

Darstellung und Strukturbestimmung von
Halogenooxometallaten des Niobs und Tantals
mit einwertigen Kationen

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)
DER JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN
FACHBEREICH CHEMIE

vorgelegt von
Jairo Bordinhão, M. Sc.
aus São Francisco de Assis, Brasilien

Giessen 1999

„Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes“

D 26

Dekan: Prof. Dr. R. Renkawitz

1. Referent: Prof. Dr. J. Beck

2. Referent: Prof. Dr. R. Gruehn

Tag der mündlichen Prüfung: 12.11.1999

***navigare necesse,
vivere non est necesse***

Pompeu, römischer General,
106-48 a.C., an seine Seemänner, die aus Angst
vor dem Krieg nicht zur See fahren wollten, *cf. Plutarco, in Vida de Pompeu*

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Die Halogenooxometallate von Niob und Tantal	1
2.	Halogenooxoniobate als eindimensionale Polymere	12
2.1	Tl[NbOCl ₄] - Ein Chlorooxoniobat mit einer eindimensional- polymeren Struktur	12
2.1.1	Darstellung von Tl[NbOCl ₄]	12
2.1.2	Strukturbestimmung von Tl[NbOCl ₄]	12
2.1.3	Diskussion der Struktur von Tl[NbOCl ₄]	16
2.2	Tl[NbOBr ₄] - Ein Bromooxoniobat mit eindimensionaler und polarer Struktur	22
2.2.1	Darstellung von Tl[NbOBr ₄]	22
2.2.2	Strukturbestimmung von Tl[NbOBr ₄]	22
2.2.3	Diskussion der Struktur von Tl[NbOBr ₄]	26
2.3	Die Kristallstrukturen von Tl[NbOCl ₄] und Tl[NbOBr ₄] - Übereinstimmungen, Unterschiede und Vergleiche mit bekannten Verbindungen mit ähnlichen Baugruppen	32
2.4	Das eindimensional-polymere NH ₄ [NbOBr ₄]	35
2.4.1	Darstellung von NH ₄ [NbOBr ₄]	35
2.4.2	Strukturbestimmung von NH ₄ [NbOBr ₄]	35
3.	Halogenooxoniobate und -tantalate als zweidimensionale Polymere	37
3.1	Zweidimensional-polymere Chlorooxoniobate in den Strukturen von M ₂ [Nb ₃ O ₅ Cl ₇] (M = Rb,Cs)	37
3.1.1	Darstellung von Rb ₂ [Nb ₃ O ₅ Cl ₇] und Cs ₂ [Nb ₃ O ₅ Cl ₇]	37

3.1.2	Strukturbestimmung von $\text{Rb}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $\text{Cs}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$	37
3.1.3	Diskussion der Struktur von $\text{Rb}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $\text{Cs}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$	43
3.2	$\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_5]$ - Ein Chlorooxotantalat mit einem polymeren, bandförmigen Anion	50
3.2.1	Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$	50
3.2.2	Strukturbestimmung von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$	50
3.2.3	Diskussion der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$	54
4.	Halogenooxonioate als diskrete Moleküle	60
4.1	Die kubische Phase $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$	60
4.1.1	Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$	60
4.1.2	Strukturbestimmung von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$	60
4.1.3	Diskussion der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$	63
4.2	Ein kubisches Thallium-Hexachloroniobat	68
4.2.1	Darstellung des Thallium-Hexachloroniobats	68
4.2.2	Strukturbestimmung von $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$	68
4.2.3	Diskussion der Struktur von $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$	71
5.	Eine Neubestimmung der Struktur von NbOCl_3 durch Pulverbeugung	76
5.1	Darstellung von NbOCl_3	76
5.2	Nichtlineare optische Effekte an NbOCl_3	77
5.3	Strukturuntersuchung von NbOCl_3 durch Röntgenbeugung am Pulver	80
5.4	Diskussion der Struktur von NbOCl_3	84
6.	Zusammenfassung	88
7.	Anhang	92

7.1	Verwendete Ausgangsverbindungen	92
7.2	Präparative Arbeitsmethodik	93
7.2.1	Vakuumapparatur und Schutzgas-Handschuhkasten	93
7.2.2	Verwendete Reaktionsgefäße	94
7.2.3	Verwendete Ofenanlage	94
7.2.4	Auswählen und Abfüllen von Einkristallen	94
7.2.5	Röntgenographische Untersuchungsmethoden	94
7.3	Verwendete Rechner und Rechenprogramme	95
7.3.1	Verwendete Rechner	95
7.3.2	Verwendete Rechenprogramme	95

