2)	2,398(2)	2,8931(7)	0,144
Cu <sub>0,77</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	1,8836(2)	2,396(3)	2,408(3)	2,350(3)	2,402(3)	2,8865(9)	0,146
Cu <sub>0,83</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	1,8840(3)	2,382(4)	2,393(4)	2,363(5)	2,411(5)	2,8705(14)	0,150
K <sub>0,84</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	1,8891(3)	2,386(6)	2,401(4)	2,385(4)	2,396(6)	2,8590(2)	0,155
Tl <sub>0,98</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	1,8899(1)	2,3892(10)	2,3947(10)	2,3882(10)	2,3908(10)	2,8670(3)	0,152
Ag <sub>1,0</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	1,88173(4)	2,4082(11)	2,3919(15)	2,3620(12)	2,4037(18)	2,8572(3)	0,155
Pb <sub>0,55</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	1,8830(1)	2,3933(17)	2,3933(17)	2,3952(16)	2,3952(16)	2,8370(7)	0,162
Hg <sub>0,55</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	1,8812(2)	2,390(3)	2,393(3)	2,387(3)	2,400(3)	2,8441(11)	0,159
Ag <sub>0,79</sub> [W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ]	1,8890(3)	2,5404(12)	2,5323(13)	2,5440(13)	2,5331(14)	2,9677(10)	0,173
Na[W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>iv</sup>	1,888(1)	2,537(2)	2,537(2)	2,525(2)	2,525(2)	2,9458(9)	0,177

<sup>i</sup> H. Schäfer, H. G. v. Schnering, *Angew. Chemie*, **76**, 833 (1964).

<sup>ii</sup> M. Ströbele, H.-M. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 488-491 (2002).

<sup>iii</sup> B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 127-135 (1987).

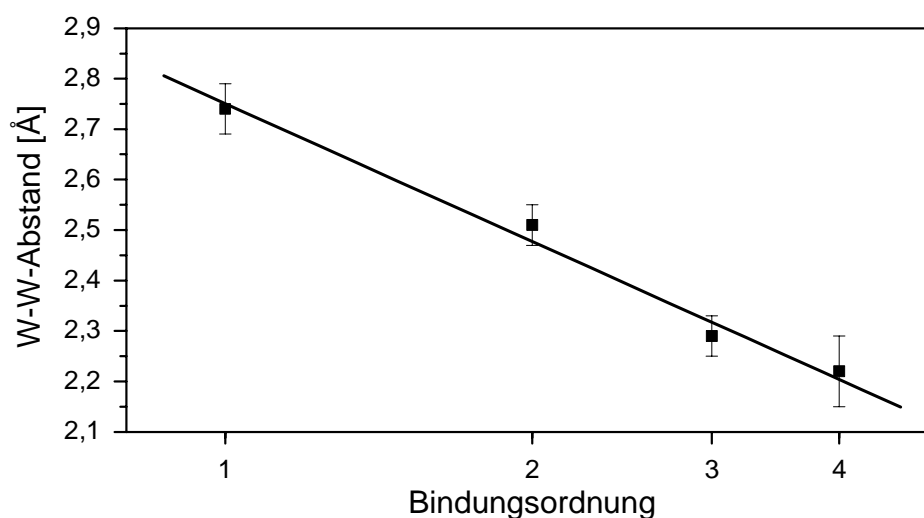
<sup>iv</sup> Y.-Q. Zheng, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1415-1418 (1998).

Die Brauchbarkeit dieser Kennzahl wird aber dadurch stark eingeschränkt, daß eine deutliche Abhängigkeit des Wertes von der Ligandenmatrix gegeben ist: So weist  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  mit  $\Delta d/d = 0,177$  einen höheren Wert auf als die von der Oxidationszahl des Wolframatoms her vergleichbaren Chloroverbindungen  $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  und  $\text{Ag}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  ( $\Delta d/d = 0,152$  bzw.  $0,155$ ), so daß nur Verbindungen mit identischer Ligandenmatrix auf diese Weise ohne Einschränkungen verglichen werden können. Inwieweit der deutliche Unterschied in den  $\Delta d/d$ -Werten von  $\text{WOCl}_3^{\text{i}}$  und  $\text{WOI}_3^{\text{ii}}$  auf eine stärkere W–W-Wechselwirkung in der Iodverbindung trotz größerem W–W-Abstand hinweist, dürfte demnach zumindest zweifelhaft sein und müßte ggf. durch theoretische Rechnungen geklärt werden.

Nach L. PAULING besteht für Kohlenstoffverbindungen ein logarithmischer Zusammenhang zwischen dem Kernabstand  $d$  (in pm) und der Bindungsgrad  $n$ :

$$d_n = d_{n=1} - 71 \log n \quad \text{Gleichung 3-11}$$

HUHEEY *et al.* haben gezeigt, daß zwischen der W–W-Bindungslänge und dem Bindungsgrad in dinuclearen Wolfram-Alkoxoverbindungen ein ähnlicher Zusammenhang besteht (Abbildung 3-70)<sup>iii</sup>.



**Abbildung 3-70:** Logarithmische Abhängigkeit der W–W-Bindungslänge von der Bindungsordnung in dinuclearen Wolfram-Alkoxokomplexen nach HUHEEY *et al.*<sup>iii</sup>.

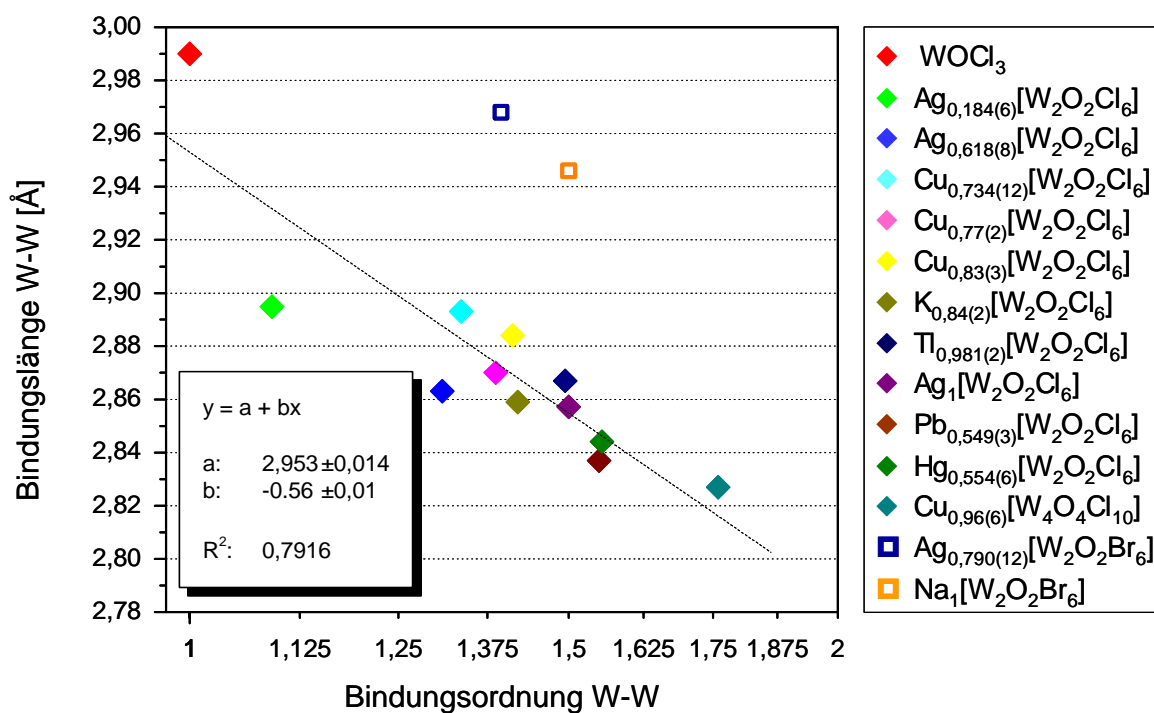
<sup>i</sup>  $d(\text{W-W}) = 2,990 \text{ \AA}$ ,  $\Delta d/d = 0,098$

<sup>ii</sup>  $d(\text{W-W}) = 3,102 \text{ \AA}$ ,  $\Delta d/d = 0,192$

<sup>iii</sup> J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., S. 266, Walter de Gruyter, Berlin, New York, (1995).

Wie aus Abbildung 3-71 hervorgeht, zeigt sich auch bei den di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframat, daß bei Einbringung zusätzlicher Elektronen in das System und damit zunehmender Reduktion der  $W_2$ -Clustereinheiten eine kontinuierliche Schrumpfung der W–W-Bindungslänge erfolgt<sup>i</sup>. Dies steht in Übereinstimmung mit den Erwartungen, die aus dem COHP-Diagramm der W–W-Bindung abgeleitet werden können (siehe Kapitel 3.9).

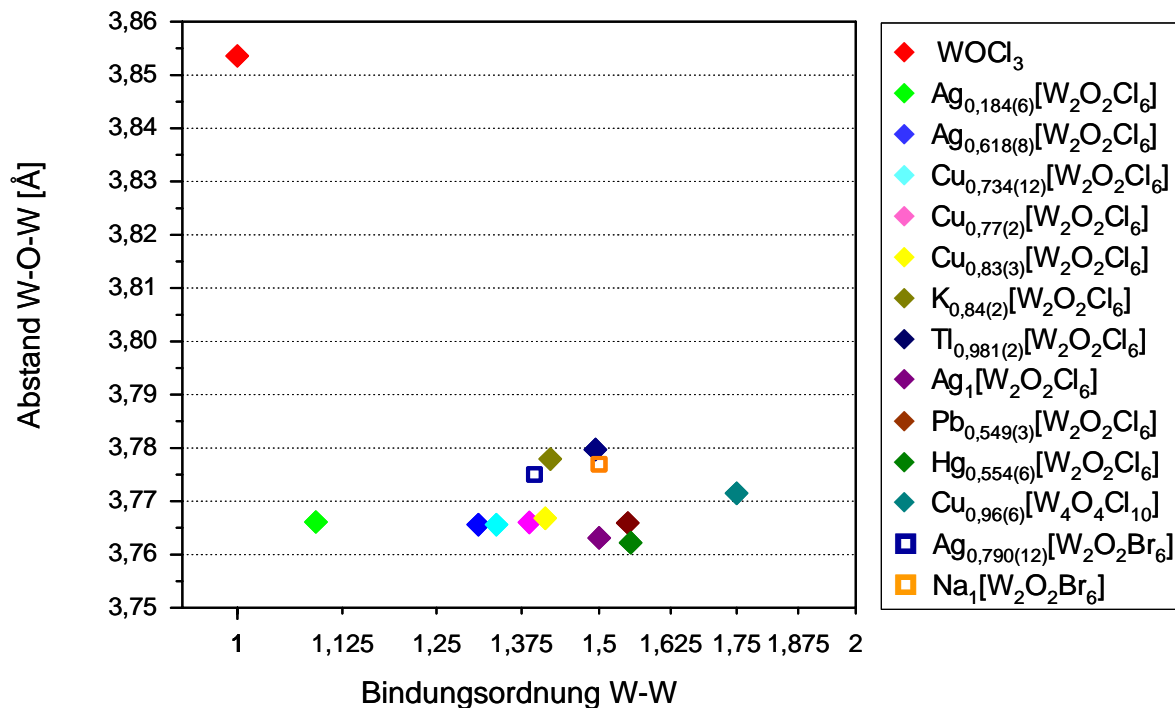
Erstellt man ein analoges Diagramm für den W–O–W-Abstand, d.h. dem Wert der Gitterkonstanten, die der Verlaufsrichtung der Oktaederstränge entspricht, so fällt auf, daß, ausgehend von  $WOCl_3$ , bereits bei einer geringfügigen Reduktion der  $[W_2O_2Cl_6]$ -Stränge eine deutlich Abnahme des W–O–W-Abstandes erfolgt ( $-0,05 \text{ \AA}$ ). Jedoch hat anschließend die Zuführung weiterer Elektronen keine Auswirkung auf die Bindungslänge mehr. Der Abstand – unter Einschluß der beiden bekannten Bromoverbindungen – behält einen konstanten Wert von  $3,77 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$  (Abbildung 3-72).



**Abbildung 3-71:** Abhängigkeit der W–W-Bindungslänge der di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate,  $Cu_{0,96}[W_4O_4Cl_{10}]$  und  $WOCl_3$  von der Bindungsordnung<sup>ii</sup> der  $W_2$ -Clustereinheit. Die Bromoverbindungen wurden bei der Erstellung der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt. Die Abszissenachse ist logarithmisch skaliert.

<sup>i</sup> Inwieweit der Zusammenhang zwischen W–W-Bindungslänge und dem Logarithmus der W–W-Bindungsordnung tatsächlich linear ist, kann aus dem kleinen Bereich, innerhalb dessen die Abszissenwerte liegen, nicht mit letzter Sicherheit festgestellt werden.

<sup>ii</sup> Diese wurde errechnet nach: Bindungsordnung = 6 – Oxidationszahl (W).

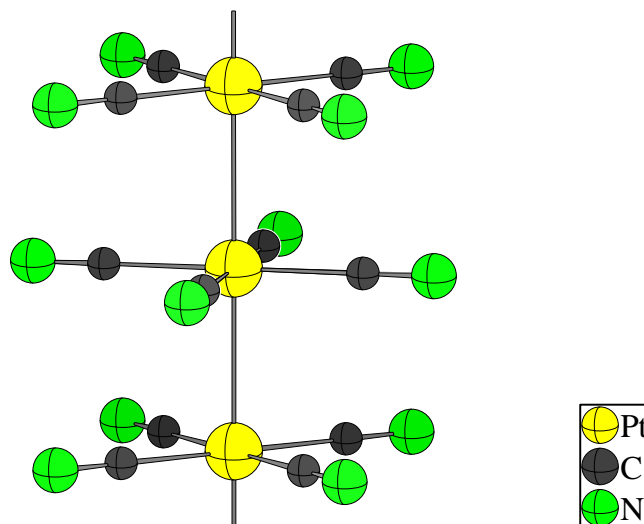


**Abbildung 3-72:** Abhängigkeit des W–O–W-Abstandes der di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate, Cu<sub>0,96</sub>[W<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>] und WCl<sub>3</sub> von der Bindungsordnung der W<sub>2</sub>-Clustereinheit. Die Abszissenachse ist logarithmisch skaliert.

Am Beispiel von Hg<sub>0,74</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] und Ag<sub>0,8</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>] konnte gezeigt werden, daß die di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate ein temperaturunabhängiges paramagnetisches Moment aufweisen, die sie als Pauli-Paramagnete charakterisieren. Die Suszeptibilitäten liegen zwischen  $200 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $350 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Ein derartiges Verhalten ist charakteristisch für Metalle, aber auch für Halbleiter, welche an der Grenze zu Metallen stehen<sup>i</sup>. In Bezug auf die Leitfähigkeit zeigen die Verbindungen makroskopisch nichtmetallisches Verhalten, d. h. es existiert eine positiver Wert der Aktivierungsenergie für den Stromtransport, die Leitfähigkeit steigt mit der Temperatur an. Gemäß den Bandstrukturrechnungen befindet sich das Fermi-niveau im Bereich von Bändern, welche hauptsächlich aus Wolfram-*d*-Zuständen gebildet werden und die im Bereich des Fermi-niveaus nur geringe Steigung aufweisen. Danach wären die Verbindungen als Halbmetalle einzustufen. Nicht zuletzt anhand von Parallelen zu den Krogmann'schen Salzen (vgl. Abbildung 3-73) hinsichtlich der eindimensionalen Verknüpfung der Bauelemente sowie der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie kann aber auch vermutet werden, daß die di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate als Metalle anzusehen sind und daß die

<sup>i</sup> Landold-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer-Verlag, Heidelberg, Göttingen (1962), Kap. 29 51

Abweichung vom metallischen Leitungsverhalten auf Kristallbaufehlern und Störstellen beruht (siehe auch Kapitel 3.12.2).

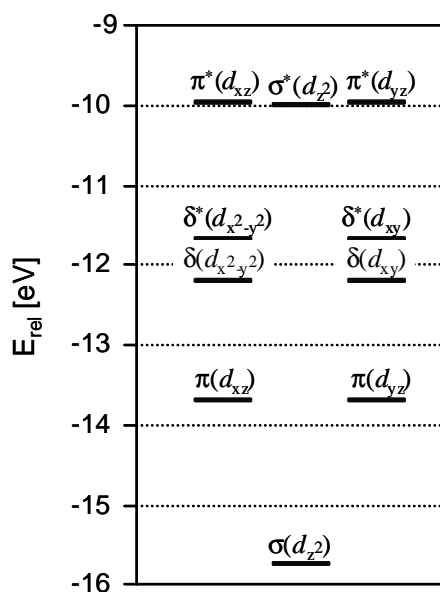


**Abbildung 3-73:** Ausschnitt aus der Struktur von Kalium-tetracyanoplatinat-chlorid-hydrat  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,32}(\text{H}_2\text{O})_{2,6}$  nach KROGMANN und HAUSEN<sup>i</sup>. Die Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt.

Als Modell für entsprechende Molybdän- und Wolframverbindungen mit Alkoxoliganden (siehe Abbildung 3-79) haben COTTON *et al.* das Molekülorbitalschema von  $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\mu_2\text{-OH})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  berechnet<sup>ii</sup>. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit dieses Modellsystems zu den  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Oktaederpaaren sollen die Ergebnisse von COTTON *et al.* mit der Bandstruktur von  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  verglichen werden. Die Koordinatensysteme der beiden Molybdänatome wurden so gewählt, daß die jeweiligen  $z$ -Achsen aufeinander zuweisen und die  $x$ -Achsen jeweils in Richtung der terminalen Sauerstoffatome zeigen. Das Schema für die aus den  $d$ -Orbitalen der Molybdänatome hervorgegangenen Molekülorbitale des isolierten  $\text{Mo}_2^{8+}$ -Clusters (d.h. ohne Ligandeneinfluß) ist in Abbildung 3-74 gezeigt. Es gleicht dem MO-Schema, welches zur Erklärung der ekliptischen Anordnung der Liganden aufgrund einer Vierfachbindung z. B. im  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Ion herangezogen wird.

<sup>i</sup> K. Krogmann, H. D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **358**, 67-81 (1968).

<sup>ii</sup> L. B. Anderson, F. A. Cotton, D. De Marco, A. Fang, W. H. Ilsley, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5078 (1981).



**Abbildung 3-74:** MO-Schema eines  $\text{Mo}_2^{8+}$ -Clusters nach COTTON *et al.*<sup>i</sup>. Dargestellt sind nur Orbitale, welche hauptsächlich (> 88%) aus  $d$ -Anteilen gebildet werden.

Im Falle des isolierten  $\text{Mo}_2^{8+}$ -Ions wären das  $\sigma(d_{z2})$ -Orbital ( $a_g$ -Symmetrie,  $C_{2h}$ ) zweifach und die beiden entarteten  $\pi$ -Orbitale einfach mit Elektronen besetzt, es ergibt sich eine Doppelbindung. Im Falle von  $\text{WOCl}_3$  wäre nur das  $\sigma(d_{z2})$ -Orbital besetzt. Bei Berücksichtigung der Liganden wird das  $\sigma$ -Orbital unter dem Einfluß der (terminalen) Chloratome in zwei Orbitale aufgespalten<sup>ii</sup>. Die Mulliken-Population des  $\sigma(d_{z2})$ -Orbitals wurde zu 1,81 bestimmt, damit trägt dieses Orbital zu einem erheblichen Teil zur Mo–Mo-Bindung bei. Das  $\pi(d_{yz})$ -Orbital wechselwirkt schwach mit den verbrückenden Sauerstoffatomen wie auch mit den Chloratomen, die Mulliken-Population fällt mit 0,72 deutlich geringer aus. Von besonderem Interesse ist nun das  $\pi(d_{xz})$ -Orbital ( $b_u$ -Symmetrie,  $C_{2h}$ ). Dieses ist einerseits entlang der Mo–Mo-Achse ausgerichtet, andererseits weist es in Richtung der terminalen Sauerstoffliganden, die Mulliken-Population ist mit 1,98 noch etwas höher als die des  $\sigma(d_{z2})$ -Orbitals<sup>iii</sup>. In Wechselwirkung mit den terminalen Chloratomen sowie den verbrückenden Sauerstoffatomen wird dieses Orbital in mehrere Niveaus aufgespalten, wobei ein Orbital mit überwiegendem  $\pi(d_{xz})$ -Beitrag das HOMO<sup>iv</sup> des Gesamtsystems bildet.

<sup>i</sup> L. B. Anderson, F. A. Cotton, D. De Marco, A. Fang, W. H. Ilsley, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5078 (1981).

<sup>ii</sup> Diese befinden sich, in Bezug auf die Energieniveaus des tiefstliegenden Orbitals (–26,2 eV) und des höchsten besetzten Orbitals (–11,1 eV) der Gesamtverbindung, 62% und 85 % über dem tiefstliegenden Orbital. Im Falle von  $\text{Ti}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  können aus den vorliegenden Rechnungen die den  $\sigma(d_{z2})$ -Orbitalen in  $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\mu_2\text{-OH})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  entsprechenden Bänder nicht zweifelsfrei lokalisiert werden.

<sup>iii</sup> Weitere Orbitale mit nennenswerten Mulliken-Populationen  $M_P$  ( $M_P > \frac{1}{4} M_{P_{\text{Max}}}$  als willkürliche Grenze) sind das  $\delta(x^2-y^2)$ -Orbital ( $M_P = 0,79$ ), das  $\pi^*(d_{yz})$ -Orbital ( $M_P = 0,77$ ) und das  $\delta^*(x^2-y^2)$ -Orbital ( $M_P = 0,56$ ).

<sup>iv</sup> Highest Occupied Molecular Orbital

Daraus ergibt sich, daß die Besetzung dieses Molekülorbitals bzw. im Falle des polymeren Festkörpers eines daraus hervorgehenden Bandes mit unterschiedlicher Zahl an Elektronen (z.B. 0 Elektronen in  $\text{WOCl}_3$  und  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OEt})_6$ <sup>i</sup>, 1 Elektron pro  $\text{W}_2$ -Einheit in  $\text{Ti}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ , 2 Elektronen in  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2$ <sup>ii</sup>, vgl. auch die weiteren in Abbildung 3-71 aufgeführten Verbindungen) zu schrumpfenden W–W-Bindungslängen führen muß. Weiterhin weist im Falle von  $\text{WOCl}_3$  und seiner Intercalate das  $\pi(d_{xz})$ -Orbital in Richtung auf die jeweils oberhalb und unterhalb einer  $[\text{W}_2\text{Cl}_6]$ -Einheit befindlichen Nachbareinheiten. In Abbildung 3-72 wurde festgestellt, daß ausgehend von  $\text{WOCl}_3$  mit seinem offenkundig unbesetzten  $\pi(d_{xz})$ -Orbital bzw. einem überwiegend daraus hervorgehenden Band bereits die Zuführung einer geringen Zahl von Elektronen eine Schrumpfung des W–O–W-Abstandes bewirkt, der dann allerdings bei Einbau weiterer Elektronen konstant bleibt. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß durch die Besetzung der  $\pi(d_{xz})$ -Orbitale mit Elektronen bindende Wechselwirkungen zwischen benachbarten  $\text{W}_2$ -Clustern entstehen, die eine Kontraktion des W–O–W-Abstandes bewirken, wobei jedoch die sterische Abstoßung zwischen Wolfram- und Sauerstoffatomen der Kontraktion eine Grenze setzt. Weiterhin wären die betreffenden Elektronen entlang der Kette delokalisiert und würden damit zu eindimensionaler halbmetallischer oder auch metallischer Leitfähigkeit führen und zwanglos den Pauli-Paramagnetismus erklären.

Die kubischen Wolframbronzen  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ <sup>iii</sup> zeigen bei einem Wert von  $x > 0,2-0,3$  metallisches Verhalten. Strukturell können sie als Intercalate des  $\text{ReO}_3$ -Typs aufgefasst werden, wobei die in der Struktur des  $\text{ReO}_3$  bzw.  $\text{WO}_3$ <sup>iv</sup> unbesetzten Oktaederlücken mit wechselnden Mengen an Alkalimetallatomen aufgefüllt sind. Der W–O-Abstand beträgt z. B. in  $\text{Na}_{0,39}\text{WO}_3$  1,908 Å – dies sind 0,02 Å mehr als der Durchschnittswert bei den di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframat<sup>v</sup> – und steigt mit dem Natriumgehalt geringfügig an. In der triklinen Modifikation des  $\text{WO}_3$  beträgt der mittlere W–O-Abstand hingegen 1,937 Å<sup>vi</sup>.

<sup>i</sup> F. A. Cotton, D. De Marco, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, **20**, 3048-3051 (1981).

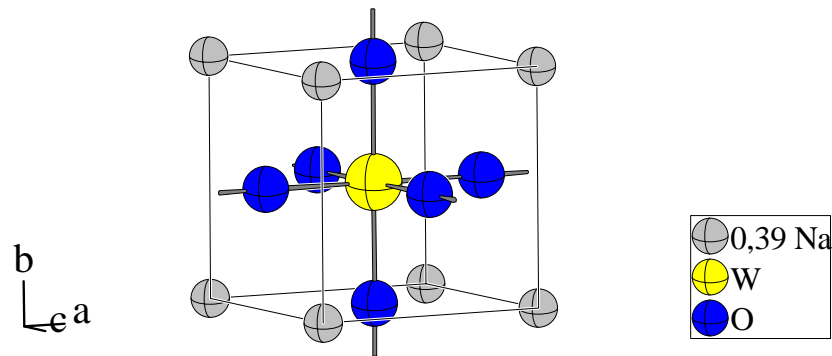
<sup>ii</sup> L. B. Anderson, F. A. Cotton, D. De Marco, A. Fang, W. H. Ilsley, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5078 (1981).

<sup>iii</sup> Es sind auch tetragonale und hexagonale Vertreter bekannt, als intercalierte Ionen treten neben Alkalimetallen u.a. auch  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{In}^+$  auf.

<sup>iv</sup>  $\text{WO}_3$  selbst kristallisiert in einem verzerrten  $\text{ReO}_3$ -Gitter.

<sup>v</sup>  $1,885 \pm 0,005$  Å.

<sup>vi</sup> P. M. Woodward, A. W. Sleight, T. Vogt, *J. Phys. Chem. Sol.*, **56**, 1305-1315 (1995). Die W–O-Abstände innerhalb eines  $\text{WO}_{6/2}$ -Oktaeders schwanken jedoch beträchtlich, die Werte betragen zwischen 1,777 Å und 2,170 Å.



**Abbildung 3-75:** Ansicht der Elementarzelle von  $\text{Na}_{0,39}\text{WO}_3$  nach STRAUMANIS<sup>i</sup>. Die Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt.

Die Leitfähigkeitseigenschaften der Wolframbronzen wurden schon früh dadurch erklärt, daß die intercalierten Natriumatome ihr Elektron in das Leitungsband des  $\text{WO}_3$ -Wirtsgitters – gebildet durch Überlappung von Wolfram- $5d(t_{2g})$ -Orbitalen – abgeben<sup>ii</sup>. Dies wurde durch Bandstrukturrechnungen an  $\text{NaWO}_3$ <sup>iii</sup> bestätigt. Die Zustandsdichte (DOS) am Fermi-niveau wird danach zu  $\frac{2}{3}$  von Wolfram- $d$ -Zuständen dominiert, das restliche Drittel besteht aus  $O$ - $p$ -Dichte. Der Metall-Nichtmetall-Übergang bei einem Natriumgehalt von  $x < 0,3$  wurde im übrigen mit einer Perkolationschwelle in Verbindung gebracht, welche für dreidimensionale Gitter einen Wert von 31,8% besitzt<sup>iv</sup>.

Eine Gruppe von Clusterverbindungen, welche einerseits VRH-Leitfähigkeit, andererseits aber, von Anomalien bei tiefen Temperaturen abgesehen, normales paramagnetisches Verhalten zeigt, stellen  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  dar<sup>v</sup>. Die Verbindungen kristallisieren in einer geordneten Defekt-Variante des Spinell-Typs  $\text{AM}_2\text{X}_4$ , entsprechend einer Formel  $\text{Ga}_{1/2}\text{Nb}_2\text{S}_4$ . Die Niob- bzw. Ta- Atome bilden in diesen Verbindungen tetraedrische Cluster, wobei der Abstand der Clustereinheiten untereinander zwischen 4,1 Å bei der Nb-S-Verbindung bzw. 4,3 Å bei der Nb-Se und Ta-Se-Verbindung beträgt. Bandstrukturrechnungen an  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$  weisen auf eine schwache Orbitalüberlappung zwischen den  $\text{Nb}_4$ -Clustern hin. Die integrierte COHP-Bindungsenergie wurde zu 1,02 eV pro Nb–Nb-Bindung bestimmt. Der Arrhenius-Plot bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit verläuft zwischen 320 K und 250 K linear, die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit wird für diesen Bereich je nach Verbindung zwischen 0,16 eV und 0,28 eV

<sup>i</sup> M. E. Straumanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 679-683 (1949).

<sup>ii</sup> M. J. Sienko, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5556-5559 (1959).

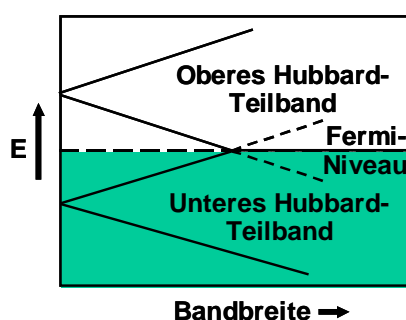
<sup>iii</sup> N. E. Christensen, A. R. Mackintosh, *Phys. Rev. B*, **35(15)**, 8246-8248 (1987).

<sup>iv</sup> Es müssen mindestens 31,8% der Bindungen intakt sein, damit makroskopisch Leitfähigkeitspfade von einer Seite des Kristalls auf die andere existieren. W. Tremel, R. Seshardi, E. W. Finckh, *Chem. i. u. Z.*, **35(1)**, 42-58 (2001).

<sup>v</sup> R. Pocha, D. Johrendt, N. Bingfang, M. M. Abd-Elmeguid, *J. Am. Chem. Soc.*, **127(24)**, 8732-8740 (2005).



angegeben. Bei Temperaturen kleiner 250 K wurde eine mit der Temperatur sinkende Aktivierungsenergie gefunden. Die Autoren zufolge handelt es sich bei den Verbindungen um Mott-Hubbard-Isolatoren, wobei als korrespondierenden Einheiten  $M_4$ -Cluster anstelle von separaten Metallatomen auftreten. In diesem Sinne wären die di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate als Verbindungen anzusehen, bei denen der geringere Abstand der  $W_2$ -Cluster als den korrespondierenden Einheiten zu einer größeren Banddispersion führt und / oder der geringe Energieaufwand für den Prozess  $2 W_2^{9+} \rightarrow W_2^{10+} + W_2^{8+}$  als dem Mechanismus des Elektronentransportes die Verbindungen auf die „metallische Seite“ des Mott-Hubbard-Übergangs führt.



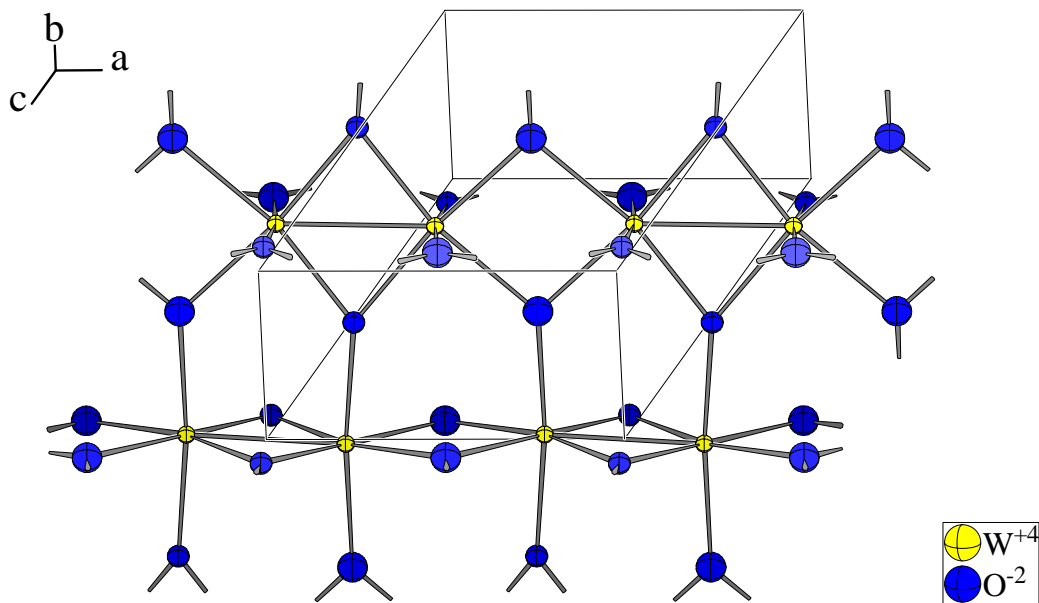
**Abbildung 3-76:** Hubbard-Modell für den Übergang von nichtmetallischer zu metallischer Leitfähigkeit. Bei einer Bandbreite von Null entspricht der Energieunterschied zwischen oberem und unterem Hubbard-Teilband der Differenz zwischen Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität der korrespondierenden Einheiten, also dem Energieaufwand des Prozesses  $2 W_2^{9+} \rightarrow W_2^{10+} + W_2^{8+}$ . Treffen sich unteres und oberes Teilband, so erfolgt Übergang zu metallischer Leitfähigkeit. Darstellung nach TREMEL *et al.*<sup>i</sup>

Eine weitere Wolframverbindung mit metallischen Eigenschaften ist  $WO_2$ . Die Struktur besteht aus Säulen *trans*-kantenverküpfter  $WO_{6/3}$ -Oktaeder, wobei alternierend kurze und lange W–W-Abstände existieren<sup>ii</sup>; sie stellt einen verzerrten Rutil-Typ dar. Die Oktaeder bilden zusätzlich von Säule zu Säule Eckenverknüpfungen aus, so daß die Sauerstoffatome letztlich sämtlich  $\mu_3$ -verbrückend sind (siehe Abbildung 3-77). Der kurze W–W-Abstand beträgt nur 2,476(10) Å und ist damit gemäß Abbildung 3-70 als Doppelbindung zu interpretieren. Der lange W–W-Abstand beträgt 3,095(10) Å und ist damit nur unwesentlich länger als etwa der für  $WOCl_3$  bestimmte Abstand. Die Verbindung zeigt metallische Leitfähigkeit, diese wurde zu  $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei 100 K und  $2,21 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei 298 K bestimmt. Angaben bezüglich einer möglichen Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit

<sup>i</sup> W. Tremel, R. Seshardi, E. W. Finckh, *Chem. i. u. Z.*, **35(1)**, S. 49 (2001).

<sup>ii</sup> D. J. Palmer, P. G. Dickens, *Acta Cryst. (B)*, **35(9)**, 2199-2201 (1979).

wurden nicht gemacht. Die Verbindung wird von den Autoren als Pauli-Paramagnet beschrieben<sup>i</sup>.



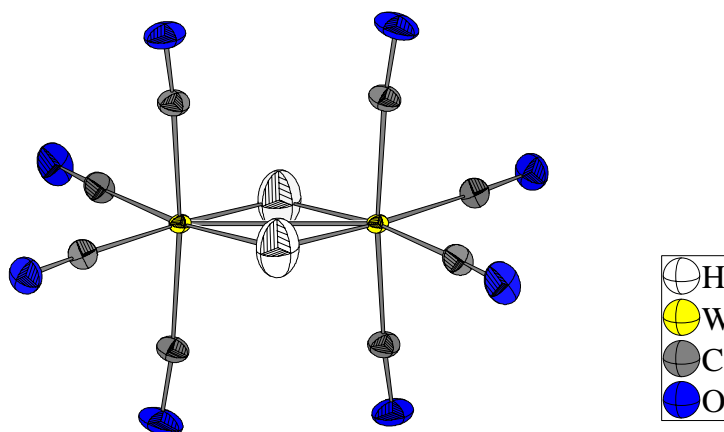
**Abbildung 3-77:** Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{WO}_2$  nach PALMER und DICKENS<sup>ii</sup>. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.

In der Literatur sind ferner eine Reihe zweikerniger Cluster des Wolframs aus isolierten kantenverknüpften Oktaederpaaren in verschiedenen Oxidationsstufen beschrieben. In der Hauptsache handelt es sich um Carbonylverbindungen oder um Verbindungen, welche Chlorid- und Alkoxogruppen als Liganden enthalten. Letztere sind wiederum auch in Form von Niob- und Tantalverbindungen bekannt. Als Beispiel für einen Carbonylkomplex sei die Struktur von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+_2[\text{H}_2\text{W}_2(\text{CO})_8]^{2-}$  aufgeführt. Die äquatoriale  $(\text{CO})_2\text{W}-(\mu\text{-H})_2\text{-W}(\text{CO})_2$ -Einheit ist planar und es liegt eine W-W-Einfachbindung vor, deren Länge 3,010 Å beträgt. Dieser Abstand ist damit genau so lang wie der in  $\text{WOCl}_3$  gefundene Wert. Bedenkt man aber den mit 156 pm angegebenen Ionenradius des  $\text{H}^-$ -Ions<sup>iii</sup> sowie die zu konstatierende Abhängigkeit des W-W-Abstandes vom Ionenradius der Ligandenmatrix, insbesondere der Größe des Brückenliganden, so erscheint der in dieser Verbindung gefundene W-W-Abstand wiederum vergleichsweise lang. Andererseits ist zu bedenken, daß sich die elektronische Natur des Carbonyl-Liganden von Liganden wie Chlorid, Oxid oder Alkoxid deutlich unterscheidet.

<sup>i</sup> L. Ben-Dor, Y. Shimony, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 837-844 (1974)

<sup>ii</sup> D. J. Palmer, P. G. Dickens, *Acta Cryst. (B)*, **35(9)**, 2199-2201 (1979).

<sup>iii</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).



**Abbildung 3-78:** Ausschnitt aus der Struktur von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+_2[\text{H}_2\text{W}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ , ermittelt aus Neutronen-Einkristallbeugungsdaten<sup>i</sup>. Der W–W-Abstand beträgt 3,010 Å. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% dargestellt.

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 erwähnt, findet sich in der Struktur von Tetrachloro-tetraethoxo-di- $\mu$ -ethoxo-diwolfram(V)  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OEt})_6$  eine planare  $\text{Cl}_2\text{W}-(\mu\text{-O})_2\text{-WCl}_2$ -Einheit mit einer W–W-Einfachbindung von 2,715(1) Å<sup>ii</sup> (vgl. Abbildung 3-70). Die Abstände der Wolframatomme zu ihren beiden axialen (d.h. sich oberhalb und unterhalb der  $\text{Cl}_2\text{W}-(\text{OR})_{2/2}\text{-WCl}_2$ -Ebene befindlichen) Ethoxoliganden sind *de facto* äquidistant und betragen  $1,824 \text{ Å} \pm 0,004 \text{ Å}$ , während die Abstände zu den  $\mu_2$ -verbrückenden Ethoxoliganden  $2,012 \pm 0,002 \text{ Å}$  und die Abstände W–Cl  $2,403 \text{ Å} \pm 0,007 \text{ Å}$  betragen.

Reduktion des  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OEt})_6$ -Moleküls führt zu  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OEt})_4(\text{EtOH})_2$ <sup>iii</sup> (siehe Abbildung 3-79<sup>iv</sup>). Hier befindet sich das Wolframatom in der Oxidationsstufe +IV ( $d^2$ -System), der W–W-Abstand von 2,481(1) Å wird von den Autoren als Doppelbindung interpretiert. Die  $\text{Cl}_2\text{W}-(\mu\text{-OR})_2\text{-WCl}_2$ -Einheit ist, von den organischen Resten *R* abgesehen, wiederum planar. Ebenso sind die Bindungen der beiden Wolframatomme zu den jeweiligen äquatorialen, sich oberhalb bzw. unterhalb der  $\text{Cl}_2\text{W}-(\mu\text{-OR})_2\text{-WCl}_2$ -Ebene befindlichen Liganden äquidistant. Deren Länge beträgt um  $2,03 \text{ Å}$  und ist damit ca.  $0,2 \text{ Å}$  länger als in

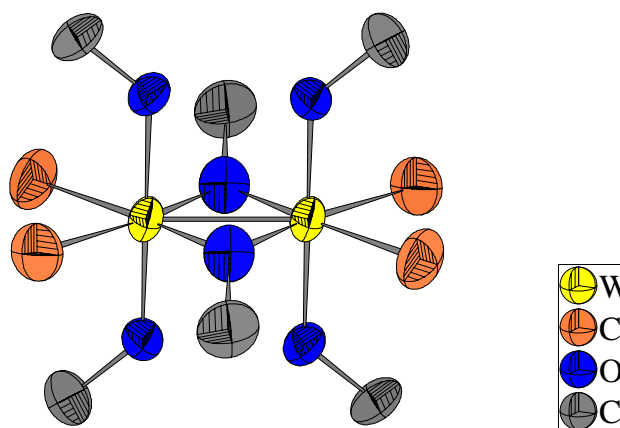
<sup>i</sup> Chiau-Yu Wei, Melodye W. Marks, Robert Bau, Stephen W. Kirtley, Denise B. Bisson, Margaret E. Henderson, Thomas F. Koetzle, *Inorg. Chem.*, **21**, 2556-2565 (1982).

<sup>ii</sup> F. A. Cotton, D. De Marco, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, **20**, 3048-3051 (1981).

<sup>iii</sup> L. B. Anderson, F. A. Cotton, D. De Marco, A. Fang, W. H. Ilsley, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5078 (1981). Tatsächlich wurde die Reaktion als Oxidation durchgeführt, d.h.  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OEt})_4(\text{EtOH})_2$  wurde in  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OEt})_6$  überführt.

<sup>iv</sup> Dargestellt ist die Methylverbindung. Abgesehen von der zusätzlichen  $\text{CH}_3$ -Gruppe in der Ethylverbindung sind beide Systeme identisch.

$W_2Cl_4(OEt)_6$ . Dies wird von den Autoren damit erklärt, daß es sich bei diesen Liganden sowohl um ROH- wie um  $RO^-$ -Gruppen handelt, wobei die Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxylgruppen jeweils eine symmetrischen Wasserstoffbrücke zwischen den beiden benachbarten äquatorialen  $RO(-H)$ -Liganden ausbilden, so daß ROH- und  $RO^-$ -Ligand identisch werden. Die Abstände W–Cl betragen im Mittel  $2,386 \text{ \AA} \pm 0,004 \text{ \AA}$ .



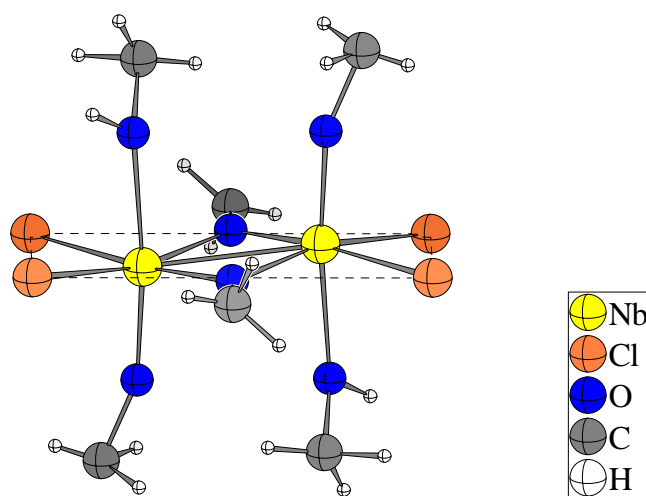
**Abbildung 3-79:** Ausschnitt aus der Struktur von  $W_2Cl_4(OMe)_4(MeOH)_2$  nach COTTON, WALTON *et al.*<sup>i</sup>. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nicht bestimmt.

Daneben ist auch die analoge Niobverbindung  $Nb_2Cl_4(OMe)_4(MeOH)_2 \cdot 2 \text{ MeOH}$  in Form eines Methanol-Solvates bekannt<sup>ii</sup>. Das Niobatom befindet sich ebenfalls in der Oxidationsstufe +IV, entsprechend seiner Stellung im Periodensystem handelt es sich aber um ein  $d^1$ -System. Der Nb–Nb-Abstand von  $2,781(1) \text{ \AA}$  wird von den Autoren als Einfachbindung angesprochen, dies sind lediglich  $0,07 \text{ \AA}$  mehr als der W–W-Einfachbindungsabstand in  $W_2Cl_4(OEt)_6$  und damit deutlich weniger, als nach der Abschätzung gemäß SCHÄFER und v. SCHNERING (s. o.) zu erwarten gewesen wäre. Ein bemerkenswerter Unterschied zur Wolframverbindung besteht darin, daß die  $Cl_2Nb-(\mu-O)_2-NbCl_2$ -Einheit nicht planar ist, sondern daß sich die Niobatome jeweils oberhalb und unterhalb der Ebene der Chlor- und  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatome befinden (siehe Abbildung 3-80). Letztere bilden in der Tat eine Ebene, die maximale Abweichung beträgt lediglich  $0,093(4) \text{ \AA}$  für die Sauerstoffatome der Methoxogruppe. Der Abstand der Niobatome zu dieser Ebene beträgt hingegen

<sup>i</sup> L. B. Anderson, F. A. Cotton, D. De Marco, A. Fang, W. H. Ilsley, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5078 (1981).

<sup>ii</sup> F.A. Cotton, M.P. Diebold, W.J. Roth, *Inorg. Chem.*, **24**, 3509 (1985). Die Wasserstoffatome wurden nach Angaben der Autoren alle lokalisiert, jedoch ohne Verfeinerung in das Strukturmodell integriert.

0,180(3) Å<sup>i</sup>. Im Koordinationsoktaeder der Niobatome stellt man wieder die typischen, durch einen *trans*-Effekt verursachten Verzerrungen fest: Das Niobatom ist aus der Ebene seiner vier äquatorialen Liganden auf den axialen Methoxoliganden hin ausgerückt, der Abstand zu dessen Sauerstoffatom beträgt 1,811(4) Å. Hingegen beträgt die Distanz zum Sauerstoffatom des Methanolatoliganden 2,147(4) Å. Darüber hinaus sind die beiden kantenverknüpften Oktaeder nun bezüglich ihrer Polarität nicht gleichsinnig wie etwa in NbOCl<sub>3</sub>, sondern gegensinnig orientiert.

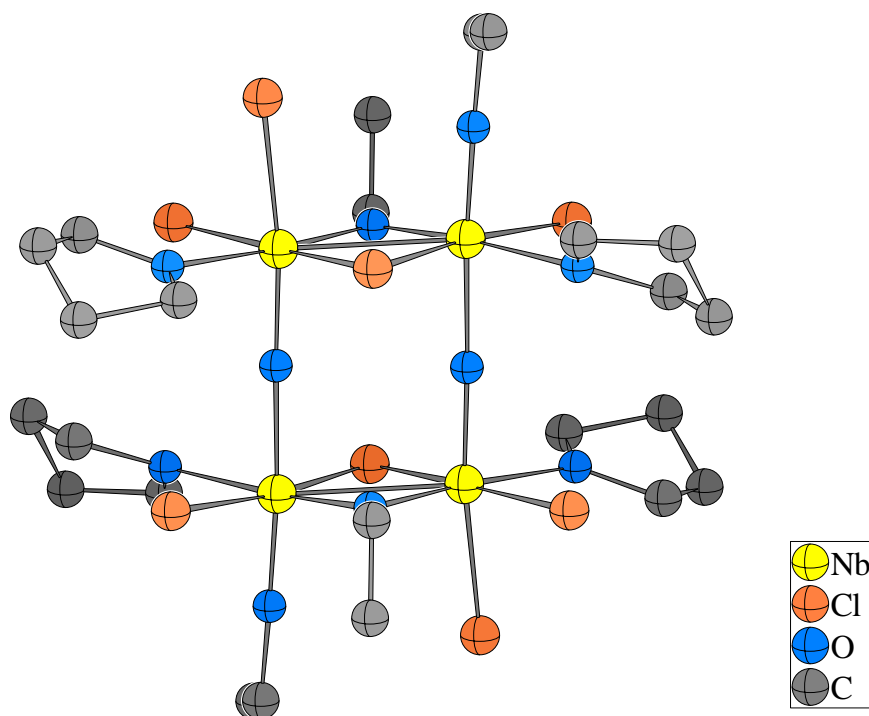


**Abbildung 3-80:** Ausschnitt aus der Struktur von Nb<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(OMe)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub> · 2 MeOH nach COTTON *et al.*<sup>ii</sup>. Die Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt. Die *Least-Squares*-Ebene der axialen Liganden ist gestrichelt eingezeichnet.

Dieselben Autoren konnten mit [Nb<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(OEt)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>O<sub>2/2</sub>]<sub>2</sub> auch eine Verbindung isolieren, bei welcher die kantenverknüpften Oktaederpaare über Sauerstoffbrücken zu einem Dimer kondensiert sind<sup>i</sup> (Abbildung 3-81). Die Oxobrücken sind asymmetrisch (1,816 Å bzw. 2,007 Å) und die Oktaeder zeigen einen *trans*-Effekt; die Polarität der Oktaeder in den kantenverknüpften Paaren ist ebenso wie in Nb<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(OMe)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub> einander entgegengesetzt. Der Nb–Nb-Abstand beträgt 2,890(2) Å – mithin 0,11 Å mehr als in Nb<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(OMe)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub> – was auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß einer der  $\mu_2$ -verbrückenden Ethoxoliganden gegen ein Chloratom ausgetauscht ist. Diese Verbindung läßt hoffen, daß analog zu den di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframate(IV,V) durch Reduktion von NbOCl<sub>3</sub> auch di- $\mu$ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiniobate(IV,V) synthetisierbar sein könnten.

<sup>i</sup> Berechnet anhand der publizierten kristallographischen Daten mit Hilfe des Programms *DIAMOND* 3.0b (K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal structure visualization, Crystal Impact GbR, Bonn (2005), Vers. 3.0b).

<sup>ii</sup> F.A.Cotton, M.P.Diebold, W.J.Roth, *Inorg. Chem.*, **24**, 3509 (1985).



**Abbildung 3-81:** Struktur des  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OEt})_2(\text{THF})_2\text{O}_2]_2^-$ -Moleküls nach COTTON *et al.*<sup>i</sup>. Die Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt.

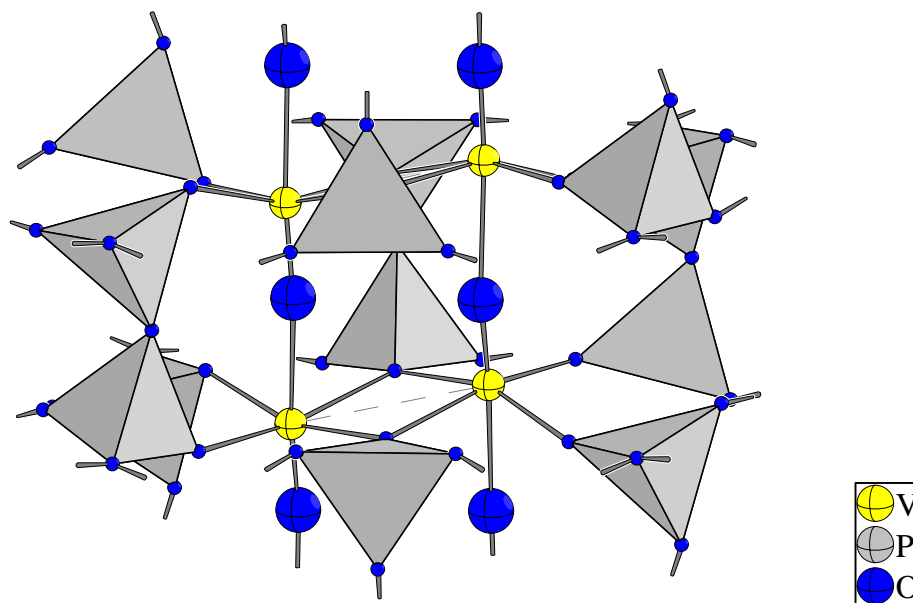
Auch in der Struktur von Divanadyl(IV)diphosphat  $(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{P}_2\text{O}_7)^{\text{ii}}$  sind unendliche Stränge kantenverknüpfter Oktaederpaare vorhanden, wobei jedoch an die Stelle der Chloratome in den Strukturen von  $\text{VOCl}_3$  oder  $\text{NbOCl}_3^{\text{iii}}$  die Sauerstoffatome von Diphosphatgruppen treten (Abbildung 3-82). Ebenso wie in der Struktur von  $\text{NbOCl}_3$  tritt ein *trans*-Effekt bezüglich der die Oktaederpaare eckenverknüpfenden Sauerstoffatome auf, jedoch ist die Polarität des Effektes innerhalb des Stranges einander entgegengesetzt, ähnlich wie in der Struktur des  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OEt})_2(\text{THF})_2\text{O}_2]_2^-$ . Der V–V-Abstand in den Oktaederpaaren beträgt  $3,222(2) \text{ \AA}$ , der  $\Delta d/d$ -Wert nach SCHÄFER und v. SCHNERING<sup>iv</sup> ergibt sich zu  $-0,135$ , was auf repulsive Wechselwirkungen zwischen den Vanadiumatomen hindeutet.  $(\text{VO})_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  wird großtechnisch als Katalysator bei der Produktion von Maleinsäureanhydrid aus *n*-Butan eingesetzt.

<sup>i</sup> F.A.Cotton, M. P.Diebold, W.J.Roth, *Inorg. Chem.*, **9**, 3509 (1985).

<sup>ii</sup> P. T. Nguyen, R. D. Hoffmann, A. W. Sleight, *Mat. Res. Bull.*, **30**, 1055-1063 (1995).

<sup>iii</sup>  $\text{VOCl}_3$  ist molekular aufgebaut (J. Galy, R. Enjalbert, G. Jugie, *J. Solid State Chem.*, **47**, 143-150 (1983).

<sup>iv</sup> H. Schäfer, H. G. v. Schnering, *Angew. Chemie*, **76**, 833 (1964).



**Abbildung 3-82:** Ausschnitt aus der Struktur des Divanadylidiphosphat  $(VO)_2(P_2O_7)$  gemäß der Strukturbestimmung von SLEIGHT *et al.*<sup>i</sup>. Die Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt.

Es ist festzustellen, daß die  $M-M$ -Bindungslängen in den oben abgehandelten zweikernigen Clustern deutlich sowohl vom Oxidationszustand des Wolframatoms als auch von der Ligandenmatrix abhängen und ein Vergleich dieser Bindungslänge bei verschiedenen Verbindungen nur bei gleicher Ligandenmatrix sinnvoll ist. Ferner werden, bei gleicher Oxidationsstufe, in den Niobverbindungen größere  $M-M$ -Bindungslängen als in den Wolframverbindungen gefunden. Dies wurde, wie oben erwähnt, bereits von SCHÄFER und v. SCHNERING erkannt, jedoch muß deren Versuch, mit der unter Gleichung 3-8 aufgeführten Beziehung einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Art des Metalls  $M$ , der  $M-M$ -Bindungslänge und der Größe der Ligandenmatrix herzustellen, als nicht erfolgreich angesehen werden, insofern dabei letztlich doch wieder nur interpretationsbedürftige Werte erhalten werden.

<sup>i</sup> P. T. Nguyen, R. D. Hoffmann, A. W. Sleight, *Mat. Res. Bull.*, **30**, 1055-1063 (1995).

## 4 EIN- UND ZWEIDIMENSIONALE HALOOXONIOBATE

### 4.1 Synthese und Struktur von $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und Neubestimmung der Struktur von $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$

#### 4.1.1 Synthese von $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$

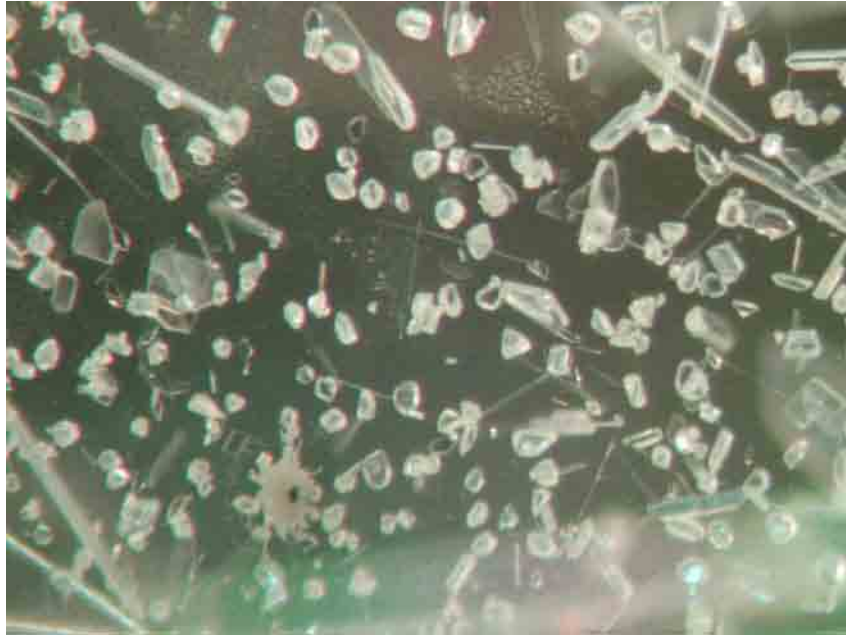
80 mg (1,07 mmol) KCl, welches bei 250 °C im Vakuum getrocknet worden war, und 231 mg (1,07 mmol) NbOCl<sub>3</sub> wurden in der Glove-Box verrieben und in eine Ampulle (L = 12 cm, 1,2 cm Ø) gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle unter Vakuum zugeschmolzen und für 14 Tage in einem Temperaturgefälle 495 °C → 420 °C in einem waagerechten Röhrenofen plaziert. Nach Entnahme der Ampulle aus dem Ofen und Abkühlung auf Raumtemperatur befanden sich in der Senke farblose Kristalle, die plättchenförmigen, stäbchenförmigen oder prismatischen Habitus aufwiesen (Abbildung 4-1). Daneben traten vereinzelt sehr kleine gelbe Kristalle auf, möglicherweise als Gasphasenabscheidung von NbCl<sub>5</sub>. Sehr feine, lange nadelförmige Kristalle von NbOCl<sub>3</sub> bildeten sich während der Abkühlung der Ampulle durch Gasphasenabscheidung. Der größte Teil des Reaktionsansatzes befand sich jedoch noch in der Quelle in Form eines Regulus von blaßvioletter Farbe (Abbildung 4-2). Eine Elektronenstrahl-Mikroanalyse ergab für die Elementzusammensetzung des Regulus ein Verhältnis K:Nb:Cl von 1:1,6:5, was im Rahmen der Genauigkeit der Methode der Zusammensetzung der Edukte (K:Nb:Cl = 1:1:4) entspricht.

Die verschiedenen Sorten der farblosen Kristalle erwiesen sich bei Gitterkonstantenbestimmung auf dem Einkristalldiffraktometer ausnahmslos als  $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$ , jedoch waren nur die plättchenförmigen Kristalle unverzwilligt, alle anderen Sorten erwiesen sich Zwillinge bzw. Mehrlinge.

Ein plausibler Bildungsmechanismus ergibt sich aus der Tatsache, daß NbOCl<sub>3</sub> bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von NbCl<sub>5</sub> in sauerstoffreichere Oxidhalogenide wie NbO<sub>2</sub>Cl und Nb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Cl zerfällt<sup>i</sup>. Ein chemischer Transport derartiger Oxidhalogenide zusammen mit KCl dürfte dann zur Abscheidung von  $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$ -Kristallen führen.

<sup>i</sup> H. Schäfer, R. Gerken, L. Zylka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534**, 209-215 (1986) und dort zitierte Arbeiten.





**Abbildung 4-1:** Mikroskopische Aufnahme farbloser Kristalle von  $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$  nach 14 Tagen Reaktionsdauer an der Wandung der kühleren Ampullenseite.



**Abbildung 4-2:** Mikroskopische Aufnahme des Regulus der in der Senke verbliebenen Substanz.

#### 4.1.1.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Regulus

Ein Bruchstück des Regulus wurde in einem Achatmörser auf eine Korngröße kleiner 0,01 mm zerrieben und in eine Glaskapillare von 0,1 mm Durchmesser gefüllt, welche anschließend zugeschmolzen wurde. Auf Zugabe von Glasmehl wurde wegen des vergleichsweise geringen Absorptionskoeffizienten verzichtet. Die Röntgenaufnahme wurde in Debye-Scherrer-Geometrie mit Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung angefertigt (Abbildung 4-3).

Das Pulverdiffraktogramm konnte zunächst nicht indiziert werden. Erst als aufgrund der unten aufgeführten Überlegungen das Vorhandensein von K<sub>2</sub>[NbOCl<sub>5</sub>] postuliert wurde und anschließend 9 zu dieser Phase gehörige Reflexe im Diffraktogramm identifiziert werden konnten (vgl. Kap. 5.5), gelang auch die Indizierung der Hauptphase. Da die Reflexe von K<sub>2</sub>[NbOCl<sub>5</sub>] eine größere Halbwertsbreite aufwiesen als diejenigen der Hauptphase, wurde bei der Profilanpassung zur Ermittlung der Reflexlagen für jede der beiden Phasen ein separater Satz von Profilparametern verfeinert. Die Hauptphase konnte daraufhin orthorhombisch primitiv indiziert werden, wobei sich die Gitterkonstanten zu  $a = 13,4673(16) \text{ \AA}$ ;  $b = 7,9362(8) \text{ \AA}$ ;  $c = 14,0406(16) \text{ \AA}$ ;  $V = 1500,7(4) \text{ \AA}^3$  ergaben. Der *Figure of Merit*  $F(30)^i$  betrug 98,6. Allerdings mußte festgestellt werden, daß die Probe offenbar noch mindestens eine weitere Phase enthält, da 10, teilweise allerdings sehr schwache Reflexe nicht indiziert werden konnten. Keine als weitere Phase in Betracht gezogene Verbindung (KCl, NbCl<sub>5</sub>, NbOCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>[Nb<sub>3</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub>], K[NbCl<sub>6</sub>]) zeigt jedoch Röntgenbeugungsreflexe an den entsprechenden Positionen.

Im Jahre 1963 publizierten I. S. MOROZOV und V. A. KROKHIN<sup>ii</sup> ein Phasendiagramm des Systems KCl / NbOCl<sub>3</sub>. Die Autoren leiteten aus thermogravimetrischen Messungen die Existenz der Verbindungen KNbOCl<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>NbOCl<sub>5</sub> ab. Demnach schmilzt KNbOCl<sub>4</sub> kongruent (Gegensatz zu CsNbOCl<sub>4</sub><sup>ii</sup>) bei 428 °C und bildet mit K<sub>2</sub>NbOCl<sub>5</sub> bei einem Molverhältnis von 1:1 ein Eutektikum mit einem Schmelzpunkt von 419 °C. Wohl aufgrund des für K<sub>2</sub>[Nb<sub>3</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub>] typischen Bildungsmechanismus (chemischer Transport bei sehr geringen Transportraten) ließ sich diese Phase von den Autoren unter den Bedingungen der Thermoanalyse nicht beobachten.

Da die Edukte KCl und NbOCl<sub>3</sub> im Molverhältnis 1:1 eingewogen worden waren und der Regulus das mengenmäßig bei weitem dominierende Produkt des Reaktionsansatzes darstellt, kann davon ausgegangen werden, daß der Regulus hauptsächlich aus KNbOCl<sub>4</sub>

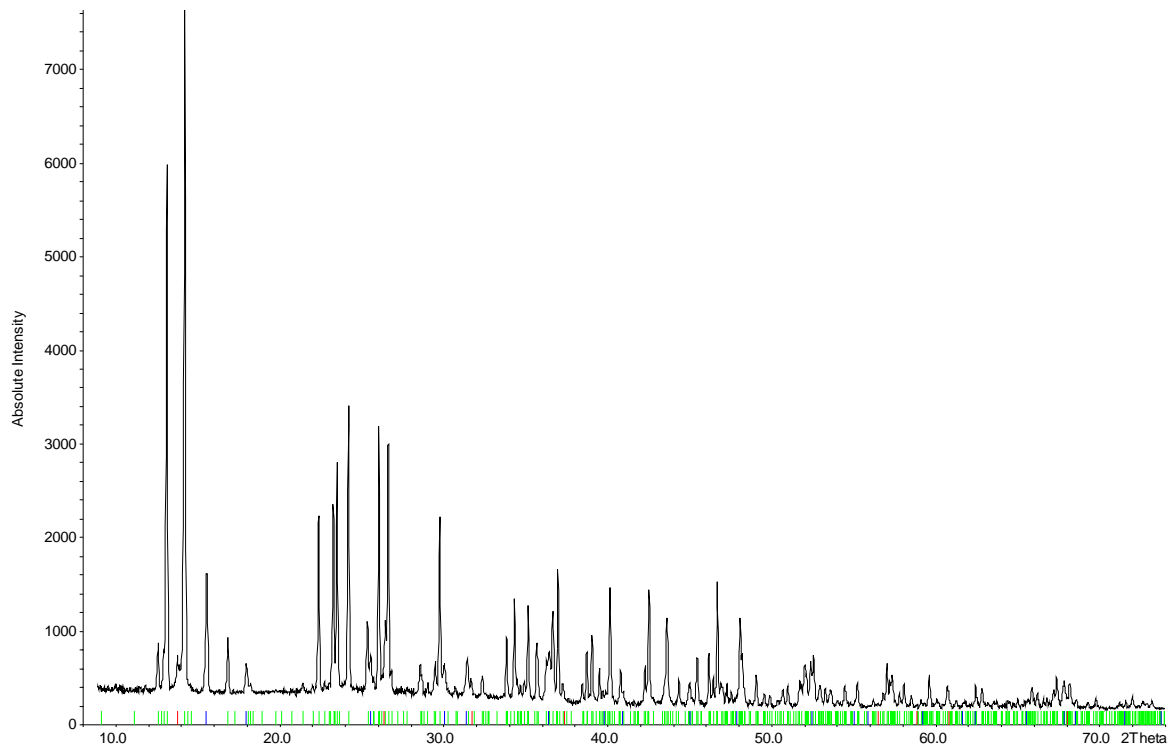
<sup>i</sup>  $F(x) = Q_x / (2 \cdot \epsilon \cdot N_x)$ , P. M. de Wolff, *J. Appl. Cryst.*, **1**, 108 (1968).

<sup>ii</sup> I. S. Morozov, V. A. Krokhin, *Russ. J. Inorg. Chem., Engl. Transl.*, **8(10)**, 1244 (1963).

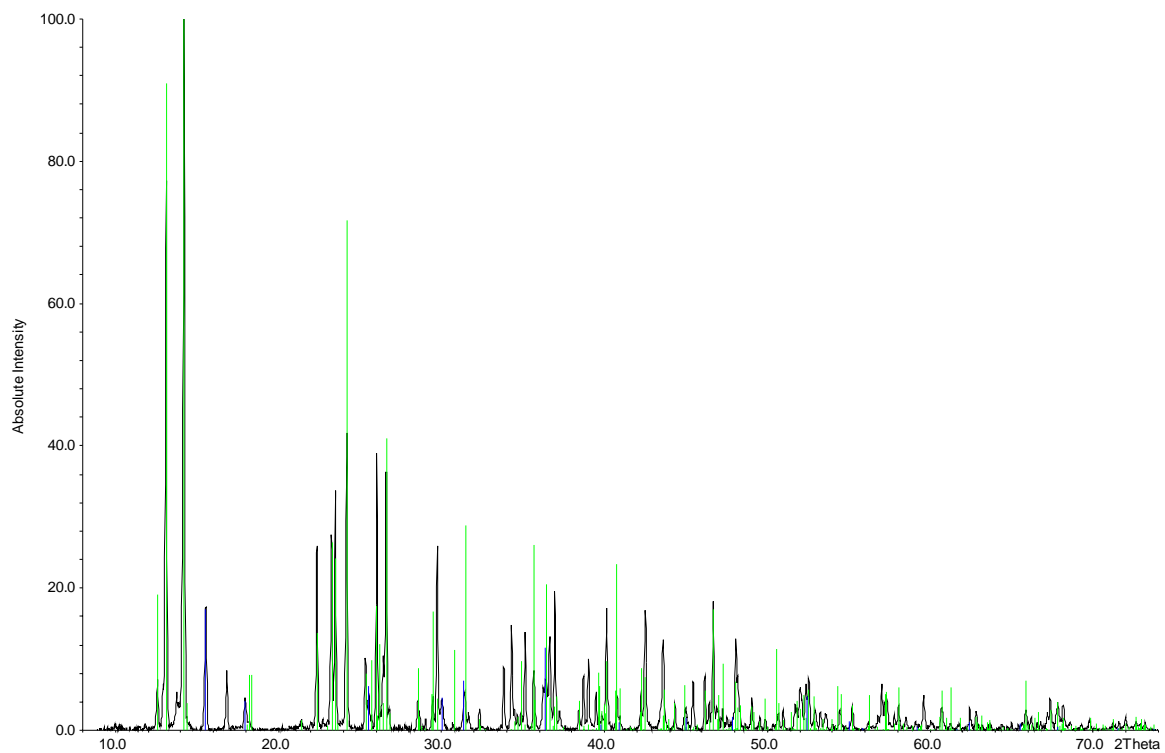
besteht und daß diese Substanz in einem primitiven orthorhombischen Gitter mit den oben angegebenen Gitterkonstanten kristallisiert.

Die Bildung von  $\text{K}_2\text{NbOCl}_5$  ist leicht zu verstehen, da sich ein Teil des Eduktes  $\text{NbOCl}_3$  unter den Reaktionsbedingungen in der Gasphase befand, ferner weist die aus der Quelle abtransportierte Verbindung  $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$  ein niedrigeres K:Nb-Verhältnis auf als es der Einwaage entspricht. Daher erfolgte eine Anreicherung des verbliebenen Reaktionsgemisches mit  $\text{KCl}$ , was gemäß dem von MOROZOV und KROKHIN aufgestellten Phasendiagramm zur Bildung von  $\text{K}_2\text{NbOCl}_5$  führt. Eine später durchgeführte gezielte Synthese von  $\text{K}_2\text{NbOCl}_5$  (siehe Kapitel 5.5) ermöglichte durch Vergleich der Reflexlagen die Bestätigung der Anwesenheit der Pentachloro-Oxoverbindung. Versuche einer Strukturlösung von  $\text{K}[\text{NbOCl}_4]$  scheiterten.  $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ , welches in der Raumgruppe *Pbca* mit den vergleichsweise ähnlichen Gitterkonstanten  $a = 12,5989 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,9189 \text{ \AA}$ ;  $c = 15,0686 \text{ \AA}$ ;  $V = 1503,4 \text{ \AA}^3$ <sup>i</sup> kristallisiert, bietet sich zunächst als isotypes Strukturmodell an. Jedoch weist die Simulation eines Pulverdiffraktogramms, bei der die Lageparameter von  $\text{TlNbOCl}_4$ , bei Austausch von Tl gegen K, unter Zugrundelegung der Gitterkonstanten von  $\text{KNbOCl}_4$  verwendet wurden, ein etwas anderes Intensitätsmuster auf (siehe Abbildung 4-4). Versuche, im Sinne einer Rietveld-Verfeinerung durch Verschiebung / Drehung der Baugruppen des Strukturmodells zu einer besseren Anpassung zu gelangen, führten zu einer gewissen Glättung der Differenzkurve, wenn die  $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Stränge um ca.  $20^\circ$  um ihre Längsachse gedreht wurden. Eine durchgreifende Verbesserung wurde aber noch nicht erzielt. Auch sind im gemessenen Diffraktogramm einige Reflexe (201, 501) vorhanden, die in der Raumgruppe *Pbca* ausgelöscht sind. Es scheint also eine Raumgruppe mit weniger translationsbehafteten Symmetrieeoperationen als *Pbca* vorzuliegen. Aufgrund der großen Zahl überlagerter Reflexe, verschärft durch das Problem der Fremdphasen, ist jedoch eine Ermittlung der Raumgruppe aus den vorliegenden Daten nicht möglich. Versuche, phasereine Proben zu erhalten, führten nicht zum Erfolg, da stets eine gewisse Menge  $\text{NbOCl}_3$  in die Gasphase übergeht, was dann im Sinne der Ergebnisse von MOROZOV und KROKHIN die Bildung von  $\text{K}_2\text{NbOCl}_5$  zur Folge hat. Notwendig wären hier längere Versuchsreihen mit wechselndem Überschuß an  $\text{NbOCl}_3$ . Denkbar wäre es auch, durch längeres Tempern einer Probe bei einer Temperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes des Reaktionsgemisches oder auch durch Zonenschmelzen einer verunreinigten Probe  $\text{K}[\text{NbOCl}_4]$  in einkristalliner Form erhalten zu können.

<sup>i</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Dissertation J. Bordinhão*, Universität Gießen (1999).



**Abbildung 4-3:** Pulverdiffraktogramm des Regulus der Reaktion  $\text{KCl} / \text{NbOCl}_3$  mit den aus den Indizierungen ermittelten theoretischen Reflexlagen. Grün:  $\text{K}[\text{NbOCl}_4]$  (Laue-Gruppe  $mmm$ ,  $P$ -Gitter); Blau:  $\text{K}_2[\text{NbOCl}_5]$  (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ); Rot: nicht indizierte Reflexe.



**Abbildung 4-4:** Vergleich eines hypothetischen Pulverdiffraktogramms von  $\text{K}[\text{NbOCl}_4]$ , simuliert anhand der Lageparameter von  $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$  (grün gezeichnet) mit dem Pulverdiffraktogramm des Regulus der Reaktion  $\text{KCl} / \text{NbOCl}_3$  (schwarz, Untergrund subtrahiert). Blau: Simulierte Beugungsreflexe von  $\text{K}_2[\text{NbOCl}_5]$ .

**Tabelle 4-1:** Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung von  $K[NbOCl_4]$ .

Summenformel	$K[NbOCl_4]$
Meßtemperatur [K]	295
Kristallsystem, Laue-Gruppe	Orthorhombisch, <i>mmm</i>
Gitterkonstanten [Å]	$a = 14,0417(12)$ $b = 13,4685(10)$ $c = 7,9379(6)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1501,2(3)
Diffraktometer	STOE <i>STADI P</i>
Benutzte Röntgenstrahlung	Cu-K <sub>α1</sub> ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ )
Meßbereich	$8 \leq 2\theta \leq 74$
Zahl der einzeln indizierten Reflexe	94
Fremdreflexe	9 ( $K_2[NbOCl_5]$ )
Zahl der nicht indizierten Reflexe ( $I \geq 0,5 I_{\max.}$ )	9
$2\theta$ -Fenster [°]	0,03
Figure of Merit $F(30)^i$	98,6

#### 4.1.2 *Synthese von $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$*

$(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$  entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese von  $NH_4[NbOBr_4]$  aus  $NbOBr_3$  und  $NH_4Br$  in Form grüner, meist verzwilligter Kristalle. Es wurde eine große Zahl von Kristallen aus verschiedenen Ansätzen untersucht; der hier vorgestellte Kristall lieferte das am ehesten akzeptable Verfeinerungsergebniss und entstammte demselben Ansatz wie der in Kapitel 4.2.1 beschriebene Kristall von  $NH_4[NbOBr_4]$ .

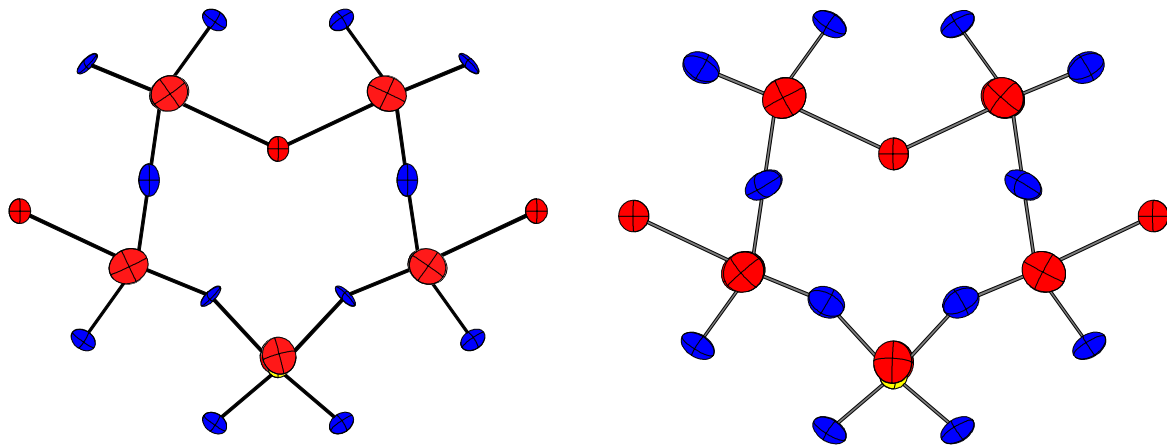
#### 4.1.3 *Strukturbestimmung von $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$*

Ein Kristall mit den Abmessungen  $0,02 \times 0,06 \times 0,07 \text{ mm}^3$  ( $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$ ) bzw.  $0,03 \times 0,06 \times 0,07 \text{ mm}^3$  ( $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$ ) wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers ein Satz von Beugungsreflexen aufgenommen. Es resultierte ein monoklines Kristallsystem; aus den systematische Auslöschungen ( $hkl$  nur vorhanden für  $h + k = 2n$ ,  $h0l$  nur vorhanden für  $l = 2n$ ) ergab sich die Raumgruppe  $C2/c$ . Der Datensatz von  $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$  wurde einer numerischen

<sup>i</sup>  $F(x) = Q_x / (2 \cdot \epsilon \cdot N_x)$ , P. M. de Wolff, *J. Appl. Cryst.* **1**, 108 (1968).

Absorptionskorrektur<sup>i</sup> mit vorausgehender Gestaltoptimierung<sup>ii</sup> unterzogen. Der Datensatz von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$  wurde einer semiempirischen Absorptionskorrektur (*MULTI-SCAN*<sup>iii</sup>) unterzogen. Die Wasserstoffatome der Ammoniumionen in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$  konnten nicht lokalisiert werden.

Im Falle des  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$  zeigte sich ein schwaches Diffraktionsvermögen des Kristalls. Die geringe Intensität der Röntgenreflexe erforderte bei der Verfeinerung eine Beschränkung auf Reflexe mit einem Beugungswinkel  $\leq 52^\circ$ . Trotzdem war bei knapp einem Drittel der Strukturfaktoren der Fehler  $\sigma(F_o)$  größer als ein Viertel des Absolutwerts des Strukturfaktors, was sich in mäßigen Verlässlichkeitsfaktoren niederschlägt. Auch die Außerdiagonalkoeffizienten der Auslenkungselipsoide der Sauerstoffatome weisen teilweise physikalisch wenig sinnvolle Werte auf. Trotzdem ist die Qualität der Strukturverfeinerung der Neubestimmung wesentlich besser als die früher in der Diplomarbeit des Verfassers<sup>iv</sup> erhaltene. Neben dem wesentlich schlechteren Reflex / Parameter-Verhältnis (12,8 gegenüber 20,54) trat dort die Problematik physikalisch sinnloser Auslenkungselipsoide noch stärker zu Tage (vgl. Abbildung 4-5).



**Abbildung 4-5:** Ausschnitte aus der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ , wie sie aus der Strukturverfeinerung während der Diplomarbeit des Verfassers (links) bzw. dieser Arbeit (rechts) erhalten wurde. Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

<sup>i</sup> *X-RED 1.09*, STOE Data Reduction Program, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>ii</sup> *X-SHAPE 1.01*, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>iii</sup> R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, **A51**, 33-38 (1995).

<sup>iv</sup> J. Beck, Ch. Nos, *Diplomarbeit Ch. Nos*, Universität Gießen (1999).

**Tabelle 4-2:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$  und  $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$K_2[Nb_3O_5Cl_7]$	$(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$
Kristallsystem; Raumgruppe		monoklin; $C2/c$
Meßtemperatur [K]		295
Gitterkonstanten [Å]	$a = 16,7346(3)$ $b = 8,8558(2)$ $c = 11,0623(3)$ $\beta = 112,661(1)^\circ$	$a = 17,8488(6)$ $b = 8,8581(3)$ $c = 11,3376(4)$ $\beta = 110,572(2)^\circ$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1512,85(6)	1678,24(10)
Zahl der Formeleinheiten		4
berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,008	3,808
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,020 × 0,058 × 0,074	0,026 × 0,060 × 0,068
Strahlung		$MoK\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ Å)
Meßbereich [°]	$7,2 \leq 2\theta \leq 62,0$	$5,9 \leq 2\theta \leq 52,0$
min. / max. h k l	$-24 \leq h \leq 24$ $-12 \leq k \leq 12$ $-16 \leq l \leq 16$	$-22 \leq h \leq 22$ $-10 \leq k \leq 10$ $-12 \leq l \leq 13$
Zahl der gemessenen Reflexe	25298	22387
Zahl der unabhängigen Reflexe	2413	1643
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4,02	18,685
Absorptionskorrektur	numerisch ( <i>XRED</i> )	semiempirisch ( <i>MULTISCAN</i> )
min. / max. Transmission	0,574 / 0,729	0,566 / 0,737
Verlässlichkeit des Datensatzes		
$R_{int}$ [%]	11,76	15,25
$R_{sigma}$ [%]	5,46	4,83
Zahl der verfeinerten Parameter	81	80
Verhältnis Reflexe / Parameter	29,8	20,5
Verlässlichkeit der Verfeinerung		
$R( F )$ [%]	6,93	9,32
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	4,12 (1842)	6,00 (1183)
$wR(F^2)$ [%]	6,58	14,32
$Goof$	1,100	1,142
max./min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	0,89 / -0,94	1,90 / -1,55

**Tabelle 4-3:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$  und  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
<b><math>\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]</math></b>						
Nb(1)	8f	1	-0,00284(2)	0,21087(4)	0,02643(3)	0,0105(1)
Nb(2)	4e	2	0	0,46459(5)	-1/4	0,0098(2)
Cl(1)	8f	1	0,15297(7)	0,21477(13)	0,13468(12)	0,0288(4)
Cl(2)	8f	1	-0,15799(7)	0,20699(13)	-0,04652(11)	0,0267(4)
Cl(3)	8f	1	0,15303(7)	0,42574(13)	-0,16132(11)	0,0255(4)
Cl(4)	4e	2	0	0,08971(16)	1/4	0,0237(6)
O(1)	8f	1	-0,00196(19)	0,2831(3)	-0,1216(3)	0,0167(10)
O(2)	8f	1	-0,0025(2)	0,4012(3)	0,1240(3)	0,0166(11)
O(3)	4a	-1	0	0	0	0,0164(16)
K	8f	1	0,20584(13)	-0,0357(2)	0,35729(15)	0,0702(8)
<b><math>(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]</math></b>						
Nb(1)	8f	1	-0,00237(9)	0,21266(17)	0,02286(12)	0,0160(3)
Nb(2)	4e	2	0	0,4691(2)	-1/4	0,0158(5)
Br(1)	8f	1	0,15125(11)	0,2141(2)	0,12306(17)	0,0289(4)
Br(2)	8f	1	-0,15529(10)	0,2149(2)	-0,04739(17)	0,0274(4)
Br(3)	8f	1	0,15095(11)	0,4365(2)	-0,16819(17)	0,0276(4)
Br(4)	4e	2	0	0,0764(3)	1/4	0,0259(6)
O(1)	8f	1	-0,0007(7)	0,2889(13)	-0,1207(10)	0,021(2)
O(2)	8f	1	-0,0012(6)	0,3961(12)	0,1260(10)	0,017(2)
O(3)	4a	-1	0	0	0	0,022(4)
N	8f	1	0,1989(12)	-0,048(2)	0,3567(16)	0,046(5)



**Tabelle 4-4:** Koeffizienten  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$  und  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b><math>\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]</math></b>						
Nb(1)	0,01614(19)	0,00769(15)	0,00902(16)	0,00002(13)	0,00636(13)	0,00082(13)
Nb(2)	0,0147(3)	0,0064(2)	0,0097(2)	0	0,0062(2)	0
Cl(1)	0,0180(6)	0,0290(6)	0,0359(6)	0,0005(5)	0,0066(5)	0,0034(5)
Cl(2)	0,0173(5)	0,0302(6)	0,0311(6)	-0,0001(5)	0,0077(5)	0,0029(5)
Cl(3)	0,0172(6)	0,0318(6)	0,0258(6)	0,0016(4)	0,0064(5)	-0,0009(5)
Cl(4)	0,0475(11)	0,0128(6)	0,0153(7)	0	0,0170(7)	0
O(1)	0,0254(16)	0,0128(13)	0,0135(13)	-0,0004(12)	0,0094(12)	0,0010(11)
O(2)	0,0260(17)	0,0105(13)	0,0151(14)	0,0009(12)	0,0099(13)	-0,0010(11)
O(3)	0,031(2)	0,0059(17)	0,016(2)	-0,0007(15)	0,0129(19)	0,0002(14)
K	0,0864(13)	0,0677(10)	0,0462(8)	0,0453(10)	0,0143(8)	0,0070(8)
<b><math>(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]</math></b>						
Nb(1)	0,0212(7)	0,0140(7)	0,0145(7)	0,0003(6)	0,0084(6)	-0,0006(6)
Nb(2)	0,0191(11)	0,0136(10)	0,0158(10)	0	0,0073(8)	0
Br(1)	0,0204(9)	0,0307(10)	0,0344(10)	0,0034(8)	0,0081(7)	0,0001(8)
Br(2)	0,0208(9)	0,0305(10)	0,0307(9)	0,0021(8)	0,0090(7)	0,0008(8)
Br(3)	0,0209(9)	0,0338(10)	0,0272(9)	0,0009(8)	0,0075(7)	0,0035(8)
Br(4)	0,0416(15)	0,0191(12)	0,0196(11)	0	0,0139(11)	0
O(1)	0,020(6)	0,019(6)	0,025(6)	-0,003(5)	0,008(5)	0,003(5)
O(2)	0,015(5)	0,014(5)	0,020(5)	-0,007(5)	0,005(5)	-0,002(5)
O(3)	0,024(9)	0,017(8)	0,028(9)	0,008(7)	0,013(7)	0,002(7)
N	0,058(12)	0,043(11)	0,035(9)	0,000(8)	0,013(9)	0,026(10)

**Tabelle 4-5:** Indices der Symmetrieeoperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrieeoperation
i	$-x, 1-y, -z$
ii	$x, 1-y, -0,5+z$
iii	$-x, y, -0,5-z$
iv	$-x, y, 0,5-z$
v	$-x, -y, -z$
vi	$0,5-x, -0,5+y, 0,5-z$
vii	$x, -y, 0,5+z$
viii	$0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$
ix	$0,5-x, 0,5-y, -z$

**Tabelle 4-6:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in den Strukturen von  $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$  und  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

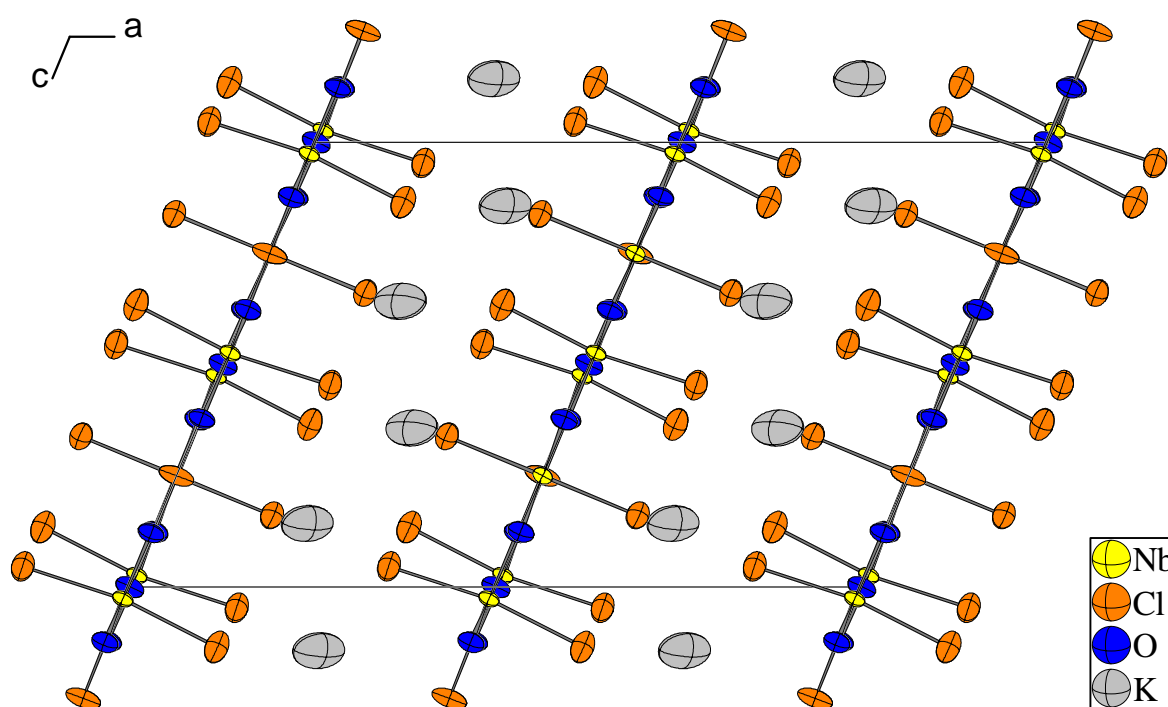
Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]	
		$\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$
Nb(1)	O(1)	1,763(3)	1,772(12)
„	O(2)	2,000(3)	1,998(11)
„	O(3)	1,8936(3)	1,904(2)
„	X(1)	2,4141(12)	2,573(3)
„	X(2)	2,4041(12)	2,561(3)
„	X(4)	2,6795(7)	2,831(2)
Nb(2)	O(1)	2,154(3)	2,170(12)
„	O(1) <sup>iii</sup>	2,154(3)	2,170(12)
„	O(2) <sup>i</sup>	1,820(3)	1,839(11)
„	O(2) <sup>ii</sup>	1,820(3)	1,839(11)
„	X(3)	2,3882(11)	2,539(3)
„	X(3) <sup>iii</sup>	2,3882(11)	2,539(3)
K / N	X(1)	3,176(2)	3,398(18)
„	X(1) <sup>vii</sup>	3,848(3)	3,716(19)
„	X(1) <sup>vi</sup>	3,211(2)	3,350(18)
„	X(2) <sup>iv</sup>	3,307(2)	3,446(17)
„	X(2) <sup>v</sup>	3,555(2)	3,630(17)
„	X(2) <sup>viii</sup>	3,596(2)	3,830(19)
„	X(3) <sup>vi</sup>	3,299(3)	3,608(16)
„	X(3) <sup>vii</sup>	3,552(2)	3,533(18)
„	X(3) <sup>ix</sup>	3,895(3)	4,09(2)
„	X(4)	3,370(2)	3,501(19)

**Tabelle 4-7:** Ausgewählte Bindungswinkel in den Strukturen von  $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$  und  $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$ . Halogenatome sind mit *X* benannt. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]	
			$K_2[Nb_3O_5Cl_7]$	$(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$
O(1)	Nb(1)	O(2)	101,31(13)	103,2(5)
O(1)	„	O(3)	101,81(9)	104,1(4)
O(1)	„	X(1)	93,53(11)	92,6(4)
O(1)	„	X(2)	95,04(11)	94,1(4)
O(1)	„	X(4)	177,28(10)	176,7(4)
O(2)	„	O(3)	156,82(8)	152,7(3)
O(2)	„	X(1)	86,69(10)	87,0(3)
O(2)	„	X(2)	88,36(11)	88,1(3)
O(2)	„	X(4)	81,03(9)	79,7(3)
O(3)	„	X(1)	90,24(3)	89,65(7)
O(3)	„	X(2)	91,27(3)	92,15(7)
O(3)	„	X(4)	75,82(1)	73,02(4)
X(1)	„	X(4)	85,19(3)	85,84(6)
X(2)	„	X(1)	170,80(5)	172,48(9)
X(2)	„	X(4)	86,38(3)	88,1(3)
O(1)	Nb(2)	O(2) <sup>i</sup>	89,08(12)	87,9(4)
O(1)	“	O(2) <sup>ii</sup>	172,24(12)	173,1(4)
O(1)	“	X(3)	84,72(9)	85,8(3)
O(1)	“	X(3) <sup>iii</sup>	82,93(9)	84,6(3)
O(1) <sup>iii</sup>	“	O(1)	83,45(10)	85,3(4)
O(2) <sup>i</sup>	“	O(2) <sup>ii</sup>	98,46(13)	99,0(5)
O(2) <sup>i</sup>	“	X(3)	94,29(11)	93,9(4)
O(2) <sup>i</sup>	“	X(3) <sup>iii</sup>	96,50(11)	93,9(3)
X(3)	„	X(3) <sup>iii</sup>	163,43(4)	166,94(7)
Nb(1)	O(1)	Nb(2)	152,99(17)	155,0(6)
Nb(1)	O(2)	Nb(2) <sup>i</sup>	163,33(17)	166,1(7)
Nb(1)	O(3)	Nb(1) <sup>v</sup>	180	180
Nb(1)	X(4)	Nb(1) <sup>iv</sup>	132,79(1)	129,53(4)

#### 4.1.4 Diskussion der Kristallstrukturen von $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$

Mit  $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$  konnte ein weiterer Vertreter der Reihe der Chlorooxoniate  $M_2^I[Nb_3O_5Cl_7]$  gefunden werden. Bekannt waren bisher die Vertreter  $M^+ = NH_4^{+i}$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^{+ii}$ . In der Reihe der Bromooxoniate ist bislang nur das isotype  $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$  aus der Diplomarbeit des Verfassers bekannt<sup>iii</sup>. Die Struktur konnte in der vorliegenden Arbeit an einem unverzwilligten Kristall verifiziert werden. Darüber hinaus wurde auch über ein isotypes Bromooxotantalat  $(NH_4)_2[Ta_3O_5Br_7]^{iv}$  berichtet. Wenn im folgenden Bindungslängen und -winkel angegeben werden, so beziehen sie sich auf  $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$ . Die entsprechenden Werte für  $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$  folgen in Klammern.



**Abbildung 4-6:** Ansicht der Elementarzelle von  $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$  entlang der  $b$ -Achse. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Die Strukturen von  $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$  und  $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$  sind wie die der isotypen Vertreter aus zweidimensional polymeren Anionen  ${}_{\infty}^2[Nb_3O_5X_7]^{2-}$  ( $X = Cl, Br$ ) aufgebaut, welche parallel zur (100)-Ebene angeordnet sind und zwischen denen sich die Kationen befinden. Die nahezu planaren Schichten (vgl. Abbildung 4-6) sind aus zwei kristallographisch

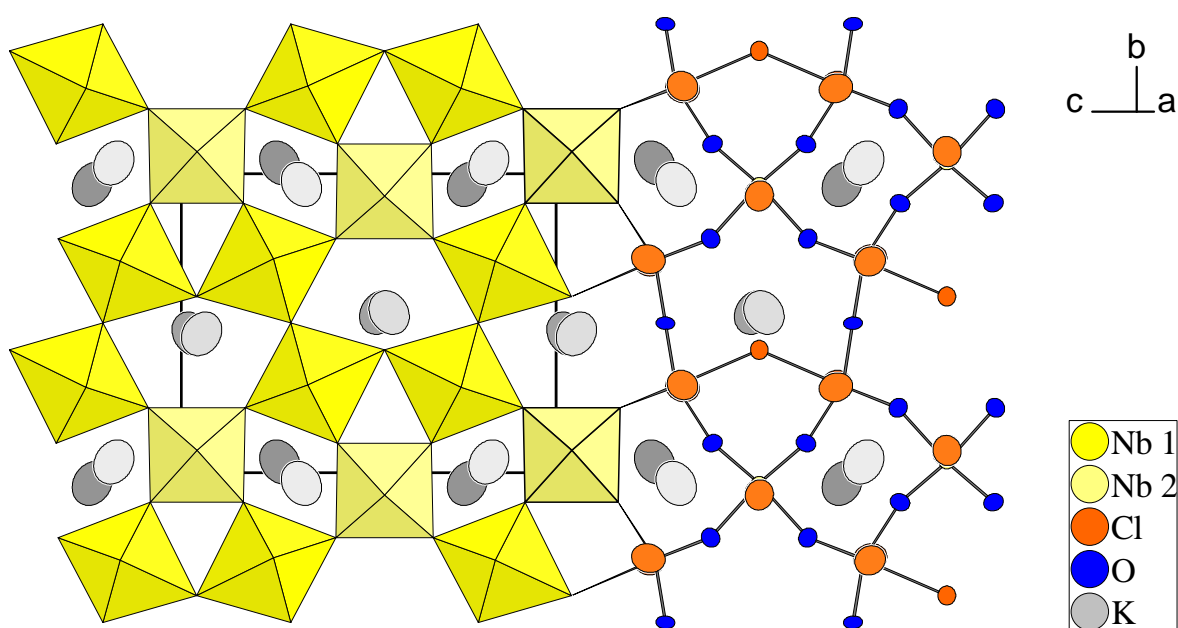
<sup>i</sup> U. Reusch, E. Schweda, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 805 – 809 (1997).

<sup>ii</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Dissertation J. Bordinhão*, Universität Gießen (1999).

<sup>iii</sup> J. Beck, Ch. Nos, *Diplomarbeit Ch. Nos*, Universität Gießen (1999).

<sup>iv</sup> K.-P. Frank, *Dissertation*, Universität Tübingen (1983).

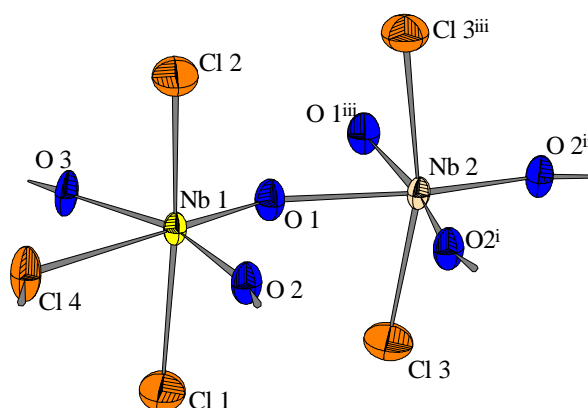
unterschiedlichen Sorten von Niobatomen aufgebaut, welche verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff- und Halogenatomen koordiniert sind. Die axialen Positionen der Oktaeder werden nur von terminalen Chlor- bzw. Bromatomen eingenommen, während sie in der äquatorialen Ebene über eckenverknüpfende Halogeno- und Oxobrücken zu einem weitmaschigen zweidimensionalen Oktaedernetzwerk verknüpft werden, welches drei-, vier- und fünfgliedrige Lücken aufweist (siehe Abbildung 4-7). Die Kationen befinden sich dabei oberhalb bzw. unterhalb der vier- und fünfgliedrigen Lücken. Benachbarte Schichten sind so gestapelt, daß jeweils eine viergliedrige Lücke der einen Schicht gegenüber einer fünfgliedrigen Lücke der benachbarten Schicht zu liegen kommt.



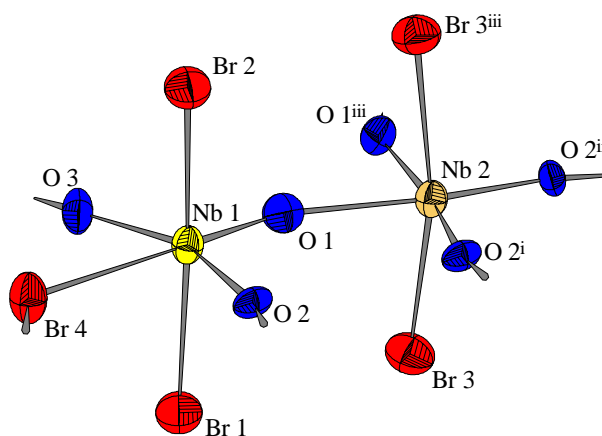
**Abbildung 4-7:** Struktur des Anions  ${}^2_{}[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{2-}$  als Polyeder- und Kugel-Stab-Modell. Die (100)-Ebene der Elementarzelle ist dick eingezeichnet, die dargestellte Schicht entspricht derjenigen bei  $x = 1/2$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

Im einzelnen ist das Niobatom Nb(1) äquatorial von drei Sauerstoffatomen O(1), O(2), O(3) und dem Halogenatom X(4) koordiniert, wobei O(3) und X(4) jeweils  $\mu_2$ -Brücken zu benachbarten Nb(1)-Atomen, O(1) und O(2) zu benachbarten Nb(2)-Atomen realisieren. Die axialen Positionen werden von den Halogenatomen X(1) und X(2) eingenommen. Die Bindung zwischen Nb(1) und O(1) ist mit 1,763 Å (1,772 Å) recht kurz und kann als Nb=O- Doppelbindung angesehen werden, analog zu  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  (Nb–O-Abstände dort im Mittel 1,74 Å und 2,27 Å). Die dazu trans-ständige Nb(1)-X(4)- Bindung ist mit 2,679 Å (2,831 Å) gegenüber dem Durchschnitt von 2,41 Å (2,57 Å) der übrigen Niob–Halogen-Bindungen durch den *trans*-Effekt der Nb=O–Doppelbindung deutlich verlängert. Bedingt durch deren hohe Elektronendichte findet man für die Winkel der zu O(1) *cis*-ständigen Liganden Werte, die deutlich über 90° liegen: Bei X(1) und X(2) Werte um 94° (93°), bei

O(2) und O(3)  $101^\circ$  ( $103^\circ$ ). Für die Bindung zum Sauerstoffatom O(3), welches sich auf der speziellen Lage  $4a$  befindet (Lagesymmetrie  $\bar{1}$ ) und das eine demzufolge symmetrische Brücke  $\text{Nb}(1)\text{--O}(3)\text{--Nb}(1)^v$  realisiert, findet man einen Abstand von  $1,893 \text{ \AA}$  ( $1,904 \text{ \AA}$ ), was einer normalen Einfachbindung entspricht. Die Bindung  $\text{Nb}(1)\text{--O}(2)$  ist demgegenüber mit  $2,000 \text{ \AA}$  ( $1,998 \text{ \AA}$ ) etwas länger. Der Grund dafür ist eine asymmetrische Brücke  $\text{Nb}(1)\text{--O}(2)\text{--Nb}(2)^{ii}$  mit Doppelbindungsanteilen in der  $\text{O}(2)\text{--Nb}(2)^{ii}$ -Bindung (s.u.).



**Abbildung 4-8:** Koordinationspolyeder der Niobatome in der Struktur von  $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 4-9:** Koordinationspolyeder der Niobatome in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Das Niobatom  $\text{Nb}(2)$  wird äquatorial von vier Sauerstoffatomen  $\text{O}(1)$  und  $\text{O}(1)^{iii}$  sowie  $\text{O}(2)^i$  und  $\text{O}(2)^{ii}$  koordiniert. Die Bindungen zwischen  $\text{Nb}(2)$  und  $\text{O}(2)^i$  bzw.  $\text{O}(2)^{ii}$  können mit ihrer Länge von  $1,820 \text{ \AA}$  ( $1,839 \text{ \AA}$ ) als schwache Doppelbindung gedeutet werden<sup>i</sup>. Ihr gemeinsamer Winkel ist mit  $98,5^\circ$  ( $99,0^\circ$ ) deutlich aufgeweitet. Dementsprechend findet man für die zu  $\text{O}(2)^i$  und  $\text{O}(2)^{ii}$  trans-ständig angeordneten Sauerstoffatome  $\text{O}(1)$  und

<sup>i</sup> G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press 1987, Vol. 3, 626 ff.

O(1)<sup>iii</sup> verlängerte Nb–O-Einfachbindungsabstände von 2,154 Å (2,170 Å) und einen verkleinerten gemeinsamen Winkel von 83,5° (85,3°). Die beiden axialen Halogenatome X(3) und X(3)<sup>iii</sup> weisen mit 2,388 Å (2,539 Å) den üblichen Abstand auf und sind durch die erhöhte Elektronendichte in den Bindungen Nb(2)–O(2)<sup>i</sup> und Nb(2)–O(2)<sup>ii</sup> in Richtung der Winkelhalbierenden O(1)–Nb(2)–O(1)<sup>iii</sup> abgedrängt. Eine vergleichbare Koordination, allerdings mit unverzerrtem Polyeder, wird bei Wolfram in der Verbindung WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gefunden<sup>i</sup>.

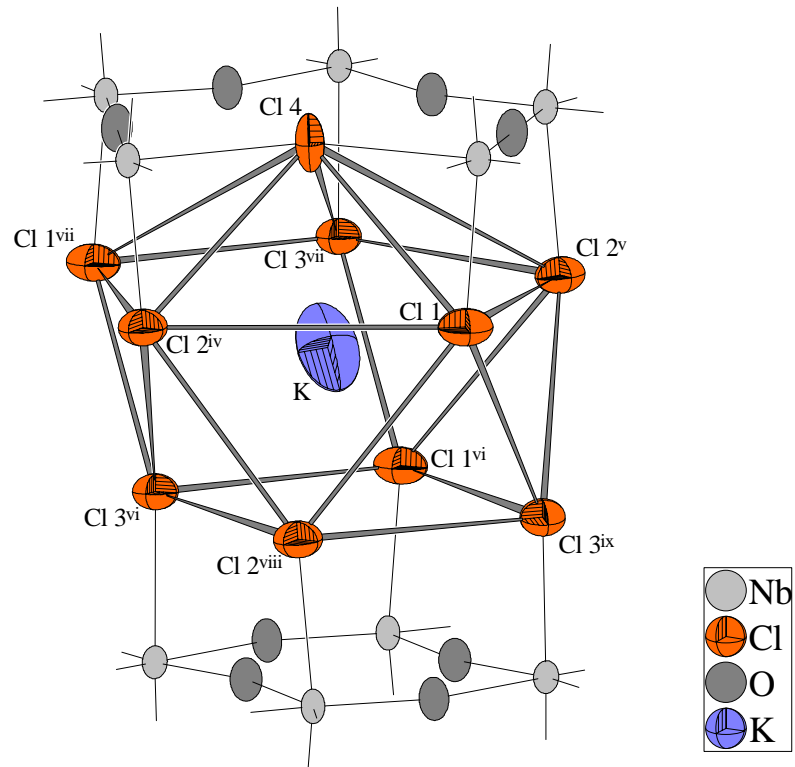
Betrachtet man die Liganden, so realisiert das O(1)-Atom eine stark asymmetrische Oxo-Brücke mit einer Doppelbindung zu Nb(1) und einer verlängerten Einfachbindung zu Nb(2), wobei die Asymmetrie mit 1,763 Å und 2,154 Å (1,772 Å bzw. 2,170 Å) vergleichbar den Verhältnissen in den Strukturen von Ti[NbOCl<sub>4</sub>]<sup>ii</sup> bzw. NH<sub>4</sub>[NbOBr<sub>4</sub>] (siehe Kap. 4.2.5) ist. Der Bindungswinkel Nb(1)–O–Nb(2) beträgt 153° (155°). Bei der O(2)-Brücke mit Abständen von 1,820 Å und 2,000 Å (1,839 Å und 1,998 Å) zum Nb(2)- bzw. Nb(1)-Atom ist der Doppelbindungscharakter weniger, entsprechend der Einfachbindungscharakter stärker ausgeprägt. Der Bindungswinkel beträgt hier 163° (166°). Die O(3)-Brücke ist linear, symmetrisch (O(3) befindet sich auf einem Inversionszentrum) und weist die für eine Einfachbindung typischen Abstände auf. Auch die Halogenobrücke Nb(1)–X(4)–Nb(1)<sup>iv</sup> ist symmetrisch – X(4) besitzt die Lagesymmetrie 2 – und mit 2,679 Å (2,831 Å), bedingt durch den trans-Effekt des O(1)-Atoms, sehr lang bei einem Bindungswinkel von nur 133° (130°). Die Bindungen zu den Halogenatomen in den axialen Positionen entsprechen mit im Mittel 2,41 Å (2,56 Å) normalen Niob–Chlor bzw. Niob–Brom-Bindungen, wie sie auch in den Strukturen von z. B. Ti[NbOCl<sub>4</sub>] bzw. NH<sub>4</sub>[NbOBr<sub>4</sub>] vorkommen.

Wie bereits oben erwähnt, wird die Koordinationsumgebung des Kations von einer viergliedrigen Lücke im Oktaedernetzwerk der einen Schicht und einer fünfgliedrigen Lücke der anderen Schicht gebildet. Das Kation ist in Abständen von 3,176 Å bis 3,895 Å (3,350 Å bis 4,09 Å) von 10 Halogenatomen in Form eines sogenannten Edshammar-Polyeders umgeben (Abbildung 4-10, Abbildung 4-11). Dieser besteht aus einem halben Würfel und einem halben Ikosaeder, er wurde erstmals von L. E. EDSHAMMAR als Koordinationspolyeder der Platinatome in der Struktur von Pt<sub>8</sub>Al<sub>21</sub> beschrieben<sup>iii</sup>.

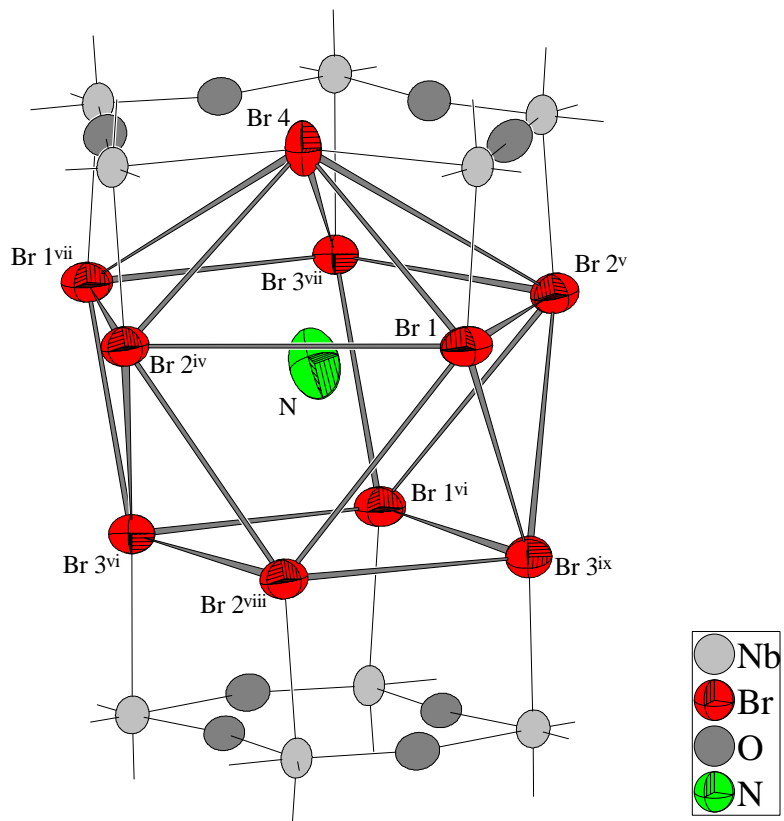
<sup>i</sup> I. Abrahams, J. L. Nowinski, P. G. Bruce, V. C. Gibson, *J. Solid State Chem.* **102**, 140-145 (1993).