8. Literaturverzeichnis (alphabetisch geordnet) 96

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

1	Strukturausschnitt aus dem kettenförmigen NbOCl_3	2
2	Blick auf die Elementarzelle von NbOCl_3	2
3	Das dimere $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Anion in der Struktur von $[\text{NbCl}_4(\text{diars})_2][\text{NbOCl}_4]$	3
4	Strukturausschnitt aus dem kettenförmigen MoOBr_3	4
5	Strukturausschnitt aus dem kettenförmigen WOI_3	6
6	Strukturausschnitt aus den polymeren $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Ionen in $(\text{NH}_4)_2[\text{NbOBr}_4]$ und dem $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Strang in $\text{Te}_6[\text{NbOCl}_4]_2$	7
7	Das $[\text{M}_3\text{O}_5\text{X}_7]^{2-}$ -Anion ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in den Strukturen von ... $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Ta}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$	8
8	Die verschiedenen Baugruppen in Chloro- und Bromooxometallaten von Nb und Ta	11
9	Die Elementarzelle von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$	17
10	Die Elementarzelle von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ mit Blick entlang der b-Achse	17
11	Strukturausschnitt aus dem polymeren $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Anion in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$	18
12	Stereoskopische Darstellung der Umgebung um das Tl^+ -Kation in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$	19
13	Polyedrische Darstellung der Umgebung um das Tl^+ -Kation in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$	20
14	Darstellung der Elementarzelle von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$	27
15	Die Elementarzelle von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ in einem Blick entlang der b-Achse ..	27
16	Strukturausschnitt aus dem polymeren $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Strang in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$	28
17	Stereoskopische Darstellung der Umgebung um das Tl^+ -Kation in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$	29
18	Das Koordinationspolyeder des Tl^+ -Kations in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$	30
19	Strukturausschnitt aus den polymeren $[\text{NbOX}_4]^-$ -Stränge in $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ und $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$	34

20	Strukturausschnitt aus dem polymeren Chlorooxonionat $[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{2-}$ in der Struktur von $\text{M}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ (M = Rb, Cs)	44
21	Die Elementarzelle von $\text{M}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ (M = Rb, Cs) mit Blick auf die a,c-Ebene	44
22	Die Koordination der Niobatome durch Chlor- und Sauerstoffatome in der Struktur von $\text{M}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ (M = Rb, Cs)	46
23	Stereoskopische Darstellung der Koordination des Rb- bzw. Cs-Kations durch Chloratome in der Struktur von $\text{M}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ (M = Rb, Cs)	47
24	Das Koordinationspolyeder um das M-Atom in der Struktur von $\text{M}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ (M = Rb, Cs)	47
25	Strukturausschnitt aus dem polymeren Chlorooxonionat $[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]^{2-}$ in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_3\text{O}_3\text{Cl}_6]$	55
26	Die Elementarzelle von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_3\text{O}_3\text{Cl}_6]$ mit Blick auf die a,c-Ebene	55
27	Die Koordination der Tantaltome durch Chlor- und Sauerstoffatome in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$	56
28	Stereoskopische Darstellung der Koordination der Cs-Kationen in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$	57
29	Die Koordinationspolyeder um die Cs-Kationen in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$	58
30	Die Koordination des Niobatoms durch Chlor- und Sauerstoffatome in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$	65
31	Die Elementarzelle von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$	65
32	Die Koordination des Cs^+ -Kations durch die Dreieckflächen von vier umgebenden NbOCl_5 -Oktaeders und in Form eines Kubooktaeders	66
33	Das Cs^+ -Kation und die Cl^- -Anionen in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ in einer stereoskopischen Darstellung.	66
34	Die Koordination des Niobatoms durch Chloratome in der Struktur von $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$	72
35	Die Elementarzelle von $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$	73
36	Die Koordination des Tl^+ -Kations durch die Dreieckflächen von vier umgebenden NbCl_6 -Oktaeders und in Form eines Kubooktaeders	74