<sup>ii</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 1261-1266 (2005).

<sup>iii</sup> L. E. Edshammar, *Acta Chem. Scandinavia*, **20**, 2683-2688 (1966).



**Abbildung 4-10:** Koordinationspolyeder des Kaliumatoms in der Struktur von  $K_2[Nb_3O_5Cl_7]$  („Edshammar-Polyeder“). Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 4-11:** Koordinationspolyeder des Ammoniumions in der Struktur von  $(NH_4)_2[Nb_3O_5Br_7]$  („Edshammar-Polyeder“). Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



Vergleicht man die vorgestellten Verbindungen mit  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ ,  $\text{Rb}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$  sowie  $\text{Cs}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ , so stellt man zunächst ein Ansteigen der Gitterkonstante  $a$  in der Reihenfolge  $\text{K}^+ < \text{Rb}^+ \approx \text{NH}_4^+ < \text{Cs}^+$  fest (Tabelle 4-8). Dies entspricht der Stapelrichtung der Schichten und korrespondiert mit dem zunehmenden Ionenradius der Kationen. In der gleichen Reihenfolge beobachtet man eine Abnahme des Winkels  $\beta$ . Die Gitterkonstanten  $b$  und  $c$ , entlang derer sich die  $[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{2-}$ -Schichten erstrecken, erweisen sich bei den vier Chlorverbindungen als nahezu identisch, lediglich in Richtung  $b$  ist mit der Vergrößerung des Kations ein schwacher Trend zur Aufweitung festzustellen. Die Niob–Chlor- und Niob–Sauerstoff-Bindungslängen sind in allen vier Chlorverbindungen im Rahmen des Fehlers identisch, auch die Niob–Sauerstoff-Bindungslängen der Bromverbindung stimmen mit denen der Chlorverbindungen überein. Im Vergleich zwischen  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$  und  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$  fällt zunächst die größere Gitterkonstante in  $a$ -Richtung auf, bedingt durch die in der Bromverbindung längeren axialen Niob–Halogen-Abstände. Die im Vergleich zur Chlorverbindung ebenfalls längere Nb(1)–Br(4)–Nb(1)<sup>iv</sup>-Brücke bewirkt, da in Richtung  $[001]$  orientiert, eine leichte Vergrößerung der  $c$ -Achse unter Verzerrung der Schicht. Diese Verzerrung der Schicht macht sich jedoch, wie bereits erwähnt, nicht in den Niob–Sauerstoff-Bindungslängen, sondern nur in den entsprechenden Bindungswinkeln bemerkbar.

**Tabelle 4-8:** Übersicht über die Gitterkonstanten der bisher bekannten Heptahalogeno-pentaoxo-triniobate(V)  $M^+_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{X}_7]$ .

Verbindung	$r[M^+]$ [pm] <sup>i</sup>	Gitterkonstanten [Å]			
		$a$	$b$	$c$	$\beta$ [°]
$\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$	173	16,7346(3)	8,8558(2)	11,0623(3)	112,661(1)
$\text{Rb}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{\text{ii}}$	180	16,794(14)	8,873(5)	11,032(8)	111,33(6)
$(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{\text{iii}}$	175	16,806(8)	8,8661(14)	11,043(5)	111,35(2)
$\text{Cs}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{\text{ii}}$	195	17,233(6)	8,928(3)	11,092(3)	109,36(2)
$(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$	175	17,8488(6)	8,8581(3)	11,3376(4)	110,572(2)

Ein mit den Heptahalogeno-pentaoxotriniobaten nahezu identisches Verknüpfungsmuster der niobzentrierten Oktaeder findet sich in der Struktur von  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ , die erstmals von V. SCHNERING und MERTIN beschrieben wurde<sup>iv</sup> (Abbildung 4-12). Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $Pmn2_1$  mit den Gitterkonstanten  $a = 10,88 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,53 \text{ \AA}$ ,

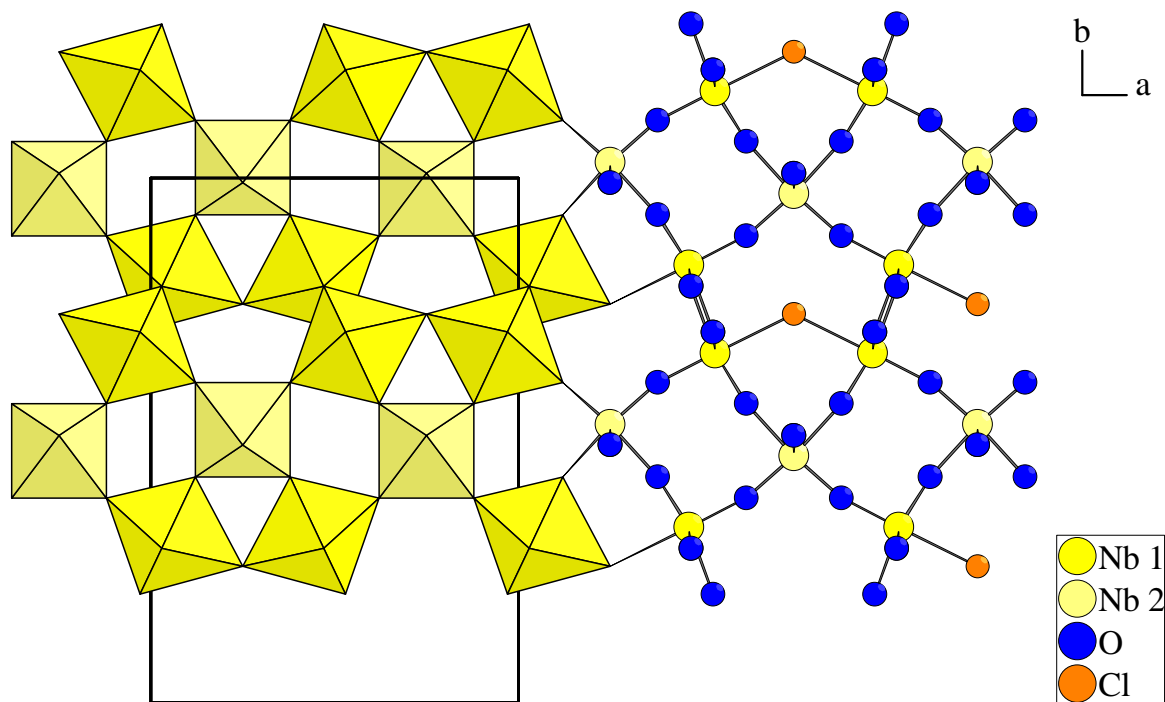
<sup>i</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).

<sup>ii</sup> J. Beck, J. Bordinh o, *Dissertation J. Bordinh o*, Universität Gießen (1999).

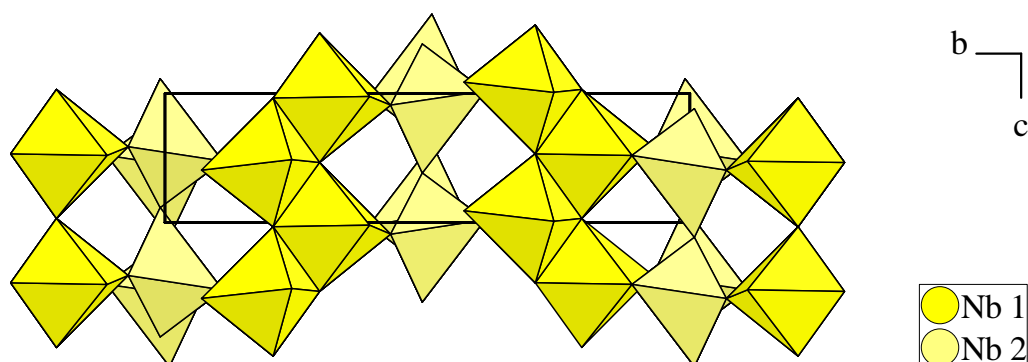
<sup>iii</sup> U. Reusch, E. Schweda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 805-809 (1997).

<sup>iv</sup> H. G. v. Schnering, W. Mertin, *Naturwissenschaften*, **51**, 552 (1964).

$c = 3,84 \text{ \AA}$ . Man kann die Struktur aus den  ${}^2_{\infty}[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{X}_7]^{2-}$ -Schichten ableiten, wenn deren terminale Chloratome durch  $\mu_2$ -verbrückende Sauerstoffatome ersetzt werden, so daß die Oktaeder benachbarter Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpft werden. Zusätzlich kommt es aus Gründen der Elektroneutralität zur Ausbildung eines Versatzes um eine halbe Oktaederhöhe entlang der kristallographischen  $c$ -Richtung (siehe Abbildung 4-13), wodurch eine Kantenverknüpfung Nb(2)-zentrierter Oktaeder resultiert und sich die Translationseinheit, bezogen auf die Zahl der Oktaeder, in Richtung  $[010]$  verdoppelt.



**Abbildung 4-12:** Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$  nach v. SCHNERING und MERTIN<sup>i</sup> als Polyeder- und Kugel-Stab-Modell mit Blickrichtung entlang  $[001]$ . Die  $(001)$ -Ebene der Elementarzelle ist dick eingezeichnet, die Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt.



**Abbildung 4-13:** Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$  in Polyederdarstellung mit Blickrichtung entlang  $[001]$ .

<sup>i</sup> H. G. v. Schnering, W. Mertin, *Naturwissenschaften*, **51**, 552 (1964).

## 4.2 Neubestimmung der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$

### 4.2.1 *Synthese*

Während der Diplomarbeit des Verfassers hatte sich gezeigt, daß  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  unter den Bedingungen des chemischen Transportes eine hohe Keimbildungstendenz besitzt und dementsprechend verwachsene Kristallschichten bildet, die oft große Teile der Ampulleninnenseite überziehen. Einkristalle konnten nicht erhalten werden. Daher sollte ein erneuter Versuch der Darstellung unternommen werden, wobei aber zur Verminderung der Anzahl Kristallisationskeime eine Quarzglasampulle vorgesehen wurde, die zur Erzielung einer möglichst sauberen und glatten Oberfläche mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure behandelt wurde.

49 mg (0,5 mmol)  $\text{NH}_4\text{Br}$  wurden im Vakuum bei 150 °C getrocknet und zusammen mit 174 mg (0,5 mmol)  $\text{NbOBr}_3$  in der Glove-Box in eine zuvor mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure behandelte und dann im Vakuum ausgeheizte Quarzglasampulle umgefüllt ( $\varnothing = 1,2$  cm,  $L = 15$  cm). Nach dem Zuschmelzen der Ampulle unter Vakuum wurde sie für 2 Wochen bei einem Temperaturgefälle von 230 °C  $\rightarrow$  210 °C in einem waagerechten Röhrenofen plaziert. Anschließend wurde die Ampulle aus dem Ofen entnommen und an Luft abgekühlt.

In der Senke befanden sich nur wenige, dafür aber gut ausgebildete rote  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ -Kristalle. Darüber hinaus waren, wie schon bei vorrausgegangenen Ansätzen, in geringer Zahl hellgrüne Kristalle von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$  sowie dunkelkelgrüne und schwarze Kristalle gebildet worden. Die schwarzen Kristalle konnte durch Einkristallstrukturanalyse als  $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$  (siehe Kapitel 5.4.1) identifiziert werden. Offenbar findet unter den Reaktionsbedingungen in geringem Ausmaß auch eine Reduktion von  $\text{NbOBr}_3$  durch  $\text{NH}_4\text{Br}$  statt. Die Natur der dunkelgrünen Kristalle blieb wegen schlechter Kristallqualität zunächst unklar; sie konnten später als  $(\text{NH}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$  identifiziert werden.

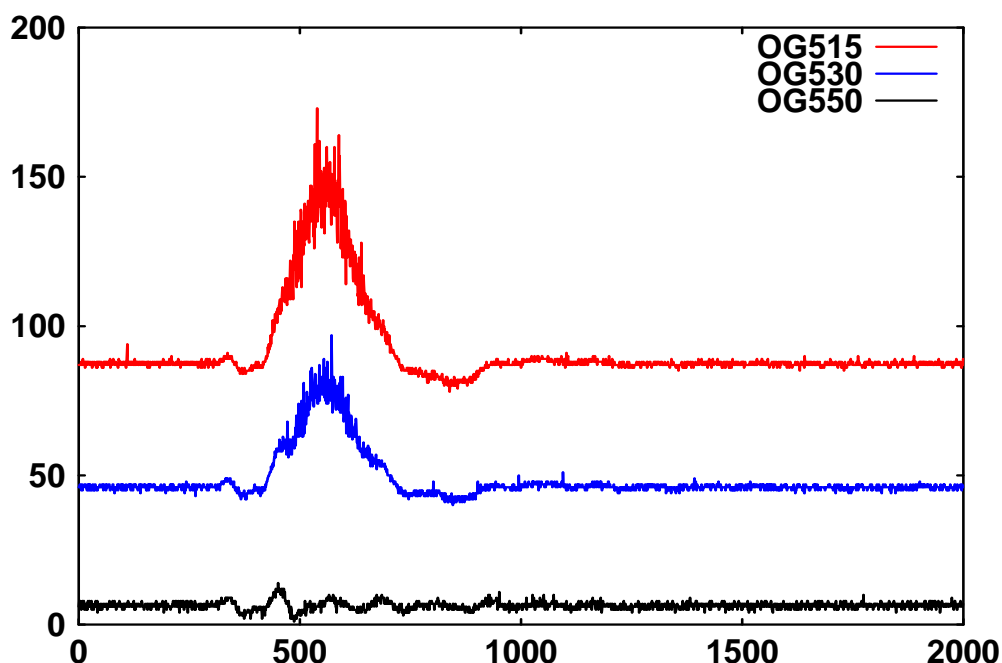
Das zum Zwecke der Neutronenpulverdiffraktometrie benötigte  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$  wurde aus 1,64 g  $\text{ND}_4\text{Br}$  (getrocknet im Vakuum) und 5,03 g  $\text{NbOBr}_3$  hergestellt. Der Ansatz wurde in zwei Ampullen ( $L = 16$  cm,  $\varnothing = 1,6$  cm) aufgeteilt und diese in einem Temperaturgradienten von 305 °C  $\rightarrow$  280 °C über ein Zeitraum von zwei Wochen ausgelagert, wobei sich das  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$  als Hauptprodukt in der kalten Zone abschied, zusammen mit geringen Mengen der oben erwähnten Nebenprodukte. Diese mußten dann in der Glove-Box per Hand von  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$  separiert werden. Dabei konnte auch ein Kristall von

( $\text{ND}_4$ )<sub>2</sub>[ $\text{NbOBr}_5$ ] in für die Einkristalldiffraktometrie akzeptabler Qualität gefunden werden.

#### 4.2.2 Optische Frequenzverdoppelung

Wie bereits in der Diplomarbeit des Verfassers berichtet, zeigt eine am Arbeitskreis Dr. Betzler, Teilprojekt A10 des Sonderforschungsbereiches 225, Universität Osnabrück, untersuchte Probe von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  einen deutlichen *SHG*-Effekt<sup>i</sup>. Da die eigentlichen Meßdaten zum Zeitpunkt der Drucklegung der Diplomarbeit noch nicht vorlagen, werden sie an dieser Stelle vorgestellt.

Durch Bestrahlung mit einem Nd-YAG-Laser mit 1064 nm Wellenlänge wurde dabei die Probe (verriebene Substanz in zugeschmolzenem Glasröhrchen,  $L = 50$  mm,  $\varnothing = 2$  mm) über nichtlineare optische Effekte zu Emission von Strahlung halber Wellenlänge (532 nm) angeregt. Die Detektion der frequenzverdoppelten Strahlung erfolgt nach Durchgang durch drei unterschiedliche Kantenfilter, deren Absorptionskante so beschaffen sind, daß bei Vorhandensein von SHG-Licht von 532 nm Meßsignale mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1:0 erhalten werden. Wie Abbildung 4-14, zeigt, sind diese Bedingungen erfüllt. Damit ist die Azentrität von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  bewiesen.



**Abbildung 4-14:** Pulver-SHG-Messung an  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ . Aufgetragen sind die Pulsintensitäten (aufintegriert über jeweils 250 Laserpulse) mit unterschiedlichen Kantenfiltern.

<sup>i</sup> *SHG* = *Second Harmonic Generation*, Optische Frequenzverdoppelung

### 4.2.3 Röntgen-Einkristallstrukturbestimmung von $NH_4[NbOBr_4]$

#### 4.2.3.1 Raumtemperaturmessung

Ein Kristall mit Abmessungen von  $0,020 \times 0,058 \times 0,074 \text{ mm}^3$  wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers bei Raumtemperatur ein Satz von Beugungsreflexen aufgenommen. Es resultierte ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 7,7797 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,8891 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,8457 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101,939^\circ$ ;  $V = 1252,3 \text{ \AA}^3$ . Aus den systematische Auslöschungen ( $hkl$  nur vorhanden für  $h + k + l = 2n$ ) ergab sich das Auslöschungssymbol  $I1-1$ . Da durch Messung des SHG-Effektes die Azentritizität der Kristalle nachgewiesen war, kamen nur die Raumgruppen  $I2$  und  $Im$  in Frage, wobei sich, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Diplomarbeit,  $Im$  als die korrekte erwies. Die innenzentrierte Aufstellung wurde gewählt, weil hier die  ${}^1_{\infty}[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]^-$ -Ketten als Hauptmerkmal der Struktur parallel zur Richtung  $[001]$  verlaufen. Auch resultiert ein kleinerer monokliner Winkel als in der Standardaufstellung  $Cm$ .

Auf eine Strukturlösung wurde verzichtet, statt dessen wurden die schon bekannten Ortsparameter als Startwerte für die Strukturverfeinerung herangezogen. Dabei stellte sich heraus, daß die Polarität des in dieser Arbeit gemessenen Kristalls entgegengesetzt zu dem ist, welcher in der Diplomarbeit vermessen wurde. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mit Hilfe des Programms *X-RED* nach erfolgter Optimierung der Kristallgestalt (Beschreibung unter Zugrundelegung von 7 Flächen) unter Zuhilfenahme des Programms *X-SHAPE*. Die Strukturverfeinerung konvergierte daraufhin bei einem Zuverlässigkeitsfaktor  $wR(F^2)$  von 5,66 %, der Flack-Parameter<sup>i</sup> betrug 0,049(5). Ein Parameter zur Extinktionskorrektur wurde ebenfalls verfeinert. Auch bei Behandlung der Ammoniumionen als starre Gruppen konnten die Wasserstoffatome nicht in das Strukturmodell integriert werden.

#### 4.2.3.2 Kühlmessung (133 K)

Zusätzlich wurde der Kristall bei einer Temperatur von 133 K vermessen. Die Gitterkonstanten betragen nun  $a = 7,7225 \text{ \AA}$ ;  $b = 13,7727 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,8166 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 102,131^\circ$ ; das Volumen  $1228,7 \text{ \AA}^3$ . Dies entspricht einer relativen Schrumpfung der Achsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  von 0,73 %, 0,84 % und 0,25 %. Das Volumen verringert sich um 2,0 %. Die geringere Schrumpfung der  $c$ -Achse korrespondiert hierbei mit der Verlaufsrichtung der

<sup>i</sup> G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Cryst.(A)*, **41**, 500-511 (1985).

${}^1_{\infty}[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]^-$ -Stränge (siehe Kap. 4.2.5). Zur Absorptionskorrektur wurde die bei Raumtemperatur optimierte Kristallbeschreibung noch einmal nachoptimiert (Flächenindices fixiert, Abstand der Flächen vom Kristallschwerpunkt veränderbar, Programm *X-SHAPE*). Einer von sieben symmetrieäquivalenten Reflexen 1 2 -5, dessen Intensität das 20-fache des Durchschnitts der übrigen sechs Reflexe betrug, wurde aus dem Datensatz entfernt.

Die Strukturverfeinerung mit den Parametern der Raumtemperaturmessung konvergierte zunächst bei einem Wert des Zuverlässigkeitsfaktors  $wR(F^2)$  von 5,85 %. Der Flack-Parameter ergab sich zu 0,009(9)<sup>i</sup>. In der Karte der Differenzfourierpeaks konnten zwar um die Stickstoffatome herum einige Maxima erkannt werden, die aufgrund ihrer Abstände als mögliche Wasserstoffatome in Frage kamen, doch war eine freie Verfeinerung nicht möglich. Daher wurden mit Hilfe des Programms „*KPLOT*“<sup>ii</sup> idealisierte Ammoniumionen konstruiert und diese, mit dem N-Atom als *Pivot*-Atom, als starre Gruppen mit variabler Metrik verfeinert (*SHELXL*-Befehl „*AFIX 9*“, Verschiebung der H-Atome zusammen mit dem N-Atom, Drehung, Expansion und Schrumpfung der Gruppe mit dem Stickstoffatom als Fixpunkt), wobei die N–H-Abstände in den beiden Ammoniumionen im Rahmen eines Fehlers (0,02 Å) als gleich gesetzt wurden („*SADI 0.02*“). Es ergab sich ein Wert um 0,67 Å. Eine Recherche in der „Cambridge Structure Database“ (CSD) bezüglich typischer, über Röntgenbeugung ermittelte N–H-Abstände in Ammoniumverbindungen<sup>iii</sup> ergab Bindungslängen im Bereich von 0,77 Å bis 1,10 Å, wobei Kristallstrukturen der meisten Verbindungen bei Raumtemperatur bestimmt worden waren.

Für die Auslenkungsparameter wurde ein gemeinsamer Wert für alle Wasserstoffatome verfeinert. Für das Ammoniumion (2) wurde bezüglich der Wasserstoffatome ein gemeinsamer Besetzungsparameter zur Verfeinerung freigegeben, der Wert des Lagenbesetzungsfaktors (*SOF*) ergab sich zu  $0,73 \pm 0,05$ , was als Indiz für eine Fehlordnung des Ammoniumions (2) gewertet werden kann (vgl. hierzu Kap. 4.2.4.2). Weitere Orientierungen konnten jedoch nicht mehr verfeinert werden.

Die beschriebene Einführung von Wasserstoffatomen in das Strukturmodell führte zu einer Verbesserung des Zuverlässigkeitsfaktors  $wR(F^2)$  von 5,66% auf 5,20%. Jedoch sollte das

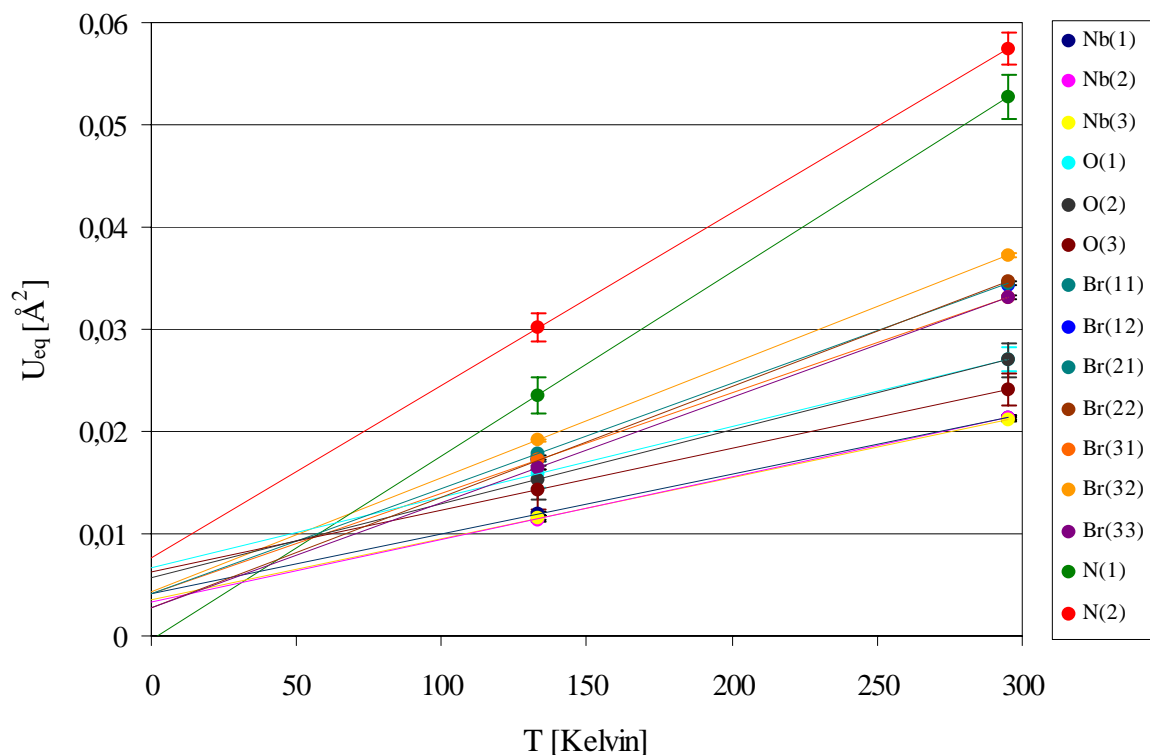
<sup>i</sup> Da bei der Raumtemperatur- und der Kühlmessung der selbe Kristall verwendet wurde, sollte der Flack-Parameter im Rahmen seines Fehlers bei den jeweiligen Messungen den gleichen Wert aufweisen. Die gewisse Diskrepanz der Werte von Raumtemperatur- und Kühlmessung ( $0,049 \pm 0,005$  bzw.  $0,009 \pm 0,009$ ) deutet darauf hin, daß der Wert des Flack-Parameters Einflüssen durch den individuellen Meßvorgang unterliegt. Auch bei Verfeinerung des Strukturmodells als Inversionszwilling (*SHELX*-Befehle „*TWIN*“ und „*BASF*“) ergibt sich das gleiche Bild.

<sup>ii</sup> *KPLOT*, Programm zur Handhabung von Kristallstrukturen, R. Hundt, Universität Bonn, 1979-2004.

<sup>iii</sup> CSD-Datenbank-Codes AMHTCA; BQCLCU; CAHWAI; DUBWUS; HOCDAB; KABVIS.

Ergebnis bezüglich der Ammoniumionen keineswegs quantitativ, sondern lediglich qualitativ interpretiert werden.

In Abbildung 4-15 ist eine Auftragung der Schwingungsauslenkung der Atome gegen die Meßtemperatur gegeben. In Übereinstimmung mit den übrigen in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen können die Auslenkungsparameter bei 0 K auf einen Wert von etwa  $0,05 \text{ \AA}^2$  extrapoliert werden. Lediglich das Atom N(1) bildet eine Ausnahme, hier ergibt sich bei 0 K ein negativer Wert. Eine genauere Inspektion zeigt, daß hierfür die  $U_{22}$ -Komponente verantwortlich ist. Offenbar liegt eine mit steigender Temperatur überproportional zunehmende Beweglichkeit vor<sup>i</sup> (vgl. Kapitel 3.1.3).



**Abbildung 4-15:** Abhängigkeit der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren  $U_{\text{eq}}$  der Atome der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  von der Temperatur. Die Daten bei 133 K beruhen auf einer Verfeinerung ohne Berücksichtigung von H-Atomen. Die Fehlerbalken zeigen die einfache Standardabweichung.

<sup>i</sup> Es ist prinzipiell möglich, die Elektronendichte des N(1)-Atom bei 293 K über eine Splitlage ( $\text{SOF} = 0,5$ ) mit isotropem Auslenkungsfaktor anzupassen (Koordinaten  $x, y, z = -0,0120(16), 0,0145(10), 0,1914(10)$ ;  $U_{\text{eq}} = 0,036(3)$ ; vgl. Neutronenpulverdiffraktometrie). Bei 133 K ergeben sich die Koordinaten  $x, y, z = -0,0091(18), 0,0082(17), 0,1923(10)$ ;  $U_{\text{eq}} = 0,019(2)$ . Die Verlässlichkeitsfaktoren verbessern sich in beiden Fällen nicht.

**Tabelle 4-9:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 295 K und 133 K. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; <i>Im</i>	
Meßtemperatur [K]	295	133
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 7,7797(1)$	$a = 7,7225(2)$
	$b = 13,8890(2)$	$b = 13,7727(3)$
	$c = 11,8458(2)$	$c = 11,8166(3)$
	$\beta = 101,9388(6)^\circ$	$\beta = 102,1306(10)^\circ$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	1252,82(3)	1228,74(5)
Zahl der Formeleinheiten	6	
berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,553	3,621
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0,020 $\times$ 0,058 $\times$ 0,074	
Meßbereich [ $^\circ$ ]	$5,9 \leq 2\theta \leq 54,87$	$5,9 \leq 2\theta \leq 55,05$
min. / max. $h k l$	$-10 \leq h \leq 9$ $-17 \leq k \leq 17$ $-15 \leq l \leq 15$	$-10 \leq h \leq 10$ $-17 \leq k \leq 17$ $-15 \leq l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	17268	13098
davon systematisch ausgelöscht	0	0
Zahl der unabhängigen Reflexe	2947	2935
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	20,50	20,89
Absorptionskorrektur	numerisch ( <i>XRED</i> )	
min. / max. Transmission	0,2796 / 0,7712	0,2540 / 0,7504
Verlässlichkeit des Datensatzes	$R_{\text{int}}$ [%]	4,42
	$R_{\text{sigma}}$ [%]	3,19
Zahl der verfeinerten Parameter	110	120
Verhältnis Reflexe / Parameter	26,85	24,46
Restraints	-	3
Verlässlichkeit der Verfeinerung	$R( F )$ [%]	3,24%
	$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	2,53% (2646)
	$wR(F^2)$ [%]	5,66%
	Goof	1,070
Flack-Parameter <sup>i</sup>	0,049(9)	0,009(9)
min / max. Restelektronendichte [ $\text{e}^- / \text{\AA}^3$ ]	-0,73 / 0,62	-0,68 / 0,68

<sup>i</sup> G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Cryst.(A)*, **41**, 500-511 (1985).



**Tabelle 4-10:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der Atome in der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 295 K. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. Für die H-Atome können keine Fehler angegeben werden.

Atom	Wyckoff -Lage	Sym- metrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Nb(1)	2a	<i>m</i>	-	0,44948(10)	0	0,03977(6)	0,02145(19)
Nb(2)	2a	<i>m</i>	-	0,53702(10)	0	0,38742(6)	0,02131(19)
Nb(3)	2a	<i>m</i>	-	0,47990(11)	0	0,71244(6)	0,02110(17)
O(1)	2a	<i>m</i>	-	0,4849(10)	0	0,1914(6)	0,0270(11)
O(2)	2a	<i>m</i>	-	0,5505(9)	0	0,5352(5)	0,0270(17)
O(3)	2a	<i>m</i>	-	0,4313(8)	0	0,8492(5)	0,0241(16)
Br(11)	4b	1	-	0,20506(9)	0,12614(6)	0,00082(6)	0,03445(19)
Br(12)	4b	1	-	0,66881(9)	0,13309(6)	0,02837(6)	0,0343(2)
Br(21)	4b	1	-	0,30904(9)	0,13354(6)	0,35144(6)	0,03458(19)
Br(22)	4b	1	-	0,77260(9)	0,12653(6)	0,37699(6)	0,03471(19)
Br(31)	2a	<i>m</i>	-	0,16480(12)	0	0,59747(8)	0,0332(3)
Br(32)	4b	1	-	0,49001(13)	0,18024(4)	0,68786(7)	0,03728(15)
Br(33)	2a	<i>m</i>	-	0,81394(12)	0	0,78216(8)	0,0331(3)
N(1)	2a	<i>m</i>	-	-0,0124(16)	0	0,1912(10)	0,053(2)
N(2)	4b	1	-	0,4860(14)	0,2967(4)	0,1895(8)	0,0575(1)6

**Tabelle 4-11:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der Atome in der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 133 K. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. Für die H-Atome können keine Fehler angegeben werden, die Werte wurden auf die dritte Dezimalstelle gerundet.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Nb(1)	2a	m	-	0,44605(11)	0	0,04000(7)	0,0121(2)
Nb(2)	2a	m	-	0,53724(11)	0	0,38788(7)	0,01159(1)
Nb(3)	2a	m	-	0,47668(13)	0	0,71230(7)	0,01163(18)
O(1)	2a	m	-	0,4855(13)	0	0,1916(7)	0,0161(11)
O(2)	2a	m	-	0,5525(10)	0	0,5359(6)	0,0157(17)
O(3)	2a	m	-	0,4246(10)	0	0,8491(5)	0,0142(17)
Br(11)	4b	1	-	0,19934(9)	0,12747(6)	0,00171(6)	0,01760(18)
Br(12)	4b	1	-	0,66611(9)	0,13435(6)	0,02789(6)	0,01737(19)
Br(21)	4b	1	-	0,30770(9)	0,13468(7)	0,35235(6)	0,01794(19)
Br(22)	4b	1	-	0,77456(9)	0,12770(7)	0,37605(6)	0,01736(18)
Br(31)	2a	m	-	0,15990(14)	0	0,59407(9)	0,0172(2)
Br(32)	4b	1	-	0,48774(13)	0,18161(4)	0,68764(7)	0,01934(13)
Br(33)	2a	m	-	0,81387(13)	0	0,78599(8)	0,0167(2)
N(1)	2a	m	-	-0,0119(18)	0	0,1914(10)	0,028(2)
H(11)	4b	1	½	-0,034(-)	0,026(-)	0,235(-)	0,040(19)
H(12)	4b	1	½	0,043(-)	-0,037(-)	0,214(-)	0,040(19)
H(13)	4b	1	½	0,030(-)	0,029(-)	0,160(-)	0,040(19)
H(14)	4b	1	½	-0,086(-)	-0,018(-)	0,157(-)	0,040(19)
N(2)	4b	1	-	0,4810(14)	0,2960(4)	0,1884(8)	0,0338(16)
H(21)	4b	1	0,73(5)	0,543(-)	0,262(-)	0,207(-)	0,040(19)
H(22)	4b	1	0,73(5)	0,436(-)	0,305(-)	0,230(-)	0,040(19)
H(23)	4b	1	0,73(5)	0,426(-)	0,280(-)	0,141(-)	0,040(19)
H(24)	4b	1	0,73(5)	0,520(-)	0,337(-)	0,176(-)	0,040(19)

**Tabelle 4-12:** Koeffizienten  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 295 K. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Nb(1)	0,0251(4)	0,0245(5)	0,0151(4)	0	0,0052(3)	0
Nb(2)	0,0250(4)	0,0243(5)	0,0153(4)	0	0,0056(3)	0
Nb(3)	0,0235(4)	0,0252(4)	0,0156(4)	0	0,0064(3)	0
O(1)	0,034(3)	0,033(3)	0,014(3)	0	0,006(2)	0
O(2)	0,030(4)	0,038(5)	0,013(3)	0	0,006(2)	0
O(3)	0,027(4)	0,026(5)	0,020(3)	0	0,006(2)	0
Br(11)	0,0350(4)	0,0323(5)	0,0360(4)	0,0035(3)	0,0072(3)	0,0092(3)
Br(12)	0,0363(5)	0,0364(6)	0,0309(4)	-0,0029(3)	0,0088(3)	-0,0118(3)
Br(21)	0,0379(5)	0,0362(5)	0,0304(4)	0,0035(3)	0,0087(3)	0,0119(3)
Br(22)	0,0345(4)	0,0341(6)	0,0366(4)	-0,0016(3)	0,0098(3)	-0,0092(3)
Br(31)	0,0233(5)	0,0463(8)	0,0297(5)	0	0,0049(3)	0
Br(32)	0,0488(3)	0,0240(3)	0,0384(3)	0,0001(4)	0,0076(3)	-0,0003(4)
Br(33)	0,0229(5)	0,0441(8)	0,0328(5)	0	0,0067(4)	0
N(1)	0,024(4)	0,083(6)	0,051(5)	0	0,006(3)	0
N(2)	0,080(4)	0,036(3)	0,062(4)	0,000(5)	0,029(3)	0,003(5)

**Tabelle 4-13:** Koeffizienten  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 133 K. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Nb(1)	0,0133(4)	0,0149(5)	0,0084(4)	0	0,0021(3)	0
Nb(2)	0,0130(4)	0,0137(5)	0,0085(4)	0	0,0024(3)	0
Nb(3)	0,0127(4)	0,0143(4)	0,0086(4)	0	0,0030(3)	0
O(1)	0,021(3)	0,014(3)	0,013(3)	0	0,004(2)	0
O(2)	0,014(4)	0,018(5)	0,013(3)	0	-0,002(3)	0
O(3)	0,016(4)	0,019(5)	0,008(3)	0	0,003(3)	0
Br(11)	0,0177(4)	0,0174(5)	0,0178(4)	0,0014(3)	0,0033(3)	0,0037(3)
Br(12)	0,0188(5)	0,0187(5)	0,0150(3)	-0,0013(3)	0,0037(3)	-0,0049(3)
Br(21)	0,0188(5)	0,0198(5)	0,0156(3)	0,0019(3)	0,0038(3)	0,0054(3)
Br(22)	0,0175(4)	0,0175(5)	0,0177(4)	-0,0005(3)	0,0047(3)	-0,0036(3)
Br(31)	0,0130(6)	0,0240(7)	0,0148(5)	0	0,0021(4)	0
Br(32)	0,0248(3)	0,0138(3)	0,0189(3)	-0,0005(3)	0,0027(2)	-0,0005(4)
Br(33)	0,0129(5)	0,0224(7)	0,0151(5)	0	0,0032(4)	0
N(1)	0,017(4)	0,037(5)	0,029(4)	0	0,007(3)	0
N(2)	0,041(4)	0,023(3)	0,040(4)	-0,001(4)	0,015(3)	-0,007(5)

**Tabelle 4-14:** Indices der Symmetrieeoperationen, wie sie im folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrieeoperation
-	$x, y, z$
i	$x, y, -1+z$
ii	$x, -y, z$
iii	$x, y, 1+z$
iv	$-0,5+x, 0,5+y, -0,5+z$
v	$0,5+x, 0,5+y, -0,5+z$
vi	$-1+x, y, z$
vii	$-1+x, -y, z$

**Tabelle 4-15:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 295 K und 133 K. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]	
		295 K	133 K
Nb(1)	O(1)	1,760(6)	1,752(8)
„	O(3) <sup>i</sup>	2,233(5)	2,227(6)
„	Br(11) <sup>·, ii</sup>	2,5564(9)	2,5600(10)
„	Br(12) <sup>·, ii</sup>	2,5380(9)	2,5367(10)
Nb(2)	O(1)	2,273(6)	2,269(8)
„	O(2)	1,732(5)	1,728(7)
„	Br(21) <sup>·, ii</sup>	2,5407(9)	2,5390(10)
„	Br(22) <sup>·, ii</sup>	2,5605(9)	2,5650(10)
Nb(3)	O(2)	2,277(5)	2,281(7)
„	O(3)	1,738(5)	1,745(6)
„	Br(31)	2,5461(13)	2,5495(14)
„	Br(32) <sup>·, ii</sup>	2,5233(6)	2,5217(6)
„	Br(33)	2,5587(12)	2,5663(14)
N(1)	Br(11) <sup>·, ii</sup>	3,549(10)	3,507(10)
„	Br(12) <sup>vi, vii</sup>	3,363(10)	3,365(11)
„	Br(21) <sup>·, ii</sup>	3,366(10)	3,343(11)
„	Br(22) <sup>vi, vii</sup>	3,500(10)	3,477(10)
“	H(11) <sup>·, ii</sup> ; H(12) <sup>·, ii</sup> ; H(13) <sup>·, ii</sup> ; H(14) <sup>·, ii</sup>	-	0,673(-)
N(2)	Br(11)	3,656(9)	3,602(8)
„	Br(12)	3,457(8)	3,426(8)
„	Br(21)	3,436(8)	3,402(7)
„	Br(22)	3,666(9)	3,649(9)
„	Br(31) <sup>y</sup>	3,424(7)	3,419(7)
„	Br(33) <sup>iv</sup>	3,403(7)	3,393(7)
„	H(21), H(22), H(23), H(24)	-	0,669(-)

**Tabelle 4-16:** Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 295 K und 133 K. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel [°]	
	295 K	133 K
O(1)–Nb(1)–O(3) <sup>i</sup>	174,80(3)	174,4(4)
Br(11)–Nb(1)–Br(11) <sup>ii</sup>	86,52(5)	86,58(5)
Br(11)–Nb(1)–Br(12)	88,54(3)	88,42(3)
Br(11)–Nb(1)–Br(12) <sup>ii</sup>	166,58(4)	166,57(4)
Br(12)–Nb(1)–Br(12) <sup>ii</sup>	93,49(5)	93,68(5)
O(1)–Nb(1)–Br(11)	97,91(19)	98,3(2)
O(1)–Nb(1)–Br(12)	95,13(18)	94,8(2)
O(3) <sup>i</sup> –Nb(1)–Br(11)	85,89(12)	85,91(16)
O(3) <sup>i</sup> –Nb(1)–Br(12)	81,31(11)	81,31(15)
O(2)–Nb(2)–O(1)	173,3(3)	173,9(4)
O(1)–Nb(2)–Br(21)	81,82(14)	82,19(17)
O(2)–Nb(2)–Br(21)	93,66(15)	93,66(18)
O(1)–Nb(2)–Br(22)	85,93(15)	85,40(19)
O(2)–Nb(2)–Br(22)	98,89(16)	99,09(19)
Br(21)–Nb(2)–Br(21) <sup>ii</sup>	93,78(5)	93,86(5)
Br(21)–Nb(2)–Br(22)	88,43(3)	88,40(3)
Br(21)–Nb(2)–Br(22) <sup>ii</sup>	167,10(4)	166,89(4)
Br(22)–Nb(2)–Br(22) <sup>ii</sup>	86,68(5)	86,59(5)
O(3)–Nb(3)–O(2)	178,6(3)	178,4(4)
O(2)–Nb(3)–Br(31)	84,03(17)	84,26(19)
O(2)–Nb(3)–Br(32)	82,79(2)	82,70(2)
O(2)–Nb(3)–Br(33)	82,82(17)	82,72(19)
O(3)–Nb(3)–Br(31)	97,3(2)	97,3(3)
O(3)–Nb(3)–Br(32)	97,21(2)	97,30(2)
O(3)–Nb(3)–Br(33)	95,8(2)	95,8(3)
Br(31)–Nb(3)–Br(33)	166,86(5)	166,98(5)
Br(32)–Nb(3)–Br(31)	89,30(2)	89,35(3)
Br(32)–Nb(3)–Br(32) <sup>ii</sup>	165,57(3)	165,38(5)
Br(32)–Nb(3)–Br(33)	89,05(3)	88,99(3)
Nb(1)–O(1)–Nb(2)	178,7(5)	179,8(6)
Nb(2)–O(2)–Nb(3)	163,0(4)	161,6(4)
Nb(3)–O(3)–Nb(1) <sup>iii</sup>	164,1(4)	162,9(4)

**Tabelle 4-17:** Abstand der Niob- bzw. Sauerstoffatome zur *Least-Squares* (*LS*)-Ebene der Bromatome im NbO<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>-Oktaeder bei 295 K und 133 K. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Bromatome	Abstand Nb-( <i>LS</i> -Ebene) [Å]	mittlere Abweichung Br-( <i>LS</i> -Ebene) [Å]
<b>295 K</b>			
Nb(1)	Br(11); Br(11) <sup>ii</sup> ; Br(12); Br(12) <sup>ii</sup>	0,2873(8)	0
Nb(2)	Br(21); Br(21) <sup>ii</sup> ; Br(22); Br(22) <sup>ii</sup>	0,2752(8)	0
Nb(3)	Br(31); Br(32); Br(32) <sup>ii</sup> ; Br(33)	0,3045(8)	0,0123(5)
O(3) <sup>i</sup>	Br(11); Br(11) <sup>ii</sup> ; Br(12); Br(12) <sup>ii</sup>	1,942(6)	0
O(1)	Br(11); Br(11) <sup>ii</sup> ; Br(12); Br(12) <sup>ii</sup>	2,046(7)	0
O(1)	Br(21); Br(21) <sup>ii</sup> ; Br(22); Br(22) <sup>ii</sup>	1,995(7)	0
O(2)	Br(21); Br(21) <sup>ii</sup> ; Br(22); Br(22) <sup>ii</sup>	2,003(6)	0
O(2)	Br(31); Br(32); Br(32) <sup>ii</sup> ; Br(33)	1,972(6)	0,0123(5)
O(3)	Br(31); Br(32); Br(32) <sup>ii</sup> ; Br(33)	2,044(6)	0,0123(5)
<b>133 K</b>			
Nb(1)	Br(11); Br(11) <sup>ii</sup> ; Br(12); Br(12) <sup>ii</sup>	0,2866(9)	0
Nb(2)	Br(21); Br(21) <sup>ii</sup> ; Br(22); Br(22) <sup>ii</sup>	0,2795(9)	0
Nb(3)	Br(31); Br(32); Br(32) <sup>ii</sup> ; Br(33)	0,3051(9)	0,0152(6)
O(3) <sup>i</sup>	Br(11); Br(11) <sup>ii</sup> ; Br(12); Br(12) <sup>ii</sup>	1,934(7)	0
O(1)	Br(11); Br(11) <sup>ii</sup> ; Br(12); Br(12) <sup>ii</sup>	2,041(9)	0
O(1)	Br(21); Br(21) <sup>ii</sup> ; Br(22); Br(22) <sup>ii</sup>	1,985(9)	0
O(2)	Br(21); Br(21) <sup>ii</sup> ; Br(22); Br(22) <sup>ii</sup>	2,007(7)	0
O(2)	Br(31); Br(32); Br(32) <sup>ii</sup> ; Br(33)	1,965(7)	0,0152(6)
O(3)	Br(31); Br(32); Br(32) <sup>ii</sup> ; Br(33)	2,061(7)	0,0152(6)

## 4.2.4 Pulverdiffraktometrie an $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$

### 4.2.4.1 Röntgendiffraktometrie

Eine Messung bei 295 K wurde mit  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  in einem Markröhrchen von 0,1 mm Durchmesser in Debye-Scherrer-Geometrie auf einem STOE *STADI-P*-Diffraktometer durchgeführt. Da diese Probe bis zur Betriebsfähigkeit des Bruker-Nonius *D8*-Diffraktometers nicht mehr intakt war, wurde für eine Kühlmessung bei 123 K auf dem *D8*-Diffraktometer eine Probe von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ , verdünnt mit gemahlenem Markröhrchenglas, benutzt. Der Probendurchmesser betrug ebenfalls 0,1 mm. Es wurde jeweils  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) mit einem  $\text{Ge}(111)$ -Monochromator verwendet. Eine Indizierung der Diffraktogramme und Verfeinerung der Gitterkonstanten mit Hilfe des Programmpaketes STOE *WinXPOW*<sup>i</sup> ergab bei der Raumtemperaturmessung Werte von  $a = 7,7886(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,8918(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,8453(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101,946(3)^\circ$  (*Figure of Merit*  $F(30) = 141,9^{\text{ii}}$ ) und bei 123 K Werte von  $a = 7,7005(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,7626(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,8124(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,155(2)^\circ$  ( $F(30) = 214,5$ ). Die Diffraktogramme sind in Abbildung 4-16 (123 K-Messung) und Abbildung 4-19 (293 K-Messung) dargestellt.

### 4.2.4.2 Neutronendiffraktometrie

Die Messungen erfolgten auf dem Diffraktometer SV7 des FRJ2-Reaktors am Kernforschungszentrum Jülich in einem gekapselten Vanadiumzylinder von 8 mm Durchmesser. Diffraktogramme wurden bei 293 K, 123 K und 4 K mit einer Neutronenwellenlänge von  $\lambda = 1,096 \text{ \AA}$  aufgenommen (Abbildung 4-20, Abbildung 4-17, Abbildung 4-18); eine zusätzliche Raumtemperaturmessung erfolgte bei höherer Auflösung mit  $\lambda = 2,332 \text{ \AA}$ . Der Beugungswinkelbereich  $2\theta$  lag für die Messungen mit  $\lambda = 1,096 \text{ \AA}$  zwischen  $4^\circ$  und  $89^\circ$ , (Schrittweite  $0,1^\circ$ , 850 Meßpunkte). Die Auflösung der Diffraktogramme ist als schlecht zu beurteilen, so beträgt die Halbwertsbreite *FWHM* des 011-Reflexes ( $2\theta = 7,122^\circ$ )  $0,64^\circ$ . Ferner fällt auf, daß bei den drei mit  $1,096 \text{ \AA}$  Wellenlänge aufgenommenen Diffraktogrammen mit fallender Temperatur die Intensität der Reflexe bei höherem Beugungswinkel deutlich zunimmt; die Ursache ist in den abnehmenden thermischen Schwingungen der Atome zu suchen. Weiterhin ist bei den Messungen mit  $1,096 \text{ \AA}$  Wellenlänge eine mit dem Beugungswinkel zunehmende Intensität des Untergrundes zu verzeichnen.

<sup>i</sup> *WinXPOW*, V. 1.05, STOE & Cie GmbH, Darmstadt (1999).

<sup>ii</sup>  $F(x) = Q_x / (2 \cdot \varepsilon \cdot N_x)$ . P. M. de Wolff, *J. Appl. Cryst.*, **1**, 108 (1968).



#### 4.2.4.3 Pulverstrukturanalyse

##### 4.2.4.3.1 Ermittlung eines Startmodells

Aufgrund der schlechten Auflösung der Neutronenpulverdiffraktogramme erwies es sich als unmöglich, anhand eines Strukturmodells, welches die durch Röntgeneinkristalldiffraktometrie bestimmten Schweratomlagen<sup>i</sup> umfaßt, durch eine Differenzfouriersynthese die Deuteriumlagen zu bestimmen. Daher wurden im Strukturmodell der Röntgeneinkristallmessung bei 133 K auf der Position der Stickstoffatome N(1) und N(2) in willkürlicher Orientierung idealisierte Ammoniumionen mit einem N–D-Abstand von 1,046 Å eingefügt. Sodann wurden mit Hilfe des Programms *PowderCell*<sup>ii</sup> die Ammoniumionen systematisch in Schritten von 10° um die kristallographischen Achsen gedreht und die Änderung der Zuverlässigkeitsfaktoren der Rietveldanpassung des 123 K-Neutronenpulverdiffraktogramms mit dem Drehwinkel verfolgt. Für das auf der Spiegelebene liegende Ammoniumion (1) ergab sich ein Minimum der Zuverlässigkeitsfaktoren bei einer Orientierung, bei der alle Deuteriumatome jeweils linear auf eines der umgebenden Bromatome weisen, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der 133 K-Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Besetzungsfaktoren (*SOF*) der D-Atome wurden von vornherein auf 0,5 festgelegt. Auch für das Ammoniumion der Sorte (2) ergab sich ein globales Minimum bei einer Orientierung, die derjenigen der Röntgeneinkristallstrukturanalyse entspricht. Daneben wurden eine weitere Orientierung gefunden, die einen um 0,12 Prozentpunkte höheren  $R_p$ -Wert ergab; es wurde jeweils Vollbesetzung der Deuteriumlagen angenommen.

##### 4.2.4.3.2 Verfeinerung der 123 K-Diffraktogramme

Das so ermittelte Strukturmodell wurde anschließend mit Hilfe des Programms *GSAS* einer „Starre-Gruppen-Verfeinerung“ unterzogen. Das Röntgen- und Neutronendiffraktogramm wurden parallel angepaßt. Zwecks Beschleunigung der Verfeinerungsrechnung wurden die Zahl der Datenpunkte des Röntgendiffraktogramms durch Addition jeweils zweier Punkte halbiert. Bezüglich der Atomkoordinaten des  $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Stranges wurden die Werte der Einkristallmessungen, inklusive der anisotropen Auslenkungsparameter, übernommen. Die Koordinaten der Atome des Stranges wurden beschränkt verfeinert, alle Atome des  $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Stranges wurden jeweils gleichzeitig um den selben Betrag verschoben. Die Auslenkungsparameter wurden nicht verfeinert. Die Ammoniumionen wurden als starre Gruppe behandelt; es wurde Translation, Drehung und Expansion der Gruppe zugelassen.

<sup>i</sup> Unter Schweratomen sind im folgenden alle Nicht-H/D-Atome, d. h. Nb, Br, O, N, zu verstehen.

<sup>ii</sup> W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell*, Version 2.4; Bundesanstalt für Materialforschung (2000).

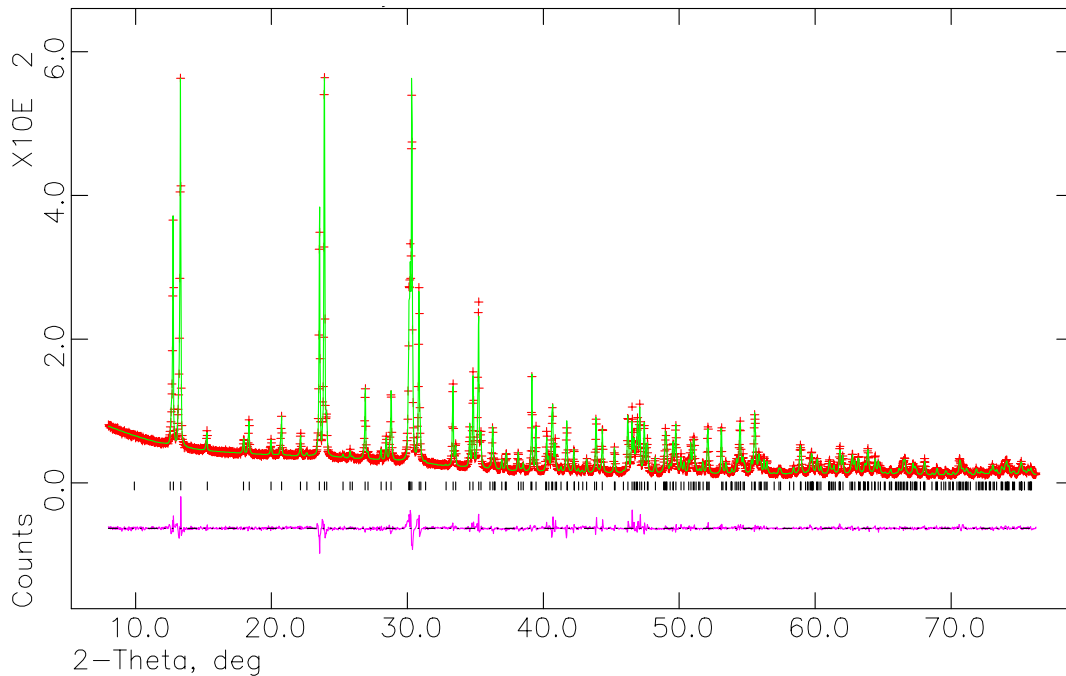
Als Startorientierungen dienten diejenigen, die wie beschrieben mit dem Programm *PowderCell* ermittelt wurden. Da die Stickstoffatome der Sorte (2) in der Röntgeneinkristallstrukturanalyse eine relativ hohe Auslenkung aufwiesen, wurden die beiden Orientierungen des Ammoniumions (2) als zwei unabhängige Moleküle (2a) bzw. (2b) behandelt, d.h. Verschiebung und Drehung erfolgten unabhängig voneinander. Es resultierte eine Splitlage, der Abstand N(2a)–N(2b) ergab sich zu 0,14 Å. Die Lagenbesetzungsfaktoren wurden unabhängig voneinander verfeinert, die Summe ergab sich zu 0,95. Auch die Lagenbesetzungsfaktor der Deuteriumatome der Ammoniumionen (1) wurde zur Verfeinerung freigegeben, es resultierte eine Unterbesetzung von ca. 10 %, so daß geschlußfolgert werden kann, daß weitere Orientierungen, sofern sie eingenommen werden, keine größere Bedeutung haben. Eventuell liegt die Unterbesetzung auch in einem geringen Gehalt an  $^1\text{H}$  begründet, welches im Gegensatz zu  $^2\text{H}$  (Streulänge 0,667 Å) eine negative Streulänge besitzt (–0,374 Å), so daß ein geringeres effektives Streuvermögen resultiert. Der N–D-Abstand wurde für alle Sorten Ammoniumionen gemeinsam verfeinert; es ergab sich ein Wert von 1,07 Å. Für alle drei kristallographischen Sorten Stickstoffatome wurde ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter verfeinert. Bezüglich der Deuteriumatome wurde für jede Sorte separat ein isotroper Auslenkungsparameter verfeinert. Versuche, die Schwingung der Ammoniumionen nach dem *TLS*-Modell<sup>i</sup> zu verfeinern, scheiterten, es ergaben sich physikalisch undefinierte (negative) Werte. Die verfeinerten Orientierungen der Ammoniumionen stimmen mit denen des Startmodells überein. Rechnungen, bei denen den Ammoniumionen andere Startorientierungen zugewiesen wurden, führten unmittelbar zum Ausgangsmodell zurück. Eine Rechnung, bei der probeweise eine dritte Orientierung des Ammoniumions (2) eingefügt worden war, konvergierte nicht. Ebenso führte die Verfeinerung einer weiteren Orientierung für das Ammoniumion (1) zu einer instabilen Rechnung. Versuche, die Atompositionen der Nb, Br und O-Atome individuell zu verfeinern, ergaben im Vergleich zur Einkristallmessung Differenzen von bis zu 0,04 Å bezüglich der Nb–Br-Abstände und bis zu 0,1 Å bezüglich der Nb–O-Abstände. Eine nennenswerte Verbesserung der Anpassung der Diffraktogramme wurde nicht erzielt.

Fehler bezüglich der Winkel, Abstände, Auslenkungs- und Besetzungsparameter können nicht angegeben werden, da immer nur ein Teil der Gesamtmatrix gleichzeitig verfeinert werden konnte. Bezüglich der Besetzungsparameter dürfte ein Fehler von 5 bis 10 Prozentpunkten anzunehmen sein. Im letzten Verfeinerungszyklus wurden nur Untergrund- und Profilparameter sowie die Gitterkonstanten verfeinert. Letztere ergaben sich zu

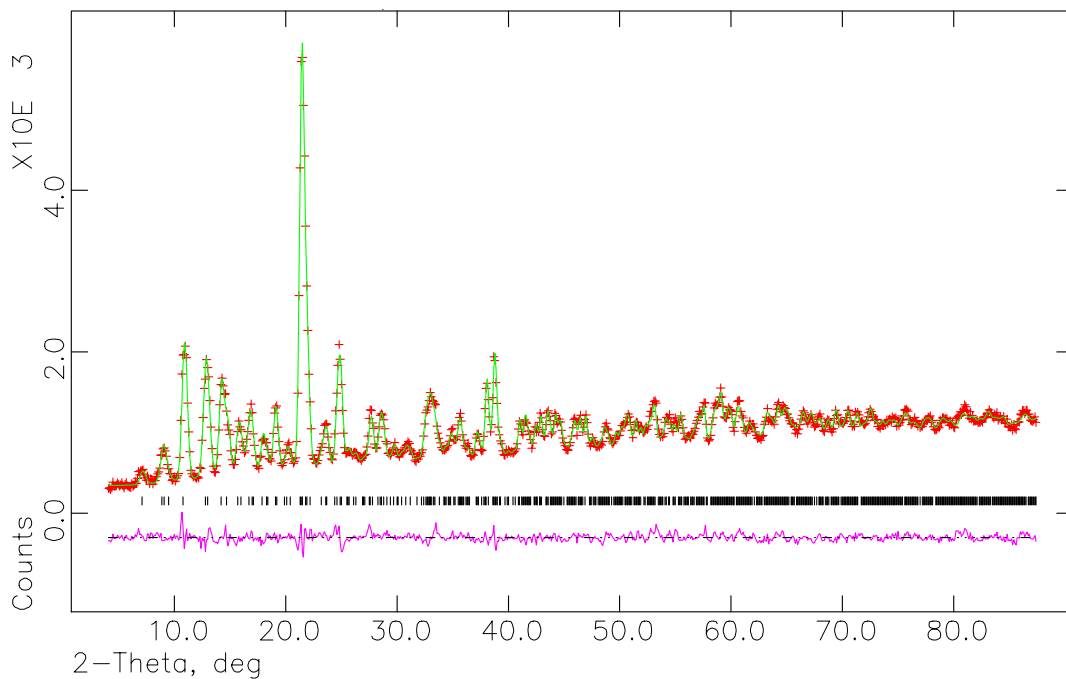
---

<sup>i</sup> *TLS* = Translation, Libration, Screw.

$a = 7,7007(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,7635(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,8127(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,150(1)^\circ$ ,  $V = 1224,0(2) \text{ \AA}^3$ .  
Aufgrund der nur qualitativen Ergebnisse wird auf eine Auflistung der Winkel und Abstände verzichtet, die Atomparameter wurden auf zwei Dezimalstellen gerundet.



**Abbildung 4-16:** Gemessenes Röntgendiffraktogramm (123 K) von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  (rote Kreuze) und mit *GSAS* berechnetes Diffraktogramm (grün). Die theoretischen Reflexlagen sind schwarz markiert.



**Abbildung 4-17:** Gemessenes Neutronendiffraktogramm (123 K) von  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$  (rote Kreuze) und mit *GSAS* berechnetes Diffraktogramm (grün). Die theoretischen Reflexlagen sind schwarz markiert.

**Tabelle 4-18:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 123 K durch kombinierte Röntgen- und Neutronenpulverbeugung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Verwendetes Rechenprogramm	GSAS <sup>i</sup>	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>Im</i>	
Meßtemperatur [K]	123	
Gitterkonstanten [Å]	$a = 7,7007(5)$	
	$b = 13,7635(9)$	
	$c = 11,8127(7)$	
	$\beta = 102,150(1)^\circ$	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1224,0(2)	
Zahl der Formeleinheiten	6	
berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,659	
Röntgendiffraktometer	Stoe StadiP, linearer PSD Cu-K $\alpha_1$ ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) Ge(111)-Monochromator	
Neutronendiffraktometer	KFA Jülich, Reaktor FRJ2 Diffraktometer SV7 CW-Neutronen ( $\lambda = 1,096 \text{ \AA}$ )	
Meßbereich [°]	Röntgen	$6,924 \leq 2\theta \leq 84,804$
	Neutronen	$4,0 \leq 2\theta \leq 89,0$
min. / max. <i>h k l</i>	Röntgen	$0 \leq h \leq 6; 0 \leq k \leq 11; -9 \leq l \leq 9$
	Neutronen	$0 \leq h \leq 9; 0 \leq k \leq 17; -15 \leq l \leq 14$
Schrittweite der Messung ( $2\theta$ ) [°]	Röntgen	0,0147
	Neutronen	0,1
Zahl der Datenpunkte	Röntgen	4653
	Neutronen	850
Zahl der Reflexe	Röntgen	710
	Neutronen	1340
Zahl der verfeinerten Atomparameter	27	
Zahl der verfeinerten Untergrundparameter	Röntgen	14
	Neutronen	10
Zahl der verfeinerten Profilparameter	Röntgen	17
	Neutronen	8
$R_p$ [%]	Röntgen	3,39
	Neutronen	4,00
Verläßlichkeit der Verfeinerung	$R_{wp}$ [%]	Röntgen 5,41 Neutronen 4,46
	$D_{dw}$	Röntgen 1,049 Neutronen 0,713
	red. $\chi^2$	0,41 (55 Variable)

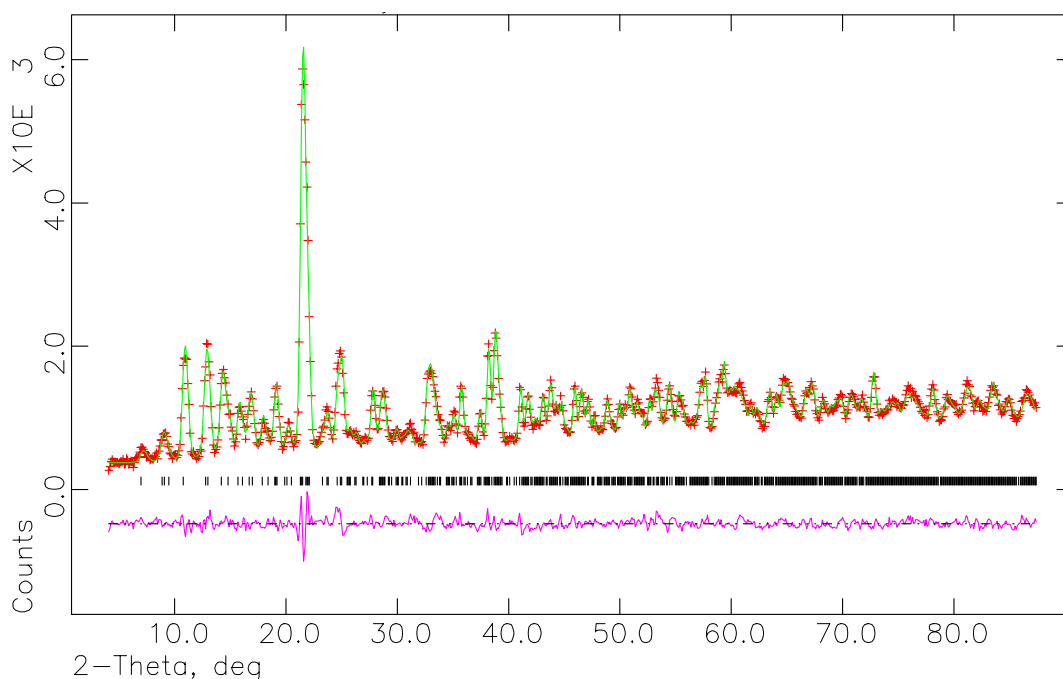
<sup>i</sup> A. C. Larson, R. B. von Dreele; „General Structure Analysis System (GSAS)“, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, USA (2000)

**Tabelle 4-19:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  der Atome in der Struktur von  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 123 K (kombinierte Röntgen- und Neutronenpulververfeinerung). Standardabweichungen können nicht angegeben werden, die Werte wurden auf zwei Dezimalstellen gerundet.

Atom	Wyckoff -Lage	Sym- metrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$
Nb(1)	2a	$m$	-	0,45	0	0,04	0,01
Nb(2)	2a	$m$	-	0,54	0	0,39	0,01
Nb(3)	2a	$m$	-	0,48	0	0,71	0,01
O(1)	2a	$m$	-	0,49	0	0,19	0,02
O(2)	2a	$m$	-	0,55	0	0,54	0,01
O(3)	2a	$m$	-	0,43	0	0,85	0,01
Br(11)	4b	1	-	0,20	0,13	0,00	0,02
Br(12)	4b	1	-	0,67	0,13	0,03	0,02
Br(21)	4b	1	-	0,31	0,14	0,35	0,02
Br(22)	4b	1	-	0,78	0,13	0,38	0,02
Br(31)	2a	$m$	-	0,16	0	0,60	0,02
Br(32)	4b	1	-	0,49	0,18	0,69	0,02
Br(33)	2a	$m$	-	0,81	0	0,79	0,02
N(1)	2a	$m$	-	-0,03	0	0,20	0,01
D(11)	4b	1	0,45	-0,11	-0,06	0,16	0,03
D(12)	4b	1	0,45	-0,09	0,04	0,26	0,03
D(13)	4b	1	0,45	0,09	-0,03	0,25	0,03
D(14)	4b	1	0,45	0,00	0,05	0,14	0,03
N(2a)	4b	1	0,58	0,47	0,29	0,19	0,01
D(21a)	4b	1	0,58	0,37	0,27	0,12	0,05
D(22a)	4b	1	0,58	0,40	0,32	0,25	0,05
D(23a)	4b	1	0,58	0,56	0,24	0,23	0,05
D(24a)	4b	1	0,58	0,55	0,35	0,16	0,05
N(2b)	4b	1	0,36	0,48	0,30	0,19	0,01
D(21b)	4b	1	0,36	0,43	0,37	0,20	0,05
D(22b)	4b	1	0,36	0,62	0,30	0,22	0,05
D(23b)	4b	1	0,36	0,45	0,29	0,10	0,05
D(24b)	4b	1	0,36	0,42	0,25	0,24	0,05

#### 4.2.4.3.3 Verfeinerung des bei 4 K aufgenommenen Neutronendiffraktogramms.

Da kein entsprechendes Röntgendiffraktogramm vorlag, wurde das Neutronendiffraktogramm allein angepaßt. Als Startmodell wurde das Ergebnis der Verfeinerung der 123-K-Messungen verwendet. Die Lageparameter der Atome der  $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Stränge wurden wiederum nur als Gruppe verfeinert. Der Besetzungsparameter des Ammoniumions (2b) nahm Werte zwischen 3 % und 8 % an, die ermittelten Abstände zu den Bromatomen waren teilweise unplausibel kurz. Daraus wurde geschlossen, daß die Orientierung (b) bei 4 K nicht mehr oder nur noch in sehr geringem Ausmaß populiert wird. Daher wurde diese Orientierung bei der Rechnung nicht mehr berücksichtigt, der  $R_p$ -Wert verschlechterte sich dabei um knapp 0,1 Prozentpunkte. Bezüglich der Auslenkungsparameter wurden für die Schweratome jeweils ein eigenes isotropes Modell verfeinert, ebenso wie für die Deuteriumatome der Ammoniumionen (1) und (2). Im letzten Verfeinerungszyklus wurden nur die Profilparameter sowie die Gitterkonstanten verfeinert. Letztere ergaben sich zu  $a = 7,6889(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,6659(19) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,8022(19) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,404(9)^\circ$ ,  $V = 1211,2(3) \text{ \AA}^3$ . Bezüglich der Fehler der übrigen Strukturparameter gilt das bei der Verfeinerung der 123 K-Diffraktogramme gesagte. Probleme bereitete die Anpassung des Untergrundes, da er im Diffraktogramm kaum definiert ist und nicht unabhängig von den Auslenkungsparametern verfeinert werden konnte. Er wurde infolgedessen von Hand festgelegt, daher sind die Auslenkungsparameter teilweise willkürlich.



**Abbildung 4-18:** Gemessenes Neutronendiffraktogramm (4 K) von  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$  (rote Kreuze) und mit *GSAS* berechnetes Diffraktogramm (grün). Die theoretischen Reflexlagen sind schwarz markiert.

**Tabelle 4-20:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 4 K durch Neutronenpulverbeugung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Verwendetes Rechenprogramm	<i>GSAS</i> <sup>i</sup>	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>Im</i>	
Meßtemperatur [K]	4	
Gitterkonstanten [Å]	$a = 7,6889(11)$ $b = 13,6659(19)$ $c = 11,8022(19)$ $\beta = 102,404(9)^\circ$	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1211,2(3)	
Zahl der Formeleinheiten	6	
berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,688	
verwendetes Diffraktometer u. Strahlung	KFA Jülich, Reaktor FRJ2 Diffraktometer SV7 CW-Neutronen ( $\lambda = 1,096 \text{ \AA}$ )	
Meßbereich [°]	$4,0 \leq 2\theta \leq 89,0$	
min. / max. $h k l$	$0 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 17; -14 \leq l \leq 14$	
Schrittweite der Messung ( $2\theta$ ) [°]	0,1	
Zahl der Datenpunkte	850	
Zahl der Reflexe	1428	
Zahl der verfeinerten Atomparameter	30	
Zahl der verfeinerten Untergrundparameter	8	
Zahl der verfeinerten Profilparameter	5	
Verlässlichkeit der Verfeinerung	$R_p$ [%]	4,30
	$R_{wp}$ [%]	5,56
	$D_{dw}$	0,808
	red. $\chi^2$	3,432 (13 Variable)

<sup>i</sup> A. C. Larson, R. B. von Dreele; „General Structure Analysis System (GSAS)“, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, USA (2000)

**Tabelle 4-21:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  der Atome in der Struktur von  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 4 K (Neutronenpulververfeinerung). Standardabweichungen können nicht angegeben werden, die Werte wurden auf zwei Dezimalstellen gerundet.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$
Nb(1)	2a	$m$	-	0,40	0	0,04	0,01
Nb(2)	2a	$m$	-	0,49	0	0,39	0,01
Nb(3)	2a	$m$	-	0,43	0	0,71	0,01
O(1)	2a	$m$	-	0,44	0	0,19	0,01
O(2)	2a	$m$	-	0,51	0	0,54	0,01
O(3)	2a	$m$	-	0,38	0	0,85	0,01
Br(11)	4b	1	-	0,16	0,13	0,00	0,00
Br(12)	4b	1	-	0,62	0,14	0,03	0,00
Br(21)	4b	1	-	0,26	0,14	0,35	0,00
Br(22)	4b	1	-	0,73	0,13	0,38	0,00
Br(31)	2a	$m$	-	0,12	0	0,60	0,00
Br(32)	4b	1	-	0,45	0,18	0,69	0,00
Br(33)	2a	$m$	-	0,77	0	0,79	0,00
N(1)	2a	$m$	-	-0,07	0	0,20	0,00
D(11)	4b	1	0,40	-0,15	-0,05	0,16	0,01
D(12)	4b	1	0,40	-0,13	0,04	0,24	0,01
D(13)	4b	1	0,40	0,03	-0,03	0,25	0,01
D(14)	4b	1	0,40	-0,02	0,04	0,14	0,01
N(2)	4b	1	1,00	0,43	0,30	0,19	0,00
D(21)	4b	1	0,82	0,34	0,26	0,13	0,02
D(22)	4b	1	0,82	0,36	0,33	0,24	0,02
D(23)	4b	1	0,82	0,52	0,25	0,24	0,02
D(24)	4b	1	0,82	0,49	0,34	0,15	0,02



#### 4.2.4.3.4 Verfeinerung der 293 K-Diffraktogramme

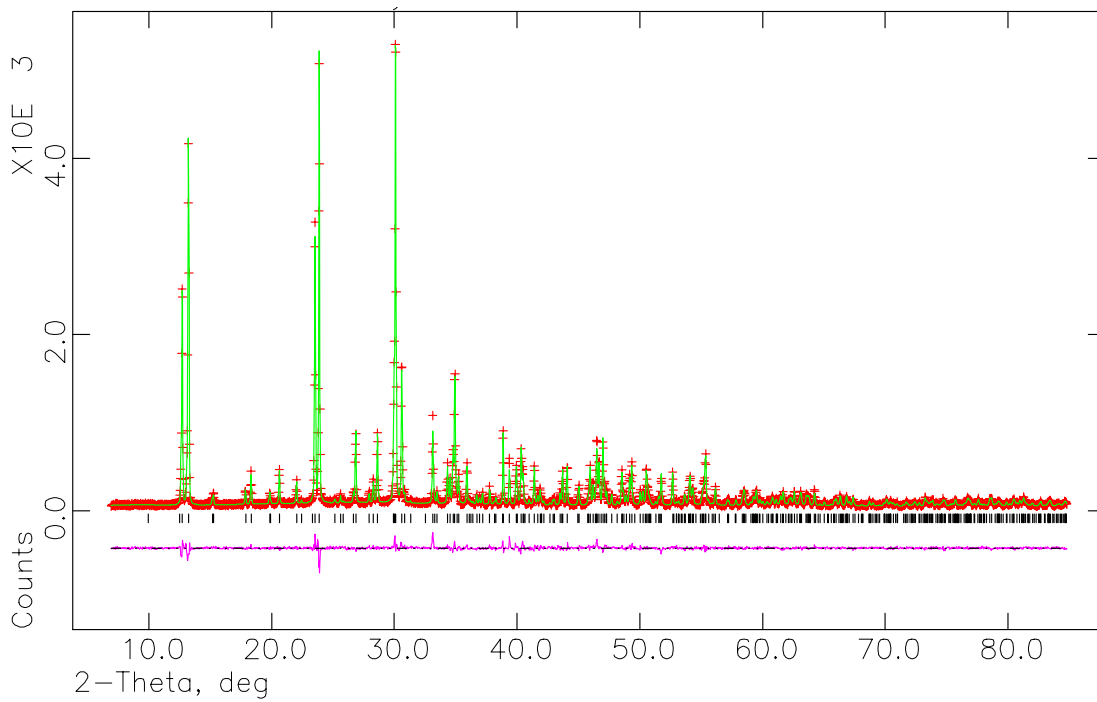
Es wurde in gleicher Weise wie bei der 123 K-Verfeinerung vorgegangen. Das Röntgendiffraktogramm und das Neutronendiffraktogramm ( $\lambda = 1,096 \text{ \AA}$ ) wurden gemeinsam verfeinert. Jedoch ergaben sich bei gleicher Startorientierung deutlich unterschiedliche Orientierungen der Ammoniumionen. Für die Stickstoffatome N(1), N(2a) und N(2b) wurde jeweils ein eigener isotroper Auslenkungsparameter verfeinert. Der Abstand N(2a)–N(2b) ergab sich zu  $0,34 \text{ \AA}$ . Bezüglich der Deuteriumatome wurde für jede Sorte separat ein isotroper Auslenkungsparameter verfeinert. Es war prinzipiell möglich, das Ammoniumion (1) fehlgeordnet über bzw. unter der Spiegelebene zu plazieren und zu verfeinern, der N–N-Abstand ergab sich zu  $0,44 \text{ \AA}$ . Die Position der Deuteriumatome entsprach in etwa der bei Ausrichtung mit Plazierung auf der Spiegelebene. Eine gravierende Verbesserung der Zuverlässigkeitsfaktoren wurde nicht erzielt<sup>i</sup>, daher wurde dieses Modell wieder verworfen. Versuche, die Schwingung der Ammoniumionen nach dem TLS-Modell zu verfeinern, scheiterten, es ergaben sich physikalisch undefinierte (negative) Werte.

Im letzten Verfeinerungszyklus wurden nur Untergrund- und Profilparameter sowie die Gitterkonstanten verfeinert. Letztere ergaben sich zu  $a = 7,78546(12) \text{ \AA}$ ;  $b = 13,88672(18) \text{ \AA}$ ;  $c = 11,84314(16) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 101,943(1)^\circ$ ;  $V = 1252,70(4) \text{ \AA}^3$ . Bezüglich der Fehler der übrigen Strukturparameter gilt das bei der Verfeinerung der 123 K-Diffraktogramme gesagte.

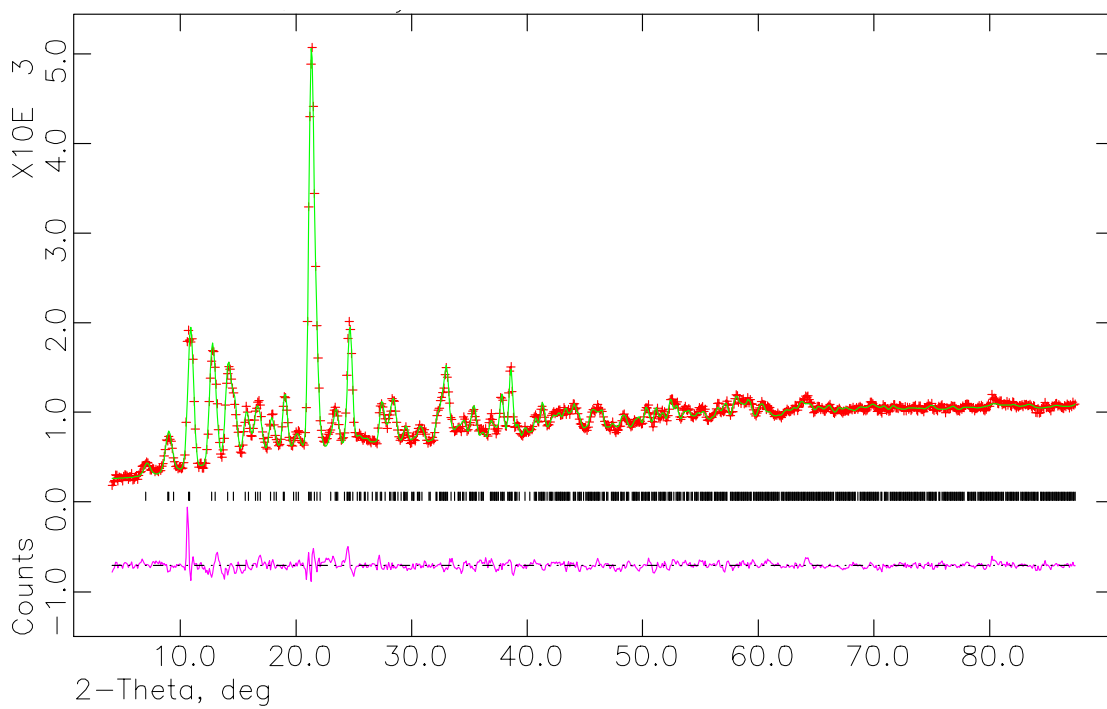
Auffällig ist die Fehlanpassung des Neutronendiffraktogramms bei  $2\theta = 10,6^\circ$ . Diese ist bei der 123 K-Messung schwächer und bei der 4 K-Messung nicht vorhanden. Ein möglicher Grund sind Unzulänglichkeiten des Strukturmodells, welche mit steigender Temperatur an Bedeutung gewinnen. Eine Verfeinerung des Röntgendiffraktogramms zusammen mit dem Neutronendiffraktogramm mit  $2,332 \text{ \AA}$  Wellenlänge ergab im Rahmen der Genauigkeit die gleichen Orientierungen der Ammoniumionen, auf eine Auflistung der Daten wird verzichtet.

---

<sup>i</sup> Verbesserung des Rp-Wertes um 0,05 Prozentpunkte.



**Abbildung 4-19:** Gemessenes Röntgendiffraktogramm (293 K) von  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$ , (rote Kreuze) und mit *GSAS* berechnetes Diffraktogramm (grün). Die theoretischen Reflexlagen sind schwarz markiert.



**Abbildung 4-20:** Gemessenes Neutronendiffraktogramm (293 K) von  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$ , (rote Kreuze) und mit *GSAS* berechnetes Diffraktogramm (grün). Die theoretischen Reflexlagen sind schwarz markiert.

**Tabelle 4-22:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 293 K durch kombinierte Röntgen- und Neutronenpulverbeugung. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Verwendetes Rechenprogramm	GSAS <sup>i</sup>	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>Im</i>	
Meßtemperatur [K]	293	
Gitterkonstanten [Å]	$a = 7,78546(12)$	
	$b = 13,88672(18)$	
	$c = 11,84314(16)$	
	$\beta = 101,943(1)^\circ$	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1252,70(4)	
Zahl der Formeleinheiten	6	
berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,578	
Röntgendiffraktometer	Stoe StadiP, linearer PSD Cu-K $\alpha_1$ ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) Ge(111)-Monochromator	
Neutronendiffraktometer	KFA Jülich, Reaktor FRJ2 Diffraktometer SV7 CW-Neutronen ( $\lambda = 1,096 \text{ \AA}$ )	
Meßbereich [°]	Röntgen	$6,924 \leq 2\theta \leq 84,804$
	Neutronen	$4,0 \leq 2\theta \leq 89,0$
min. / max. <i>h k l</i>	Röntgen	$0 \leq h \leq 6, 0 \leq k \leq 12; -10 \leq l \leq 10$
	Neutronen	$0 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 17; -15 \leq l \leq 14$
Schrittweite der Messung ( $2\theta$ ) [°]	Röntgen	0,02
	Neutronen	0,1
Zahl der Datenpunkte	Röntgen	3895
	Neutronen	851
Zahl der Reflexe	Röntgen	940
	Neutronen	1367
Zahl der verfeinerten Atomparameter	29	
Zahl der verfeinerten Untergrundparameter	Röntgen	10
	Neutronen	8
Zahl der verfeinerten Profilparameter	Röntgen	15
	Neutronen	9
$R_p$ [%]	Röntgen	6,39
	Neutronen	3,13
Verlässlichkeit der Verfeinerung	$R_{wp}$ [%]	Röntgen 8,34 Neutronen 4,58
	$D_{dw}$	Röntgen 0,973 Neutronen 0,910
	red. $\chi^2$	1,25 (49 Variable)

<sup>i</sup> A. C. Larson, R. B. von Dreele; „General Structure Analysis System (GSAS)“, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, USA (2000).

**Tabelle 4-23:** Ortskoordinaten und äquivalenter isotroper Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  der Atome in der Struktur von  $\text{ND}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 293 K (kombinierte Röntgen- und Neutronenpulververfeinerung). Standardabweichungen können nicht angegeben werden, die Werte wurden auf zwei Dezimalstellen gerundet.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$
Nb(1)	2a	$m$	-	0,46	0	0,04	0,02
Nb(2)	2a	$m$	-	0,55	0	0,38	0,02
Nb(3)	2a	$m$	-	0,49	0	0,71	0,02
O(1)	2a	$m$	-	0,50	0	0,19	0,03
O(2)	2a	$m$	-	0,56	0	0,53	0,03
O(3)	2a	$m$	-	0,45	0	0,84	0,02
Br(11)	4b	1	-	0,22	0,13	0,00	0,03
Br(12)	4b	1	-	0,68	0,13	0,02	0,03
Br(21)	4b	1	-	0,32	0,13	0,35	0,03
Br(22)	4b	1	-	0,79	0,13	0,37	0,03
Br(31)	2a	$m$	-	0,18	0	0,59	0,03
Br(32)	4b	1	-	0,50	0,18	0,68	0,04
Br(33)	2a	$m$	-	0,83	0	0,78	0,03
N(1)	2a	$m$	-	0,01	0	0,19	0,04
D(11)	4b	1	0,46	-0,10	-0,03	0,22	0,05
D(12)	4b	1	0,46	0,07	0,05	0,25	0,05
D(13)	4b	1	0,46	0,10	-0,06	0,19	0,05
D(14)	4b	1	0,46	-0,02	0,03	0,11	0,05
N(2a)	4b	1	0,50	0,47	0,31	0,19	0,02
D(21a)	4b	1	0,50	0,35	0,32	0,14	0,06
D(22a)	4b	1	0,50	0,55	0,37	0,21	0,06
D(23a)	4b	1	0,50	0,45	0,28	0,27	0,06
D(24a)	4b	1	0,50	0,54	0,25	0,15	0,06
N(2b)	4b	1	0,46	0,49	0,29	0,18	0,02
D(21b)	4b	1	0,46	0,62	0,27	0,21	0,02
D(22b)	4b	1	0,46	0,48	0,31	0,09	0,05
D(23b)	4b	1	0,46	0,41	0,23	0,18	0,05
D(24b)	4b	1	0,46	0,45	0,35	0,23	0,05

#### 4.2.5 *Diskussion der Kristallstruktur von NH<sub>4</sub>[NbOBr<sub>4</sub>]*

Sofern nicht anders erwähnt beziehen sich Bindungslängen und -winkel der nachfolgend gegebene Diskussion, an denen keine Wasserstoffatome beteiligt sind, auf die Verfeinerungsergebnisse der Röntgeneinkristallmessungen.

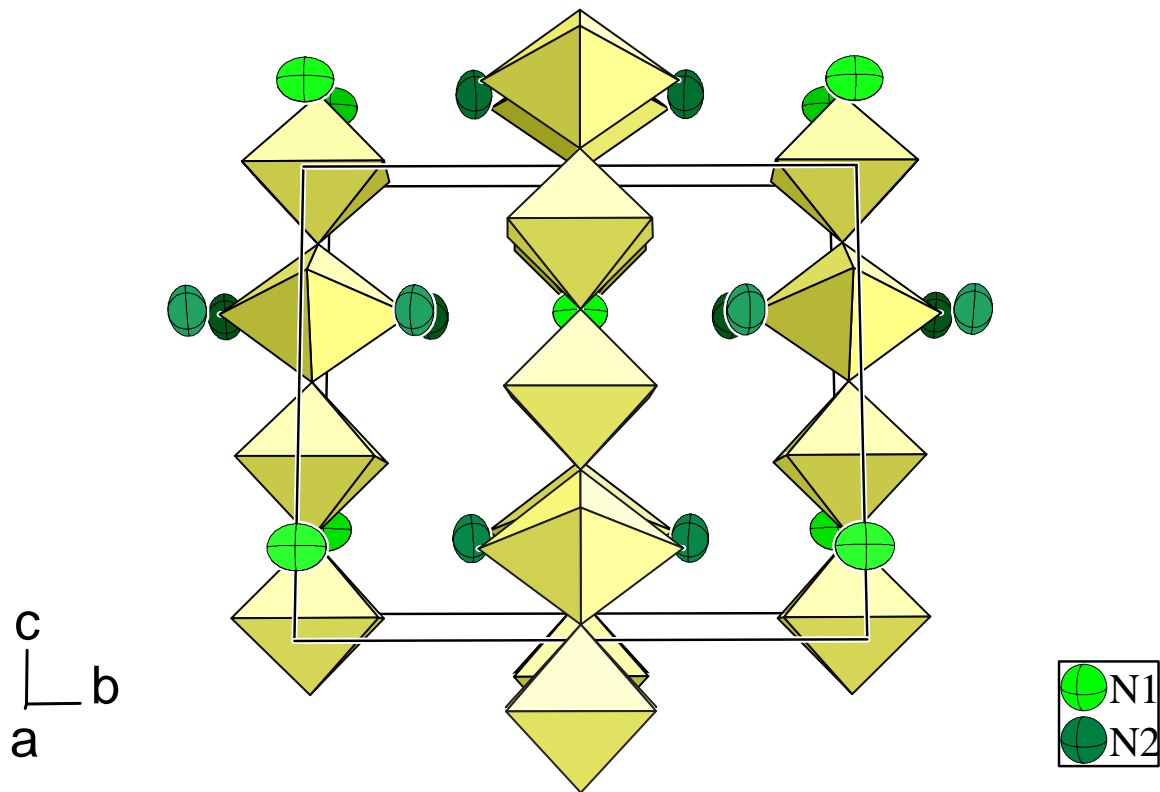
Die Kristallstruktur von NH<sub>4</sub>[NbOBr<sub>4</sub>] besteht aus eindimensional polymeren Anionen  ${}^{\infty}[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]^{-}$ , wobei die Sauerstoffatome in den eckenverknüpften NbO<sub>2/2</sub>Br<sub>4</sub>-Oktaedern trans-ständig angeordnet sind und Oxobrücken mit alternierenden Bindungslängen bilden. Die Ketten, welche bezüglich der Alternanz der Oxobrücken alle gleich orientiert sind, liegen auf den Spiegelebenen der Raumgruppe *Im*, sind gewinkelt und verlaufen in der gewählten Aufstellung der Zelle in Richtung [001]. Die Translationseinheit der Ketten besteht aus drei NbO<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>-Oktaedern, davon sind zwei zueinander ekliptisch und der dritte gestaffelt angeordnet. Die Ketten werden in Richtung [100] über die Ammoniumionen der Sorte (1), in Richtung [010] über die Ammoniumionen der Sorte (2) ionisch verbunden. Die Packung der Oktaederketten entspricht einer dichtesten Stabpackung (siehe Abbildung 4-22). Bezüglich ihrer internen Translationsperiode sind die Stränge in Richtung [100] alle auf gleicher Höhe, in Richtung [001] jeweils um eine halbe Oktaederhöhe gegeneinander versetzt angeordnet (siehe Abbildung 4-21).

Die Niob–Brom-Abstände betragen im Mittel  $2,55 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , wobei die vier Bromatome um ein Niobatom herum jeweils eine Ebene bilden. Jedoch sind die Niobatome aus der jeweiligen Ebene jeweils gleichsinnig um  $0,275 \text{ \AA}$  bis  $0,305 \text{ \AA}$  ausgerückt (siehe Tabelle 4-17), wodurch wiederum die Oxobrücken wie erwähnt stark asymmetrisch werden; die Nb–O-Bindungslängen betragen im Mittel  $1,74 \pm 0,02 \text{ \AA}$  und  $2,26 \pm 0,02 \text{ \AA}$ <sup>i</sup>.

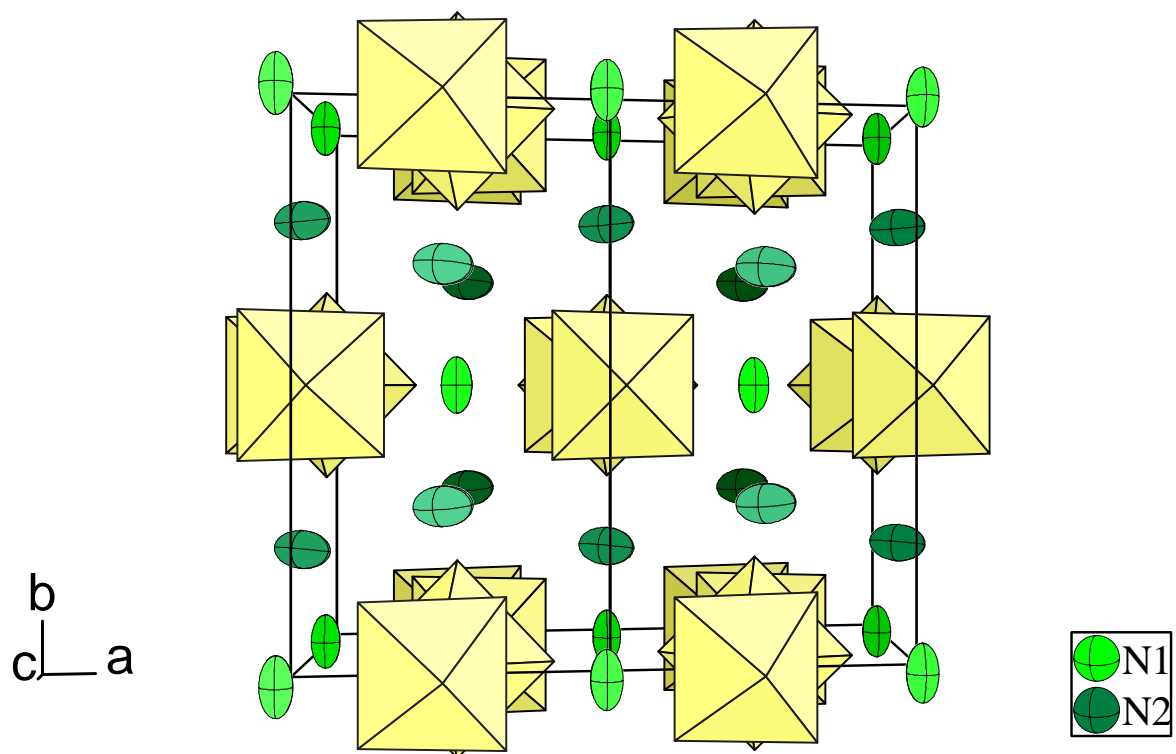
Die kurzen Nb-O-Bindungen können als Doppelbindungen aufgefaßt werden, die durch ihre hohe Elektronendichte eine Abstoßung der Elektronen der Niob–Brom-Bindung bewirken. Die längere Nb-O-Bindung ist als eine durch den trans-Effekt der Doppelbindung geschwächte und verlängerte Einfachbindung zu interpretieren. Die beschriebenen Effekte bewirken dann die Polarität des Stranges.

---

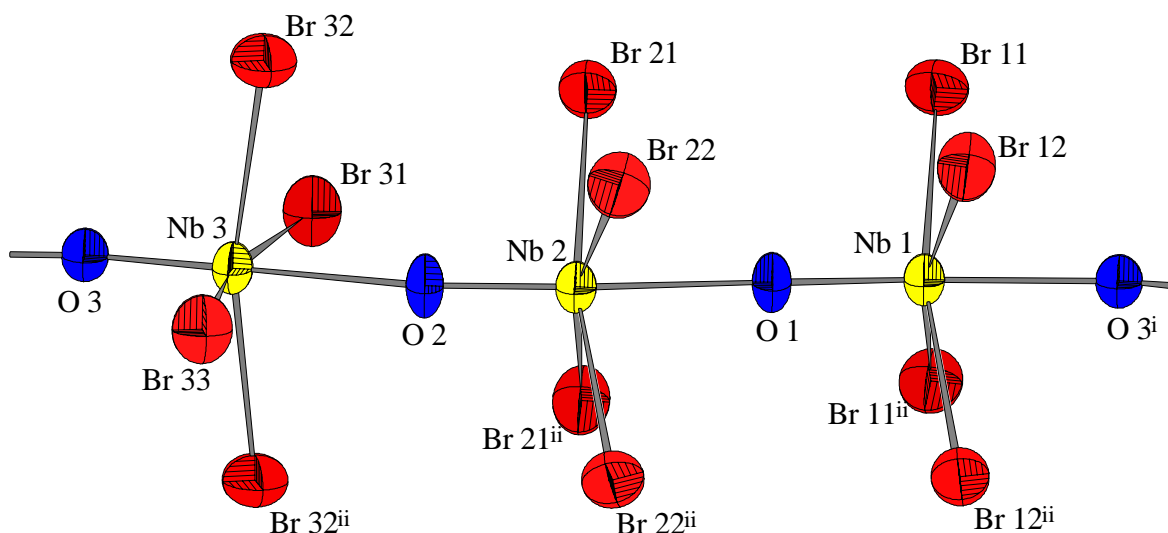
<sup>i</sup> Durch Elektronenbeugung an gasförmigem NbOBr<sub>3</sub> (C<sub>3v</sub>-Symmetrie) wurde im übrigen eine Nb=O-Bindungslänge von  $1,694 \text{ \AA}$  und für den Niob–Brom-Abstand ein Wert von  $2,429 \text{ \AA}$  ermittelt (I. Nowak, E. M. Page, D.A. Rice, A. D. Richardson, R. J. French, K. Hedberg, J. S. Ogden, *Inorg. Chem.* **42**, 1296-1305 (2003)).



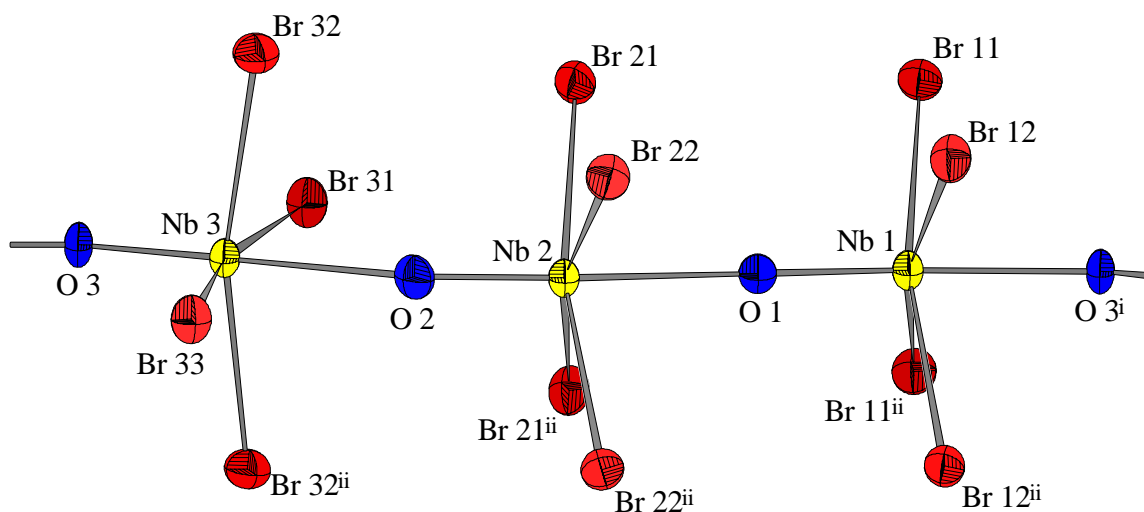
**Abbildung 4-21:** Perspektivische Ansicht der Elementarzelle von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  in Richtung  $[100]$ . Meßtemperatur 295 K.  $\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4$ -Stränge in Polyederdarstellung. Die Auslenkungsellipsoide der Stickstoffatome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.



**Abbildung 4-22:** Perspektivische Ansicht zweier Elementarzellen von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  in Richtung  $[001]$ . Meßtemperatur 295 K,  $[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]$ -Stränge in Polyederdarstellung. Die Auslenkungsellipsoide der Stickstoffatome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.



**Abbildung 4-23:** Ausschnitt aus der  ${}^1_{\infty}[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]^-$ -Kette in der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 295 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 4-24:** Ausschnitt aus der  ${}^1_{\infty}[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]^-$ -Kette in der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  bei 133 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Andererseits betragen die Unterschiede der Abstände der beiden Sauerstoffatome im jeweiligen  $[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]$ -Oktaeder zur *Least-Squares*-Ebene bei 295 K nur zwischen  $0,01 \text{ \AA}$  und  $0,10 \text{ \AA}$ <sup>i</sup> (siehe Tabelle 4-17), während die Niobatome wie erwähnt einen Abstand von bis zu  $0,31 \text{ \AA}$  aus der Ebene der Bromatome aufweisen. Geht man nun gedanklich von einem ungestörten  $[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]$ -Oktaeder aus, so lässt sich ein Effekt, der auf der Bildung einer Nb=O-Doppelbindung, deren Elektronendichte die Elektronenpaare der Nb–Br-Bindung und damit die Bromatome abstößt (wodurch wiederum das zur Doppelbindung trans-

<sup>i</sup> Wobei freilich das kurz an ein Niobatom gebundene Sauerstoffatom jeweils den größeren Abstand zu den Bromatomen aufweist.

ständige Sauerstoffatom von den Bromatomen abgestoßen wird), beruht, nicht von einem Effekt unterscheiden, bei dem der Ligandenoktaeder äußerlich unverzerrt bleibt und nur das Niobatom auf eines der Sauerstoffatome zurückt.

Dies steht im Einklang mit der Situation in den Verbindungen  $\text{NH}_4[\text{NbOF}_4]^{\text{i}}$ ,  $\text{Ti}[\text{NbOX}_4]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>ii</sup>,  $\text{Te}_7[\text{NbOBr}_4]\text{Br}^{\text{iii}}$ , den zum  $[\text{NbOX}_4]^-$ -Ion isoelektronischen Wolfram(VI)-oxidhalogeniden  $\text{WOCl}_4^{\text{iv}}$  und  $\text{WOBr}_4^{\text{v}}$  sowie einer Reihe von  ${}_{\infty}^{\text{i}}[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OX}_4]^-$  bzw.  ${}_{\infty}^{\text{i}}[\text{W}^{\text{V}}\text{OX}_4]^-$ -Strängen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) enthaltenden Polychalkogenverbindungen<sup>vi</sup>. In diesen werden jeweils ebensolche Oktaederketten mit alternierende Bindungsabständen in den Oxobrücken und einem aus der Zentralebene des Koordinationspolyeders herausgerückten Niob- bzw. Wolframatom gefunden<sup>vii</sup>. Vergleicht man die Werte für die Niob–Sauerstoff-Abstände bei  $\text{NH}_4[\text{NbOF}_4]$  (1,813(16) Å bzw. 2,137(17) Å,  $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$  (1,719(6) Å bzw. 2,248(6) Å),  $\text{Te}_7[\text{NbOBr}_4]\text{Br}$  (1,738(6) Å bzw. 2,235(6) Å) und  $\text{Ti}[\text{NbOBr}_4]$  (1,69(2) Å bzw. 2,34(2) Å) mit  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ , so findet man eine relativ gute Übereinstimmung. Lediglich bei der Fluorverbindung scheint die Alternanz etwas geringer auszufallen. Bezüglich der Ausrückung des Metallatoms aus der Ebene der Bromatome im  $\text{MO}_{2/2}\text{X}_4$ -Oktaeder findet man bei  $\text{NH}_4[\text{NbOF}_4]$  einen Wert von 0,229(5) Å, bei den übrigen Niobverbindungen liegt der Wert im Rahmen des Fehlers bei 0,30 Å.

Die Abstände zwischen Niob und Brom sind mit 2,53 Å bis 2,57 Å in den drei genannten Bromoniobaten praktisch identisch. Die Oktaederketten in den obengenannten Verbindungen sind für sich genommen alle polar, eine resultierende Polarität des Gesamtkristalls findet sich bei u.a. bei  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  und  $\text{Ti}[\text{NbOBr}_4]$  sowie  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{WOBr}_4$ . Bei anderen Verbindungen (z. B.  $\text{Te}_7[\text{NbOBr}_4]\text{Br}$ ) kommen durch Symmetriezentren bedingt beide Strangrichtungen im Kristall vor. Unterschiedlich ist dagegen die gegenseitige Orientierung der Oktaeder: Die stark gewinkelten Oktaederketten von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  finden bei den übrigen Verbindungen keine Entsprechung, dort sind die Ketten sämtlich linear oder zumindest nur leicht gewinkelt. Auch die eigentümliche Translationseinheit aus zwei ekliptisch und einem dazu gestaffelt angeordneten Oktaeder ist unitär: Mit Ausnahme

<sup>i</sup> V.I. Pakhomov, T.A. Kaidalova, *Kristallografiya*, **19**, 733-736 (1974).

<sup>ii</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 1261-1266 (2005).

<sup>iii</sup> J. Beck, G. Bock, *Z. anorg. Allg. Chem.* **620**, 1971-1975 (1994).

<sup>iv</sup> H. Hess, H. Hartung, *Z. anorg. Allg. Chem.* **344**, 157-166 (1966).

<sup>v</sup> U. Müller, *Acta Crystallogr.* **C40**, 915-917 (1984).

<sup>vi</sup> Als Beispiel sei  $[\text{Te}_7\text{X}_4][\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_4]_2$  (J. Beck, M. A. Pell, J. Richter, J. A. Ibers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 473-478 (1996)) genannt.

<sup>vii</sup> In  $\text{Te}_7[\text{NbOCl}_4]\text{Cl}$  (J. Beck, G. Bock, *Z. anorg. Allg. Chem.* **620**, 1971-1975 (1994)) und  $\text{Te}_6[\text{NbOCl}_4]_2$  (J. Beck, G. Bock, *Z. anorg. Allg. Chem.* **622**, 823-828 (1996)) wurden die Niobatome fehlgeordnet oberhalb und unterhalb der Ebene der Halogenatome lokalisiert. Das Phänomen tritt auch bei Verbindungen mit  ${}_{\infty}^{\text{i}}[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OX}_4]^-$ -Strängen auf.



ekliptisch und einem dazu gestaffelt angeordneten Oktaeder ist unitär: Mit Ausnahme von  $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ , wo die Oktaeder alle gestaffelt angeordnet sind, wird bei allen anderen Verbindungen eine ekliptische oder weitgehend ekliptische<sup>i</sup> Konformation gefunden.

Die Ammoniumionen der Sorte (1) liegen mit dem Stickstoffatom auf Spiegelebenen und verbinden in Richtung [100] die ekliptisch angeordneten Oktaederpaare mit den entsprechenden Paaren der Nachbarketten. Dabei bilden die das Ammoniumion umgebenden Bromatome näherungsweise einen Würfel (Abbildung 4-27). Die Abstände zu den Bromatomen, bezogen auf das Stickstoffatom, betragen bei Raumtemperatur 3,36 Å bis 3,55 Å und bei 133 K 3,34 Å bis 3,51 Å<sup>ii</sup>. Den Pulverstrukturanalysen bei 4 und 123 K sowie der Einkristallstrukturanalyse bei 133 K zufolge sind die Wasserstoffatome, welche sich sämtlich auf allgemeinen Lagen befinden, bei tiefen Temperaturen auf die umgebenden Bromatome hin ausgerichtet und, bedingt durch die Spiegelebene, fehlgeordnet, so daß sich im Mittel ein halbes Wasserstoffatom in der Nähe jeder der acht Verbindungslinien N(1)–Br befindet. Die Abstände D–Br betragen den Pulverstrukturanalysen bei 4 K und 123 K zufolge jeweils zwischen 2,27 Å und 2,63 Å, die Bindungswinkel N–D–Br ergaben sich bei 4 K zu 167° - 171° und bei 123 K 157° - 175°. Die Einkristallstrukturanalyse bei 133 K ergab Bindungswinkel N–H–Br von 164° - 171°.

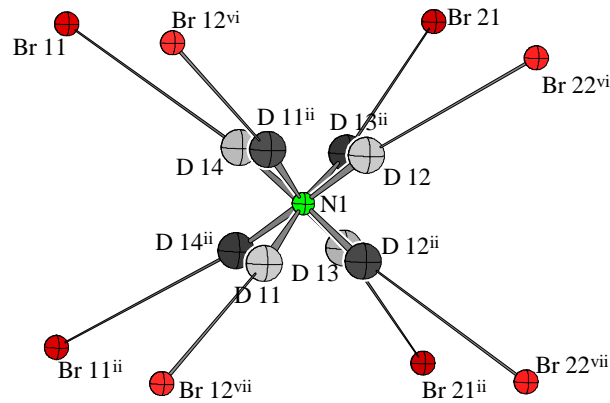
Diese Situation gleicht vollkommen derjenigen, welche in  $\text{ND}_4\text{Br}$  durch Neutroneneinkristallbeugung gefunden wurde<sup>iii</sup>: Das Ammoniumion ist zweifach fehlgeordnet und durch acht Bromatome in Form eines regulären Würfels koordiniert. Der N–D-Abstand wurde zu 1,046(12) Å, der N–Br-Abstand zu 2,469(12) Å bestimmt. Der Bindungswinkel N–D–Br beträgt symmetriebedingt 180° (Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ ).

Bei Raumtemperatur ergab die Pulverstrukturanalyse eine geänderte Orientierung des Ammoniumions (1), bei der die Deuteriumatome ungefähr auf die Kantenmitten des Koordinationspolyeders weisen (Abbildung 4-28). Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß sowohl die Röntgeneinkristallstrukturanalyse als auch die Pulverstrukturanalyse auf eine hohe Beweglichkeit des N(1)-Atoms bei Raumtemperatur hinweisen, so daß Abbildung 4-28 mehr den Charakter einer „Momentaufnahme“ aufweisen dürfte.

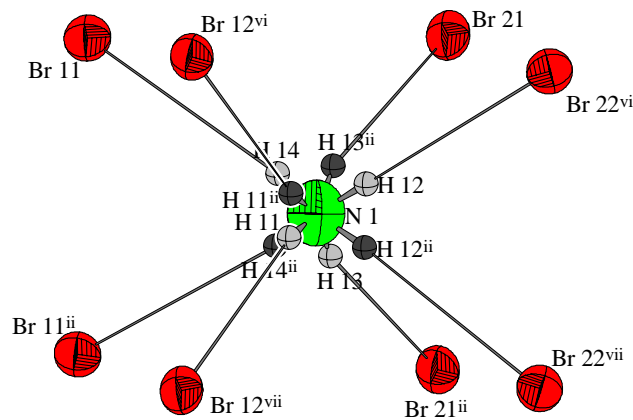
<sup>i</sup> Es wurden Verdrehungen benachbarter  $[\text{M}^{\text{V}}\text{X}_4]$ -Einheiten bis maximal 25° ( $\text{Te}_7[\text{NbOBr}_4]\text{Br}$ ) beobachtet.

<sup>ii</sup> Bestimmt durch Röntgeneinkristallmessung. Aus den Pulverstrukturbestimmungen resultierten Abstände von 3,22 Å - 3,56 Å (293 K), 3,33 Å - 3,64 Å (123 K) bzw. 3,29 Å - 3,63 Å.