37	Das Tl^+ -Kation und die Cl^- -Anionen in der Struktur von $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$ in einer stereoskopischen Ansicht	74
38	Der SHG-Effekt am NbOCl_3	79
39	Gemessenes Diffraktogramm von NbOCl_3	82
40	Strukturausschnitt aus dem kettenförmigen NbOCl_3	86
41	Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von NbOCl_3	86

Tabellenverzeichnis

1	Kristallographische Daten von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$	14
2	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} der Atome von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$	15
3	Koeffizienten U^{ij} der Atome von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$	15
4	Bindungslängen und Winkel [°] in $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$	21
5	Kristallographische Daten von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$	24
6	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} der Atome von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$	25
7	Koeffizienten U^{ij} der Atome von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$	25
8	Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$	31
9	Kristallographische Daten von $\text{Rb}_2[\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Cl}_7]$	39
10	Kristallographische Daten von $\text{Cs}_2[\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Cl}_7]$	40
11	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} der Atome von $\text{Rb}_2[\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Cl}_7]$	41
12	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} der Atome von $\text{Cs}_2[\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Cl}_7]$	41
13	Koeffizienten U^{ij} der Atome von $\text{Rb}_2[\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Cl}_7]$	42
14	Koeffizienten U^{ij} der Atome von $\text{Cs}_2[\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Cl}_7]$	42
15	Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in der Struktur von $\text{M}_2[\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Cl}_7]$.	48,49
16	Kristallographische Daten von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$	52
17	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} der Atome von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$	53
18	Koeffizienten U^{ij} der Atome von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$	53
19	Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$. . .	58,59
20	Kristallographische Daten von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$	62
21	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} der Atome von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$	63
22	Koeffizienten U^{ij} der Atome von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$	63
23	Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$. . .	67

24	Kristallograpische Daten von $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$	70
25	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} der Atome von $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$	71
26	Koeffizienten U^{ij} der Atome von $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$	71
27	Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$	75
28	Kristallograpische Daten von NbOCl_3	83
29	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} der Atome von NbOCl_3	83
30	Bindungslänge [pm] und Winkel [°] in NbOCl_3	87

1 Einleitung

1.1 Die Halogenooxometallate* von Niob und Tantal

Die Kristallchemie der Chloro- und Bromooxometallate von Niob und Tantal ist im Gegensatz zu den entsprechenden Fluorooxometallaten wenig untersucht.

Während Strukturaufklärungen von Fluorooxonibaten bzw. -tantalaten zahlreich in der Literatur vorhanden sind, findet man für die entsprechenden Chloro- und Bromooxometallate wenige strukturelle Informationen. Außerdem sind viele der veröffentlichten Kristallstrukturen unvollständig beschrieben, was zu unpräzisen Interpretationen der Ergebnisse führt. Die bisherigen veröffentlichten Beispiele zeigen jedoch die strukturelle Vielfalt, die in dieser Substanzklasse auftreten kann.

Die erste Strukturbestimmung eines Niobhalogenidoxids erschien 1959. SANDS, ZALKIN und ELSON¹ berichteten über die Kristallstruktur von NbOCl_3 . Nach Angaben von SANDS et al. kristallisiert NbOCl_3 tetragonal in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P4_2/mnm$ und seine Struktur besteht aus planaren, chloroverbrückten Nb_2Cl_6 -Gruppen, die über symmetrische Nb-O-Nb-Bindungen zu unendlichen Doppelketten verknüpft sind. Die Struktur ließ sich allerdings nicht vollständig verfeinern. Über anisotrope Auslenkungsparameter der Sauerstoff- und Niobatome wurde nicht berichtet. Ein Ausschnitt der kettenförmigen Struktur des NbOCl_3 gemäß der Veröffentlichung von SANDS et al. ist der Abbildung 1 dargestellt. Die Abbildung 2 zeigt einen Blick auf die Elementarzelle von NbOCl_3 entlang der c-Achse.