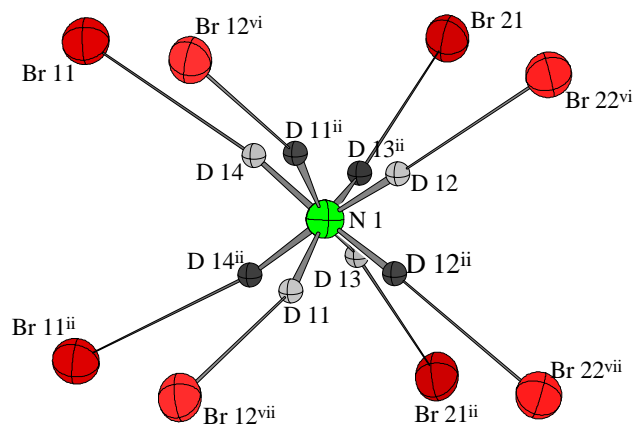
<sup>iii</sup> R. S. Seymour, A. W. Pryor, *Acta Crystallogr.*, **B24**, 968 (1982).



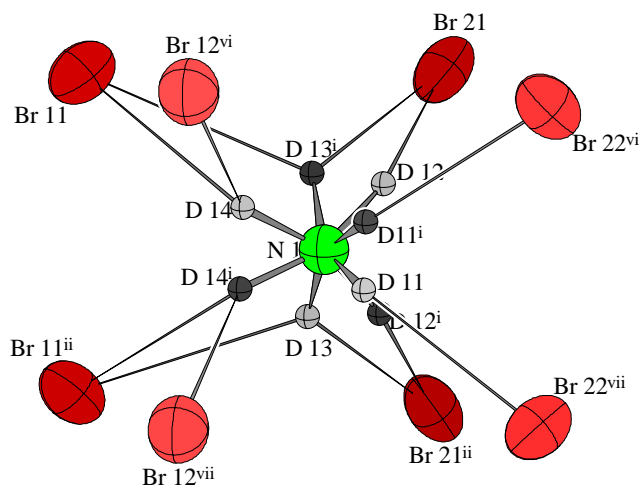
**Abbildung 4-25:** Neutronenpulverstrukturanalyse (4 K): Fehlordnung des Ammoniums (1) und Koordination durch die Bromatome. Die Auslenkungseллипсиде entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 4-26:** Röntgeneinkristallstrukturanalyse (133 K): Fehlordnung des Ammoniums (1) und Koordination durch die Bromatome. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit willkürlichem Radius dargestellt, die Auslenkungseллипсиде der übrige Atome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 4-27:** Kombinierte Röntgen- und Neutronenpulverstrukturanalyse (123 K): Fehlordnung des Ammoniums (1) und Koordination durch die Bromatome. Die Deuteriumatome sind mit willkürlichem Radius dargestellt, die Auslenkungseллипсиде der übrigen Atome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 4-28:** Kombinierte Röntgen- und Neutronenpulverstrukturanalyse (293 K): Fehlordnung des Ammoniumions (1) und Koordination durch die Bromatome. Die Deuteriumatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit willkürlichem Radius dargestellt, die Auslenkungsellipsoide der übrigen Atome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Parameter der Auslenkungsellipsoide der Bromatome wurden unverändert von der 293 K-Einkristallmessung übernommen. D–Br-Bindungen wurden bis zu einer Grenze von 2,80 Å eingezeichnet.

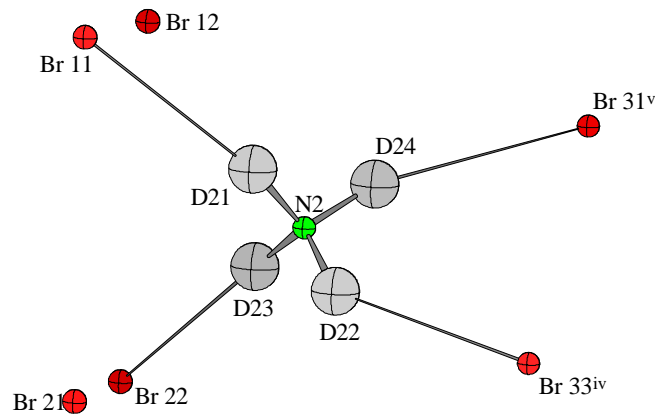
Die Ammoniumionen der Sorte (2) sind von 6 Bromatomen umgeben<sup>i</sup> (siehe Abbildung 4-30 bis Abbildung 4-32). Die Abstände N(2)–Br variieren der Röntgeneinkristallmessung zufolge von 3,403 Å bis 3,666 Å. Die Bromatome gehören drei verschiedenen Strängen an, wobei vier Bromatome zu einem ekliptischen Oktaederpaar eines Stranges gehören, die beiden restlichen jeweils zu einem gestaffelt angeordneten Oktaeder jeweils eines weiteren Stranges (Abbildung 4-33).

Die Pulverstrukturanalysen bei 4 und 123 K sowie die Einkristallstrukturanalyse bei 133 K ergeben übereinstimmend, daß die Wasserstoffatome bevorzugt parallel zu einem durch die Bromatome Br11, Br22, Br31<sup>v</sup> und Br33<sup>iv</sup> gebildeten (verzerrten) Tetraeder orientiert sind (Abbildung 4-29 bis Abbildung 4-31), wobei allerdings die Abweichungen der N–D–Br-Winkel von der Linearität wesentlich stärker als beim Ammoniumion (1) ausgeprägt zu sein scheinen<sup>ii</sup>. Die Abstände D–Br betragen den Pulverstrukturanalysen zufolge bei 4 K und 123 K zwischen 2,44 Å und 2,63 Å. Bei extrem tiefen Temperaturen scheint dies die einzige Orientierung zu sein, die das Ammoniumion (2) einnimmt (Abbildung 4-29). Bei Temperaturerhöhung kommt es jedoch zu einer Fehlordnung, bei der eine weitere – symmetrieunabhängige – Orientierung<sup>iii</sup> eingenommen wird (Abbildung 4-31).

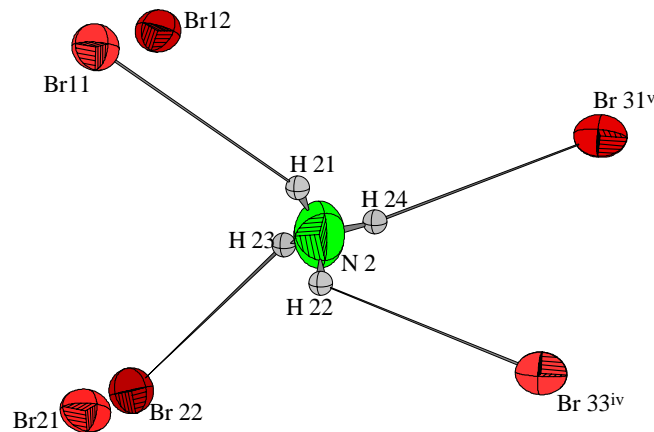
<sup>i</sup> Br(11), Br(12), Br(21), Br(22), Br(31)<sup>v</sup>, Br(33)<sup>iv</sup>

<sup>ii</sup> Pulverstrukturanalyse 4 K: 140° - 177°; 123 K: 131° - 166°. Röntgeneinkristallstrukturanalyse 133 K: 125° - 172°.

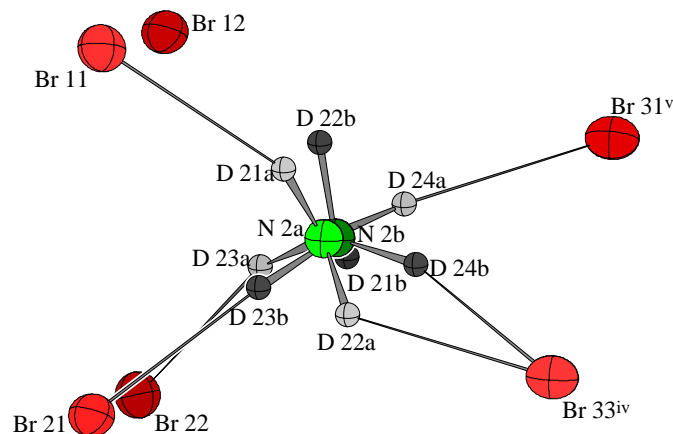
<sup>iii</sup> Im weiteren als Orientierung (b) bezeichnet.



**Abbildung 4-29:** Neutronenpulverstrukturanalyse (4 K): Koordination des Ammoniumions (2) durch die Bromatome. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %. D–Br-Bindungen wurden bis zu einer Grenze von 2,80 Å eingezeichnet.



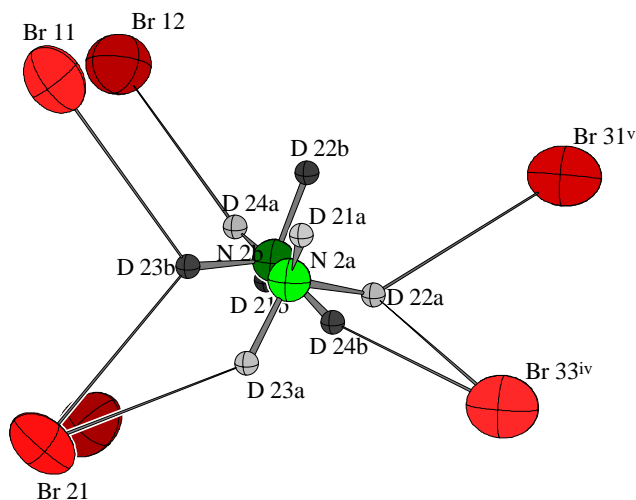
**Abbildung 4-30:** Röntgeneinkristallstrukturanalyse (133 K): Koordination des Ammoniumions (2) durch die Bromatome. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit willkürlichem Radius dargestellt, die Auslenkungsellipsoide der übrigen Atome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %. D–Br-Bindungen wurden bis zu einer Grenze von 2,80 Å eingezeichnet.



**Abbildung 4-31:** Kombinierte Röntgen- und Neutronenpulverstrukturanalyse (123 K): Fehlordnung des Ammoniumions (2) und Koordination durch die Bromatome (Orientierung (a) hellgrau, Orientierung (b) dunkelgrau gezeichnet). Die Deuteriumatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit willkürlichem Radius dargestellt, die Auslenkungsellipsoide der übrigen Atome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %. D–Br-Bindungen wurden bis zu einer Grenze von 2,80 Å eingezeichnet.

Hierbei sind der 123 K-Pulverstrukturbestimmung zufolge lediglich zwei der D-Atome (D(21b) und D(24b)) auf Bromatome (Br(21) und Br(33<sup>iv</sup>)) hin ausgerichtet<sup>i</sup>. Das Bromatom Br(12) wird weder bei Orientierung (a) noch bei Orientierung (b) von einem Wasserstoffatom koordiniert. Die Abstände D–Br werden für die beiden auf die Bromatome hin ausgerichteten Wasserstoffatome zu 2,29 Å und 2,32 Å gefunden. Das Verhältnis der Besetzung NH<sub>4</sub>(2a) zu NH<sub>4</sub>(2b) wird zu 66% zu 33% gefunden<sup>ii</sup>. Bei der 133 K- Einkristallstrukturanalyse konnte die Orientierung (b) nicht gefaßt werden, jedoch ergab sich für die die Orientierung (a) einnehmenden Wasserstoffatome des Ammoniumions NH<sub>4</sub>(2) eine Unterbesetzung, der *SOF* ergab sich zu ca. 0,7.

Die Pulverstrukturanalyse der bei Raumtemperatur aufgenommenen Diffraktogramme ergab für beide Orientierungen (a) und (b) eine gewisse Verdrehung. Bezieht man die zu vermutende thermische Bewegung der Ammoniumionen in Betracht, so besteht jedoch kein fundamentaler Unterschied zu den Verhältnissen bei 123 K. Die Orientierungen (a) und (b) sind im Verhältnis 1 : 1 populiert.



**Abbildung 4-32:** Kombinierte Röntgen- und Neutronenpulverstrukturanalyse (293 K): Fehlordnung des Ammoniumions (2) und Koordination durch die Bromatome (Orientierung (a) hellgrau, Orientierung (b) dunkelgrau dargestellt). Die Deuteriumatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit willkürlichem Radius dargestellt, die Auslenkungsellipsoide der übrigen Atome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Parameter der Auslenkungsellipsoide der Bromatome wurden unverändert von der 293 K-Einkristallmessung übernommen.

<sup>i</sup> Da angesichts der deutlich veränderten Koordinationsumgebung der Ammoniumionen 2(a) und 2(b) eine veränderte Lage des Schwerpunktes, d.h. des N-Atoms, nicht unwahrscheinlich ist, wurden die Lageparameter unabhängig voneinander verfeinert.

<sup>ii</sup> Die verfeinerten Werte der Besetzungsparameter für N(2a) und N(2b) betragen bei 123 K 0,57 und 0,38.

In allgemeinen gilt es als Hinweis für die Existenz einer Wasserstoffbrückenbindung, wenn in einem System  $A-H\cdots B$  bei weitgehend linearer Anordnung der Atome ein Abstand  $H\cdots B$  gefunden wird, welcher kürzer ist als die Summe der van der Waals-Radien der Atome. Auch der Abstand der Atome  $A$  und  $B$  sollte kleiner oder gleich der Summe der van der Waals-Radien sein<sup>i</sup>.

Wenn man für den van der Waals-Radius eines Stickstoffatoms einen Wert von 1,55 Å, für Wasserstoff einen Wert von 1,20 Å und für Brom einen Wert von 1,90 Å annimmt<sup>ii</sup>, so beträgt die Summe der van der Waals-Radien von Stickstoff und Brom (3,44 Å) etwa dem Mittel der in der Struktur gefundenen N-Br-Abstände. Hingegen sind die gefundenen Deuterium-Brom-Abstände mit ihren Werten zwischen 2,27 Å und 2,63 Å im Mittel um 0,6 Å kürzer als die Summe ihrer van der Waals-Radien (3,1 Å). Dies spricht deutlich für das Vorhandensein attraktiver Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff- und Bromatomen. Auch die stärkere Populierung der Ausrichtung (a) des Ammoniumions (2) stützt diese Annahme.

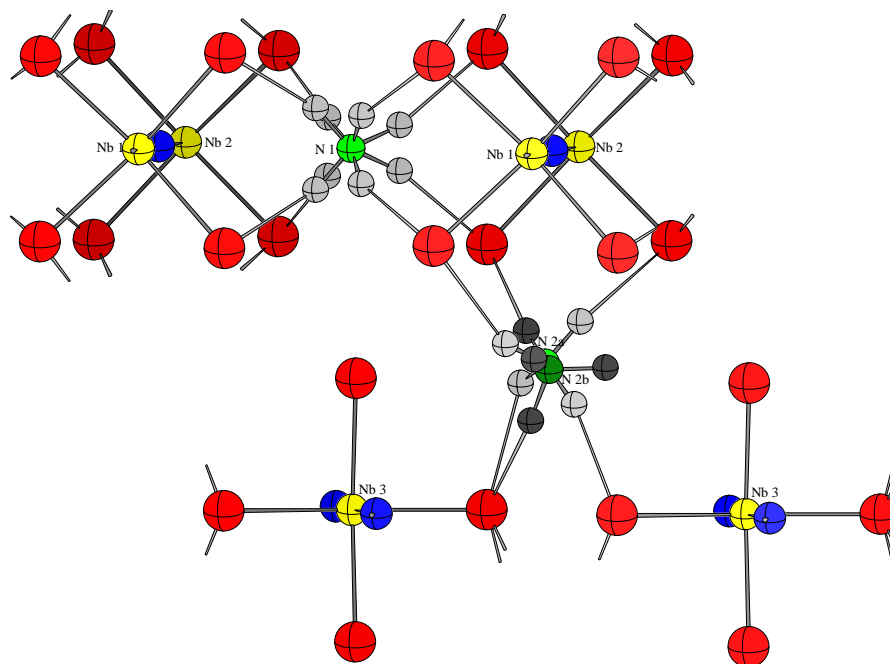
In Abbildung 4-33 ist noch einmal im Detail die Verknüpfung der Oktaederketten durch die Ammoniumionen dargestellt. Im Zusammenspiel des Bestrebens nach möglichst dichter Packung der Stränge und gerichteter Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff- und Bromatomen dürfte dann auch der Grund für die im Vergleich zu den übrigen Verbindungen mit  ${}^1_{\infty}[\text{NbO}_{2/2}\text{X}_4]^-$ -Ketten eigentümliche gegenseitige Orientierung der Oktaeder in  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  zu suchen sein. So führen trotz nahezu gleicher Ionenradien für  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{Tl}^+$  (175 pm bzw. 173 pm nach Shannon<sup>iii</sup>) die ionogenen Thallium-Brom Wechselwirkungen in  $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]^{\text{iv}}$  zu einer anderen Verknüpfung dahingehend, daß die Thalliumionen die Stränge zu Schichten verbinden, welche dann über van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden (vgl. Abbildung 4-34).

<sup>i</sup> J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Verlag W. de Gruyter (1995), S. 346 ff.

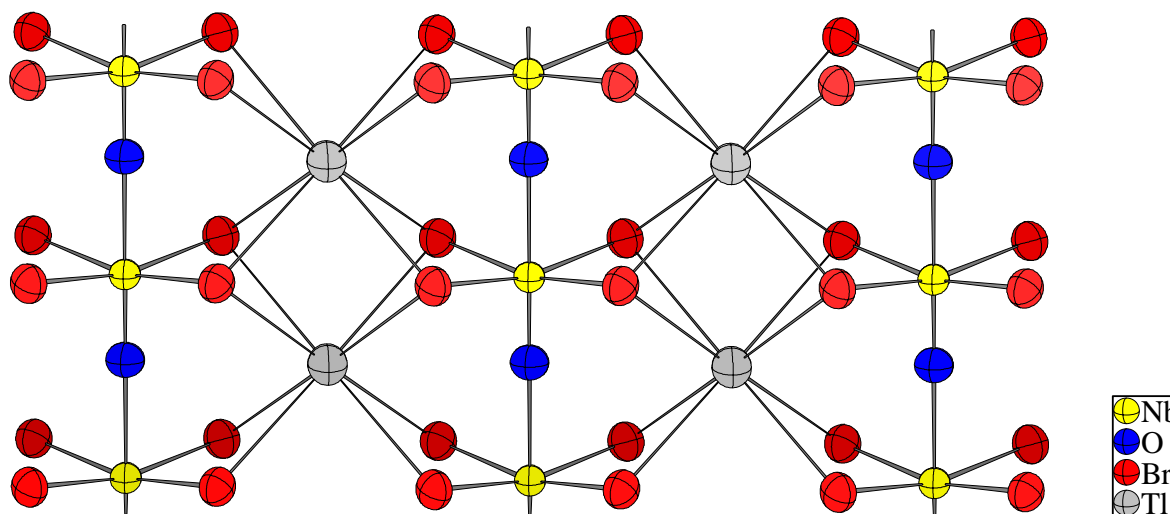
<sup>ii</sup> J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Verlag W. de Gruyter (1995), S. 355.

<sup>iii</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751-761 (1976).

<sup>iv</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 1261-1266 (2005).



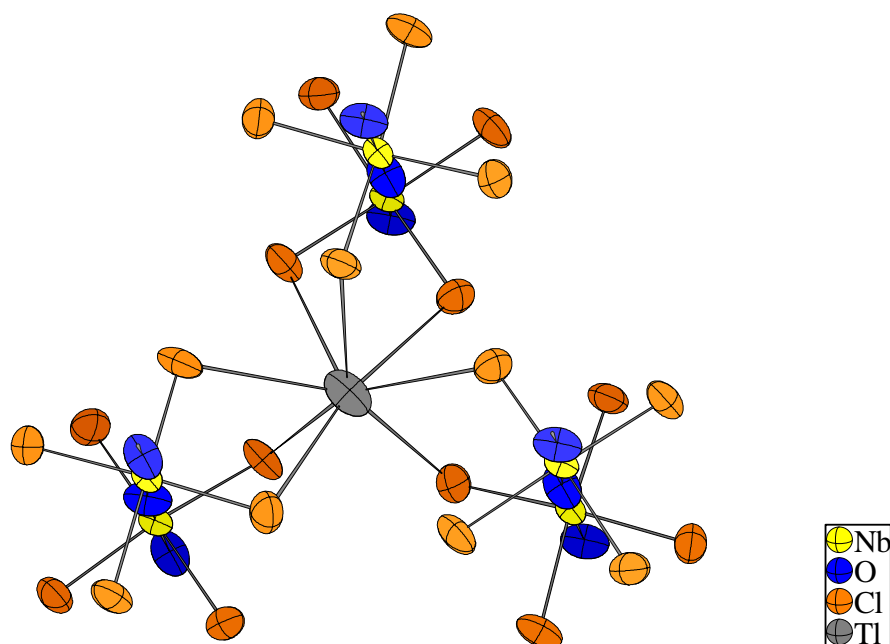
**Abbildung 4-33:** Verknüpfung der  ${}^1_{\infty}[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]^-$ -Ketten durch die Ammoniumionen in der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  (Pulverstrukturanalyse bei 123 K). Die Atome wurden mit willkürlichem Radius gezeichnet.



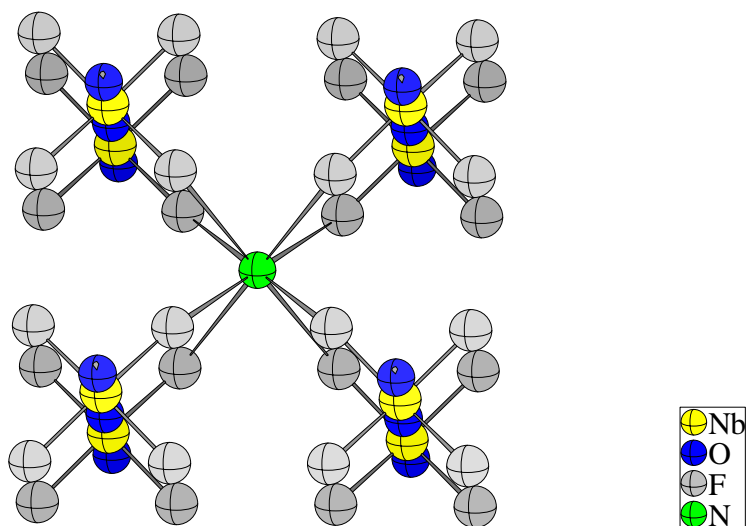
**Abbildung 4-34:** Verknüpfung der  ${}^1_{\infty}[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]^-$ -Stränge durch die  $\text{Tl}^+$ -Ionen in der Struktur von  $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Im Gegensatz zu  $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$  sind bei  $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$  wiederum drei Oktaederstränge an der Koordination des Thalliumatoms beteiligt. Das Packungsmotiv der Oktaederstränge ist das einer dichtesten Stabpackung. Als Koordinationspolyeder wird ein stark verzerrtes quadratisches Antiprisma gefunden; die Situation ist mit der des Ammoniumions (2) in der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  nicht vergleichbar (Abbildung 4-35). Hingegen sind in der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOF}_4]$  die Fluoratome von vier Oktaedersträngen Bestandteil der Koordinati-

onssphäre des Ammoniums. Diese stellt wiederum einen Quader dar, die Wasserstoffatome wurden jedoch nicht lokalisiert.



**Abbildung 4-35:** Koordination der  $\text{Tl}^+$ -Ionen durch die Chloratome der  ${}^1_{\infty}[\text{NbO}_{2/2}\text{Cl}_4]^-$ -Stränge in der Struktur von  $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]^{\text{i}}$ . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 4-36:** Koordination der Ammoniumionen durch die Fluoratome der  ${}^1_{\infty}[\text{NbO}_{2/2}\text{F}_4]^-$ -Stränge in der Struktur von  $\text{NH}_4[\text{NbOF}_4]^{\text{ii}}$ . Die Atome sind mit willkürlichem Radius gezeichnet.

<sup>i</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 1261-1266 (2005).

<sup>ii</sup> V.I. Pakhomov, T.A. Kaidalova, *Kristallografiya*, **19**, 733-736 (1974).



## 5 PENTAHALOGENOOXONIOBATE UND -WOLFRAMATE(V)

### 5.1 Synthese und Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_2[\text{WOBBr}_5]$

#### 5.1.1 *Synthese*

Während der Diplomarbeit des Verfassers wurde beobachtet, daß  $\text{WOBBr}_3$  und  $\text{CsBr}$  in einer verschlossenen Vakuumampulle beim Erhitzen auf Temperaturen bis zu  $800\text{ }^\circ\text{C}$  eine Schmelze bilden, die beim Abkühlen kristallin erstarrt und pulverdiffraktometrischen Untersuchungen zufolge aus  $\text{Cs}_2[\text{WOBBr}_5]$  besteht<sup>i</sup>. Einkristalle konnten nicht erhalten werden. Ein derartiger Regulus, bestehend aus  $0,5\text{ mmol WOBBr}_3$  und  $0,5\text{ mmol CsBr}$ , wurde in einer Glove-Box grob zerkleinert und in eine Ampulle von  $8\text{ cm}$  Länge und  $0,56\text{ cm}$  Innendurchmesser gefüllt. Nach dem Ausschleusen aus der Glove-Box wurde  $1\text{ ml}$  konzentrierte Bromwasserstoffsäure zugegeben, diese in flüssigem Stickstoff ausgefroren und die Ampulle anschließend evakuiert und zugeschmolzen. Nach dem Auftauen der Säure stellte sich allmählich eine Blaufärbung der Lösung ein. Nach achttägigem Erhitzen in einem waagerechten Röhrenofen bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  hatten sich gelbe Kristalle in einer grünen Lösung gebildet. Die Ampulle wurde aufgebrochen und der Inhalt, wie in Kapitel 7.1.5 beschrieben, aufgearbeitet, wobei zur Trocknung Thionylbromid statt -chlorid verwendet wurde.

Die erste Erwähnung von  $\text{Cs}_2[\text{WOBBr}_5]$  in der Literatur datiert, soweit bekannt, aus dem Jahre 1931<sup>ii</sup>. Magnetische Messungen wurden im Jahre 1963 publiziert<sup>iii</sup>; demnach besitzt die Substanz ein magnetisches Moment von  $1,55\text{ B.M.}$ .

#### 5.1.2 *Kristallstrukturbestimmung*

Ein Kristall von  $0,08 \times 0,09 \times 0,08\text{ mm}^3$  wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers bei Raumtemperatur ein Datensatz aufgenommen. Es resultierte ein kubisches Kristallsystem mit der Gitterkon-

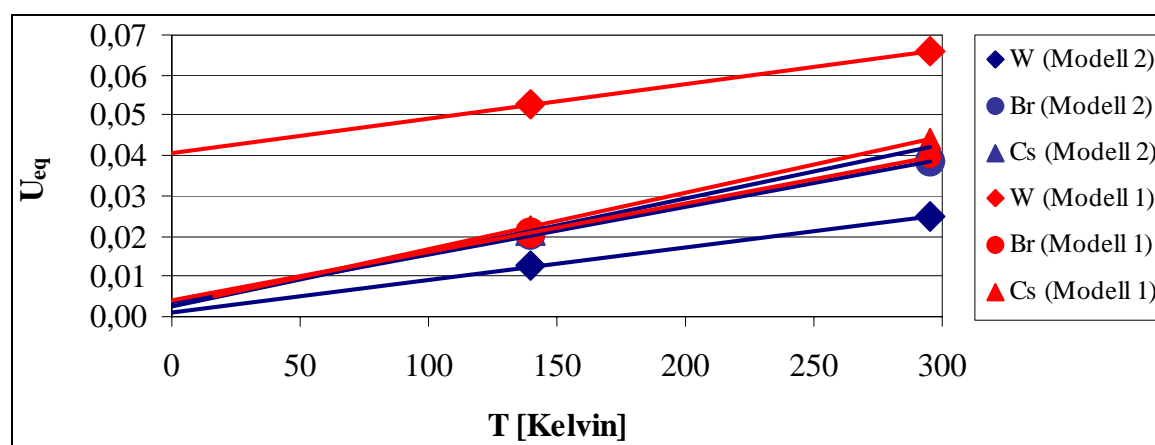
<sup>i</sup> J. Beck, Ch. Nos, *Diplomarbeit Ch. Nos*, Universität Gießen (1999).

<sup>ii</sup> P.-V. v. Beck, *Z. anorg. Chem.*, **196**, 85 (1931).

<sup>iii</sup> E. A. Allan, B. J. Brisdon, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles, R. G. Williams, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4649-4657 (1963).

stante  $a = 10,6591(3) \text{ \AA}$ , aus den systematische Auslöschungen (Reflexe nur vorhanden für  $h + k, h + l, k + l = 2n$ .) ergab sich die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ .

Eine Lösung der Struktur gelang mittels der Direkten Methode, wobei sich die Zusammensetzung  $\text{Cs}_2[\text{WBr}_6]$  und eine Atomanordnung gemäß dem  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ ergab. Da der in der Struktur zu erwartende  $[\text{WOBBr}_5]^{2-}$ -Oktaeder die Punktsymmetrie  $C_{4v}$  aufweist, das Zentralatom des Oktaeders jedoch in der Elementarzelle des  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typs die Lagesymmetrie  $O_h$  besitzt, muß eine Fehlordnung resultieren, bei der die Brom- und Sauerstoffatome über alle sechs Positionen verteilt erscheinen. In der anschließenden Strukturverfeinerung konnte das vermutete Sauerstoffatom in der Karte der Differenzfouriermaxima jedoch nicht lokalisiert werden, da gemäß dem Fehlordnungsmodell im Mittel nur das Streuvermögen von  $1,3$  Elektronen pro Sauerstofflage in kurzer Entfernung zum Streuvermögen von  $5/6$  eines Bromatoms vorhanden ist. Da aber ein IR-Spektrum der Kristalle (siehe Kap 5.1.3) durch eine  $\text{W}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbande das Vorhandensein eines Sauerstoffatoms bewies und sich bei Freigabe des Besetzungsparameters der Bromatome eine deutliche Unterbesetzung der Bromlagen ergab, konnte die Zusammensetzung  $\text{Cs}_2\text{WBr}_6$  ausgeschlossen werden. Daher wurde für das Startmodell der Verfeinerung auf das Strukturmodell von  $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]^i$  bzw.  $\text{Cs}_2[\text{MoOBr}_5]^{ii}$  zurückgegriffen (W auf Wyckoff-Lage  $4a$ , Br und O auf  $24e$ -Lage mit  $\text{SOF}^{iii} = 5/6$  bzw.  $= 1/6$ , Cs auf  $8c$ -Lage).



**Abbildung 5-1:** Abhängigkeit der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren  $U_{eq}$  der Atome von  $\text{Cs}_2[\text{WBr}_5]$  von der Temperatur bei Verfeinerung eines Modells mit Wolframatom auf Wyckoff-Lage  $4a$  (Modell 1, rot) und bei Verfeinerung des neuen Modells mit W-Atom auf Wyckoff-Lage  $24e$  und  $\text{SOF} = 1/6$  (Modell 2, blau).

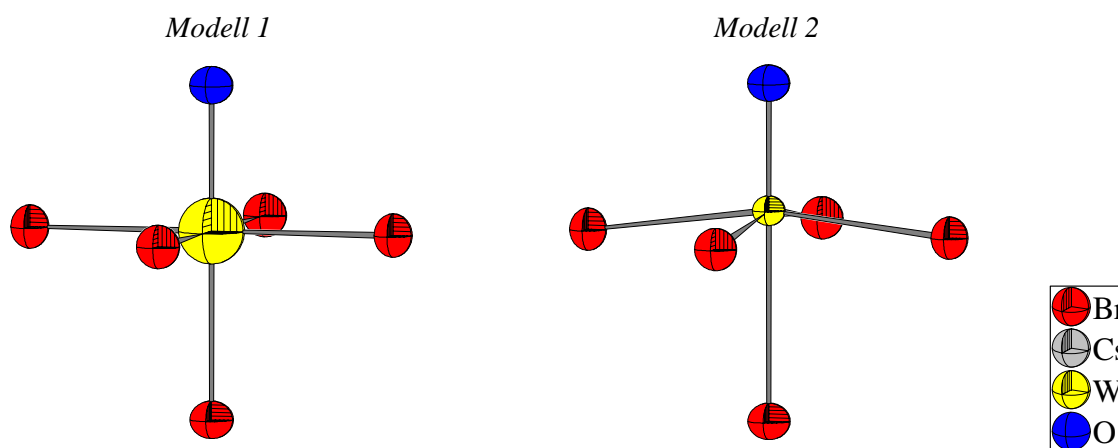
<sup>i</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Dissertation J. Bordinhão*, Universität Gießen (1999).

<sup>ii</sup> J. E. Fergusson et al., *Inorg. Chim. Acta*, **71**, 29-34 (1983).

<sup>iii</sup> *SOF*: Site Occupation Factor, Lagenbesetzungsfaktor.

Eine Wiederholung der Messung bei 140 K ergab keine Anzeichen für eine Ausordnung der  $[\text{WOBr}_5]^{2-}$ -Baugruppen. Jedoch offenbarte eine Auftragung des Auslenkungsparameters  $U_{\text{eq}}$  von W, Br und Cs gegen die Temperatur eine hohe Restauslenkung für das Wolframatom und damit eine Fehlordnung desselben (Abbildung 5-1).

Daher wurde das Strukturmodell dahingehend modifiziert, daß auch dem Wolframatom eine  $24e$ -Lage mit einem Besetzungsfaktor von  $1/6$  zugewiesen wurde (*Modell 2*). Der  $wR(F^2)$ -Wert sank dadurch von 6,56 % auf 3,40 % (140 K-Messung) und das Temperaturverhalten des Wolframatoms verläuft nun analog zu den übrigen Atomen. Auch die Struktur des  $[\text{WOBr}_5]^{2-}$ -Anions stimmt nun bezüglich der durch den trans-Effekt der  $\text{W}=\text{O}$ -Bindung zu erwartenden Verzerrung des Oktaeders besser mit den Erwartungen überein (Abbildung 5-2).



**Abbildung 5-2:** Struktur des  $[\text{WOBr}_5]^{2-}$ -Anions bei 140 K. *LINKS:* Verfeinerung mit Wolframatom auf der Wyckoff-Lage 4a (*Modell 1*), Bindungswinkel  $\text{O}-\text{W}-\text{Cl}_{\text{eq}} = 90^\circ$  und Bindungslänge  $r(\text{W}-\text{Cl}_{\text{ax}}) = r(\text{W}-\text{Cl}_{\text{eq}})$ <sup>i</sup>. *RECHTS:* Verfeinerung mit Wolframatom auf der Wyckoff-Lage 24e (*Modell 2*) und Winkel  $\text{O}-\text{W}-\text{Cl}_{\text{eq}} > 90^\circ$  und  $r(\text{W}-\text{Cl}_{\text{ax}}) > r(\text{W}-\text{Cl}_{\text{eq}})$ .

Allerdings lag der Auslenkungsparameter des Sauerstoffatoms selbst bei Annahme einer isotropen Schwingungsauslenkung in der Größenordnung seines Fehlers. Um Parameter in der Verfeinerungsrechnung einzusparen wurden daher für das Sauerstoffatom keine eigenen Auslenkungsfaktoren verfeinert, sondern diesem willkürlich die Werte des anisotropen Auslenkungstensors des Bromatoms zugewiesen.

Da der Kristall einen vergleichsweise isotropen Habitus aufwies, wurden bereits mit einer semiempirischen Absorptionskorrektur (*MULTISCAN*<sup>ii</sup>) sehr gute Ergebnisse erzielt, so

<sup>i</sup>  $\text{Cl}_{\text{ax}}$ : axiales Chloratom,  $\text{Cl}_{\text{eq}}$ : äquatoriales Chloratom; jeweils in Bezug auf die vierzählige Drehachse des  $[\text{WOBr}_5]^{2-}$ -Ions.

<sup>ii</sup> R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, **A51**, 33-38 (1995).

daß auf eine numerischen Absorptionskorrektur mit vorhergehender Optimierung der Kristallgestalt verzichtet werden konnte.

Bei einer Messung des Kristalls auf einem Imaging-Plate Diffraktometer der Firma STOE konnten auch bei einstündiger Belichtungsdauer pro Aufnahme keine Überstrukturreflexe festgestellt werden.

**Tabelle 5-1:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Cs}_2[\text{WOBBr}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Fm\bar{3}m$	
Meßtemperatur [K]	295	140
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a = 10,6591(3)$	$a = 10,5792(3)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	1211,05(6)	1184,02(6)
Zahl der Formeleinheiten	4	
berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	4,745	4,854
Kristallgröße ( $\text{mm}^3$ )	0,08 $\times$ 0,08 $\times$ 0,09	
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )	
Meßbereich	$6,62^\circ \leq 2\theta \leq 56,57^\circ$	$6,67^\circ \leq 2\theta \leq 58,56^\circ$
min. / max. $h k l$	$-14 \leq h, k, l \leq 14$	$-14 \leq h, k, l \leq 14$
Zahl der gemessenen Reflexe	31883	36344
davon systematisch ausgelöscht	23862 (55 mit $I > 4\sigma(I)$ )	27350 (62 mit $I > 4\sigma(I)$ )
Zahl der unabhängigen Reflexe	106	115
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	31,90	32,63
Absorptionskorrektur	semiempirisch ( <i>MULTISCAN</i> )	
min. / max. Transmission	0,0588 / 0,0921	0,0517 / 0,0978
Verlässlichkeit des Datensatzes		
$R_{\text{int}}$ [%]	5,32	9,52
$R_{\text{sigma}}$ [%]	0,92	1,43
Zahl der verfeinerten Parameter	10	10
Verhältnis Reflexe/Parameter	10,6	11,5
Verlässlichkeit der Verfeinerung		
$R(F)$ [%]	1,42	1,71
$R(F)$ ( $n(F_o) > 4\sigma(F_o)$ ) [%]	1,28 (101)	1,31 (108)
$wR(F^2)$ [%]	2,83	3,41
Goof	1,415	1,266
min. / max. Restelektronendichte [ $\text{e}^- / \text{\AA}^3$ ]	-0,54 / 0,64	-0,51 / 1,30

**Tabelle 5-2:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{eq}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
<b>295 K</b>							
W	24e	4m.m	0,17	0,0292(3)	0	0	0,0250(11)
Br	24e	4m.m	0,83	0	0,23663(8)	0	0,0384(3)
O	24e	4m.m	0,17	0,190(3)	0	0	$U_{eq}(\text{Br})$
Cs	8c	43m		¼	¼	¼	0,0423(3)
<b>140 K</b>							
W	24e	4m.m	0,17	0,0293(2)	0	0	0,0124(10)
Br	24e	4m.m	0,83	0	0,23812(8)	0	0,0201(2)
O	24e	4m.m	0,17	0,191(3)	0	0	$U_{eq}(\text{Br})$
Cs	8c	43m		¼	¼	¼	0,0214(2)

**Tabelle 5-3:** Koeffizienten  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

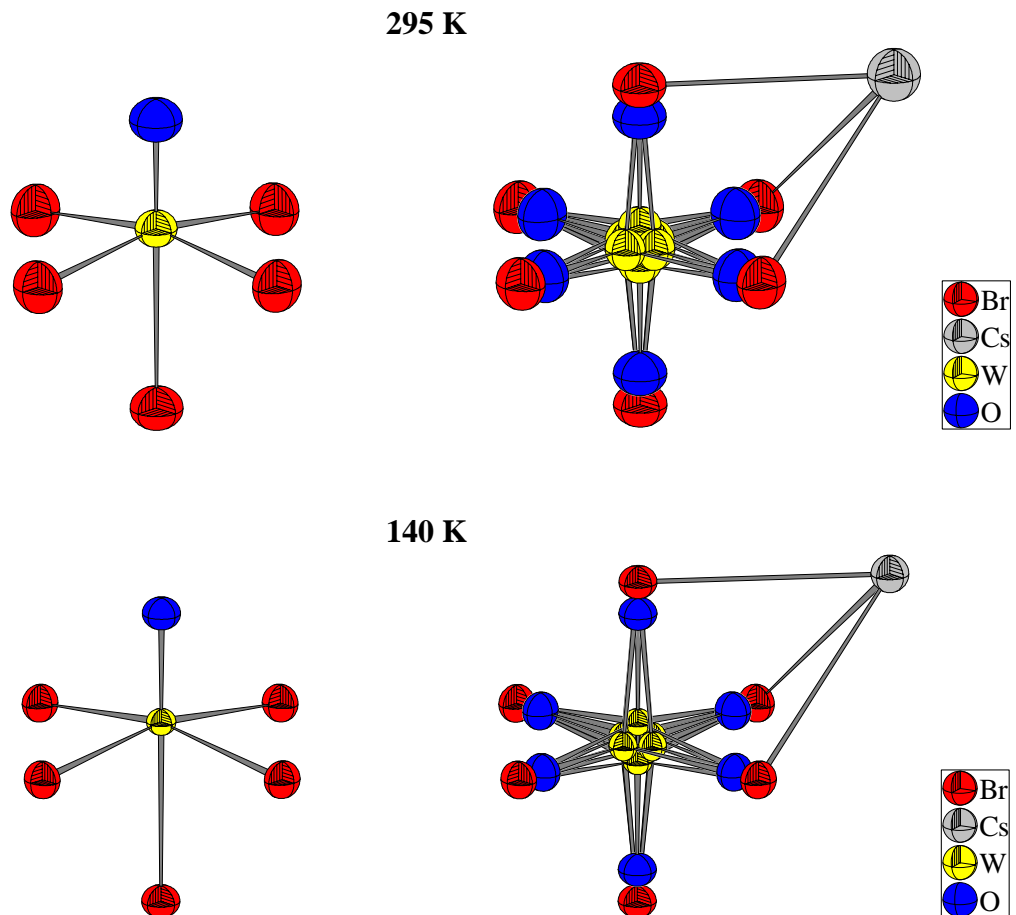
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>295 K</b>						
W	0,0207(16)	0,0271(10)	0,0271(10)	0	0	0
Br	0,0431(3)	0,0290(5)	0,0431(3)	0	0	0
O	$U_{22}(\text{Br})$	$U_{11}(\text{Br})$	$U_{33}(\text{Br})$	$U_{23}(\text{Br})$	$U_{13}(\text{Br})$	$U_{12}(\text{Br})$
Cs	0,0423(3)	0,0423(3)	0,0423(3)	0	0	0
<b>140 K</b>						
W	0,0108(14)	0,0132(9)	0,0132(9)	0	0	0
Br	0,0221(3)	0,0162(4)	0,0221(3)	0	0	0
O	$U_{22}(\text{Br})$	$U_{11}(\text{Br})$	$U_{33}(\text{Br})$	$U_{23}(\text{Br})$	$U_{13}(\text{Br})$	$U_{12}(\text{Br})$
Cs	0,0214(2)	0,0214(2)	0,0214(2)	0	0	0

**Tabelle 5-4:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von  $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$ . Die Indizes „eq“ bzw. „ax“ beziehen sich auf eine äquatoriale bzw. axiale Position des Chloratoms hinsichtlich der Symmetrie des  $[\text{WOBr}_5]^{2-}$ -Anions. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
<b>295 K</b>		
W	O	1,71(3)
W	$\text{Br}_{\text{eq}}$	2,5414(9)
W	$\text{Br}_{\text{ax}}$	2,833(3)
Cs	Br	3,77125(11)
Cs	O	3,823(6)
<b>140 K</b>		
W	O	1,71(3)
W	$\text{Br}_{\text{eq}}$	2,5381(9)
W	$\text{Br}_{\text{ax}}$	2,829(3)
Cs	Br	3,74242(11)
Cs	O	3,792(6)

**Tabelle 5-5:** O–W– $\text{Br}_{\text{eq}}$ -Bindungswinkel in der Struktur von  $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$  bei 295 K und 140 K. Symmetrieoperation der Atome ist jeweils x, y, z. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel [ $^\circ$ ]	
	295 K	140 K
O–W– $\text{Br}_{\text{eq}}$	97,02(7)	97,01(5)



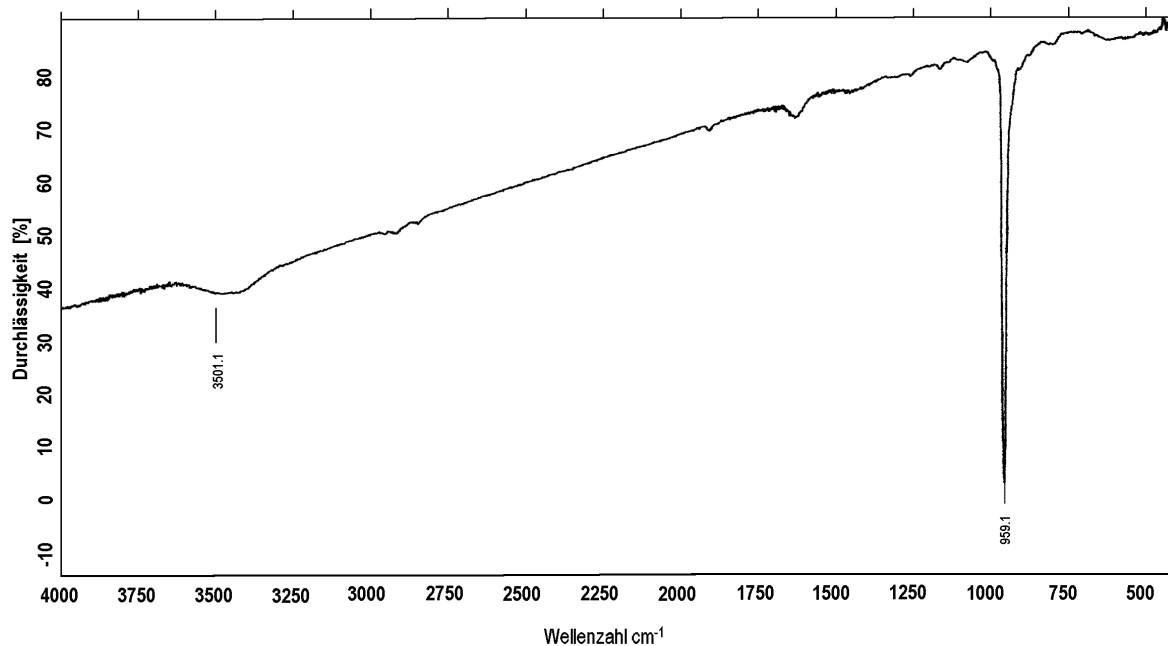
**Abbildung 5-3:** Darstellung des  $[\text{WOBr}_5]^{2-}$ -Anions in der Struktur von  $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$  in isolierter (links) und überlagerter Darstellung (rechts). Auslenkungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, das Ellipsoid des Sauerstoffatoms wurde gleich dem des Bromatoms gesetzt.

### 5.1.3 Infrarotspektroskopie

Zur Überprüfung des Vorhandenseins einer  $\text{W}=\text{O}$ -Bindung wurden 3 mg  $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$  in einer Glove-Box zusammen mit 500 mg  $\text{KBr}$  fein verrieben und zu einer Tablette von 13 mm Durchmesser gepreßt. Anschließend wurde von der Tablette auf einem BRUKER IFS 113v-Infrarotspektrometer ein IR-Spektrum im Bereich von  $500\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Zu erkennen ist eine sehr starke, scharfe Bande bei  $964\text{ cm}^{-1}$ , welche der  $\nu(\text{W}=\text{O})$  ( $A_1$ )-Schwingung zugeordnet werden kann. Der breite Peak bei ca.  $3400\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen kann  $\text{O}-\text{H}$ -Schwingungen von Wasser zugeordnet werden<sup>i</sup>.

<sup>i</sup> Die Herkunft des Wassers ist dadurch zu erklären, daß das Pellet nach dem Ausschleusen aus der Glovebox durch den Transport zum Spektrometer mit Atmosphärenluft in Kontakt kam.

Dies deckt sich mit den Untersuchungen von FERGUSSON *et al.*<sup>i</sup>, welche ebenfalls eine  $\nu(\text{W}=\text{O})$ -Bande bei  $964\text{ cm}^{-1}$  beobachten konnten. SABATINI *et al.*<sup>ii</sup>, welche an einer Reihe von Pentahalogenooxometallaten(V) IR-Schwingungsspektren aufgenommen haben, stellten die  $\nu(\text{W}=\text{O})$ -Bande bei  $960\text{ cm}^{-1}$  fest. Daneben detektierten sie im FIR-Bereich W–Br-Banden bei  $220\text{ cm}^{-1}$ ,  $202\text{ cm}^{-1}$ ,  $143\text{ cm}^{-1}$  und  $119\text{ cm}^{-1}$  (siehe auch Tabelle 5-36).



**Abbildung 5-4:** Infrarotschwingungsspektrum von  $\text{Cs}_2[\text{WObF}_5]$  (KBr-Pellet).

<sup>i</sup> J. E. Fergusson, A. M. Greenaway, B. R. Penfold, *Inorg. Chim. Acta*, **71**, 29-34 (1983).

<sup>ii</sup> A. Sabatini, I. Bertini, *Inorg. Chem.*, **5(2)**, 204-206 (1966).



## 5.2 Synthese und Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$

### 5.2.1 Synthese

153 mg (0,5 mmol)  $\text{WOCl}_3$  und 176 mg (1,05 mmol)  $\text{CsCl}$  wurden wie in Kapitel 7.1.2 beschrieben zusammen mit 1 ml 37%iger Salzsäure in eine Ampulle ( $L = 8$  cm,  $\varnothing_{\text{außen}} = 10$  mm, Wandstärke 2,2 mm) eingeschmolzen. Nach dem Auftauen der Ampulle resultierte zunächst eine blaue Lösung, die Ampulle wurde dann 4 Tage bei einer Temperatur von  $130$  °C gehalten, danach mit  $6$  °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es resultierten wenige durchsichtige, grüne Kristalle in einer gelben Lösung; ein Großteil der Edukte war nicht umgesetzt. Der Inhalt der Ampulle wurde daher an Luft in eine größere Ampulle umgefüllt, zusätzlich ca. 3 ml 37 %ige Salzsäure zugegeben und diese Ampulle wiederum einige Tage bei  $130$  °C gehalten. Die Lösung war nun von grüner Farbe, die Edukte hatten sich vollständig in grüne Kristalle umgesetzt. Die Aufarbeitung geschah wie in Kap. 7.1.5 beschrieben. Eine oberflächliche Hydrolyse wurde nicht beobachtet.

Die erste Darstellung wurde von O. COLLENBERG<sup>i</sup> 1918 beschrieben, pulverdiffraktometrische, magnetische sowie schwingungsspektroskopische Untersuchungen wurden von BROWN 1964 publiziert<sup>ii</sup>. Demnach besitzt die Substanz ein magnetisches Moment von 1,56 B.M.. IR-Schwingungsfrequenzen, welche von SABATINI *et al.*<sup>iii</sup> publiziert wurden, sind in Tabelle 5-36, S. 292 aufgeführt.

### 5.2.2 Kristallstrukturbestimmung

In der Glove-Box wurde mit Hilfe des Mikroskops ein Kristall von  $0,02 \times 0,06 \times 0,07$  mm<sup>3</sup> ausgewählt und in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Anschließend wurde mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers ein Datensatz aufgenommen. Es resultierte ein kubisches Kristallsystem mit einer Gitterkonstante von  $a = 10,2266(2)$  Å, aus den systematische Auslöschungen (Reflexe nur vorhanden für  $h + k$ ,  $h + l$ ,  $k + l = 2n$ .) ergab sich die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Darüber hinaus wurden weitere Datensätze bei 229 K, 185 K und 140 K aufgenommen. Es wurde jeweils eine semiempirische Absorptionskorrektur (*MULTISCAN*<sup>iv</sup>) angewandt. Auf eine Strukturlösung wurde verzichtet; die Verfei-

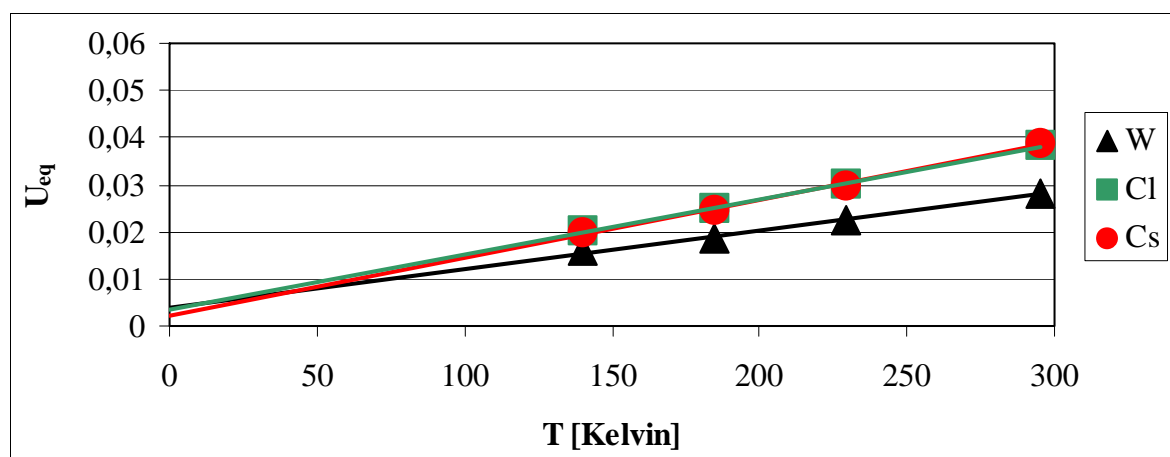
<sup>i</sup> O. Collenberg, *Z. anorg. allg. Chem* **102**, 247-276 (1918).

<sup>ii</sup> D. Brown, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4944-4948.

<sup>iii</sup> A. Sabatini, I. Bertini, *Inorg. Chem.*, **5(2)**, 204-206 (1966).

<sup>iv</sup> R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, **A51**, 33-38 (1995).

nerung erfolgte anhand des Strukturmodells von  $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$ . Da auch bei isotroper Verfeinerung des Auslenkungsparameters des Sauerstoffatoms der sich ergebende Wert in der Größenordnung seines Fehlers lag, wurden für das Sauerstoffatom keine eigenen Auslenkungsfaktoren verfeinert, sondern diesem willkürlich die Werte des anisotropen Auslenkungstensors des Chloratoms zugewiesen. Da sich bei den Messungen bei 185 K und 140 K bei anisotroper Verfeinerung des Wolframatoms die Komponenten  $U_{11}$  und  $U_{22} / U_{33}$  als nahezu gleich (185 K) bzw. gleich (140 K) ergaben, wurde zur Einsparung von Parametern bei diesen Messungen für das Wolframatom nur ein isotroper Auslenkungsparameter verfeinert. In Abbildung 5-5 ist eine Auftragung der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$  gegen die Temperatur gegeben. Extrapoliert auf 0 K ergibt sich ein Wert von ca.  $0,005 \text{\AA}^2$ . Dieses Verhalten entspricht völlig dem der übrigen in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen.



**Abbildung 5-5:** Variation der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren  $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$  von  $\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$  mit der Temperatur.

**Tabelle 5-6:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$  bei 295 K und 229 K. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Fm\bar{3}m$	
Meßtemperatur [K]	295	229
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 10,2266(2)$	$a = 10,1891(2)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	1069,53(4)	1057,81(4)
Zahl der Formeleinheiten	4	
berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,993	4,037
Kristallgröße ( $\text{mm}^3$ )	$0,17 \times 0,15 \times 0,13$	
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{\AA}$ )	
Meßbereich	$6,90^\circ \leq 2\theta \leq 66,80^\circ$	$6,92^\circ \leq 2\theta \leq 66,02^\circ$
min. / max. $hkl$	$-15 \leq h, k, l \leq 15$	$-15 \leq h, k, l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	33348	37779
davon systematisch ausgelöscht	24960 (149 mit $I > 4\sigma(I)$ )	28338 (199 mit $I > 4\sigma(I)$ )
Zahl der unabhängigen Reflexe	143	137
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	18,693	18,900
Absorptionskorrektur	semiempirisch ( <i>MULTISCAN</i> )	
min. / max. Transmission	0,02335 / 0,05729	0,02541 / 0,05342
Verlässlichkeit des Datensatzes		
$R_{\text{int}}$ [%]	6,70	5,78
$R_{\text{sigma}}$ [%]	1,11	0,9
Zahl der verfeinerten Parameter	10	10
Verhältnis Reflexe / Parameter	14,3	13,7
Verlässlichkeit der Verfeinerung		
$R( F )$ [%]	1,70	1,20
$R( F )$ ( $n(F_o) > 4\sigma(F_o)$ ) [%]	1,64 (137)	1,20 (136)
$wR(F^2)$ [%]	3,92	3,11
GooF	1,30	1,32
min. / max. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{\AA}^3$ ]	$-0,46 / 0,62$	$-0,29 / 0,45$

**Tabelle 5-7:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von Cs<sub>2</sub>[WOCl<sub>5</sub>] bei 185 K und 140 K. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Fm\bar{3}m$	
Meßtemperatur [K]	185	140
Gitterkonstanten [Å]	$a = 10,1671(2)$	$a = 10,1443(2)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1050,97(4)	1043,92(4)
Zahl der Formeleinheiten	4	
berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4,063	4,091
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,17 × 0,15 × 0,13	
Meßbereich	$6,94^\circ \leq 2\theta \leq 66,18^\circ$	$6,96^\circ \leq 2\theta \leq 66,36^\circ$
min. / max. $hkl$	$-15 \leq h, k, l \leq 15$	$-15 \leq h, k, l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	37890	38960
davon systematisch ausgelöscht	28441 (192 mit $I > 4\sigma(I)$ )	29343 (212 mit $I > 4\sigma(I)$ )
Zahl der unabhängigen Reflexe	136	137
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	19,023	19,023
Absorptionskorrektur	semiempirisch ( <i>MULTISCAN</i> )	
min. / max. Transmission	0,02560 / 0,05562	0,02319 / 0,05742
Verläßlichkeit des Datensatzes		
R <sub>int</sub> [%]	6,79	7,80
R <sub>sigma</sub> [%]	1,03	1,17
Zahl der verfeinerten Parameter	9	9
Verhältnis Reflexe / Parameter	15,1	15,2
Verläßlichkeit der Verfeinerung		
R( <i>F</i> ) [%]	1,10	1,14
R( <i>F</i> ) ( $n(F_o) > 4\sigma(F_o)$ ) [%]	1,07 (135)	1,13 (136)
wR( <i>F</i> <sup>2</sup> ) [%]	3,03	3,21
Goof	1,305	1,37
min. / max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,50 / 0,50	-0,38 / 0,45

**Tabelle 5-8:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff -Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}[\text{\AA}^2]$
<b>295 K</b>							
W	24e	4m.m	0,17	0,0262(3)	0	0	0,0282(9)
Cl	24e	4m.m	0,83	0	0,23165(17)	0	0,0384(4)
O	24e	4m.m	0,17	0,191(3)	0	0	$U_{\text{eq}}(\text{Cl})$
Cs	8c	$\bar{4}3m$	-	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,0387(3)
<b>229 K</b>							
W	24e	4m.m	0,17	0,0261(2)	0	0	0,0224(7)
Cl	24e	4m.m	0,83	0	0,23249(14)	0	0,0301(4)
O	24e	4m.m	0,17	0,193(3)	0	0	$U_{\text{eq}}(\text{Cl})$
Cs	8c	$\bar{4}3m$	-	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,0300(2)
<b>185 K</b>							
W	24e	4m.m	0,17	0,0262(2)	0	0	0,0184(6)
Cl	24e	4m.m	0,83	0	0,23301(13)	0	0,0249(3)
O	24e	4m.m	0,17	0,195(3)	0	0	$U_{\text{eq}}(\text{Cl})$
Cs	8c	$\bar{4}3m$	-	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,02454(18)
<b>140 K</b>							
W	24e	4m.m	0,17	0,02594(19)	0	0	0,0158(5)
Cl	24e	4m.m	0,83	0	0,23355(14)	0	0,0204(3)
O	24e	4m.m	0,17	0,195(3)	0	0	$U_{\text{eq}}(\text{Cl})$
Cs	8c	$\bar{4}3m$	-	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,01983(18)

**Tabelle 5-9:** Koeffizienten  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

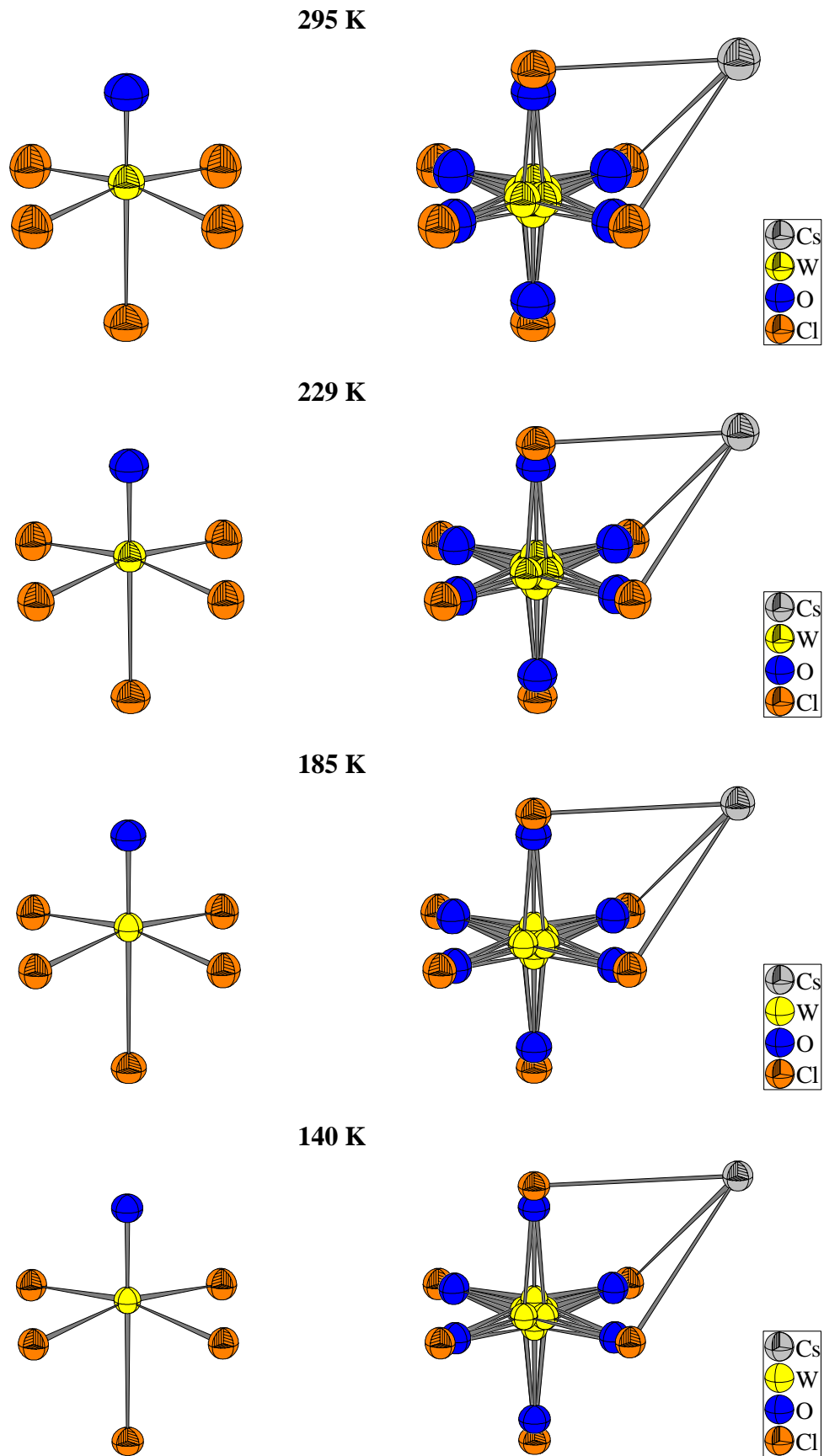
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>295 K</b>						
<b>W</b>	0,0271(13)	0,0287(8)	0,0287(8)	0	0	0
<b>Cl</b>	0,0426(5)	0,0299(9)	0,0426(5)	0	0	0
<b>O</b>	$U_{22}(\text{Cl})$	$U_{11}(\text{Cl})$	$U_{33}(\text{Cl})$	$U_{23}(\text{Cl})$	$U_{13}(\text{Cl})$	$U_{12}(\text{Cl})$
<b>Cs</b>	0,0387(3)	0,0387(3)	0,0387(3)	0	0	0
<b>229 K</b>						
<b>W</b>	0,0217(11)	0,0228(6)	0,0228(6)	0	0	0
<b>Cl</b>	0,0330(4)	0,0242(7)	0,0330(4)	0	0	0
<b>O</b>	$U_{22}(\text{Cl})$	$U_{11}(\text{Cl})$	$U_{33}(\text{Cl})$	$U_{23}(\text{Cl})$	$U_{13}(\text{Cl})$	$U_{12}(\text{Cl})$
<b>Cs</b>	0,0296(2)	0,0296(2)	0,0296(2)	0	0	0
<b>185 K</b>						
<b>Cl</b>	0,0270(4)	0,0208(7)	0,0270(4)	0	0	0
<b>O</b>	$U_{22}(\text{Cl})$	$U_{11}(\text{Cl})$	$U_{33}(\text{Cl})$	$U_{23}(\text{Cl})$	$U_{13}(\text{Cl})$	$U_{12}(\text{Cl})$
<b>Cs</b>	0,02454(18)	0,02454(18)	0,02454(18)	0	0	0
<b>140 K</b>						
<b>Cl</b>	0,0218(4)	0,0174(6)	0,0218(4)	0	0	0
<b>O</b>	$U_{22}(\text{Cl})$	$U_{11}(\text{Cl})$	$U_{33}(\text{Cl})$	$U_{23}(\text{Cl})$	$U_{13}(\text{Cl})$	$U_{12}(\text{Cl})$
<b>Cs</b>	0,01983(18)	0,01983(18)	0,01983(18)	0	0	0

**Tabelle 5-10:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Struktur von Cs<sub>2</sub>[WOCl<sub>5</sub>]. Die Indizes „eq“ bzw. „ax“ beziehen sich auf eine äquatoriale bzw. axiale Position des Chloratoms hinsichtlich der Symmetrie des [WOCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>-Anions. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
<b>295 K</b>		
W	O	1,69(3)
W	Cl <sub>eq</sub>	2,384(17)
W	Cl <sub>ax</sub>	2,638(3)
Cs	Cl	3,62052(12)
Cs	O	3,666(5)
<b>229 K</b>		
W	O	1,70(3)
W	Cl <sub>eq</sub>	2,3839(15)
W	Cl <sub>ax</sub>	2,635(3)
Cs	Cl	3,60680(10)
Cs	O	3,649(5)
<b>185 K</b>		
W	O	1,72(3)
W	Cl <sub>eq</sub>	2,3841(14)
W	Cl <sub>ax</sub>	2,636(2)
Cs	Cl	3,59880(10)
Cs	O	3,638(5)
<b>140 K</b>		
W	O	1,71(3)
W	Cl <sub>eq</sub>	2,3838(14)
W	Cl <sub>ax</sub>	2,633(2)
Cs	Cl	3,59040(10)
Cs	O	3,630(5)

**Tabelle 5-11:** O–W–Cl<sub>eq</sub>-Bindungswinkel in der Struktur von Cs<sub>2</sub>[WOCl<sub>5</sub>] bei 295 K, 229 K, 185 K und 140 K Die Symmetrieeoperation der Atome ist jeweils *x*, *y*, *z*. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel [°]			
	295 K	229 K	185 K	140 K
O–W–Cl <sub>eq</sub>	96,47(6)	96,42(5)	96,42(5)	96,34(5)



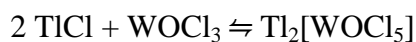
**Abbildung 5-6:** Darstellung des  $[\text{WCl}_5]^{2-}$ -Anions in der Struktur von  $\text{Cs}_2[\text{WCl}_5]$  in überlagerter (rechts) und isolierter Darstellung (links). Auslenkungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wolfram-Atome bei 185 K und 140 K wurden mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.



## 5.3 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Tl}_2[\text{WOCl}_5]$

### 5.3.1 *Synthese*

$\text{Tl}_2[\text{WOCl}_5]$  wurde als Nebenprodukt der Synthese von  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  gemäß der Gleichung



bei 320 °C in Form gelb-brauner Kristalle erhalten. Soweit bekannt ist dies die erste Darstellung der Verbindung.

### 5.3.2 *Kristallstrukturbestimmung*

In der Glove-Box wurde mit Hilfe des Mikroskops ein Kristall von  $0,07 \times 0,04 \times 0,06 \text{ mm}^3$  ausgewählt und in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Anschließend wurde mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers ein Datensatz aufgenommen. Es resultierte ein kubisches Kristallsystem mit einer Gitterkonstante von  $a = 9,7978(3) \text{ \AA}$ , aus den systematische Auslöschungen (Reflexe nur vorhanden für  $h + k$ ,  $h + l$ ,  $k + l = 2n$ ,) ergab sich die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch<sup>i</sup> nach vorhergehender Optimierung der Kristallgestalt<sup>ii</sup>.

Analog zu den übrigen Pentahalogeno-Oxometallaten wurde auf eine Strukturlösung verzichtet, die Verfeinerung erfolgte anhand des Strukturmodells von  $\text{Cs}_2[\text{WObR}_5]$ . Da der Auslenkungsparameter des Sauerstoffatoms selbst Annahme einer isotropen Schwingungsauslenkung in der Größenordnung seines Fehlers lag, wurden für das Sauerstoffatom keine eigenen Auslenkungsfaktoren verfeinert, sondern diesem willkürlich die Werte des anisotropen Auslenkungstensors des Chloratoms zugewiesen. Da sich die Komponenten  $U_{11}$  und  $U_{22} / U_{33}$  des anisotropen Auslenkungsparameters des Wolframatoms als nahezu gleich erwiesen, wurde dieses zwecks Einsparung von Parametern mit einem isotropen Auslenkungsparameter verfeinert.

<sup>i</sup> X-RED 1.09, STOE Data Reduction Programm, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>ii</sup> X-SHAPE 1.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

**Tabelle 5-12:** Kristallographische Daten zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Ti}_2[\text{WOCl}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Fm\bar{3}m$
Meßtemperatur	295 K
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a = 9,7978(3)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	940,56(5)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	5,550
Kristallgröße ( $\text{mm}^3$ )	$0,10 \times 0,11 \times 0,04$
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Meßbereich	$7,20 \leq 2\theta \leq 59,46$
min. / max. $h k l$	$-13 \leq h, k, l \leq 13$
Zahl der gemessenen Reflexe	14396
davon systematisch ausgelöscht	10965 (94 $I > 4\sigma(I)$ )
Zahl der unabhängigen Reflexe	98
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	47,73
Absorptionskorrektur	numerisch (X-RED)
min. / max. Transmission	0,0384 / 0,2984
Verlässlichkeit des Datensatzes	
$R_{\text{int}}$ [%]	6,65
$R_{\text{sigma}}$ [%]	1,80
Zahl der verfeinerten Parameter	9
Verhältnis Reflexe/Parameter	10,9
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
$R( F )$ [%]	2,62
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	2,23 (86)
$wR(F^2)$ [%]	6,38
GooF	1,296
min. / max. Restelektronendichte [ $\text{e}^- / \text{\AA}^3$ ]	-0,54 / 1,41

**Tabelle 5-13:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{eq}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{Tl}_2[\text{WOCl}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
W	24e	4m.m	0,17	0,03693(18)	0	0	0,0280(8)
Cl	24e	4m.m	0,17	0	0,2393(3)	0	0,0463(8)
O	24e	4m.m	0,83	0,206(7)	0	0	$U_{eq}(\text{Cl})$
Tl	8c	$\bar{4}3m$	-	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,0643(5)

**Tabelle 5-14:** Koeffizienten  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Tl}_2[\text{WOCl}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

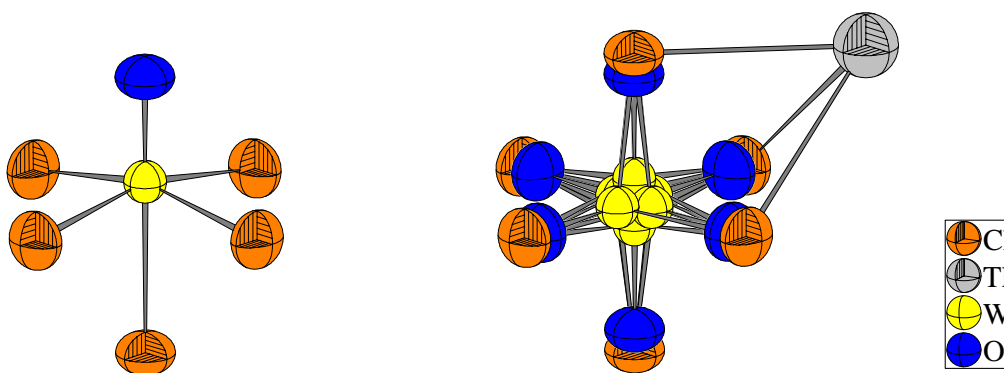
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cl	0,0550(10)	0,0289(15)	0,0550(10)	0	0	0
O	$U_{22}(\text{Cl})$	$U_{11}(\text{Cl})$	$U_{33}(\text{Cl})$	$U_{23}(\text{Cl})$	$U_{13}(\text{Cl})$	$U_{12}(\text{Cl})$
Tl	0,0643(5)	0,0643(5)	0,0643(5)	0	0	0

**Tabelle 5-15:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von  $\text{Tl}_2[\text{WOCl}_5]$ . Die Indizes „eq“ bzw. „ax“ beziehen sich auf eine äquatoriale bzw. axiale Position des Chloratoms hinsichtlich der Symmetrie des  $[\text{WOCl}_5]^{2-}$ -Anions. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
W	O	1,66(6)
W	Cl <sub>eq</sub>	2,373(3)
W	Cl <sub>ax</sub>	2,707(3)
Tl	Cl	3,46568(14)
Tl	O	3,491(9)

**Tabelle 5-16:** O–W–Cl<sub>eq</sub>-Bindungswinkel in der Struktur von Tl<sub>2</sub>[WOCl<sub>5</sub>] bei 295 K. Die Symmetrieeoperation der Atome ist jeweils *x*, *y*, *z*. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel [°]
O–W–Cl <sub>eq</sub>	98,77(4)



**Abbildung 5-7:** Darstellung des [WOCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>-Anions in der Struktur von Tl<sub>2</sub>[WOCl<sub>5</sub>] in überlagerter (rechts) und isolierter Darstellung (links). Auslenkungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

## 5.4 Kristallstrukturbestimmung von $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$ und $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$

### 5.4.1 $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$

#### 5.4.1.1 Synthese

$(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$  trat regelmäßig als Nebenprodukt bei der Synthese von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  in Form kleiner schwarzer Kristalle auf (siehe Kapitel 4.2.1), gebildet möglicherweise durch vorangegangene Reduktion von  $\text{NbOBr}_3$  zu  $\text{NbBr}_4$  durch  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Der hier vorgestellte Kristall entstammt demselben Ansatz wie der in Kapitel 4.2.1 beschriebene Kristall von  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ .

#### 5.4.1.2 Kristallstrukturbestimmung von $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$

In der Glove-Box wurde mit Hilfe des Mikroskops ein Kristall von  $0,07 \times 0,04 \times 0,06 \text{ mm}^3$  ausgewählt und in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Anschließend wurde mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers ein Datensatz aufgenommen. Es resultierte ein kubisches Kristallsystem mit einer Gitterkonstante von  $a = 10,5241(5) \text{ \AA}$ , aus den systematische Auslöschungen (Reflexe nur vorhanden für  $h + k, h + l, k + l = 2n$ ) ergab sich die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch<sup>i</sup> nach vorhergehender Optimierung der Kristallgestalt<sup>ii</sup>.

Auf eine Strukturlösung wurde verzichtet, statt dessen wurde unmittelbar mit der Verfeinerung anhand des Strukturmodells von  $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$  begonnen. Hierbei erwies sich die Verfeinerung als instabil, insbesondere die Parameter des Sauerstoffatoms waren betroffen. Gibt man den Besetzungsparameter des Bromatoms zur Verfeinerung frei, so resultiert eine Vollbesetzung der Lage. Zusammen mit der schwarzen Farbe ergibt sich daraus die Schlußfolgerung, daß es sich bei den Kristallen um  $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$  handeln muß. Dies setzt wiederum voraus, daß sich in der Reaktionsampulle  $\text{NbBr}_4$  befunden haben muß. Möglicherweise wirkt also  $\text{NH}_4\text{Br}$  bei den Reaktionsbedingungen (Temperaturen ab  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ) bereits in geringem Ausmaß als Reduktionsmittel für  $\text{NbOBr}_3$ . Möglicherweise geht der Reduktion auch ein Zerfall des  $\text{NbOBr}_3$  in  $\text{NbBr}_5$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  voraus, wobei letzteres dann in der Bildung der sauerstoffreicheren Phase  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$  involviert ist.

<sup>i</sup> X-RED 1.09, STOE Data Reduction Programm, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>ii</sup> X-SHAPE 1.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

Die H-Atome der Ammoniumionen konnten nicht lokalisiert werden. Erstmals beschrieben wurde die Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$  von SIMON und MEYER im Jahre 1997 ( $a = 10,533(2)$  Å; R-Wert: 6,3%; ebenfalls ohne Lokalisation der H-Atome)<sup>i</sup>.

**Tabelle 5-17:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Fm\bar{3}m$
Gitterkonstante [Å]	$a = 10,5241(5)$
Meßtemperatur [K]	293
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	3,467
Kristallgröße ( $\text{mm}^3$ )	$0,07 \times 0,04 \times 0,06$
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ Å)
Meßbereich	$10,96^\circ \leq 2\theta \leq 54,52^\circ$
min. / max. $h k l$	$-13 \leq h \leq 13$ $-10 \leq k \leq 13$ $-12 \leq l \leq 13$
Zahl der gemessenen Reflexe	2874
davon systematisch ausgelöscht	0
Zahl der unabhängigen Reflexe	94
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	21,54
Absorptionskorrektur	numerisch ( <i>X-RED</i> )
min. / max. Transmission	0,3134 / 0,4888
Verlässlichkeit des Datensatzes	
$R_{\text{int}}$ [%]	4,50
$R_{\text{sigma}}$ [%]	1,32
Zahl der verfeinerten Parameter	7
Verhältnis Reflexe/Parameter	13,43
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
$R( F )$ [%]	2,86
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	2,69 (88)
$wR(F^2)$ [%]	5,83
Goof	1,263
min. / max. Restelektronendichte [ $\text{e}^- / \text{Å}^3$ ]	$-0,61 / 1,25$

<sup>i</sup> M. Simon, G. Meyer; *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* **34**, 73-84 (1997).

**Tabelle 5-18:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{eq}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

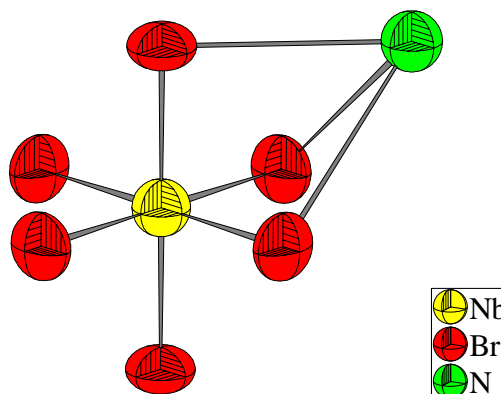
Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	x	y	z	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Nb	24e	4m.m	0	0	0	0,0520(11)
Br	24e	4m.m	0,24217(12)	0	0	0,0603(7)
N	8c	$\bar{4}3m$	1/4	1/4	1/4	0,057(5)

**Tabelle 5-19:** Koeffizienten  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Nb	0,0520(11)	0,0520(11)	0,0520(11)	0	0	0
Br	0,0329(8)	0,0740(8)	0,0740(8)	0	0	0
N	0,057(5)	0,057(5)	0,057(5)	0	0	0

**Tabelle 5-20:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
Nb	Br	2,5487(12)
N	Br	3,72174(18)

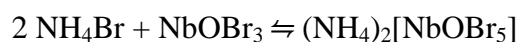


**Abbildung 5-8:** Darstellung des  $[\text{NbBr}_6]^{2-}$ -Anions in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$ . Auslenkungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

## 5.4.2 $(ND_4)_2[NbOBr_5]$

### 5.4.2.1 Synthese

$(NH_4)_2[NbOBr_5]$  konnte üblicherweise als Nebenprodukt der Synthese von  $NH_4[NbOBr_4]$  gemäß der Gleichung



in Form kleiner transparenter Kristalle von dunkelgrüner Farbe beobachtet werden. Die Verbindung wurde, soweit bekannt, in der Literatur bislang nicht beschrieben.

### 5.4.2.2 Kristallstrukturbestimmung

Die gemäß obiger Gleichung in unterschiedlichen Ansätzen gebildeten Kristalle waren oft von schlechter Qualität, soweit Gitterkonstantenbestimmungen möglich waren, wiesen sie auf ein kubisches Kristallsystem mit einer Gitterkonstante von  $a = 10,4 \text{ \AA}$  hin. Ein für die Einkristallstrukturbestimmung geeigneter Kristall wurde schließlich bei der Synthese von  $ND_4[NbOBr_4]$  erhalten (siehe Kapitel 4.2.1); die Zusammensetzung des Kristalls war mithin  $(ND_4)_2[NbOBr_5]$ .

In der Glove-Box wurde mit Hilfe des Mikroskops ein Kristall von  $0,10 \times 0,09 \times 0,06 \text{ mm}^3$  ausgewählt und in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Anschließend wurde mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers ein Datensatz aufgenommen, wobei der Kristall nur ein schwaches Diffraktionsvermögen zeigte. Es resultierte ein kubisches Kristallsystem mit einer Gitterkonstante von  $a = 10,4066(12) \text{ \AA}$ . Aus den systematischen Auslöschungen (Reflexe nur vorhanden für  $h + k, h + l, k + l = 2n$ ,) ergab sich die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Auf eine Strukturlösung wurde verzichtet, die Verfeinerung erfolgte anhand des Strukturmodells von  $Cs_2[WOBr_5]$ . Da der Auslenkungsparameter des Sauerstoffatoms selbst Annahme einer isotropen Schwingungsauslenkung in der Größenordnung seines Fehlers lag, wurden für das Sauerstoffatom keine eigenen Auslenkungsfaktoren verfeinert, sondern diesem willkürlich die Werte des anisotropen Auslenkungstensors des Chloratoms zugewiesen. Die H- respektive D-Atome der Ammoniumionen konnten nicht lokalisiert werden.

Eine Verfeinerung als  $(ND_4)_2[NbBr_6]$  ergab deutlich schlechtere R-Werte ( $wR(F^2) = 14,44 \%$  gegenüber  $11,09 \%$ ). Gab man den Besetzungsparameter des Bromatoms zur Verfeinerung frei, resultierte ein Verhältnis Nb:Br = 1:5,1. Auch die transparente Farbe spricht für das Vorliegen einer  $d^0$ -Elektronenkonfiguration des Niobatoms und



damit gegen die Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$  ( $d^1$ -Konfiguration). Aufgrund des schwachen Diffaktionsvermögens erwiesen sich die mittels „HKL2000/SCALEPACK“<sup>i</sup> integrierten und skalierten Daten als am besten zur Verfeinerung geeignet.

**Tabelle 5-21:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Zusammensetzung	$(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Fm\bar{3}m$
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 10,4066(12)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	1127,0(4)
Meßtemperatur [K]	295
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,09
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	$0,08 \times 0,06 \times 0,09$
Meßbereich	$6,78^\circ \leq 2\theta \leq 49,80^\circ$
min. / max. $h k l$	$-12 \leq h \leq 12; -8 \leq k \leq 8; -7 \leq l \leq 7$
Zahl der gemessenen Reflexe	12328
Zahl der unabhängigen Reflexe	76
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	18,742
Absorptionskorrektur	empirisch (SCALEPACK)
min. / max. Skalierungsfaktor	-
Verlässlichkeit des Datensatzes <sup>ii</sup>	
$R_{\text{int}}$ [%]	34,6
$\chi^2$	1,556
Zahl der verfeinerten Parameter	9
Verhältnis Reflexe/Parameter	8,4
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
$R( F )$ [%]	5,97
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	3,52(54)
$wR(F^2)$ [%]	11,09
Goof	1,190
min. / max. Restelektronendichte [ $\text{e}^- / \text{\AA}^3$ ]	-0,55 / 0,41

<sup>i</sup> Z. Otwinowski and W. Minor, "Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode", *Methods in Enzymology*, **276**: Macromolecular Crystallography, part A, 307-326, (1997), C.W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press (New York).

<sup>ii</sup>  $\chi^2 = \sum((I - \langle I \rangle)^2) / (\sigma(I)^2 \cdot N / (N-1))$

**Tabelle 5-22:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{eq}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	x	y	z	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Nb	24e	4m.m	0,17	0,0490(6)	0	0	0,047(4)
Br	24e	4m.m	0,83	0	0,24112(19)	0	0,0882(15)
O	24e	4m.m	0,17	0,186(8)	0	0	$U_{eq}(\text{Br})$
N	8c	$\bar{4}3m$		1/4	1/4	1/4	0,084(8)

**Tabelle 5-23:** Koeffizienten  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

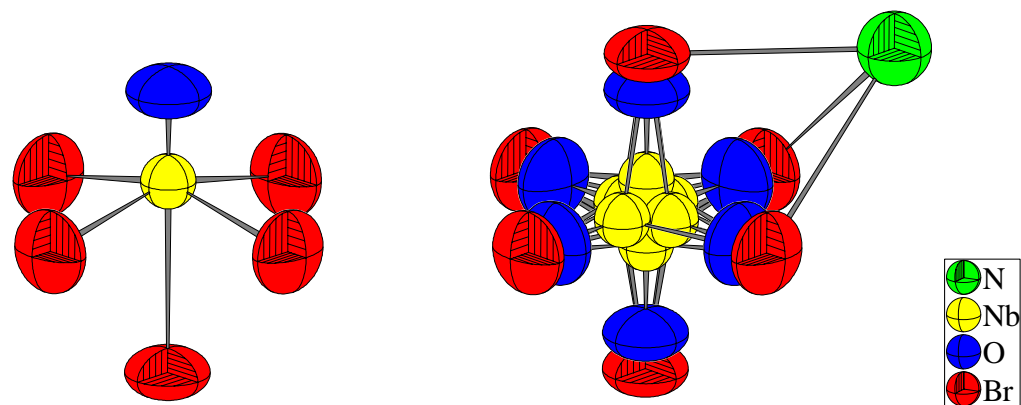
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Br</b>	0,1121(19)	0,0404(16)	0,1121(19)	0	0	0
<b>O</b>	$U_{22}(\text{Br})$	$U_{11}(\text{Br})$	$U_{33}(\text{Br})$	$U_{23}(\text{Br})$	$U_{13}(\text{Br})$	$U_{12}(\text{Br})$
<b>N</b>	0,084(8)	0,084(8)	0,084(8)	0	0	0

**Tabelle 5-24:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von  $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$ . Die Indizes „eq“ bzw. „ax“ beziehen sich auf eine äquatoriale bzw. axiale Position des Bromatoms hinsichtlich der Symmetrie des  $[\text{NbOBr}_5]^{2-}$ -Anions. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
Nb	O	1,42(8)
Nb	$\text{Br}_{eq}$	2,560(2)
Nb	$\text{Br}_{ax}$	3,019(7)
N	Br	3,6804(4)
N	O	3,739(15)

**Tabelle 5-25:** O–Nb– $\text{Br}_{eq}$ -Bindungswinkel in der Struktur von  $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$ . Die Symmetrieeoperation der Atome ist jeweils x, y, z. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel [ $^\circ$ ]
O–Nb– $\text{Br}_{eq}$	101,48(14)



**Abbildung 5-9:** Darstellung des  $[\text{NbOBr}_5]^{2-}$ -Anions in der Struktur von  $(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$  in isolierter (links) und überlagerter Darstellung (rechts). Auslenkungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

## 5.5 Synthese und Gitterkonstantenbestimmung von $\text{K}_2[\text{NbOCl}_5]$

### 5.5.1 Synthese

108 mg (0,5 mmol)  $\text{NbOCl}_3$  und 74,5 mg (1 mmol)  $\text{KCl}$  wurden in der Glove-Box in eine Ampulle ( $L = 6$  cm,  $\varnothing = 12$  mm) gefüllt, die Ampulle im Vakuum zugeschmolzen und anschließend für 3 Stunden konstant bei  $550$  °C, danach mit einem fallenden Temperaturgradienten von  $6$  °C / h in einem waagerechten Röhrenofen plaziert. Es resultierten violett gefärbte Kristallkonglomerate. Gemäß den Angaben von MOROZOV *et al.* liegt der Schmelzpunkt von  $\text{K}_2[\text{NbOCl}_5]$  bei  $500$  °C<sup>i</sup> (vgl. hierzu auch Kapitel 4.1.1.1).

Vorausgegangene Versuche,  $\text{K}_2[\text{NbOCl}_5]$  analog zu  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$  auf hydrothermale Wege darzustellen, waren fehlgeschlagen. Statt dessen wurde das Wachstum dendritischer Kristalle beobachtet, die, wie Röntgenpulveraufnahmen zeigten, aus  $\text{KCl}$  bestanden. FERGUSSON *et al.*<sup>ii</sup> berichteten, daß bei Versuchen zur Darstellung von  $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$  dieses besser in Salzsäure löslich war als das Edukt  $\text{KCl}$ . Möglicherweise liegt bei der Niobverbindung ein ähnlicher Effekt vor.

### 5.5.2 Gitterkonstantenbestimmung

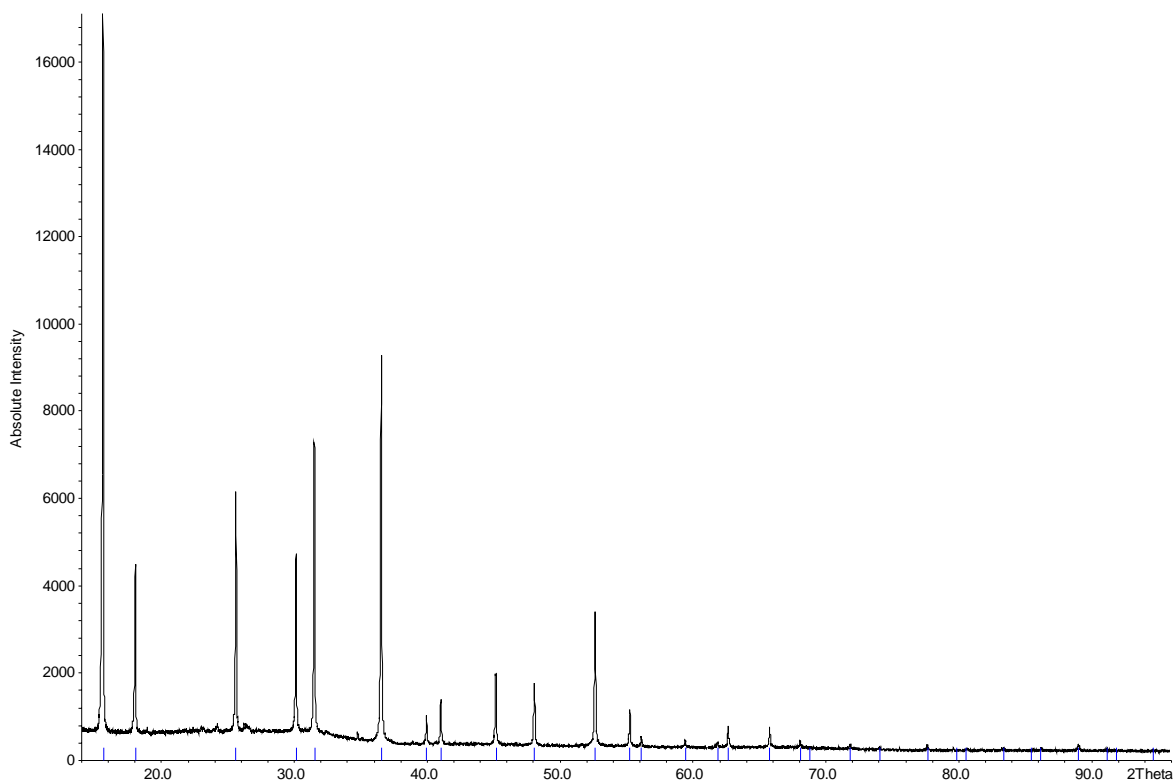
Die Substanz wurde in einem Achatmörser auf eine Korngröße kleiner  $0,01$  mm zerrieben und in eine Glaskapillare von  $0,1$  mm Durchmesser gefüllt, welches anschließend zugeschmolzen wurde. Die Röntgenaufnahme wurde auf einem STOE StadiP- Diffraktometer in Debye–Scherrer–Geometrie mit  $\text{Cu-K}_{\alpha_1}$ -Strahlung angefertigt.

Die Indizierung erfolgte mit Hilfe des Programmpaketes STOE *WinXPOW*<sup>iii</sup>. Es ergab sich ein kubisch F-zentriertes Kristallsystem mit einer Gitterkonstante von  $a = 9,82914(17)$  Å. Das Intensitätsmuster der Reflexe wies auf eine Isotypie zu  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$  hin. Eine Rietveldverfeinerung in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  ergab die Atomkoordinaten  $x, y, z$ : Nb:  $0,018(3), 0, 0$ ; Cl:  $0, 2,330(10), 0$ ; O:  $0,197(14), 0, 0$ . Freilich sollten diese Koordinaten eher qualitativ beurteilt werden, die Isotypie zu  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$  ist jedoch bewiesen.

<sup>i</sup> I. S. Morozov, V. A. Krokhin, *Russ. J. Inorg. Chem., Engl. Transl.*, **Vol 8**, No. 10, 1244 (1963).

<sup>ii</sup> J. E. Fergusson, A. M. Greenaway, B. R. Penfold, *Inorg. Chim. Acta*, **71**, 29-34, (1983).

<sup>iii</sup> *WinXPOW* 1.05, STOE & Cie GmbH, Darmstadt 1999.



**Abbildung 5-10:** Pulverdiffraktogramm von  $K_2[NbOCl_5]$ . Die anhand der Gitterkonstantenbestimmung errechneten theoretischen Reflexlagen sind blau eingezeichnet.

**Tabelle 5-26:** Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung von  $K_2[NbOCl_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$K_2[NbOCl_5]$
Meßtemperatur [K]	295
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Fm\bar{3}m$
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 9,82914(17)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	949,61(3)
Diffraktometer	Bruker-Nonius D8
Benutzte Röntgenstrahlung	$Cu-K_{\alpha_1}$ ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ )
Meßbereich	$14,1 \leq 2\theta \leq 95,9$
Zahl der einzeln indizierten Reflexe	24
Zahl der nicht indizierten Reflexe ( $I \geq 0,5 I_{\max.}$ )	0
$2\theta$ -Fenster [ $^\circ$ ]	0,01
Figure of Merit $F(24)^i$	604,4

<sup>i</sup>  $F(x) = Q_x / (2 \cdot e \cdot N_x)$ , P. M. de Wolff, *J. Appl. Cryst.*, **1**, 108 (1968).

## 5.6 Synthese und Kristallstrukturbestimmung von $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$

### 5.6.1 Synthese

135 mg (0,5 mmol)  $\text{NbCl}_5$  und 60,5 mg (0,5 mmol)  $\text{RbCl}$  wurden wie in Kapitel 7.1.2 beschrieben zusammen mit 1 ml 37% Salzsäure in eine Ampulle ( $L = 8$  cm,  $\varnothing_{\text{außen}} = 10$  mm, Wandstärke 2,2 mm) eingeschmolzen. Nach dem Auftauen der Ampulle trat zunächst Hydrolyse des  $\text{NbCl}_5$  ein, erkennbar an Gasentwicklung und einer Trübung der Lösung. Anschließend wurde die Ampulle bei waagerechter Lage 4 Tage auf eine Temperatur von  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Danach wurde der Ofen ausgestellt und die Ampulle über Nacht abkühlen lassen. Es resultierten eine klare Lösung und durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Kristalle mit Durchmessern von bis zu 2 Millimetern. Die Isolierung der Kristalle geschah wie in Kap 7.1.5 beschrieben. Allerdings ließ sich eine oberflächliche Abscheidung von Nioboxidhydrat, wahrscheinlich bedingt durch den Überschuß an gelöstem Niob, nicht völlig vermeiden. Statt  $\text{NbCl}_5$  konnte auch  $\text{NbOCl}_3$  mit Erfolg eingesetzt werden, die Verwendung geringer konzentrierter Salzsäure führte jedoch zur Abscheidung von Nioboxidhydrat.

Die erstmalige Darstellung gelang bereits im Jahr 1907, als WEINLAND und STORZ aus Lösungen von Nioboxid in konzentrierter Salzsäure nach Versetzen mit  $\text{RbCl}$   $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$  abscheiden konnten<sup>i</sup>. Die Autoren weisen daraufhin, daß die verwendeten wäßrig-salzsäuren Nioblösungen, auch wenn zusätzlich bei  $0^\circ\text{C}$  mit  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{HBr}$  gesättigt, nur mit einer maximalen Niobkonzentration von 1 %, bezogen auf  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , hergestellt werden konnten. Konzentrierte Lösungen schieden hydratisiertes Nioboxid ab. Tantallösungen waren unter diesen Bedingungen gänzlich instabil.

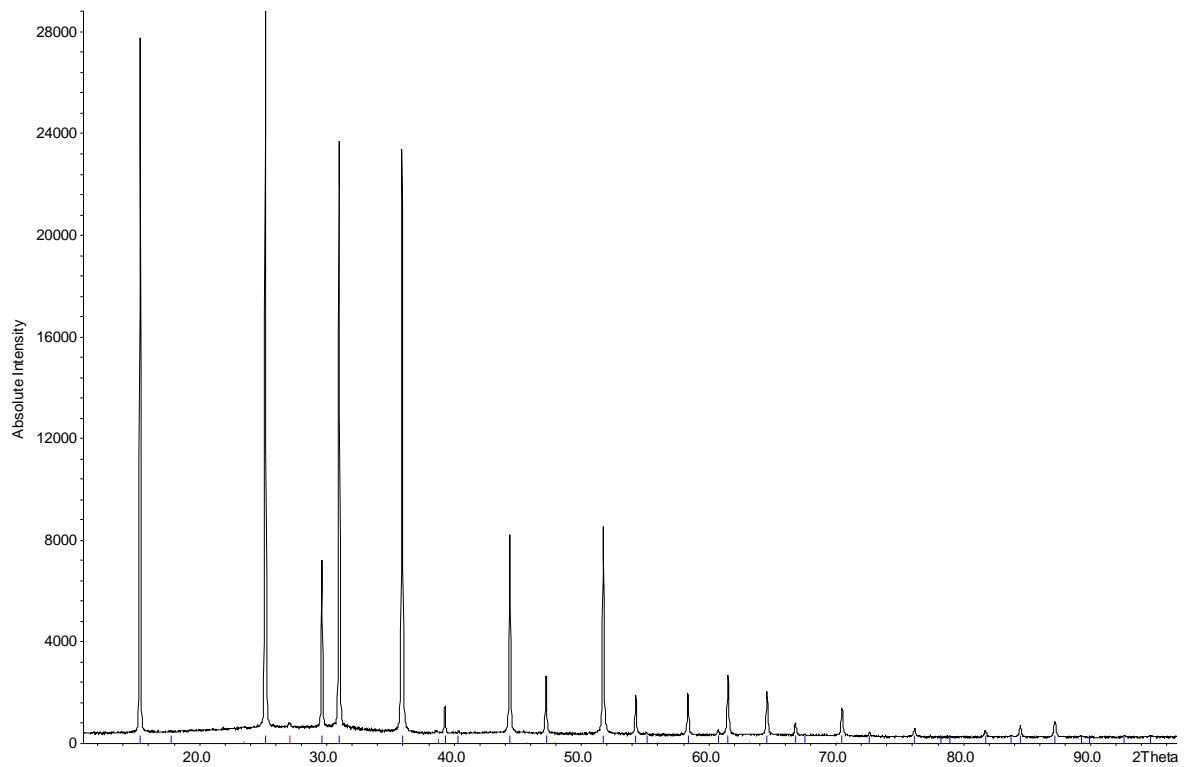
### 5.6.2 Pulverdiffraktometrie

Einige Kristalle wurde in einem Achatmörser auf eine Korngröße kleiner 0,01 mm zerrieben, mit Glasmehl vermengt und in eine Glaskapillare von 0,1 mm Durchmesser gefüllt, welches anschließend zugeschmolzen wurde. Die Röntgenaufnahme wurde in Debye-

<sup>i</sup> R. F. Weinland, L. Storz, *Z. anorg. Chem* **54**, 223ff (1907).

Scherrer-Geometrie mit  $\text{Cu-K}_{\alpha_1}$ -Strahlung auf einem STOE *StadiP*-Diffraktometer mit linearem ortsempfindlichem Detektor (PSD) angefertigt.

Eine Indizierung mit dem Programm STOE *WinXPOW*<sup>i</sup> ergab ein kubisch F-zentriertes Kristallsystem mit einer Gitterkonstante von  $a = 9,9909(3) \text{ \AA}$ , der *Figure of Merit*  $F(27)$ <sup>ii</sup> betrug 226,0. Es konnten trotz sehr langer Meßzeit keine Hinweise auf Überstrukturreflexe oder Abweichungen von der kubischen Symmetrie (Reflexaufspaltungen) gefunden werden; zwei schwache Fremdreflexe wurden als 200- bzw. 220-Reflex von RbCl identifiziert.



**Abbildung 5-11:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . Die anhand der Gitterkonstantenbestimmung errechneten theoretischen Reflexlagen von  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$  sind blau, die Reflexlagen von RbCl rot eingezeichnet.

<sup>i</sup> *WinXPOW* 1.05, STOE & Cie GmbH, Darmstadt 1999.

<sup>ii</sup>  $F(x) = Q_x / (2 \cdot \epsilon \cdot N_x)$ , P. M. de Wolff, *J. Appl. Cryst.*, **1**, 108 (1968).

**Tabelle 5-27:** Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung von  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ .

Summenformel	$\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$
Meßtemperatur [K]	295
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 9,9909(3)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	997,27(5)
Diffraktometer	STOE <i>Stadi-P</i> (Linearer PSD)
Benutzte Röntgenstrahlung	$\text{Cu-K}_{\alpha_1}$ ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ )
Meßbereich	$10,1 \leq 2\theta \leq 96,7$
Zahl der einzeln indizierten Reflexe	27
Zahl der nicht indizierten Reflexe ( $I \geq 0,5 I_{\text{max}}$ )	0
$2\theta$ -Fenster [ $^\circ$ ]	0,02
Figure of Merit $F(27)^i$	266,9

### 5.6.3 Einkristallstrukturbestimmung

In der Glove-Box wurde mit Hilfe des Mikroskops ein Kristall von  $0,02 \times 0,06 \times 0,07 \text{ mm}^3$  ausgewählt und, nachdem der oberflächliche, durch Hydrolyse entstandene Belag abgeschabt worden war, in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Anschließend wurde mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers ein Datensatz aufgenommen. Es resultierte ein kubisches Kristallsystem mit einer Gitterkonstante von  $a = 9,9792(2) \text{ \AA}$ , aus den systematische Auslöschungen (Reflexe nur vorhanden für  $h + k$ ,  $h + l$ ,  $k + l = 2n$ ) ergab sich die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch<sup>ii</sup> nach vorhergehender Optimierung der Kristallgestalt<sup>iii</sup>.

Auf eine Strukturlösung wurde verzichtet, die Verfeinerung erfolgte anhand des Strukturmodells von  $\text{Cs}_2[\text{WObR}_5]$ . Da der Auslenkungsparameter des Sauerstoffatoms selbst Annahme einer isotropen Schwingungsauslenkung in der Größenordnung seines Fehlers lag, wurden für das Sauerstoffatom keine eigenen Auslenkungsfaktoren verfeinert, sondern diesem willkürlich die Werte des anisotropen Auslenkungstensors des Chloratoms zuge-

<sup>i</sup>  $F(x) = Q_x / (2 \cdot \epsilon \cdot N_x)$ , P. M. de Wolff, *J. Appl. Cryst.*, **1**, 108 (1968).

<sup>ii</sup> X-RED 1.09, STOE Data Reduction Programm, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).

<sup>iii</sup> X-SHAPE 1.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).



wiesen. Für die Rechnungen wurde die aus pulverdiffraktometrischen Daten gewonnene Gitterkonstante benutzt.

**Tabelle 5-28:** Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Fm\bar{3}m$
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a = 9,9909(3)^i$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	997,27(5)
Meßtemperatur [K]	295
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,055
Kristallgröße ( $\text{mm}^3$ )	$0,42 \times 0,41 \times 0,35$
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Meßbereich	$7,07^\circ \leq 2\theta \leq 66,33^\circ$
min. / max. $h k l$	$-15 \leq h, k, l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	21510
davon systematisch ausgelöscht	15943 (289 mit $I > 4\sigma(I)$ )
Zahl der unabhängigen Reflexe	131
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	12,22
Absorptionskorrektur	numerisch ( <i>X-RED</i> )
min. / max. Transmission	0,0234 / 0,0963
Verläßlichkeit des Datensatzes	
$R_{\text{int}}$ [%]	5,28
$R_{\text{sigma}}$ [%]	1,73
Zahl der verfeinerten Parameter	10
Verhältnis Reflexe/Parameter	13,1
Verläßlichkeit der Verfeinerung	
$R( F )$ [%]	2,23
$R( F ) (n(F_o) > 4\sigma(F_o))$ [%]	2,13 (127)
$wR(F^2)$ [%]	5,63
GooF	1,292
min. / max. Restelektronendichte [ $\text{e}^- / \text{\AA}^3$ ]	-0,48 / 0,65

<sup>i</sup> Aus pulverdiffraktometrischen Daten bestimmt (siehe Kapitel 5.6.2).

**Tabelle 5-29:** Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	SOF	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Nb	24e	4m.m	0,17	0,0368(2)	0	0	0,0322(10)
Cl	24e	4m.m	0,83	0	0,23802(16)	0	0,0539(5)
O	24e	4m.m	0,17	0,207(3)	0	0	$U_{\text{eq}}(\text{Cl})$
Rb	8c	$\bar{4}3m$		$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,0595(5)

**Tabelle 5-30:** Koeffizienten  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

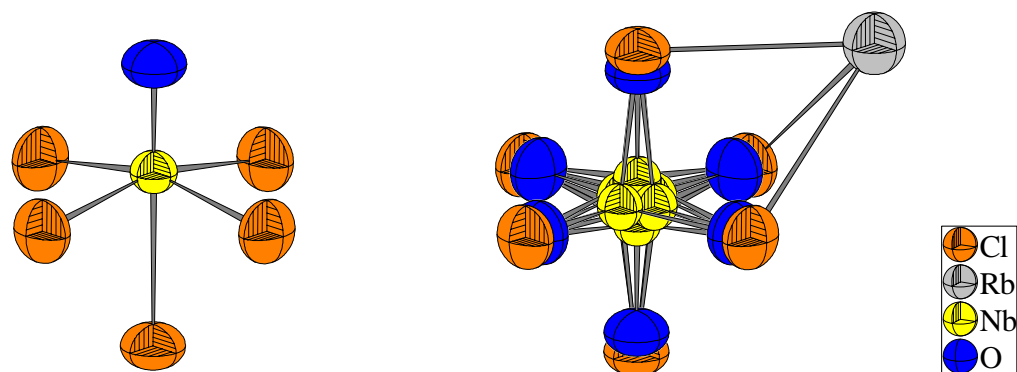
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Nb	0,0280(14)	0,0342(10)	0,0343(10)	0	0	0
Cl	0,0648(7)	0,0321(9)	0,0648(7)	0	0	0
O	$U_{22}(\text{Cl})$	$U_{11}(\text{Cl})$	$U_{33}(\text{Cl})$	$U_{23}(\text{Cl})$	$U_{13}(\text{Cl})$	$U_{12}(\text{Cl})$
Rb	0,0593(5)	0,0593(5)	0,0593(5)	0	0	0

**Tabelle 5-31:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Struktur von  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . Die Indizes „eq“ bzw. „ax“ beziehen sich auf eine äquatoriale bzw. axiale Position des Chloratoms hinsichtlich der Symmetrie des  $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ -Anions. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
Nb	O	1,70(3)
Nb	$\text{Cl}_{\text{eq}}$	2,4063(17)
Nb	$\text{Cl}_{\text{ax}}$	2,746(3)
Rb	Cl	3,5343(11)
Rb	O	3,554(4)

**Tabelle 5-32:** O–Nb– $\text{Cl}_{\text{eq}}$ -Bindungswinkel in der Struktur von  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ . Symmetrieeoperation der Atome ist jeweils  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel [ $^\circ$ ]
O–Nb– $\text{Cl}_{\text{eq}}$	98,79(5)



**Abbildung 5-12:** Darstellung des  $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ -Anions in der Struktur von  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$  in isolierter (links) und überlagerter Darstellung (rechts). Auslenkungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

#### 5.6.4 Ramanspektroskopie

Innerhalb der Reaktionsampulle aus 2,2 mm starkem Borosilikatglas wurden einige große Kristalle von der Salzsäure abdekantiert und die Ampulle mit den an der Glaswand haftenden Kristallen in den Strahlengang eines Ramanspektrometers (Bruker RFS100, Nd-YAG-Laser) eingebracht. Es resultierte das in Abbildung 5-13 gezeigte Spektrum.

Gemäß den Auswahlregeln sind für ein bipyramidales Molekül der Punktgruppe  $C_{4v}$  15 Normalschwingungen zu erwarten, die sich auf die Grundschiwingungen  $4 A_1 + 2 B_1 + 1 B_2 + 4 E$  verteilen. Diese sind alle Raman-aktiv. IR-aktiv sind hingegen nur die Schwingungen der Rassen  $A_1$  und  $E$ . Die Zuordnung der beobachteten Banden zu den Symmetrierassen folgt derjenigen, die von U. MÜLLER und I. LORENZ für das Raman- und IR-Spektrum von  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{NbOCl}_5] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>i</sup> gegeben wurde. Abweichungen des  $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ -Ions von der idealen  $C_{4v}$ -Symmetrie geben aber offenbar zu Bandenaufspaltungen Anlaß. Das IR-Spektrum von  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$  wurde 1966 veröffentlicht (SABATINI *et al.*)<sup>ii</sup>, wobei die von den Autoren gegebenen Zuordnungen der Banden jedoch teilweise unplausibel erscheinen. Eine Übersicht ist in Tabelle 5-33 gegeben. Eine weitere Diskussion erfolgt in Kap. 5.7.