NbOCl_3 dient als Aristotyp der MOX_3 -Strukturfamilie, zu der die Trihalogenidoxide von Metallen der 5., 6. und 7. Nebengruppe wie MoOCl_3 , MoOBr_3 , WOCl_3 , WOBr_3 , WOI_3 und

* Die modernen Regeln für die Nomenklatur anorganischer Substanzen verlangen bei Komplexen mit mehreren verschiedenen Liganden oder auch neutralen salzartigen Metallverbindungen mit verschiedenen Anionen das Alphabet als hierarchischen Ordner zu verwenden. Die Bezeichnungen „Halogenooxometallate“ oder „Chlorooxonibat“ sind in Übereinstimmung mit dieser Regel gewählt worden. Die Reihenfolge der Elemente in den chemischen Formeln wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, z.B. „ NbOCl_3 “, das korrekt „ NbCl_3O “ geschrieben werden müsste, ist jedoch in sehr vielen Originalarbeiten und auch Lehrbüchern noch nicht der neuen Regelung angepasst. In dieser Arbeit wird für die chemischen Formeln noch die alte Schreibweise verwendet.

¹ D. E. SANDS, A. ZALKIN, R. E. ELSON; *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 21-23

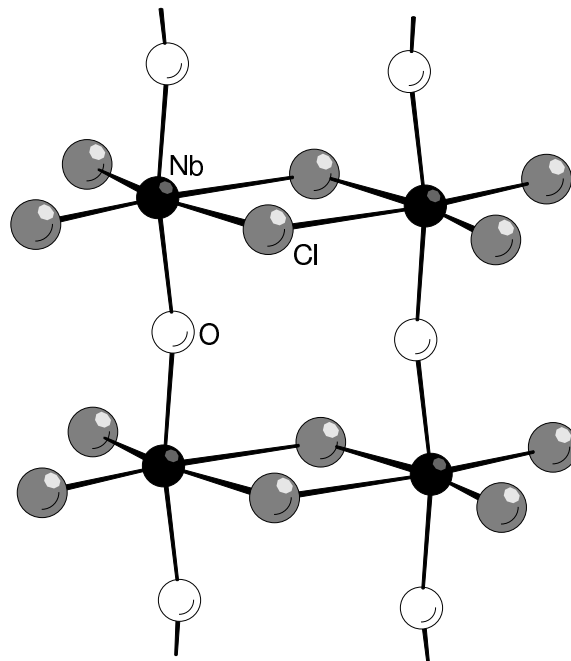


Abb.1: Strukturausschnitt aus dem kettenförmigen NbOCl_3 gemäß dem Strukturmodell von SANDS, ZALKIN und ELSON. Die planaren Nb_2Cl_6 -Einheiten sind durch symmetrische Oxobridgen miteinander verbunden.

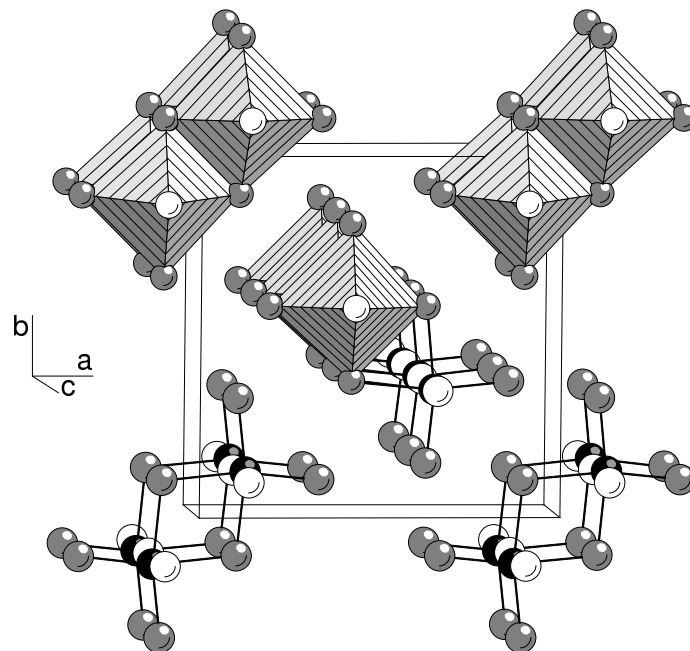


Abb.2: Blick auf die Elementarzelle von NbOCl_3 entlang der kristallographischen c-Achse in einer kombinierten Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung.