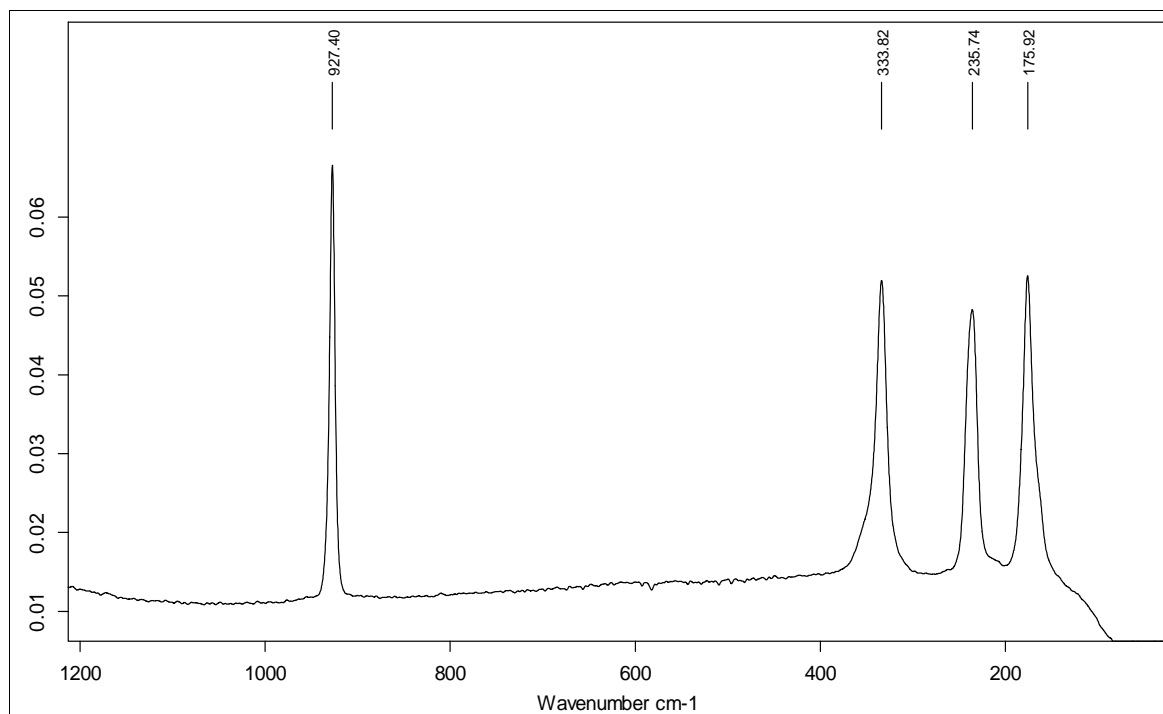
<sup>i</sup> U. Müller, I. Lorenz, *Z. anorg. allg. Chem.* **463**, 110-116 (1980).

<sup>ii</sup> A. Sabatini, I. Bertini, *Inorg. Chem.*, **5(2)**, 204-206 (1966).

**Tabelle 5-33:** IR und Raman-Spektren des  $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ - Ions in  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$  und  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{NbOCl}_5] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

$\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$		$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{NbOCl}_5]^i$		Zuordnung
Raman	IR <sup>ii</sup>	Raman	IR	
927 vs	930 vs	923 s	920 vs	$\nu(\text{Nb}=\text{O})$ ( $A_1$ )
334 s	339 sh	340 vs		$\nu_s(\text{Nb}-\text{Cl}_{4(\text{eq})})$ ( $A_1$ )
	327 s, b		304 vs, 275 sh	$\nu_{\text{as}}(\text{Nb}-\text{Cl}_{4(\text{eq})})$ (E)
		274 w		$\nu(\text{Nb}-\text{Cl}_{4(\text{eq})})$ ( $B_1$ )
236 s	231 ms	241 vs	241 w	$\nu(\text{Nb}-\text{Cl}_{(\text{ax})})$ ( $A_1$ )
	219 m, b			
		190 m		
176 s	180 m			Deformations- schwingungen
	167 ms	165m		
	87 m			

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, b = breit



**Abbildung 5-13:** Ramanspektrum von  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ .

<sup>i</sup> U. Müller, I. Lorenz, *Z. anorg. allg. Chem.* **463**, 110-116 (1980).

<sup>ii</sup> A. Sabatini, I. Bertini, *Inorg. Chem.*, **5(2)**, 204-206 (1966).

## 5.7 Versuche zur Darstellung von Verbindungen der Zusammensetzung $M^{\text{II}}[\text{NbOCl}_5]$

Versuche, mit Hilfe der bei der Darstellung von  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$  beschriebenen Methode Kristalle der Zusammensetzung  $M^{\text{II}}[\text{NbOCl}_5]$  darzustellen, schlugen fehl. Ein Ansatz mit  $\text{PbCl}_2$  lieferte lediglich umkristallisiertes Bleichlorid in Form von Plättchen in einer farblosen Lösung.  $\text{BaCl}_2$  erwies sich als in Salzsäure extrem schwerlöslich und wurde auch nach mehrwöchigem Erhitzen der Reaktionsampulle auf  $150\text{ }^\circ\text{C}$  unverändert vorgefunden. Mit  $\text{CdCl}_2$  ergab sich eine klare Lösung, bei der auch bei mehrwöchiger Lagerung bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallisation eintrat.

## 5.8 Diskussion der Strukturen der Pentahalogenooxometallate

Die ersten Berichte über salzartige Oxohalogenometallate, deren Bildung als Addition von Lewis-Basen an das entsprechende Oxidhalogenid aufgefaßt werden kann, stammen vom Beginn des 20. Jahrhunderts. R. F. WEINLAND und L. STORZ<sup>i</sup> stellten aus Lösungen von Nioboxid in konzentrierter Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure durch Zufügen salzsaurer Lösungen von CsCl, RbCl, RbBr und CsBr die Verbindungen  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ ,  $\text{Rb}_2[\text{NbOBr}_5]$  und  $\text{Cs}_2[\text{NbOBr}_5]$  dar. Die Autoren weisen daraufhin, daß die verwendeten wäßrig-salzsauren Nioblösungen, auch wenn zusätzlich bei 0 °C mit HCl bzw. HBr gesättigt, nur mit einer maximalen Niobkonzentration von 1%, bezogen auf  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , hergestellt werden konnten. Konzentrierte Lösungen schieden hydratisiertes Nioboxid ab. Tantallösungen waren unter diesen Bedingungen gänzlich instabil. Die Konstitution der Verbindungen als Salze des oktaedrischen  $[\text{NbOX}_5]^{2-}$ -Anions wurde korrekt vermutet, auch auf die Isotypie zu  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  (s. u.) wurde bereits geschlossen. Von O. COLLENBERG<sup>ii</sup> stammen umfangreiche Untersuchungen zur Chemie reduzierter wäßriger Wolframlösungen. Diese wurden elektrolytisch oder durch Reduktion von Lösungen von Alkaliwolframat in Oxalsäure mit Zinn hergestellt. Es konnten  $\text{K}_2[\text{WOCl}_5] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{WOCl}_5]$ ,  $\text{Rb}_2[\text{WOCl}_5]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$  isoliert werden.

Untersuchungen zur Struktur der oben genannten Verbindungen wurden erstmals in den sechziger Jahren durchgeführt. Die Gitterkonstanten einiger Cäsium-oxopentachlorokomplexe  $\text{Cs}_2[\text{M}^{\text{V}}\text{OCl}_5]$  ( $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb, Cr, Mo, W}$ ) wurden bestimmt sowie eine erste Einkristallstrukturuntersuchung an  $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$  durchgeführt<sup>iii</sup>. Die Synthesen sowie spektroskopische und magnetische Eigenschaften einiger  $\text{M}^{\text{I}}_2[\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_5]$ -Verbindungen ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb, Cs; M}^{\text{V}} = \text{Mo, W; X} = \text{Cl, Br}$ ) wurden publiziert<sup>iv,v</sup>.

Strukturell sind in den Pentahalogenooxometallaten  $\text{M}^{\text{I}}_2[\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_5]^{2-}$  die  $\text{M}^{\text{I}}$ -Kationen zusammen mit den Halogenatomen im Sinne eines  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typs<sup>vi</sup> zu einer verzerrten kubisch-dichtesten Packung angeordnet, in der  $1/8$  der Oktaederlücken mit den  $\text{M}^{\text{V}}$ -Atomen

<sup>i</sup> R. F. Weinland, L. Storz, *Z. Anorg. Chem.*, **54**, 223-243 (1907).

<sup>ii</sup> O. Collenberg, *Z. Anorg. Chem.*, **102**, 247-276 (1918).

<sup>iii</sup> D. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4944-4948 (1964).

<sup>iv</sup> E. A. Allan, B. J. Brisdon, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles, R. G. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4649-4657 (1963).

<sup>v</sup> B. J. Brisdon, D. A. Edwards, D. J. Machin, K. S. Murray, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 1825-1831 (1967).

<sup>vi</sup> R. J. William, D. R. Dillin, W. O. Milligan; *Acta Cryst.*, **B29**, 1369-1372 (1973).

besetzt sind. Dies entspricht einer Überstruktur des Perowskits  $\text{CaTiO}_3$  mit geordneten Leerstellen im Sinne einer Formulierung  $\text{Ca}_2[\text{Ti}\square\text{O}_6]$ . Die Sauerstoffatome wiederum ersetzen in den mit einem  $M^V$ -Atom besetzten Oktaedern jeweils eines der sechs Halogenatome. Hierbei ist das Sauerstoffatom von der Ecke des regulären Oktaeders im Falle der Chlorverbindungen um etwa 0,3 bis 0,4 Å, im Falle der Bromverbindungen um 0,5 bis 0,6 Å in Richtung Zentrum verschoben. Ebenso ist das Metallatom vom Oktaederzentrum auf das O-Atom hin ausgerückt ( $M^V=\text{O}$ -Doppelbindung), wodurch wiederum der Abstand des  $M^V$ -Atoms zum trans-ständigen Halogenatom vergrößert wird. Da der Einbau des O-Atoms innerhalb eines derartigen Oktaeders jeweils statistisch erfolgt, resultiert global eine Fehlordnung, bei der die Positionen der Halogenatome zu  $5/6$ , die der O- und  $M^V$ -Atome zu  $1/6$  besetzt sind.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten der Pentahalogenooxometallat(V)-Salze mit den entsprechenden Hexahalogenometallat(IV)-Verbindungen, welche erwartungsgemäß ebenfalls im  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ kristallisieren, ergibt, daß innerhalb der homologen Paare bei den Pentahalogenooxoverbindungen durch den statistischen Austausch von  $1/6$  der Halogenatome durch die O -Atome jeweils um etwa 0,02 Å bis 0,11 Å kleinere Gitterkonstanten resultieren.

**Tabelle 5-34:** Vergleich der Gitterkonstanten von Pentahalogenooxometallaten(V)  $M^I_2[M^V\text{OX}_5]$  mit ihren homologen Hexahalogenometallaten(IV)  $M^I_2[M^IV\text{X}_6]$ . Werte in Å.

$(\text{ND}_4)_2[\text{NbOBr}_5]$	10,4066(12)	$(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$	10,5241(5)
$\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$	10,6591(3)	$\text{Cs}_2[\text{WBr}_6]^i$	10,733(1)
$\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$	10,2266(2)	$\text{Cs}_2[\text{WCl}_6]^{ii}$	10,245(1)
$\text{Tl}_2[\text{WOCl}_5]$	9,7978(3)	$\text{Tl}_2[\text{WCl}_6]^{iii}$	9,8873(6)

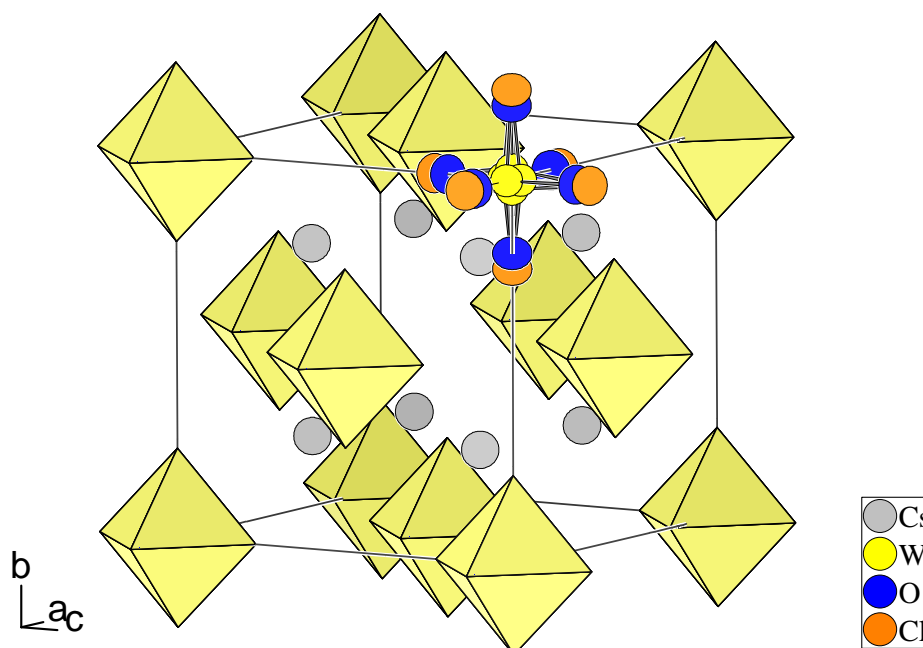
In einer anderen Betrachtungsweise bilden die  $[M^V\text{OX}_5]^{2-}$ -Oktaeder, als eigenständige Moleküle aufgefaßt, eine kubisch-dichteste Packung, in deren Tetraederlücken sich die Kationen befinden (anti- $\text{CaF}_2$ -Typ). Das Kation steht im Kontakt mit je einer Oktaederfläche von vier  $[M^V\text{OX}_5]^{2-}$ -Ionen, diese zwölf Atome spannen dann ein Kuboktaeder auf (Abbildung 5-15). In den  $[M^V\text{OX}_5]^{2-}$ -Oktaedern selbst wird durch die  $M^V=\text{O}$ -

<sup>i</sup> Y. Q. Zheng, P. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Krist.*, **212**, 55 (1997).

<sup>ii</sup> P. Wang, W. Xu, Y.-Q. Zheng, *Z. Krist.*, **218**, 25 (2003).

<sup>iii</sup> Y. Q. Zheng, J. Nuss, H. G. von Schnering, *Z. Krist.*, **213**, 472 (1998).

Doppelbindung ein sog. *trans*-Effekt hervorgerufen, welcher zum einen eine deutliche Verlängerung der Bindung des zum O-Atom *trans*-ständigen axialen Halogenatoms  $X_a$  bewirkt, zum anderen durch die erhöhte Elektronendichte in der  $M^V=O$ -Doppelbindung eine Abstoßung der Elektronen in den Bindungen zu den äquatorialen Halogenliganden  $X_{eq}$  und damit eine Vergrößerung des Bindungswinkels  $O-M^V-X_{eq}$  auf Werte größer  $90^\circ$  verursacht (siehe hierzu die Abbildungen im jeweiligen Unterkapitel „Strukturbestimmung“). Die verzerrt-oktaedrischen  $M^V OX_5$ -Baugruppen mit ihrer Eigensymmetrie  $C_{4v}$  sind statistisch orientiert und besetzen im Kristallgitter mit dem Schwerpunkt der vier äquatorialen Liganden (der recht genau mit dem Schwerpunkt des Gesamtions zusammenfällt) die Punktlage 0, 0, 0 (Lagesymmetrie  $O_h$ , Wyckoff-Symbol  $4a$ ). Dadurch erscheinen in der Überlagerung der sechs möglichen Orientierungen des Oktaeders alle Atome fehlgeordnet (siehe hierzu ebenfalls die Abbildungen im jeweiligen Kapitel „Strukturbestimmung“).



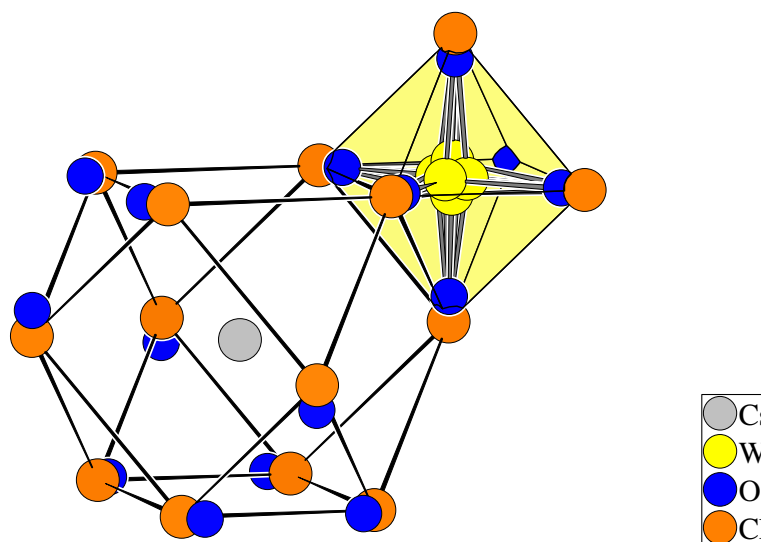
**Abbildung 5-14:** Elementarzelle der kubischen Pentahalogenooxometallate(V), dargestellt am Beispiel von  $Cs_2[WOC1_5]$ .

Das einwertige Kation  $M^I$  ist wie erwähnt von zwölf Halogen- bzw. Sauerstoffatomen in Form eines Kuboktaeders umgeben. Bei  $Cs_2[WOC1_5]$  beispielsweise betragen die Abstände des  $Cs^+$  zu den Halogenatomen  $3,621 \text{ \AA}$ , zu den Sauerstoffatomen  $3,666 \text{ \AA}$ . Damit liegt der Cs–Cl-Abstand anhand der Datenbankeinträge der ICSD<sup>i</sup> völlig im Bereich des üblichen Abstandes, der bei zwölf-facher Koordination des Cäsiums gefunden wird. Der Cs–O-Abstand hingegen ist deutlich größer als der sich aus der ICSD ergebende übliche Abstand,

<sup>i</sup> Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe, NIST Gaithersburg, Release 2001/1; *RETRIEVE* 2.01, M. Berndt, 1990-1997.



welcher sich zwischen 2,9 und 3,2 Å bewegt. Damit können die O-Atome nicht mehr der Koordinationssphäre des Cäsiums zugerechnet werden. Da also die Koordinationszahl des Kations *de facto* kleiner als 12 ist, ist auch die Verkürzung des Kation–Halogen-Abstandes sowie damit zusammenhängend die Verkleinerung der Gitterkonstante gegenüber den  $M^I_2[M^{IV}X_6]$ -Verbindungen verständlich. Nun ist jedoch innerhalb eines gegebenen Koordinationspolyeders das Verhältnis und die Verteilung von Halogen- und Sauerstoffatomen zufällig. Damit sollten die Kationen aber je nach individueller Umgebung leicht individuelle Abstände zu den Halogenatomen besitzen bzw. unterschiedliche Positionen einnehmen, wenn sich etwa auf einer Seite eines Kuboktaeders zufällig mehrere Sauerstoffatome konzentrieren. Dieses sollte sich wiederum im Strukturmodell als statische Auslenkung, sprich in vergrößerten Auslenkungsellipsoiden, niederschlagen. Wie weiter unten ausgeführt ist, konnte dieses jedoch nicht festgestellt werden.



**Abbildung 5-15:** Koordinationspolyeder des Kations in den kubischen Pentahalogenooxometallaten(V), dargestellt am Beispiel von  $Cs_2[WOC_5]$ . Der Kuboktaeder wird gebildet durch die Flächen von vier ihn in Form eines Tetraeders umgebenden  $[M^V OX_5]^{2-}$ -Oktaedern ( $X = Cl^-, Br^-$ ), von diesen ist einer dargestellt.

Wie bereits in Kapitel 5.1.2 erwähnt, wurde in den bisher publizierten Strukturverfeinerungen kubischer Pentahalogenooxometallate das  $M^V$ -Atom stets auf der Wyckoff-Lage *4a* platziert, wodurch der trans-Effekt nivelliert und eine falsche Geometrie des Ions ermittelt wird, obschon FERGUSON *et al.* bei ihrer Strukturbestimmung von  $Cs_2[MoOBr_5]$  Vermutungen bezüglich einer Fehlordnung auch des  $M^V$ -Atoms äußerten<sup>i</sup>. Trotz verbessertem Strukturmodell bleibt jedoch die Bestimmung von Winkeln und Abständen im  $[M^V OX_5]^{2-}$ -Ion unsicher. Dies gilt insbesondere für das Sauerstoffatom, kommt diesem durch die

<sup>i</sup> J. E. Fergusson, A. M. Greenaway, B. R. Penfold, *Inorg. Chim. Acta*, **71**, 29-34, (1983).

Fehlordnung im Mittel doch nur die Streukraft von etwa 1,3 Wasserstoffatomen zu. Verschärft wird das Problem durch das oft schwache Reflex / Parameter-Verhältnis der Verfeinerungsrechnung. Die Strukturbestimmung von  $(\text{NH}_4)_2[\text{NbBr}_6]$  zeigt jedoch, daß die willkürliche Berücksichtigung eines Sauerstoffatoms im Strukturmodell einer als Hexahalogenometallat aufzufassenden Verbindung nicht möglich ist, während umgekehrt wiederum das Übersehen des Vorhandenseins des Sauerstoffatoms in einem Pentahalogenooxometallat leicht vorkommen kann.

In Anbetracht der geschilderten Probleme stimmt die Geometrie jedoch gut mit den Ergebnissen von Strukturbestimmungen überein, bei denen durch organische Kationen eine niedersymmetrische Raumgruppe erzwungen und dadurch eine Ausordnung der  $[\text{WOX}_5]^{2-}$ - bzw.  $[\text{NbOX}_5]^{2-}$ -Oktaeder erreicht wurde. Eine Übersicht über ermittelte Bindungslängen in Pentahalogenooxonioabaten, -molybdaten und -wolframaten ist in Tabelle 5-35 gegeben. Insgesamt läßt sich feststellen, daß die Bindungen zu den äquatorialen Liganden, sowohl zu Chlor als Brom, bei den Niobverbindungen etwa 0,02 Å bis 0,03 Å länger sind als bei den entsprechenden Wolframverbindungen. Bei den axialen Liganden scheinen die Unterschiede noch etwas größer zu sein. Die Absolutwerte der Abstände zu den äquatorialen Halogenatomen sind jeweils gut vergleichbar mit den Werten, die in anderen Halogenooxometallaten gefunden werden, so für die Niobate etwa mit  $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$  bzw.  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$  und für die Wolframate mit  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  oder  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  (siehe Kapitel 3.1 und 0). Auch die  $M^{\text{IV}}\text{-X}$ -Abstände, die in den  $[M^{\text{IV}}\text{X}_6]^{2-}$ -Oktaedern der Hexahalogenometallate(IV) (siehe Tabelle 5-34) gefunden wurden, sind identisch zu denen der entsprechenden Pentahalogenooxometallate(V)<sup>i</sup>.

Die Abstände  $\text{Nb}=\text{O}$  und  $\text{W}=\text{O}$  lassen sich wegen der ungenauen Bestimmung der Position des Sauerstoffatoms nur qualitativ vergleichen, doch scheinen die  $M^{\text{V}}=\text{O}$ -Abstände beim Niob größer zu sein. Des weiteren läßt sich sowohl bei den Niobaten als bei den Wolframaten ein Trend zur Verkürzung der Bindung zum axialen Halogenatom mit steigendem Radius des Kations feststellen, während sich gleichzeitig der Abstand zum Sauerstoffatom zu vergrößern scheint (Ausnahme:  $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$  /  $(\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_3))_2[\text{WOBr}_5]$ ), mithin also der *trans*-Effekt mit zunehmender Größe des Kations abnimmt.

<sup>i</sup> Hingegen sind die  $M^{\text{IV}}\text{-X}$ -Abstände, die in den  $[M^{\text{IV}}\text{X}_6]^{2-}$ -Oktaedern der Hexahalogenoniobate(V) und -wolframate(V) gefunden wurden, jeweils um 0,05 Å kürzer als in ihren sauerstoffhaltigen Pendants gleicher Oxidationsstufe. In  $\text{K}[\text{NbCl}_6]$  z. B. betragen sie im Mittel 2,35 Å (H. Henke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 311-317 (1993) und in  $\text{Cs}[\text{WCl}_6]$  2,33 Å (W. Eichler, H. J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **431**, 123-133 (1977).

**Tabelle 5-35:** An Einkristallen ermittelte Bindungslängen von Pentahalogenooxonioabaten, -molybdaten und -wolframaten  $M^V_2[M^V OX_5]$ . Strukturbestimmungen, bei denen Fehlorderungen von Sauerstoff-, Halogen- und  $M^V$ -Atomen nicht berücksichtigt wurden, sind nicht in die Liste aufgenommen.

Verbindung	Bindungslänge <sup>i</sup> [Å]			
	$M^V=O$	$M^V-X_{eq}$	$M^V-X_a$	$M'-X$
$K_2[MoOCl_5]^{ii}$	1,610(14)	2,369(7) - 2,395(7)	2,588(6)	
$(NH_4)_2[MoOBr_5]^{iii}$	1,859(19)	2,545(9) - 2,556(10)	2,821(10)	3,421(18)- 3,87(3)
$Tl_2[NbOCl_5]^{iv}$	1,8(2)	2,402(8)	2,738(11)	3,4865(4)
$Rb_2[NbOCl_5]$	1,70(3)	2,4035(17)	2,743(3)	3,5302(1)
$Cs_2[NbOCl_5]^v$	1,88(6)	2,4160(39)	2,58(5)	3,646(3)
$(C_{14}H_{11}N_4)_2[NbOCl_5]^{vi}$	1,967	2,346-2,398	2,555	
$(AsPh_4)_2[NbOCl_5] \cdot CH_2Cl_2^{vii}$	1,967(6)	2,345(4) - 2,470(4)	2,555(4)	
$(ND_4)_2[NbOBr_5]$	1,42(8)	2,560(2)	3,019(7)	3,6804(4)
$Tl_2[WOCl_5]$	1,66(6)	2,373(3)	2,707(3)	3,4657(1)
$Cs_2[WOCl_5]$	1,69(3)	2,384(17)	2,638(3)	3,6205(1)
$(C_9H_{17}N_6O_6W_2)_2[WOCl_5] \cdot H_2O^{viii}$	1,724(17)	2,368(9) - 2,399(12)	2,565(9)	
$(Cp_2Co)_2[WOCl_5]^{ix}$	1,75(3)	2,381(13) - 2,414(13)	2,521(13)	
$Cs_2[WOBr_5]$	1,71(3)	2,5414(9)	2,833(3)	3,7713(1)
$(Ph_3P(CH_3))_2[WOBr_5]^{ix}$	1,63(3)	2,522(16) - 2,555(15)	2,613(14)	

<sup>i</sup> Bei den aus der Literatur entnommenen Verbindungen wurden die Bindungslängen sowie ihre Fehler aus den in den Datenbanken hinterlegten Angaben mit Hilfe des Programms „DIAMOND“ (Crystal Impact 1996-2005) errechnet.

<sup>ii</sup> V. Tkachev, O. N. Krasochka, L. O. Atovmyan, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **17**, 807 (1977).

<sup>iii</sup> L. O. Atovmyan, O. A. Dyachenko, E. B. Lobkovskii, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **11**, 429 (1970).

<sup>iv</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Dissertation J. Bordinhão*, Universität Gießen (1999). Dort als  $Tl_2[NbCl_6]$  angegeben. Da die Meßdaten vorlagen, wurde die Struktur neu verfeinert ( $x, y, z, U_{eq}$ ): Nb: 0,0369(9), 0, 0, 0,036(4), Cl: 0, 0,2408(8), 0, 0,0572(19), O: 0,219(17), 0, 0, 0,057(-), Tl:  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0,0902(10)$ ,  $wR(F^2)$ : 14, 61% (Vorher: 17,32%), Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ .

<sup>v</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Dissertation J. Bordinhão*, Universität Gießen (1999). Da die Meßdaten vorlagen, wurde die Struktur unter Berücksichtigung der Nb-Fehlordnung neu verfeinert ( $x, y, z, U_{eq}$ ): Nb: 0,017(4) 0, 0, 0,040(6), Cl: 0,23390(17) 0, 0, 0,0383(5), O: 0,200(4), 0, 0, 0,038(-), Cs:  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0,0431(4)$ ,  $wR(F^2)$ : 5,26% (Vorher: 5,78%), Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ .

<sup>vi</sup> J. Poitras, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.*, **72**, 1675 (1994).

<sup>vii</sup> U. Müller, I. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **463**, 110 (1980).

<sup>viii</sup> P. Schreiber, K. Wiegardt, U. Floerke, H. J. Haupt, *Z. Naturforsch. B*, **42(11)**, 1391-1397 (1987).

<sup>ix</sup> P. Hofacker, A. Werth, A. Neuhaus, B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, D. Fenske, *Chem. Zeit.*, **115**, 321 (1991).

**Tabelle 5-36:** Frequenzen der IR-aktiven Valenzschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von Pentahalogenooxonioabaten, -molybdaten und -wolframaten  $M^I_2[M^V\text{OX}_5]$  nach SABATINI *et al.*<sup>i</sup> sowie von  $(\text{AsPh}_4)_2[\text{NbOCl}_5] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>ii</sup>. Die Zuordnung der Frequenzen erfolgte nach MÜLLER / LORENZ.

Verbindung	Wellenzahlen und Zuordnung			
	$\nu(\text{Nb}=\text{O})$ (A <sub>1</sub> )	$\nu_s(\text{Nb}-\text{Cl}_{4(\text{eq})})$ (A <sub>1</sub> )	$\nu_{\text{as}}(\text{Nb}-\text{Cl}_{4(\text{eq})})$ (E)	$\nu(\text{Nb}-\text{Cl}_{(\text{ax})})$ (A <sub>1</sub> )
Rb <sub>2</sub> [NbOCl <sub>5</sub> ]	930 vs	339 sh	327 s, b	231 ms
Cs <sub>2</sub> [NbOCl <sub>5</sub> ]	928 vs	330 sh	320 s, b	231 ms
$(\text{AsPh}_4)_2[\text{NbOCl}_5] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>ii</sup>	920 vs		304 vs, 275 sh	241 w
Rb <sub>2</sub> [MoOCl <sub>5</sub> ]	967 vs	339 sh	327 s, b	230 ms
Cs <sub>2</sub> [MoOCl <sub>5</sub> ]	952 vs	329 s	320 sh	227 m
Rb <sub>2</sub> [WOCl <sub>5</sub> ]	960 vs	339 sh	317 s	229 ms
Cs <sub>2</sub> [WOCl <sub>5</sub> ]	957 vs	333 w	309 s, b	230 ms
Cs <sub>2</sub> [NbOBr <sub>5</sub> ]	977 vs	241 s, b	211 w	202 w
Rb <sub>2</sub> [MoOBr <sub>5</sub> ]	972 sh, 962 vs	253 ms	244 vs	207 ms
Cs <sub>2</sub> [MoOBr <sub>5</sub> ]	948 vs	246 vs, b		209 mw
Rb <sub>2</sub> [WOBr <sub>5</sub> ]	968 vs	224 s		203 s
Cs <sub>2</sub> [WOBr <sub>5</sub> ]	960 vs	220 s		202 s

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, b = breit

Wie aus Tabelle 5-36 zu entnehmen ist, ergibt sich beim Vergleich der IR-Schwingungsfrequenzen von Rb<sub>2</sub>[NbOCl<sub>5</sub>], Cs<sub>2</sub>[NbOCl<sub>5</sub>] und  $(\text{AsPh}_4)_2[\text{NbOCl}_5] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  tatsächlich bei der Nb=O-Valenzschwingung eine Abnahme der Schwingungsfrequenz mit der Vergrößerung des Kations. Gleichzeitig nimmt die Nb-Cl<sub>(ax)</sub>-Schwingungsfrequenz zu, was die obige These von der Abnahme des *trans*-Effektes mit zunehmender Größe des Kations stützt. Freilich fällt die Änderung beim Übergang von der Rubidium- zur Cäsiumverbindung zunächst nur marginal aus ( $\nu(\text{Nb}=\text{O})$ ) bzw. unterbleibt ( $\nu(\text{Nb}-\text{Cl}_{(\text{ax})})$ ). Andererseits zeigen auch die Paare Rb<sub>2</sub>[MoOCl<sub>5</sub>] / Cs<sub>2</sub>[WOCl<sub>5</sub>] und Rb<sub>2</sub>[MoOBr<sub>5</sub>] / Cs<sub>2</sub>[WOBr<sub>5</sub>] ein zu den Niobverbindungen analoges Verhalten. Die größten Änderungen in der  $\nu(\text{Nb}=\text{O})$ -Frequenz beim Übergang von der Cäsium- zur Rubidiumverbindung zeigen die Molybdate, wobei bei diesen gleichzeitig strukturelle Änderungen (Ausordnung des  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ -Anions) auftreten.

<sup>i</sup> A. Sabatini, I. Bertini, *Inorg. Chem.*, **5**(2), 204-206 (1966).

<sup>ii</sup> U. Müller, I. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **463**, 110 (1980).

Theoretische Rechnungen zur Geometrie der  $[M^V OCl_5]^{2-}$ -Anionen<sup>i</sup> mit  $M^V = Nb, Mo, W$  ergaben qualitativ das gleiche Bild wie das aus Röntgendaten experimentell ermittelte: Für das  $[NbOCl_5]^{2-}$ -Ion wurden jeweils etwas größere Werte für die Abstände der Liganden zum Zentralatom ermittelt, am deutlichsten ausgeprägt in der Bindung zum axialen Chloratom, während sich für das  $[MoOCl_5]^{2-}$ -Ion ein etwas kürzerer  $M^V=O$ -Abstand als bei den Niob- und Wolframverbindungen ergab (Tabelle 5-37). Weiterhin ergab sich für die Bindungsstärke der  $M^V=O$ -Bindung jeweils eine Bindungsordnung (Mayer-Index<sup>ii</sup>) von 1,86 - 1,87, was für das Vorliegen einer Doppelbindung spricht, welche bei allen drei  $M^V$ -Atomen etwa gleich stark ist. Entsprechend dem im Falle des Niobs längeren Abstand zum axialen Chloratom ( $Nb-Cl_a$ ) ergibt sich ein kleinerer Mayer-Index (0,58 gegenüber 0,64 bzw. 0,63 bei Mo bzw. W), entsprechend einem höheren ionischen Charakter der Bindung.

**Tabelle 5-37:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der  $[M^V OCl_5]^{2-}$ -Ionen gemäß den Rechnungen von BRIDGEMAN und CAVIGLIASSO<sup>1</sup>.

Ion	Bindung [Å]			
	$M^V=O$	$M^V-Cl_a$	$M^V-Cl_{eq}$	$O \cdots M^V \cdots Cl_{eq}$
$[NbOCl_5]^{2-}$	1,74	2,45	2,60	94
$[MoOCl_5]^{2-}$	1,70	2,42	2,52	94
$[WOCl_5]^{2-}$	1,73	2,42	2,54	94

Angesichts der recht ähnlichen Bindungslängen in den Niob-, Molybdän- und Wolframverbindungen sowie nahezu gleicher Ionenradien für  $Nb^{5+}$  und  $Mo^{5+}$ <sup>iii</sup> ist es bemerkenswert, daß die bisher bekannten Pentahalogenooxonioabate sämtlich im kubischen System kristallisierend gefunden wurden, während  $K_2[MoOCl_5]^{iv}$ ,  $Rb_2[MoOCl_5]^v$ ,  $K_2[MoOBr_5]^{ii}$ ,  $Rb_2[MoOBr_5]^{ii}$  und  $(NH_4)_2[MoOBr_5]^{vi}$  im orthorhombischen System kristallisieren, wobei für die Gitterkonstanten jeweils  $a : \sqrt{2} \approx b$  und  $c \cdot \sqrt{2} \approx b$  gilt. Für die Kalium-Chlor- sowie die Ammonium-Brom-Verbindung sind Einkristalldaten bekannt. Demnach kristallisieren diese in der Raumgruppe  $Pnma$  mit ausgeordnetem Anion (siehe Tabelle 5-35), wobei gemäß den erwähnten Achsenverhältnissen eine enge Beziehung zur einer kubisch

<sup>i</sup> A. Bridgeman, G. Cavigliasso, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 3556-3563.

<sup>ii</sup> A. Bridgeman, G. Cavigliasso, L. Ireland, J. Rothery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 2095-2108.

<sup>iii</sup> 78 pm bzw. 75 pm für Koordinationszahl 6 nach R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).

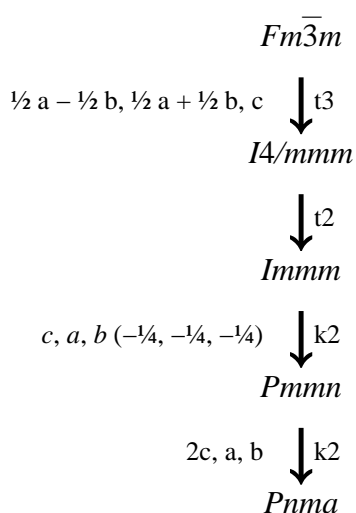
<sup>iv</sup> V. V. Tkachev, O. N. Krasochka, L. O. Atovmyan, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **17**, 807 (1977).

<sup>v</sup> J. E. Fergusson, A. M. Greenaway, B. R. Penfold, *Inorg. Chim. Acta*, **71**, 29-34, (1983).

<sup>vi</sup> L. O. Atovmyan, O. A. Dyachenko, E. B. Lobkovskii, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **11**, 429 (1970).

*F*-zentrierten Zelle besteht (Abbildung 5-16). Die entsprechenden Cäsiumverbindungen kristallisieren wieder kubisch im  $K_2[PtCl_6]$ -Strukturtyp mit Fehlordnung des Anions (siehe Tabelle 5-38). Die Kalium-, Rubidium-, und Cäsiumverbindungen des  $[CrOCl_5]^{2-}$  und  $[ReOCl_5]^{2-}$ -Ions verhalten sich im übrigen analog zu den Molybdänverbindungen. Bei den Wolframverbindungen konnte mit  $Tl_2[WObR_5]$  in der Diplomarbeit des Autors ein im tetragonalen System kristallisierender Vertreter gefunden werden<sup>i</sup>.

Zwischen dem Strukturtyp der geordneten (orthorhombischen) Molybdänverbindungen und dem fehlgeordneten Typ besteht folgender Symmetriestammbaum:



Aufgrund des primitiven Gitters der orthorhombischen Molybdänverbindungen treten dort im Vergleich zu den kubisch-flächenzentrierten Verbindungen im Beugungsdiagramm zusätzliche Reflexe auf (klassengleiche Übergänge), die bei den kubischen Verbindungen auch bei sehr langer Belichtungszeit nicht beobachtet werden konnten (vgl. Kap. 5.1.2 u. Kap. 5.6.2). Dies bedeutet, daß, wenn eine domänenartige Ausordnung der Oktaeder in den kubisch-fehlgeordneten Verbindungen vorläge, diese Domänen so klein sein müßten, daß sie keinen Streubeitrag zu liefern in der Lage wären.

Vergleicht man die Zellvolumina der (fehlgeordneten) Verbindungen  $K_2[NbOCl_5]$ ,  $Rb_2[NbOCl_5]$  und  $(NH_4)_2[NbOBr_5]$  mit den entsprechenden (geordneten) Molybdänverbindungen, so ergibt sich eine geringfügige Volumenkontraktion von 3,5 %, 2,9 % bzw. 3,5 % gegenüber den Niobverbindungen. Andererseits weist aber auch das kubisch-fehlgeordnete  $Cs_2[MoOCl_5]$  ein um 7 % kleineres Elementarzellvolumen auf als das isotype  $Cs_2[NbOCl_5]$ . Eine Volumenkontraktion durch die Ausordnung der  $MOX_5$ -Baugruppen tritt demnach nicht auf.

<sup>i</sup> J. Beck, Ch. Nos, *Diplomarbeit Ch. Nos*, Universität Gießen (1999).

**Tabelle 5-38:** Gitterkonstanten von  $M^I_2[M^V OX_5]$ -Verbindungen mit anorganischen Kationen ( $M^I = NH_4, Tl, K, Rb, Cs$ ;  $M^V = Nb, Mo, W$ ;  $X = Cl, Br$ ). Daten über die entsprechenden Chrom-, Rhenium- und Technetiumverbindungen sind bei FERGUSSON *et al.*<sup>iii</sup> aufgeführt.

Verbindung	Kristallsystem, Zentrierung	Gitterkonstanten [Å]			Zell- volumen [Å <sup>3</sup> ]
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Tl <sub>2</sub> [NbOCl <sub>5</sub> ] <sup>i</sup>	kubisch, <i>F</i>	9,8580(11)			958
K <sub>2</sub> [NbOCl <sub>5</sub> ]	”	9,82914(17)			960
Rb <sub>2</sub> [NbOCl <sub>5</sub> ]	”	9,9909(3)			997
Cs <sub>2</sub> [NbOCl <sub>5</sub> ] <sup>i</sup>	”	10,303(7)			1094
(ND <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [NbOBr <sub>5</sub> ]	kubisch, <i>F</i>	10,4066(19)			1127
K <sub>2</sub> [MoOCl <sub>5</sub> ] <sup>ii</sup>	orthorhombisch, <i>P</i>	13,531(2)	9,892(1)	6,921(1)	926
Rb <sub>2</sub> [MoOCl <sub>5</sub> ] <sup>iii</sup>	”	13,790(4)	10,035(2)	7,003(2)	969
Cs <sub>2</sub> [MoOCl <sub>5</sub> ] <sup>iv</sup>	kubisch, <i>F</i>	10,2276(2)			1070
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [MoOBr <sub>5</sub> ] <sup>v</sup>	orthorhombisch, <i>P</i>	14,243(7)	10,469(3)	7,300(4)	1089
K <sub>2</sub> [MoOBr <sub>5</sub> ] <sup>iii</sup>	”	14,117(2)	10,374(1)	7,297(1)	1069
Rb <sub>2</sub> [MoOBr <sub>5</sub> ] <sup>iii</sup>	”	14,343(7)	10,502(4)	7,353(4)	1108
Cs <sub>2</sub> [MoOBr <sub>5</sub> ] <sup>vi</sup>	kubisch, <i>F</i>	10,654(1)			1209
Tl <sub>2</sub> [WOCl <sub>5</sub> ]	kubisch, <i>F</i>	9,7978(3)			941
Cs <sub>2</sub> [WOCl <sub>5</sub> ]	”	10,2266(2)			1070
Tl <sub>2</sub> [WOBr <sub>5</sub> ]	tetragonal, <i>I</i>	7,340(2)		10,011(9)	539
Cs <sub>2</sub> [WOBr <sub>5</sub> ]	kubisch, <i>F</i>	10,6591(3)			1211

Betrachtet man bei den geordneten Molybdänverbindungen die Koordinationssphäre der Kationen, so findet man für diese einen verzerrten Kuboktaeder aus zehn Halogen- und zwei O-Atomen, im Falle von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[MoOBr<sub>5</sub>] mit N-Br-Abständen zwischen 3,421(18) Å und 3,87(3) Å<sup>vii</sup>. Die N-O-Abstände liegen mit 4,12(2) Å bzw. 4,14(2) Å weit

<sup>i</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Dissertation J. Bordinhão*, Universität Gießen (1999).

<sup>ii</sup> V. Tkachev, O. N. Krasochka, L. O. Atovmyan, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **17**, 807 (1977).

<sup>iii</sup> J. E. Fergusson, A. M. Greenaway, B. R. Penfold, *Inorg. Chim. Acta*, **71**, 29-34 (1983).

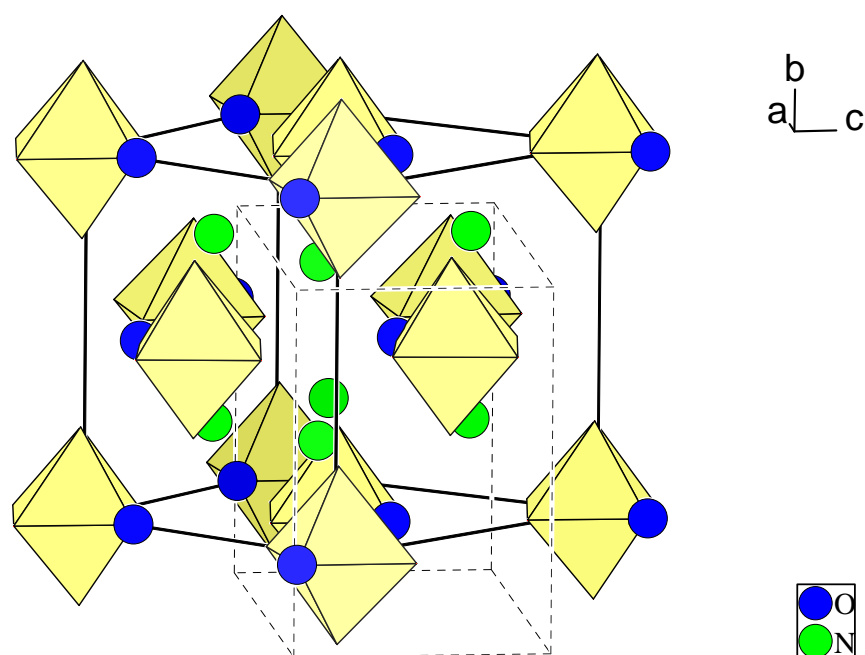
<sup>iv</sup> J. X. Mi, X. C. Feng, H. Zhang, S. Y. Mao, J. T. Zhao, *Z. Kristallographie*, **218**, 271-272 (2003).

<sup>v</sup> L. O. Atovmyan, O. A. Dyachenko, E. B. Lobkovskii, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **11**, 429 (1970).

<sup>vi</sup> D. A. Edwards, R. T. Ward, *J. Mol. Struct.*, **6**, 421 (1970).

<sup>vii</sup> Zum Vergleich : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[NbOBr<sub>5</sub>]: N-Br: 3,6804(4) Å; N-O: 3,739(15) Å; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[NbOBr<sub>5</sub>]: N-Br: 3,72174(18).

außerhalb dessen, was in der ICSD<sup>i</sup> als üblicher  $\text{NH}_4\text{-O}$ -Abstand gefunden wird (um 3,0 Å), so daß die O-Atome genauso wie in den fehlgeordneten Verbindungen nicht mehr zur Koordinationssphäre des  $\text{NH}_4^+$ -Ions zu zählen sind. Weiterhin bilden die beiden am weitesten vom N-Atom entfernten Bromatome zusammen mit den Sauerstoffatomen im Kuboktaeder eine Vierecksfläche (Abbildung 5-17). Als Resultat ergibt sich ein Polyeder, welcher auf einer Seite im Vergleich zum regulären Kuboktaeder verengt, auf der anderen Seite jedoch geweitet ist. Dies entspricht nicht den Erwartungen, die man für eine „bessere“, d.h. dichtere Packung haben dürfte.

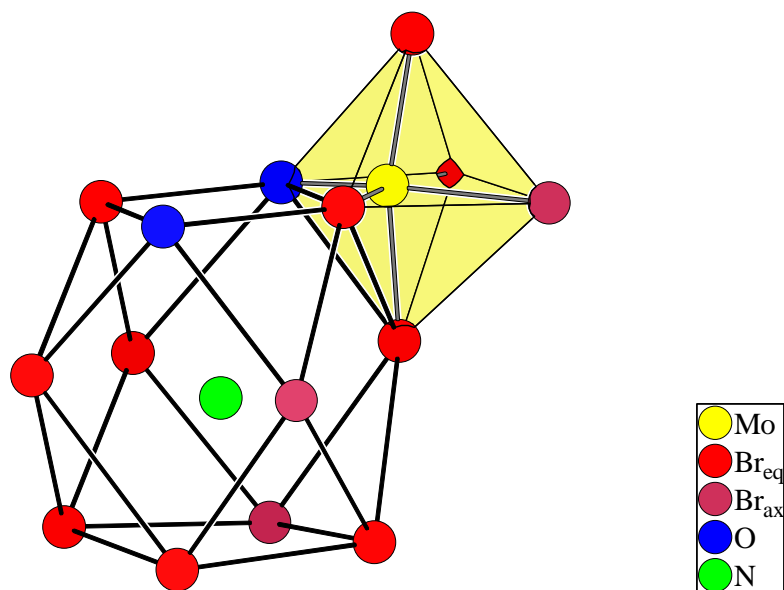


**Abbildung 5-16:** Anordnung der Oktaeder in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$  (Raumgruppe  $Pnma$ ). Die Br-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die tatsächliche Elementarzelle ist gestrichelt, die pseudokubisch  $F$ -zentrierte Zelle fett eingezeichnet.

Letztlich können keine triftigen Gründe genannt werden, welche das unterschiedliche Verhalten der Molybdän- gegenüber den Niob- bzw. Wolframverbindungen erklären könnten. Offenbar sind sich die geordnete und die fehlgeordnete Strukturvariante energetisch so ähnlich, daß bereits subtile Effekte über Aus- oder Fehlordnung entscheiden können.

<sup>i</sup> Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe, NIST Gaithersburg, Release 2001/1; *RETRIEVE* 2.01, M. Berndt, 1990-1997.





**Abbildung 5-17:** Koordinationspolyeder des Kations in den orthorhombischen Pentahalogenooxomolybdaten(V), dargestellt am Beispiel von  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]^{1-}$ .

Wie oben erläutert, sind die Kationen statistisch von Halogen- und Sauerstoffatomen umgeben. Im Falle des  $\text{Cs}_2[\text{WOBr}_5]$  hatte eine Auftragung der Auslenkungsellipsoide gegen die Temperatur (siehe Kap. 5.1.2) bei Extrapolation auf 0 K eine verbleibende Restauslenkung ergeben, was als Hinweis auf eine statische Auslenkung der Atome bzw. eine domänenartige Ordnung der Oktaeder interpretiert werden kann, wobei allerdings nur zwei Datenpunkte (d.h. Temperaturen) für die Erstellung des Graphen vorhanden waren. Zwecks Überprüfung wurde daher die Verbindung  $\text{Cs}_2[\text{WOC}_5]$  bei insgesamt vier Temperaturen vermessen (siehe Abbildung 5-5). Dabei ergab sich eine Restauslenkung in der gleichen Größenordnung wie bei der Bromverbindung. Nachdem auch Kühlmessungen von Kristallen aus anderen Verbindungsklassen vorlagen, wurden auch aus den Daten dieser Messungen entsprechende Graphen erstellt. Hierbei ergab sich jedoch das Phänomen, daß die Auslenkungsparameter bei allen Graphen bei Extrapolation auf 0 K einen Wert von  $0,05 \text{ \AA}^2$  behielten. Damit kann bei den Atomen der untersuchten kubischen Pentahalogenometallate im Rahmen der Genauigkeit *de facto keine* statische Auslenkung festgestellt werden.

Darüber hinaus weist dieses Phänomen jedoch darauf hin, daß die Meßdaten des Enraf-Nonius Kappa-CCD-Diffraktometers möglicherweise einen systematischen Fehler bergen, aufgrund dessen die Auslenkungsellipsoide zu groß berechnet werden.

<sup>i</sup> L. O. Atovmyan, O. A. Dyachenko, E. B. Lobkovskii, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **11**, 429 (1970).

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Reaktionen von Oxidtrihalogeniden des Niobs und Wolframs gegenüber Halogeniden ein- und zweiwertiger anorganischer Kationen untersucht und die entstandenen Verbindungen durch Röntgen- und Neutronenbeugung untersucht. Die Strukturen der Oxidhalogenide  $\text{WOCl}_3$  und  $\text{NbOBr}_2$  konnten ebenfalls aufgeklärt werden. Die Reaktionen wurden sowohl in geschlossenen, evakuierten Glasampullen unter Bedingungen des chemischen Transportes als auch unter hydrothermalen Bedingungen in stark saurem Milieu durchgeführt.

Die Struktur von  $\text{WOCl}_3$  wurde anhand von Röntgen-Pulverbeugungsdaten bestimmt. Die Struktur ist isotyp zu  $\text{WOI}_3^{\text{i}}$  und besteht aus stark verzerrten  $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaedern, welche über Chloratome paarweise kantenverknüpft sind und über die *trans*-ständigen Sauerstoffatome zu einer Kolumnarstruktur verbunden werden. Die W–O-Abstände entlang der Stränge sind äquidistant. Wolfram- und Chloratome befinden sich auf einer Spiegelebene, die  $\text{W}_2\text{Cl}_6$ -Einheiten sind planar, der W–W-Abstand in den Oktaederpaaren ist mit knapp 3 Å recht kurz. Dies läßt zusammen mit der beobachteten Stauchung des W–Cl–W-Bindungswinkels an den verbrückenden Chloratomen sowie dem geringen magnetisches Moment<sup>ii</sup> auf eine 2-Elektronen-2-Zentren Bindung zwischen den Wolfram-Atomen in den kantenverknüpften Oktaederpaaren schließen; es liegt ein zweikerniger Cluster vor. Dies steht im Gegensatz zur Struktur des  $\text{NbOCl}_3^{\text{iii}}$ , wo ein Nb–Nb-Abstand von 3,91 Å sowie alternierende Nb–O-Abstände entlang der Stränge gefunden wurden. Die Struktur von  $\text{NbOBr}_2$  läßt sich aus der von  $\text{WOCl}_3$  ableiten, indem die Stränge aus Oktaederpaaren über die terminalen Chloratome zu unendlich ausgedehnten Schichten kondensiert werden. Der kurze Metall-Metall-Abstand bleibt erhalten, er beträgt hier 3,14 Å. Der Nb–Nb-Abstand über die neu hinzugekommene Kantenverknüpfung hinweg ist mit 3,88 Å deutlich länger. Die Nb–O-Abstände sind allerdings analog zu  $\text{NbOCl}_3$  alternierend, die Verbindung ist polar.

Werden Halogenide einwertiger Kationen ( $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$ ) mit  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{NbOCl}_3$ ,  $\text{WOCl}_3$  oder  $\text{WOBr}_3$  in konzentriert-wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren im geschlossenen System

<sup>i</sup> B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 127-135 (1987).

<sup>ii</sup> P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, J. L. Frost, P. R. Marshall, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A.*, **1968**, 1061- 1064.

<sup>iii</sup> M. Ströbele, H.-M. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 488-491 (2002).

bei erhöhter Temperatur (solvothermale Bedingungen) umgesetzt, so erfolgt, unabhängig von der Stöchiometrie der Einwaage, die Bildung von Pentahalogenooxowolframten- und niobaten der allgemeinen Zusammensetzung  $M^I[M^V OX_5]$  ( $M^I$  = einwertiges Kation,  $M^V = Nb, W$ ;  $X = Cl, Br$ ). Die Umsetzung im geschlossenen System bietet insbesondere bei den Niobaten eine Verbesserung gegenüber früheren Synthesen<sup>i</sup>, da selbst Lösungen, die 0,5 mol/l  $Nb^V$  enthalten, keine Hydrolyse unter Fällung von Nioboxidhydrat erleiden. Im einzelnen wurden die Verbindungen  $Rb_2[NbOCl_5]$ ,  $Cs_2[WOCl_5]$  und  $Cs_2[WOBr_5]$  auf diese Weise dargestellt und erstmals mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht. Im Falle von  $Rb_2[NbOCl_5]$  wurde zusätzlich ein Ramanspektrum aufgenommen. Weiterhin wurde festgestellt, daß unter diesen Bedingungen die Darstellung von  $K_2[NbOCl_5]$  nicht gelingt. Ebensowenig führte die Umsetzung mit zweiwertiger Kationen  $M^{II}$  ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) zur Bildung von Verbindungen der Zusammensetzung  $M^{II}[NbOCl_5]$ . Hingegen bildet sich in Übereinstimmung mit Ergebnissen von MOROZOV und KROKHIN<sup>ii</sup> in einer evakuierten Ampulle aus einem Teil  $NbOCl_3$  und zwei Teilen  $KCl$  bei Temperaturen von 550 °C unmittelbar  $K_2[NbOCl_5]$  in Form einer kristallin erstarrenden Schmelze. Die Charakterisierung erfolgte durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie. Weiterhin wurden bei Umsetzungen von  $NH_4Br$  mit  $NbOBr_3$  und von  $TlCl$  mit  $WOCl_3$  in evakuierten Ampullen die bislang nicht bekannten Verbindungen  $(NH_4)_2[NbOBr_5]$  sowie  $Tl_2[WOCl_5]$  gefunden und durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die genannten Verbindungen kristallisieren ausnahmslos kubisch im  $K_2PtCl_6$ -Typ. Das  $[M^V OX_5]^{2-}$ -Ion ist dabei über alle sechs möglichen Positionen des Oktaeders fehlgeordnet. Bei den bisher publizierten Strukturbestimmungen wurde das  $M^V$ -Atom als Zentralatom des Oktaeders auf der Wyckoff-Lage 4a (Lagesymmetrie  $m\bar{3}m$ ) der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  plaziert, wodurch der im  $[M^V OX_5]^{2-}$ -Oktaeder vorhandene *trans*-Effekt nivelliert wird. Durch Kühlmessungen und Extrapolation der Auslenkungsparameter konnte gezeigt werden, daß dem  $M^V$ -Atom die Wyckoff-Lage 24e (Lagesymmetrie  $4m.m$ ) zuzuweisen ist, wodurch die Geometrie der  $[M^V OX_5]^{2-}$ -Oktaeder nun den chemischen Erwartungen entspricht. Überstruktureflektive konnten auch bei sehr langer Belichtungsdauer der Beugungsaufnahmen nicht gefunden werden.

Wird  $NbOCl_3$  mit  $KCl$  im Verhältnis 1:1 in einer evakuierten Ampulle umgesetzt, so entsteht durch eine Lewis-Säure-Base-Reaktion in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von MOROZOV und KROKHIN eine Schmelze, die aus  $K[NbOCl_4]$  als Hauptprodukt und  $K_2[NbOCl_5]$  als Nebenprodukt besteht. Erstmals wurden eine röntgenographische Untersu-

<sup>i</sup> R. F. Weinland, L. Storz, *Z. Anorg. Chem.*, **54**, 223-243 (1907).

<sup>ii</sup> I. S. Morozov, V. A. Krokhn, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **8(10)**, 1244-1247 (1963).

chungen an  $\text{K}[\text{NbOCl}_4]$  vorgenommen: Demnach kristallisiert die Verbindung im orthorhombischen Kristallsystem, die Abmessungen der Gitterkonstanten sind ähnlich denen der am Einkristall aufgeklärten Verbindung  $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ . Auch zeigen beide Verbindungen ein ähnliches Intensitätsmuster in den Pulverdiffraktogrammen, was für  $\text{K}[\text{NbOCl}_4]$  auf eine Struktur aus eindimensional-polymeren  ${}^1_{\infty}[\text{NbO}_{2/2}\text{Cl}_4]^-$ -Strängen schließen läßt. Jedoch sind beide Verbindungen nicht isotyp.

Lang andauerndes Tempern einer  $\text{KCl}$  und  $\text{NbOCl}_3$  enthaltenden Reaktionsampulle in einem Temperaturgradienten führt zu einem chemischem Transport der bislang unbekannt Verbindung  $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ . Eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse ergab, daß es sich um eine Schichtstruktur aus zweidimensional planaren  ${}^{\infty}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{X}_7]^{2-}$ -Dianionen handelt. Die Schichten werden durch die Kaliumionen ionisch verbunden. Eine isotype Verbindung entstand in Form von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$ . Mit diesen beiden Verbindungen konnte die Substanzfamilie der Heptahalogenopentaoxotriniobate und -tantalate deutlich erweitert werden, so daß eine vergleichende Diskussion der Verbindungen möglich wird. Bislang bekannt waren die Niobate  $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{\text{i}}$ ,  $\text{Rb}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{\text{ii}}$  und das Tantalat  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ta}_3\text{O}_5\text{Br}_7]^{\text{iii}}$ .

Die Struktur des Hauptproduktes der Reaktion von  $\text{NH}_4\text{Br}$  mit  $\text{NbOBr}_3$ ,  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  konnte in dieser Arbeit an einem einkristallinen Kristall verifiziert und durch eine Kühlmessung ergänzt werden. Weiterhin wird das Ergebnis einer *SHG*-Messung an  $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$  vorgestellt, welche die Azentrität der Verbindung belegt. Die Struktur besteht aus polaren eindimensional-polymeren  ${}^1_{\infty}[\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_4]^-$ -Strängen, welche in Kristallverband bezüglich ihrer Polarität alle gleichsinnig angeordnet sind. Die Ammoniumionen bewirken den Ladungsausgleich. Durch Neutronenpulverbeugungsanalyse konnten trotz großer Probleme wegen unzureichender Auflösung der Diffraktogramme die Orientierungen der Ammoniumionen in der Struktur in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Demnach sind die Ammoniumionen bei tiefen Temperaturen so orientiert, daß Zahl und Stärke der D–Br-Wechselwirkungen maximiert werden.

Im Unterschied zu  $\text{NbOCl}_3$  führt die Umsetzung von  $\text{WOCl}_3$  mit Chloriden ein- und zweiwertiger Metalle ( $M = \text{Tl}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Hg}$ ) zu einer Verbindungsklasse, die sich als

<sup>i</sup> U. Reusch, E. Schweda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 805 – 809 (1997).

<sup>ii</sup> J. Beck, J. Bordinhão, *Dissertation J. Bordinhão*, Universität Gießen (1999).

<sup>iii</sup> K.-P. Frank, *Dissertation*, Universität Tübingen (1983).

gemischtvalente Clusterverbindungen beschreiben lassen, aber auch als Intercalate von  $\text{WOCl}_3$  aufgefaßt werden können. Die allgemeine Zusammensetzung ist  $(M^{n+})_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{(1-x)n-}$ . Die Verbindungen sind sämtlich nichtstöchiometrisch; für den Grad der Unterbesetzung  $x$  der Kationenlage wurden Werte von 0,02 bis 0,82 gefunden. Im Verlaufe der Arbeiten wurden folgende Synthesewege entwickelt:

- Thermische Disproportionierung von  $\text{WOCl}_3$  in Gegenwart des Metallchlorides
- Reduktion von  $\text{WOCl}_3$  durch des zu intercalierenden Metalls in elementarer Form
- Reduktion von  $\text{WOCl}_4$  durch einen Überschuß des entsprechenden Metalls in elementarer Form

Die Anwendbarkeit der zweiten Darstellungsmethode als Weg zur systematischen Darstellung entsprechender Bromverbindungen wird durch Synthese von  $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  aus  $\text{WOBr}_3$  und Ag gezeigt.

Die Verbindungen bestehen im Falle der chlorhaltigen Vertreter aus  $\frac{1}{\infty}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{(1-x)n-}$ -Polyanionen, die aus den Doppelsträngen der Stammverbindung  $\text{WOCl}_3$  durch Aufnahme von statistisch  $(1-x)n$  Elektronen pro Oktaederpaar entstehen. Die Struktur der Stränge wird dabei geringfügig verändert: Unabhängig vom Reduktionsgrad tritt eine Kontraktion in Strangrichtung auf, die reduzierten Stränge weisen einen geringeren W–O–W-Abstand als die neutralen Stränge auf. Der W–W-Abstand ist gegenüber dem in  $\text{WOCl}_3$  gefundenen Abstand nochmals verkürzt. Außerdem besteht ein Zusammenhang zwischen dem W–W-Abstand in den Oktaederpaaren und dem Reduktionsgrad; der Abstand schrumpft mit zunehmender Zahl von aufgenommenen Elektronen. Aus Messungen von Leitfähigkeit und magnetischen Eigenschaften, Rechnungen zur Bandstruktur und Vergleich mit Literaturdaten läßt sich schlußfolgern, daß die zusätzlichen Elektronen in Leitfähigkeitsbänder mit W–W-bindendem Charakter eingebaut werden. Die Elektronen sind dabei entlang der Stränge delokalisiert, so daß ein Pauli-Paramagnetismus resultiert. Die Verbindungen können somit als eindimensionale Metalle aufgefasst werden. Durch Störungen des Kristallgitters wie Strangbrüche und -dilatationen wird allerdings die elektrische Leitfähigkeit stark herabgesetzt, letztlich resultiert halbleitendes Verhalten mit sehr kleiner Bandlücke (*Variable-Range-Hopping-Mechanism* der Leitfähigkeit).

Die  ${}^1_{\infty}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{(1-x)-}$ -Polyanionen sind durch Kationen zu Schichten verbunden, wobei je nach Größe des Kations drei Strukturtypen unterschieden werden können. Die Bezeichnung erfolgt jeweils nach der ersten im betreffenden Verknüpfungstyp beschriebenen Verbindung:

1.  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typ
2.  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ<sup>i</sup>
3.  $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ<sup>ii</sup>

Die Strukturtypen unterscheiden sich durch die Verknüpfung der Stränge zu Schichten bzw. der Stapelung der Schichten zum Kristallverband. Mit vergleichsweise großen Kationen wie  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{K}^+$  oder  $\text{Pb}^{2+}$  tritt der  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typ oder der  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ auf. Hier ordnen sich die Oktaederstränge in den Schichten so an, daß sich die Stränge alle auf gleicher Höhe befinden. Als Koordinationspolyeder für die Kationen resultieren Quader. Im Falle des in der Literatur bislang nicht beschriebenen  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typs – realisiert im Falle der Thallium- und Kaliumverbindung – sind die Quader leicht verzerrt, die Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem. Die Verbindung  $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  (isotyp zu  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ <sup>i</sup>) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem und weist einen unverzerrten Quader als Koordinationspolyeder des Kations auf. Der Hauptunterschied zwischen den beiden genannten Typen liegt in der Packung der Schichten: Diese ist beim  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typ als Schichtabfolge AA mit Schrägstapelung und beim  $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Typ als AB-Stapelung zu charakterisieren.

Mit vergleichsweise kleinen Kationen kommt es zur Ausbildung des  $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Verknüpfungstyps: Hierbei sind in der Schicht benachbarte Oktaederstränge jeweils um eine halbe Oktaederhöhe gegeneinander versetzt angeordnet, so daß eine trigonalprismatische Koordination für das Kation resultiert. Die Verbindung  $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$  wurde erstmals von PERRIN *et al.*<sup>ii</sup> als Zufallsprodukt erhalten und in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  beschrieben. In dieser Arbeit wurde eine Neubestimmung der Struktur in der korrekten Raumgruppe  $C2/m$  vorgenommen; auch kann eine verbesserte Synthesemöglichkeit aufgezeigt werden. Ebenfalls im  $\text{Ag}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$ -Verknüpfungstyp kristallisiert die Quecksilber-Chlor-Verbindung  $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ .

<sup>i</sup> Y.-Q. Zheng, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1415-1418 (1998).

<sup>ii</sup> S. Imhaïne, C. Perrin, M. Sergent, *Mat. Res. Bull.*, **33(6)**, 927-933 (1998).

Bei weiterer Verkleinerung des Kations kommt es zu einer Verdrehung der Oktaederstränge, wodurch als Koordinationspolyeder des Kations ein Tetraeder resultiert. Dies wurde bei der Kupfer-Chlor-Verbindung  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  gefunden. Mit der Verbindung  $\text{Cu}_{0,98}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ , bei der die  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Doppelstränge jeweils paarweise über terminale Chloratome zu Vierfachsträngen kondensiert sind – die Verknüpfung der Vierfachstränge durch die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen erfolgt analog zu  $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  – wurde der erste Vertreter einer weiteren Verbindungsreihe gefunden.

Eine Besonderheit weist die im  $\text{Tl}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Typ kristallisierende Silber-Chlor-Verbindung  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  auf. Neben einer sehr großen Phasenbreite ( $0 \leq x \leq 0,82$ ) wurde für das Silberion ein bandförmig über eine Distanz von 4 Å verschmierter Aufenthaltsort festgestellt. Durch Kühlmessungen wurde gefunden, daß es sich um eine Splitlage mit einer sehr geringen Sprungbarriere für den Platzwechsel handelt. Die Anpassung der Elektronendichte bei der Kristallstrukturanalyse erfolgte über anharmonische Auslenkungsparameter. Durch Berechnung von Karten der elektrostatischen Valenzsumme konnte gezeigt werden, das im Gegensatz zum Kaliumatom in der Struktur von  $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ , wo für das  $\text{K}^+$ -Ion im Zentrum des Koordinationspolyeders ein tiefes Potentialminimum gefunden wurde, für das Silberatom zwei flache Potentialminima existieren, was das bei der Einkristallstrukturanalyse beobachtete Verhalten des Silberatoms zwanglos erklärt.

## 7 MATERIAL UND METHODEN

### 7.1 Arbeitstechniken und Geräte

#### 7.1.1 Schutzgasapparatur

Zur Handhabung der Substanzen unter Schutzgas sowie zum Abschmelzen der Ampullen wurde eine Glasapparatur verwendet, die einerseits an eine zweistufige Ölrotationspumpe (Fa. BOC Edwards, Endvakuum um  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar) angeschlossen war, andererseits mit Schutzgas gespült werden konnte. Hierzu wurde Argon benutzt, welches zur Entfernung von Wasserspuren durch eine Trocknungskolonnie geleitet wurde, die nacheinander Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb 4 Å und Phosphorpentoxid (als Siccapent<sup>®</sup>, Fa Merck) enthielt. Zur Entfernung von Sauerstoffspuren ist der Trocknungskolonnie ein mit Titanschwamm gefülltes und auf 650 °C erhitztes Quarzglasrohr nachgeschaltet.

Zur Kontrolle des Vakuums wurde ein Pirani-Manometer der Firma LEYBOLD verwendet. Die bei den jeweiligen Arbeiten verwendeten Geräte wurden über eine Glasrohre mit Schliffverbindungen an die Schutzgasapparatur angeschlossen. Um die Vakuumpumpe und das Pirani-Manometer vor korrosiven Gasen zu schützen sowie eine Kontamination der Proben durch zurückströmende Öldämpfe zu vermeiden, wurde beim Evakuieren noch eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle zwischengeschaltet. Zum Fetten der Glashähne und -schliffe wurde GLISSEAL<sup>®</sup>-Fett (Hochvakummqualität) sowie Apiezon<sup>®</sup> benutzt.

#### 7.1.2 Ampullen

Die verwendeten Reaktionsampullen bestanden üblicherweise aus Borosilikatglas (Duran<sup>®</sup>) mit einer Wandstärke von 1,1 mm, der Durchmesser variierte zwischen 10 bis 16 mm. Die Länge der unter Vakuum zugeschmolzenen Ampullen betrug zwischen 5 und 15 cm. Waren höhere Reaktionstemperaturen als 540 °C geplant, wurden Quarzampullen mit einem Durchmesser von 8,5 mm bei einer Wandstärke von 1,0 mm und einer Länge von 16 cm verwendet. Die Ampullen wurden über SCHOTT<sup>®</sup> GL32- bzw. QUICK-FIT<sup>®</sup> QS28-Silikonring-Verschraubungen in einen Glasaufsatz mit seitlichem Hahn eingespannt und zunächst an der Schutzgasapparatur unter Vakuum mit einem Brenner ausgeheizt. Nach dem Einfüllen der Edukte in der Glove-Box wurde evakuiert und zugeschmolzen.



Für die Solvothermalreaktionen wurde auf Duran<sup>®</sup>-Glasrohre mit einem Außendurchmesser von 10 mm und einer Wandstärke von 2,2 mm zurückgegriffen. Die Länge der fertigen Ampullen betrug zwischen 80 und 130 mm. Zum Befüllen der Ampullen wurden die Edukte in der Glove-Box verrieben, vermischt und in ein Glasrohr mit Schraubdeckel gefüllt. Die Ampulle wurde mit Hilfe einer Glaspipette mit 1-2 ml Halogenwasserstoffsäure befüllt und in Glasaufsätze ähnlich der oben beschriebenen, jedoch mit einem zusätzlichen Schliff auf der der Verschraubung gegenüberliegenden Seite, eingespannt (siehe auch Abbildung auf S. 306). Anschließend wurde die Ampulle entsprechend der Füllhöhe in flüssigen Stickstoff getaucht, um die Säure rasch einzufrieren, da bei langsamem und gleichmäßigem Durchfrieren der Säure die Gefahr des Berstens der Ampulle besteht. Oberhalb des Füllniveaus hängende Säuretropfen wurden durch Evakuieren der Ampulle mit zwischengeschalteter Kühlfalle entfernt. Anschließend wurde, unter kontinuierlicher Kühlung der Ampulle, im Argongegenstrom durch den oberen Schliff des Aufsatzes ein langstieliger Trichter eingeführt und die Edukte aus dem Schraubröhrchen in diesen entleert, wobei der sich im Trichter befindliche Argonsee die Edukte hinreichend vor Hydrolyse schützte. Da sich üblicherweise über der gefrorenen Säure ein Pfropfen aus gefrorenem Argon bildet, muß vor dem Zuschmelzen der Ampulle unter Vakuum auf vollständiges Entfernen des ausgefrorenen Argons geachtet werden (Kontrolle des Unterdruckes durch das Manometer; die benötigte Zeit lag oft im Bereich von Stunden). Nach dem Abkühlen der Abschmelzstelle auf Raumtemperatur – der Unterteil der Ampulle verblieb währenddessen stets in flüssigem Stickstoff – wurde der Inhalt der Ampulle in warmem Wasser rasch aufgetaut, um ein Bersten der Ampulle durch thermische Ausdehnung des gefrorenen Inhaltes bei langsamem Auftauen zu vermeiden.

### 7.1.3 *Glove-Box*

Das Abwiegen, Verreiben und Einfüllen der Edukte geschah in einer Glove-Box „LabMaster 150“ der Firma M. BRAUN. Diese gewährleistete eine Argonatmosphäre mit einem Wasser- bzw. Sauerstoffgehalt von etwa 1 ppm. Durch ein in die Frontscheibe eingebautes Stereomikroskop (Fa. LEICA, Vergrößerung max. 40-fach) ) war auch die Präparation von Einkristallen für die Röntgendiffraktometrie innerhalb der Glove-Box möglich. Über einen Tantaldraht, welcher durch elektrischen Strom zum Glühen gebracht wurde, konnten auch Glaskapillaren innerhalb der Glove-Box abgeschmolzen werden.

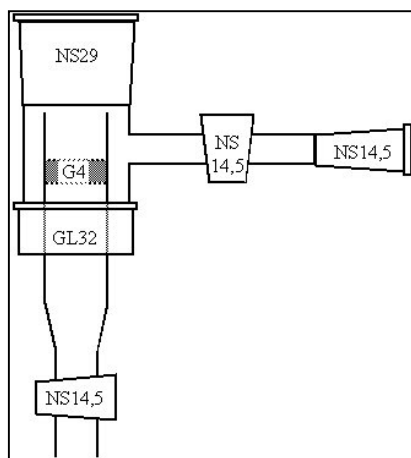
### 7.1.4 Öfen

Verwendet wurden elektrisch beheizte Röhrenöfen von etwa 50 bis 60 cm Länge und 30 mm bis 40 mm Durchmesser, deren Regler (Firma EUROTHERM, verschiedene Baureihen) eine Temperaturkonstanz von  $\pm 1$  °C oder besser ermöglichten. Die Öfen wiesen von der Mitte zum Rand hin ein Temperaturgefälle auf, welches individuell ermittelt werden mußte. Eine gewisse Steuerung des Gefälles war durch mehr oder weniger starke Isolation der Ofenöffnungen möglich.

### 7.1.5 Öffnen der Ampullen und Reinigen der Produkte

Transportampullen wurde mit einem Glasschneider angeritzt und in ein Schlenkrohr eingeführt, welches seitlich über einen zusätzlichen Schliff verfügt. Durch diesen konnte ein glühender Glasstab im Argongegenstrom auf die entsprechend positionierte Anritzstelle gedrückt werden, so daß die Ampulle durch die thermische Spannung aufbrach. War die Ampulle zu klein, so daß die Produkte durch die thermische Energie des Glasstabes hätten beschädigt werden können, oder bestand sie aus Quarzglas, so wurde die angeritzte Ampulle zunächst in einen innen hohldrehten Edelstahlring, welcher mit einer spitzen Madenschraube versehen war, eingespannt und mit diesem zusammen in das Schlenkrohr eingebracht. Im Argongegenstrom konnte dann ein Inbusschlüssel eingeführt und die Ampulle durch Zudrehen der Madenschraube aufgebrochen werden.

Im Falle der Hydrothermalampullen wurde diese angeritzt und mit Hilfe zweier übergeschobener Edelstahlrohre auseinandergebrochen. Der Inhalt wurde in eine unter Schutzgas



stehende Glasfilterplatte G4 entleert. Nachdem die flüssige Phase mittels Argon durch die Glasfilterplatte gedrückt worden war, wurde das Produkt rasch mit etwa 0,5 ml gekühlter Halogenwasserstoffsäure gewaschen, die Säure durch die Glasfilterplatte gedrückt, schließlich zur Trocknung mit einigen Millilitern eines Gemisches aus 80 Vol.-% Toluol und 20 Vol.-% Thionylchlorid bzw. -bromid überschichtet. Nach Entfernen der organischen Phase wurde die Apparatur evakuiert und zur Untersuchung des Inhaltes in die Glove-Box eingeschleust. Zur

Handhabung kleiner Substanzmengen wurde eine zweiteilige Apparatur entworfen. Sie besteht aus einem Glasrohr von 16 mm Durchmesser mit eingeschmolzener Glasfilterplatte G4. Unterhalb der Glasfilterplatte befindet sich ein Hahn. Dieses Rohr kann dann in einen

Ampullenaufsatz eingeschraubt werden (siehe Abbildung). Die Funktionsweise ist die einer herkömmlichen Apparatur, jedoch kann sie zur leichten und vollständigen Entnahme der Substanz zerlegt werden.

### **7.1.6 *Präparation von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse***

Da die untersuchten Verbindungen größtenteils hydrolyseempfindlich waren, erfolgte das Aussuchen geeigneter Einkristalle meist in der Glove-Box. Diese war mit einem Stereomikroskop der Firma LEICA ausgerüstet, das eine Vergrößerung bis zum 40-fachen erlaubte. Die Kristalle wurden in eine Petrischale gegeben und mit einer Nadel oder einem Skalpell separiert. Sodann wurde ein Kristall mit Hilfe einer Glaskapillare von 0,1 mm Durchmesser, dessen Spitze nach dem Abbrechen der Glaskugel mit etwas perfluoriertem Polyethylenfett (KEL-F 60, Fa. ROTH) benetzt worden war, aufgenommen und in eine Glaskapillare von 0,3 mm oder 0,5 mm Durchmesser geschoben. Da insbesondere die nadelförmigen Kristalle mechanisch sehr empfindlich waren, wurde bei diesen auf ein Abstreifen des Kristalls verzichtet und das 0,1 mm-Markröhrchen mit dem Kristall in das größere Röhrchen mittels eines glühenden Tantaldrahtes eingeschmolzen. Eine gewisse Anisotropie der Röntgenabsorption durch die Glaswände der Markröhrchen mußte dabei in Kauf genommen werden. Bei den verwendeten Markröhrchen handelte es sich um solche der Firma HILGENBERG, Typ „Spezialglas Nr. 14“.

### **7.1.7 *Präparation von Proben für Pulverdiffraktogramme***

Luftempfindliche Proben wurden in der Glove-Box in einem Achatmörser soweit zerrieben, daß keine Partikel größer 0,1 mm mehr vorhanden waren. Üblicherweise erfolgte hierzu eine Kontrolle unter dem Mikroskop. Aufgrund der meist hohen bis sehr hohen Absorption der Proben für Kupferstrahlung wurde anschließend oft ein Pulver aus verriebenen Glaskapillaren (HILGENBERG Spezialglas Nr.14) zur Verdünnung der Probe untergemischt. Das so hergestellte Pulver wurde dann unter Klopfen in Markröhrchen von 0,1 mm oder 0,2 mm Durchmesser gefüllt und diese zugeschmolzen.

Soweit es sich um luftstabile Substanzen handelte, wurde die Probe auf eine mit Schliffett (GLISSEAL<sup>®</sup> Typ „Standard“) bestrichene Spezialfolie gestäubt und diese in einen entsprechenden Probenträger eingelegt.

## 7.2 Analytik

### 7.2.1 Röntgenographische Untersuchungen

Testaufnahmen der präparierten Einkristalle wurden auf einer Buerger-Präzessionskamera mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung angefertigt. Zur Detektion der gebeugten Strahlung standen *Image-Plate*-Folien zur Verfügung. Diese wurden in einem Lesegerät der Firma RAYTEST ausgelesen und die Daten mit den zugehörigen Computerprogrammen „*BAS-Reader*“ und „*AIDA*“ ausgewertet.

Die Messung der Röntgenreflexe der Einkristalle mittels Mo-K $\alpha$ -Strahlung erfolgte mit einem KAPPA-CCD-Einkristalldiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS mit einer Kühleinrichtung der Fa. OXFORD CRYOSYSTEMS. Eine Kalibrierung der Kühleinrichtung mittels eines Thermoelementes, welches statt eines Kristalls auf das Diffraktometer gesetzt wurde, ergab bei 223 K Solltemperatur eine Ist-Temperatur von 229 K, bei 173 K (Soll) 185 K (Ist) und bei 123 K (Soll) 140 K (Ist). Dies ergibt eine Kalibriergerade mit der Steigung  $T_{\text{ist}} = 0,89T_{\text{soll}} + 30,636$ . Mittels dieser Gleichung wurden dann die Solltemperaturen der Kühlmessungen korrigiert. Die im Vorstehenden angegebenen Meßtemperaturen verstehen sich stets als korrigierte Temperaturen.

Die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur erfolgte auf einem Gerät der Firma STOE (STADI-P) mit linearem ortsempfindlichem Proportionalzähler (Auflösung 0,06°) in Debye-Scherrer-Geometrie. Kühlmessungen wurden auf einem Gerät der Firma BRUKER-NONIUS (D8) angefertigt, die Kühleinrichtung (OXFORD CRYOSYSTEMS) gewährleistete eine Temperaturkonstanz am Sensor von  $\pm 0,1$  K. Beide Geräte wurden mit Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) betrieben.

### 7.2.2 Indizierung und Verfeinerung von Pulverdiffraktogrammen

Zur Darstellung der Pulverdiffraktogramme sowie zur Indizierung und Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde das Programmpaket „*STOE WinX-POW*“<sup>i</sup> benutzt. Der Gütefaktor „*Figure of Merit*“<sup>ii</sup> definiert sich nach DE WOLFF<sup>ii</sup> sich wie folgt:

$$F(x) = Q_x / (2 \cdot \epsilon \cdot N_x) \quad \text{Gleichung 7-1}$$

<sup>i</sup> *STOE Win X-Pow*, Ver. 1.05, STOE & Cie GmbH (1999).

<sup>ii</sup> P. M. de Wolff, *J. Appl. Cryst.*, **1**, 108 (1968).

Hierbei ist  $Q_x$  der Q-Wert ( $= 1/d^2$ ) des  $x$ -ten beobachteten Reflexes,  $\varepsilon$  die mittlere Abweichung zwischen berechneten und beobachteten Q-Werten der ersten  $x$  Reflexe und  $N_x$  die Zahl der theoretisch möglichen Reflexe bis zum  $x$ -ten beobachteten Reflex.

Zur Verfeinerung struktureller Parameter wurden die Programme *PowderCell*<sup>i</sup> sowie *GSAS*<sup>ii</sup> mit der Bedienoberfläche *EXPGUI*<sup>iii</sup> eingesetzt. Die Minimalisierungsfunktion lautet (mit  $\Delta = I_o - I_C$ ):

$$M_p = \sum w(\Delta)^2 \quad \text{Gleichung 7-2}$$

Die Zuverlässigkeitswerte definieren sich nach:

$$\chi^2 = \frac{M_p}{(N_{obs} - N_{var})} \quad \text{Gleichung 7-3}$$

$$R_p = \frac{\sum |\Delta|}{\sum I_o} \quad \text{Gleichung 7-4}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum wI_o^2}} \quad \text{Gleichung 7-5}$$

$$D_{dw} = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta_i/\sigma_i - \Delta_{i-1}/\sigma_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N (\Delta_i/\sigma_i)^2} \quad \text{Gleichung 7-6}$$

### 7.2.3 Lösung, Verfeinerung und Darstellung der Einkristallstrukturen

Zur Bestimmung der Raumgruppen wurde das Programm *PLATON*<sup>iv</sup> herangezogen. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm *SHELXS-97*<sup>v</sup> unter Zuhilfenahme der Direkten Methode, die Verfeinerung mit dem Programm *SHELXL-97*<sup>vi</sup>. Die genannten Programme wurden in ihrer Implementierung in die Programmsammlung *WinGX*<sup>vii</sup> benutzt.

Die Verfeinerung erfolgte gegen  $F^2$ , das Wichtungsschema lautet:

<sup>i</sup> W. Kraus, G. Nolze, *Powder Cell*, Version 2.4; Bundesanstalt für Materialforschung (2000).

<sup>ii</sup> A. C. Larson, R. B. von Dreele; *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, USA (2000).

<sup>iii</sup> B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.* **34**, 210-21 (2001).

<sup>iv</sup> A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 1998.

<sup>v</sup> G. M. Sheldrick; *SHELXS-97*, A Program for automatic solution of crystal structures, Universität Göttingen, 1997. Version 97-2.

<sup>vi</sup> G. M. Sheldrick; *SHELXL-97*, A Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, 1997. Version 97-2.

<sup>vii</sup> L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **32**, 837-838 (1999).

$$w = \left[ \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP \right]^{-1} \quad \text{Gleichung 7-7}$$

mit  $P = \left[ 2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0) \right] / 3$

Für die Parameter  $a$  und  $b$  wurden grundsätzlich die vom Programm vorgeschlagenen benutzt. Ein Parameter zur Extinktionskorrektur wurde dann in der Verfeinerung berücksichtigt, wenn der Wert des Parameters mindestens dreifach größer als sein Fehler war.

Die Minimalisierungsfunktion lautet:

$$M_p = \sum \left[ w(F_o^2 - F_c^2)^2 \right] \quad \text{Gleichung 7-8}$$

Die Zuverlässigkeitswerte definieren sich wie folgt:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2} \quad \text{Gleichung 7-9}$$

mit  $\langle F_o^2 \rangle$ : mittlere Intensität der redundanten Reflexe der Lauegruppe

$$R_{\text{sigma}} = \frac{\sum \sigma(F_o^2)}{\sum F_o^2} \quad \text{Gleichung 7-10}$$

$$R|F| = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad \text{Gleichung 7-11}$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{M_p}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad \text{Gleichung 7-12}$$

$$GooF = S = \sqrt{M_p / (N_{\text{Obs}} - N_{\text{Var}})} \quad \text{Gleichung 7-13}$$

Im Falle der Verbindung  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  wurde zur Verfeinerung das Programm *JANA2000* herangezogen. Zur Beschreibung der anharmonischen Wahrscheinlichkeitsdichten des Silberatoms wurde eine Gram-Charlier-Reihe herangezogen. Der anharmonische Temperaturfaktor besitzt in dritter Ordnung die Form:

$$T_{\text{anh}} = \exp \left( - \sum_j \sum_k \beta^{jk} h_j h_k \right) \left[ 1 - \frac{8\pi^3 i}{3!} \sum_j \sum_k \sum_l c^{jkl} h_j h_k h_l \right] \quad \text{Gleichung 7-14}$$

Hierbei sind  $\beta^{jk}$  die anisotropen Auslenkungsparameter und  $c^{jkl}$  die anharmonischen Koeffizienten dritter Ordnung. Die Summationsindices  $j, k, l$  können die Werte 1, 2 bzw. 3 annehmen, wobei  $h_1, h_2, h_3$  den Millerschen Indices  $h, k, l$  entsprechen.

Die Verfeinerungsrechnung erfolgte gegen  $F^2$ , das Wichtungsschema lautete hier

$$w' = \frac{w}{4F_o^2} \quad \text{Gleichung 7-15}$$

$$\text{mit } w = \frac{1}{\sigma^2(|F_o|) + (uF_o)^2}$$

Als kritisch erwies sich hier die Wahl eines Wertes für die Instabilitätskonstante  $u$ . Der Wert dieser Konstante hängt vom verwendeten Diffraktometer sowie den spezifischen Meßbedingungen ab. Der in der Software des Kappa-CCD-Diffraktometers standardmäßig verwendete Wert von  $u = 0,02$  erwies sich als zu hoch. Bei Parallelverfeinerungen der Struktur von  $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  (Datensätze bei 293, 193 bzw. 140 K) mit den Programmen *SHELXL-97* und *JANA2000*, wobei die Elektronendichte des Silberatoms in beiden Programmen über eine Splitlage mit anisotrop-harmonischen Auslenkungsparametern angefitet wurde, ergaben sich dann vergleichbare Werte für Zuverlässigkeitsfaktoren und Restelektronendichte, wenn in *JANA2000* eine Instabilitätskonstante von  $u = 0,007$  angenommen wurde. Daher wurde dieser Wert für die Verfeinerung der Struktur von  $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$  bei allen Datensätzen und Temperaturen übernommen. Zur Extinktionskorrektur wurde die Option „Primäre Extinktion (Typ 1), isotrop“ mit Lorentzverteilung gewählt.

Soweit Kristallstrukturen mit harmonischen Auslenkungsparametern darzustellen waren, wurde das Programm *DIAMOND* eingesetzt<sup>i</sup>. Zur Darstellung anharmonischer Auslenkungsparameter wurden die aus dem Programm *JANA2000* gewonnenen Wahrscheinlichkeitsdichtekarten mit Hilfe des Programms *JMAP3d*<sup>ii</sup> in Isoflächendarstellungen im *VRML*-Format (Virtual Reality Markup Language) umgerechnet.

#### 7.2.4 Elektronenmikroskopie

Für elektronenmikroskopische Aufnahmen wurde ein Rasterelektronenmikroskop DSM 940 der Firma Zeiss verwendet. Als Beschleunigungsspannung wurde 15 kV oder 25 kV benutzt. Die von der Probe emittierte charakteristische Röntgenstrahlung wurde mittels eines lithiumgedrifteten Siliciumhalbleiterdetektors (System PV9800, Fa. EDAX) zur qualitativen und halbquantitativen Elementbestimmung herangezogen (Elektronenstrahl-Mikroanalyse).

<sup>i</sup> K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal structure visualization, Crystal Impact, Bonn 1997- 2005, Vers. 2.1e, Vers. 3.0b.

<sup>ii</sup> S. Weber, *JMAP3d*, VRML isosurface generator, 1999.  
([www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/JMAP3D/JMAP3D.html](http://www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/JMAP3D/JMAP3D.html))

### 7.2.5 Laserablations-Massenspektrometrie

Zur Laserablations-Massenspektrometrie wird ein Teil der Probe mittels eines fokussierten Laserstrahls (frequenzvervierfacher Nd-YAG-Lasers,  $\lambda = 266$  nm, Fa. VG Elemental) verdampft und mit Argon über ein Skimmersystem in ein Massenspektrometer (Quadrupol-MS PQ3, Fa. VG Elemental) gespült.

## 7.3 Sonstiges

### 7.3.1 Verwendete Rechenprogramme

AIDA	AIDA 2.2, Raytest GmbH (1999).
BAS Reader	BAS Reader 2.26b, Raytest GmbH (1999).
DIAMOND	K. Brandenburg, DIAMOND 2.1e, DIAMOND 3.0b, <i>Crystal structure visualization</i> , Crystal Impact, Bonn (1997-2005).
EXPGUI	B. H. Toby, EXPGUI, <i>A graphical user interface for GSAS</i> , J. Appl. Cryst. 34, 210-21 (2001).
GSAS	A. C. Larson, R. B. von Dreele, „General Structure Analysis System (GSAS)“, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, USA (2000).
JANA2000	V. Petříček, M. Dušek, JANA2000, <i>Crystallographic computing system</i> , Academy of Science of the Czech Republic, Ver. 21/10/2003 (2003).
JMAP3d	S. Weber, JMAP3D, <i>VRML isosurface generator</i> (1999). <a href="http://www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/JMAP3D/JMAP3D.html">www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/JMAP3D/JMAP3D.html</a> .
KPLOT	R. Hundt, KPLOT, <i>Programm zur Handhabung von Kristallstrukturen</i> , Universität Bonn (1979-2005).
Microcal Origin <sup>®</sup>	Microcal Origin <sup>®</sup> 6.0, Microcal Software, Inc. (1999).
Microsoft <sup>®</sup> Excel 2000	Microsoft <sup>®</sup> Excel 2000, Microsoft Corporation (1999).
Microsoft <sup>®</sup> Word 2000	Microsoft <sup>®</sup> Word 2000, Microsoft Corporation (1999).
PARST	M. Nardelli, J. Appl. Crystallogr., <b>28</b> , 659 (1995).
PLATON	A. L. Spek, PLATON, <i>A Multipurpose Crystallographic Tool</i> , Utrecht University, Utrecht, The Netherlands (1998).
PowderCell	W. Kraus, G. Nolze, PowderCell 2.4; Bundesanstalt für Materialforschung (2000).
RETRIEVE / FindIt	M. Berndt, RETRIEVE 2.01, Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe, NIST Gaithersburg (1990-1997).
SHELX-97	G. M. Sheldrick, SHELX-97, <i>Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)</i> , Universität Göttingen (1998).
WinX-Pow	STOE WinX-Pow 1.05, STOE & Cie GmbH (1999).
WinGX	L. J. Farrugia, WinGX, <i>An Integrated System of Windows programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystall X-Ray Diffraction Data</i> . L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst., <b>32</b> , 837-838 (1999).
X-RED	STOE X-RED, <i>STOE Data Reduction Programm</i> 1.09, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).
X-SHAPE	STOE X-SHAPE, <i>Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction</i> 1.01, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).



### 7.3.2 *Verwendete Chemikalien*

Ag	Hergestellt durch Reduktion einer AgNO <sub>3</sub> - Lösung mit Hydrazin
Al-Pulver	Aldrich (99 %)
Br <sub>2</sub>	Merck (99,9 %)
CBr <sub>4</sub>	Merck (> 98 %)
CsCl	Aldrich (> 99,9 %)
Cu	ChemPur (99,8 %)
CuCl	Vorrätig, Farbe und Röntgendiffraktogramm entsprach
Hg	Heraeus (99,999 %)
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck (> 99,5 %)
KCl	Merck (99,9 %)
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Merck (< 99 %)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fluka (> 99,9 %)
NbCl <sub>5</sub>	Merck (> 98 %)
NbOBr <sub>3</sub>	Hergestellt aus Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und CBr <sub>4</sub> <sup>i</sup>
NbOCl <sub>3</sub>	Hergestellt aus NbCl <sub>5</sub> und Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
ND <sub>4</sub> Br	Aldrich (> 98 Atom% D)
NH <sub>4</sub> Br	Aldrich (> 99,9 %)
PbCl <sub>2</sub>	Merck (> 98 %)
RbCl	Aldrich (> 99,9 %)
SOCl <sub>2</sub>	Merck (> 99 %)
TiCl	Aldrich (> 99,9 %)
W	Merck (> 99 %)
WO <sub>3</sub>	Acros (> 99%)
WOCl <sub>3</sub>	Hergestellt aus WOCl <sub>4</sub> und Al <sup>i</sup>
WOCl <sub>4</sub>	Hergestellt aus Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> und SOCl <sub>2</sub> <sup>i</sup>

<sup>i</sup> G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart (1981).

## LITERATURVERZEICHNIS

## A

- I. Abrahams, J. L. Nowinski, P. G. Bruce, V. C. Gibson, *J. Solid State Chem.*, **102**, 140-145 (1993)  
 J. F. Ackerman, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 165 (1988)  
 S. Adams, J. Swenson, *Phys. Rev. Lett.*, **84(18)**, 4144-4147 (2000)  
 E. A. Allan, B. J. Brisdon, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles, R. G. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4649-4657 (1963)  
 L. B. Anderson, F. A. Cotton, D. De Marco, A. Fang, W. H. Ilsley, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5078 (1981)  
 L. O. Atovmjan, O. A. Dyachenko, E. B. Lobkovskii, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **11**, 429 (1970)

## B

- P.-V. v. Beck, *Z. anorg. Chem.*, **196**, 85 (1931)  
 B. Bagautdinov, J. Luedecke, M. Schneider, S. van Smaalen, *Acta Cryst. B*, **54**, 626-634 (1998)  
 H. P. Beck, M. Schramm, R. Haberkorn, R. Dinnebier, P. W. Stephens, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 393-398 (1998)  
 J. Beck, *Z. Naturforsch.*, **45**, 1610-1614 (1990)  
 J. Beck, *Chem Ber.*, **128**, 23-27 (1994)  
 J. Beck, G. Bock, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1971-1975 (1994)  
 J. Beck, G. Bock, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **622**, 823-828 (1996)  
 J. Beck, J. Bordinhão, *Dissertation J. Bordinhão*, Universität Gießen (1999)  
 J. Beck, J. Bordinhão, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 1261-1266 (2005)  
 J. Beck, Ch. Nos, *Diplomarbeit Ch. Nos*, Universität Gießen (1999)  
 J. Beck, M. A. Pell, J. Richter, J. A. Ibers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 473-478 (1996)  
 L. Ben-Dor, Y. Shimony, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 837-844 (1974)  
 M. Benzaquen, D. Walsh, *Phys. Rev. B*, **30(12)**, 7287-7289 (1984)  
 G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Cryst. A*, **41**, 500-511 (1985)  
 H. J. Berthold, P. M. Kaese, *Z. Krist.*, **186**, 38-40 (1989)  
 R.H. Blessing, *Acta Cryst. A*, **51**, 33-38 (1995)  
 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart (1981)  
 N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst. B*, **47**, 192-197 (1991)  
 A. Bridgeman, G. Cavigliasso, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 3556-3563 (2001)  
 A. Bridgeman, G. Cavigliasso, L. Ireland, J. Rothery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 2095-2108 (2001)  
 B. J. Brisdon, D. A. Edwards, D. J. Machin, K. S. Murray, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 1825-1831 (1967)  
 I. D. Brown, in: *Structure Correlation*, Bd. 2, H. B. Bürgi, J. Dunitz (Hrsg.), VCH, Weinheim (1994)  
 D. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4944-4948 (1964)  
 Ch. Büscher, U. Stöhr, W. Freyland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2261-2264 (2000)

## C

- N. E. Christensen, A. R. Mackintosh, *Phys. Rev. B*, **35(15)**, 8246-8248 (1987)  
 O. Collenberg, *Z. Anorg. Chem.*, **102**, 247-276 (1918)  
 S. Cordier, F. Gulo, T. Roisnel, R. Gautier, B. le Guennic, J.-F. Halet, C. Perrin, *Inorg. Chem.*, **42(25)**, 8320-8327 (2003)  
 F. Gulo, C. Perrin, *Mat. Res. Bull.*, **35**, 253-262 (2000)  
 S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium (2002)  
 F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *Inorg. Chem.*, **24**, 3509 (1985)  
 F. A. Cotton, D. De Marco, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, **20**, 3048-3051 (1981)  
 F. A. Cotton, C. E. Rice, *Acta Cryst. B*, **34**, 2833-2834 (1978)  
 P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, J. L. Frost, P. R. Marshall, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1061-1064 (1968)  
 P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, P. R. Marshall, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1634-1638 (1968)  
 P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, I. B. Tomkins, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 2412-2415 (1969)

## D

- W. A. Dollase, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 267-272 (1986)  
 M. G. B. Drew, I. B. Tomkins, *Acta Cryst. B*, **26**, 1161-1165 (1970)  
 M. G. B. Drew, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 22-25 (1970)  
 D. Drobot, E. Pisarev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **29**, 1561 (1984)

## E

- L. E. Edshammar, *Acta Chem. Scandinavia*, **20**, 2683-2688 (1966)  
 A. J. Edwards, G. R. Jones, *Chem. Com.*, **1967**, 2074-2078 (1967)  
 A. J. Edwards, B. R. Steventon, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2503-2510 (1968)  
 D. A. Edwards, R. T. Ward, *J. Mol. Struct.*, **6**, 421 (1970)  
 W. Eichler, H. J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **431**, 123-133 (1977)

## F

- Th. F. Fässler, A. Savin, *Chem. i. u. Z.*, **31(3)**, 110-120 (1997)  
 F. Fairbrother, A. H. Cowley, N. Scott, *J. Less Common Metals*, **1**, 206 (1959)  
 L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **32**, 837-838 (1999)  
 J. E. Fergusson, A. M. Greenaway, B. R. Penfold, *Inorg. Chim. Acta*, **71**, 29-34 (1983)  
 K.-P. Frank, *Dissertation*, Universität Tübingen (1983)

## G

J. Galy, R. Enjalbert, G. Jugie, *J. Solid State Chem.*, **47**, 143-150 (1983)

H. P. Geserich, H. D. Hausen, K. Krogmann, P. Stampel, *Phys. Stat. Sol. (A)*, **9**, 187-191 (1972)

R. Glaum, P. Brinkmann, *Staatsexamensarbeit P. Brinkmann*, Universität Bonn (2005)

## H

H. Henke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 311-317 (1993)

H. Hess, H. Hartung, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **344**, 157-166 (1966)

H. Hillebrecht, P. J. Schmidt, H. W. Rotter, G. Thiele, P. Zoennchen, H. Bengel, H.-J. Cantow, S. N. Magonov, M. H. Whangbo, *J. of Alloys Compd.*, **246**, 70-79 (1997)

M. Hoerner, W. Hiller, J. Straehle, *Z. Naturforsch.*, **43**, 981-984 (1988)

P. Hofacker, A. Werth, A. Neuhaus, B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, D. Fenske, *Chem. Zeit.*, **115**, 321 (1991)

R Hoppe, M. Bork, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 1557-1563 (1996)

R Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften*, **49**, 254-255 (1962)

J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., S. 266, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1995)

## I

S. Imhaïne, C. Perrin, M. Sergent, *Mat. Res. Bull.*, **33(6)**, 927-933 (1998)

## J

M. Jansen, *Angew. Chem.*, **99**, 1136-1149 (1987)

## K

Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg, München und J. Wiley & Sons, Frankfurt (1973)

J. Koehler, A. Simon, L. van Wuellen, S. Cordier, T. Roisnel, M. Poulain, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 1683-2690 (2002)

V. Kolesnichenko, D. C. Swenson, L. Messerle, *Inorg. Chem.*, **37**, 3257-3262 (1998)

B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 127-135 (1987)

K. Krogmann, H. D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **358**, 67-81 (1968)

K. Krogmann, *Angew. Chem.*, **81**, 10-17 (1969)

## L

Landold-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer-Verlag, Heidelberg, Göttingen (1962)

K. Lerch, W. Laqua, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **582**, 143-150 (1990)

## M

A. March, *Z. Krist.*, **81**, 285-297 (1932)

J. X. Mi, X. C. Feng, H. Zhang, S. Y. Mao, J. T. Zhao, *Z. Krist.*, **218**, 271-272 (2003)

W. J. Moore, D. O. Hummel, *Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1986)

I. S. Morozov, V. A. Krokhnin, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **8(10)**, 1244-1247 (1963)

N. M. Mott, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979)

U. Müller, *Anorganische Festkörperchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart (1996)

U. Müller, *Acta Cryst. C*, **40**, 915-917 (1984)

U. Müller, I. Lorenz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **463**, 110-116 (1980)

## N

A. Naegele, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 244-249 (2001)

M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 659 (1995)

G. Natta, L. Passerini, *Gazzetta Chimica Italiana*, **58**, 472-484 (1928)

P. T. Nguyen, R. D. Hoffmann, A. W. Sleight, *Mat. Res. Bull.*, **30**, 1055-1063 (1995)

I. Nowak, E. M. Page, D.A. Rice, A. D. Richardson, R. J. French, K. Hedberg, J. S. Ogden, *Inorg. Chem.*, **42**, 1296-1305 (2003)

J. L. Nowinski, I. Abrahams, V. C. Gibson, P. G. Bruce, *J. Solid State Chem.*, **94**, 254-259 (1991)

J. L. Nowinski, P. G. Bruce, Z. V. Hauptmann, V. C. Gibson, A. Shaw, *J. Solid State Chem.*, **89**, 202-207 (1990)

## O

S. Ohba, S. Sato, Y. Saito, *Acta Cryst. B*, **39**, 49-53 (1983)

H. Oppermann, G. Stöver, G. Kunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **387**, 339-345 (1972)

Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology, Vol. 276: Macromolecular Crystallography, (A)*, 307-326 (1997), Eds.: C.W. Carter, R. M. Sweet, Jr. Sweet, Academic Press

## P

V. I. Pakhomov, T. A. Kaidalova, *Kristallografiya*, **19**, 733-736 (1974)

D. J. Palmer, P. G. Dickens, *Acta Cryst. B*, **35(9)**, 2199-2201 (1979)

W. Pauli jr., *Z. Physik*, **41**, 81-102 (1927)

L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH, Weinheim (1962)

R. Pocha, D. Johrendt, N. Bingfang, M. M. Abd-Elmeguid, *J. Am. Chem. Soc.*, **127(24)**, 8732-8740 (2005)

J. Poitras, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.*, **72**, 1675 (1994)

M. A. Popova, T. J. Darvojd, M- A. Gurevich, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **11**, 1236-1238 (1966)

## R

S. Rabe, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 842-844 (1999)

U. Reusch, E. Schweda, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 805-809 (1997)

J. Rijnsdorp, F. Jellinek, *Inorg. Chem.*, **61**, 79-82 (1978)

M. B. Robin, P. Day, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.*, **10**, 247-422 (1967)

M. Ruck, *Acta Cryst C*, **51**, 1960-1962 (1995)

**S**

- A. Sabatini, I. Bertini, *Inorg. Chem.*, **5**(2), 204-206 (1966)  
D. E. Sands, A. Zalkin, R. E. Elson, *Acta Cryst.*, **12**, 21-23 (1959)  
J. Sassmannshausen, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1312-1320 (1994)  
H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **414**, 151-159 (1975)  
H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **479**, 105-112 (1981)  
H. Schäfer, R. Gerken, L. Zylka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534**, 209-215 (1986)  
H. Schäfer, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.*, **76**, 833 (1964)  
H. Schäfer, E. Sibbing, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **305**, 341-348 (1960)  
H. Schäfer, J. Tillack, *J. Less-Common Met.*, **6**, 152 (1964)  
H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **385**, 75-84 (1971)  
H. G. von Schnering, W. Mertin, *Naturwissenschaften*, **51**, 552 (1964)  
P. Schreiber, K. Wieghardt, U. Floerke, H. J. Haupt, *Z. Naturforsch. B*, **42**(11), 1391-1397 (1987)  
L. Schröder, H. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **603**, 69-76 (1991)  
R. S. Seymour, A. W. Pryor, *Acta Cryst. B*, **24**, 968 (1982)  
R. D. Shannon, *Acta Cryst. A*, **32**, 751-767 (1976)  
M. J. Sienko, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5556-5559 (1959)  
M. Simon, G. Meyer; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**, 73-84 (1997)  
M. E. Straumanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 679-683 (1949)  
M. Ströbele, H. J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 488-491 (2002)

**T**

- H. Takahashi, S. Tamaki, S. Sato, *J. Phys. Soc. J.*, **56**, 3593-3597 (1987)  
J. C. Taylor, *Z. Krist.*, **181**, 151-160 (1987)  
D. R. Taylor, J. C. Calabrese, E. M. Larsen, *J. Less. Comm. Met.*, **16**, 721-722 (1977)  
G. Thiele, W. Rink, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **414**, 231-235 (1975)  
V. Tkachev, O. N. Krasochka, L. O. Atovmyan, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **17**, 807 (1977)

- W. Tremel, R. Seshardi, E. W. Finckh, *Chem. i. u. Z.*, **35**(1), 42-58 (2001)

**W**

- N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst. A*, **39**, 158 (1983)  
P. Wang, W. Xu, Y.-Q. Zheng, *Z. Krist.*, **218**, 25 (2003)  
G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH (1997)  
Chiau-Yu Wei, Melodye W. Marks, Robert Bau, Stephen W. Kirtley, Denise B. Bisson, Margaret E. Henderson, Thomas F. Koetzle, *Inorg. Chem.*, **21**, 2556-2565 (1982)  
R. F. Weinland, L. Storz, *Z. Anorg. Chem.*, **54**, 223-243 (1907)  
A. Weiss, H. Witte; *Magnetochemie*, VCH, Weinheim (1973)  
G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press (1987)  
R. J. William, D. R. Dillin, W. O. Milligan; *Acta Cryst. B*, **29**, 1369-1372 (1973)  
P. M. de Wolff, *J. Appl. Cryst.*, **1**, 108 (1968)  
P. M. Woodward, A. W. Sleight, T. Vogt, *J. Phys. Chem. Sol.*, **56**, 1305-1315 (1995)  
P. Würfel, H. D. Hausen, K. Krogmann, P. Stampel, *Phys. Stat. Sol. (A)*, **10**, 537-541 (1972)

**X**

- Z.-W. Xie, B.-M. Wu, T. C. W. Mak, J. Manning, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. (Dalton Trans.)*, **1997**, 1213-1217 (1997)

**Z**

- Y. Q. Zheng, J. Nuss, H. G. von Schnering, *Z. Krist.*, **213**, 472 (1998)  
Y. Q. Zheng, P. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Krist.*, **212**, 55 (1997)  
Y.-Q. Zheng, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1415-1418 (1998)

Druckfehler siehe Druckfehlerverzeichnis

Georg Christoph Lichtenberg, Sudelbücher  
(1742-1799)



## DANKSAGUNGEN

Ich danke Herrn Prof. Dr. Beck herzlich für die Überlassung des interessanten Promotions-themas, die gewährte Förderung und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Glaum danke ich für die Übernahme der Koreferats.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. Jörg Daniels für die Messungen am Diffraktometer, Herrn Dr. Ralph Weisbarth für die EDX-Mesungen sowie Herrn Norbert Wagner für die Leitfähigkeitsmessungen.

Herrn Daniel Becker, Universität Saarbrücken, möchte ich für die Bandstrukturberechnungen und Herrn Dr. Rolf-Dieter Hoffmann sowie Herrn Prof. Rainer Pöttgen von der Universität Münster für die magnetischen Messungen danken.

Herrn Dr. Rudolf Hundt danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und die prompte programmiertechnische Umsetzung von Sonderwünschen in Bezug auf „*KPLOT*“.

Frau Simone Kortus danke ich für ihre Unterstützung bei den Laborarbeiten sowie für das Korrekturlesen der Arbeit. Hierfür gebührt außerdem Dank Herrn Ingo Hentschel und Herrn Dr. Ralph Weisbarth.

Dank gebührt auch Frau Bärbel Knopp für die Wägungen der Proben für die magnetischen Messungen sowie für die fruchtbaren Diskussionen in Fragen der Synthese und Analytik.

Desweiteren bedanke ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts für Anorganische Chemie, die auf verschiedene Art und Weise zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank für die gewährte Unterstützung in guten wie in schwierigen Zeiten gilt meiner Familie und meinen Freunden.