$\text{TcOBr}_3^{2-6)}$ gehören. Typisch für diese Halogenidoxide ist die M-O-Valenzschwingungsfrequenz bei $680\text{--}810\text{ cm}^{-1}$, die auf das verbrückende Sauerstoffatom hinweist. Eine zweite Strukturvariante von Substanzen dieses Formeltyps zeigt dagegen terminal gebundene Sauerstoffatome, was in ihren Schwingungsspektren durch eine M-O-Valenzschwingungsfrequenz bei etwa 1000 cm^{-1} angedeutet wird. Zu dieser Substanzklasse gehören die monokline Form des MoOCl_3 , TcOCl_3 und $\text{ReOBr}_3^{7-8)}$. Von Niob ist diese Art von M-O-Bindung in der Struktur von $[\text{NbCl}_4(\text{diars})_2][\text{NbOCl}_4]^{9)}$ bekannt. Das $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Anion in dieser Verbindung besteht aus einem chloroverbrückten Doppeloktaeder mit *trans*-ständigen, terminal gebundenen O-Atomen. Die Struktur dieses $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Anions ist in der Abbildung 3 dargestellt.

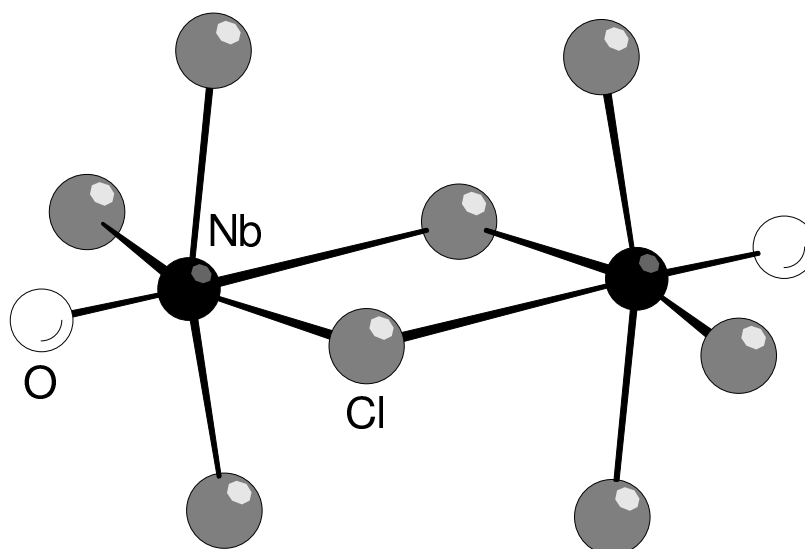


Abb.3: Das dimere $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Anion in der Struktur von $[\text{NbCl}_4(\text{diars})_2][\text{NbOCl}_4]$.

Die 1970 von DREW und TOMKINS³⁾ vorgestellte Kristallstruktur von MoOBr_3 warf neue Fragen über die Korrektheit der Strukturbestimmung von NbOCl_3 auf. Obwohl

² G. D. A. FOWLES, J. L. FROST; *Chem. Com.* **9** (1966) 252

³ M. G. B. DREW, I. B. TOMKINS; *Acta Crystallogr.* **B-26** (1970) 1161-1165

⁴ M. MERCER; *J. Chem. Soc.* **9** (1966) 252

⁵ B. KREBS, C. BRENDDEL, H. SCHÄFER; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **553** (1987) 127-135

⁶ P. C. CROUCH, G. D. A. FOWLES, J. L. FROST; P. R. MARSCHALL, R. A. WALTON; *J. Chem. Soc. A* (1968) 1061

⁷ G. FERGUSON, M. MERCER, D. W. A. SHARP; *J. Chem. Soc. A* (1969) 2415-2418

⁸ M. G. B. DREW, I. B. TOMKINS; *J. Chem. Soc. A* (1970) 22

⁹ J. C. DEWAN, D. L. KEPPERT, C. L. RASTON, A. H. WHITE; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 2031-2038

MoOBr_3 in der gleichen Raumgruppe $P4_2/mnm$ und mit ähnlichen Gitterkonstanten kristallisiert, gelang es den Autoren nicht, die Molybdänatome in der Ebene der Halogenatome zu positionieren, im Gegensatz zum Nb-Atom in der Struktur von NbOCl_3 . An einem ersten Strukturmodell wurden die aus der NbOCl_3 -Strukturverfeinerung erhaltenen Lagen angenommen. Nach der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturkoeffizienten erhielten DREW und TOMKINS ein extrem elongiertes thermisches Auslenkungsellipsoid für das Mo-Atom, dessen Koeffizient in Richtung der Mo-O-Achse etwa vierzehnmal größer war als in der Ebene der Halogenatome. Ein zweites Strukturmodell ging davon aus, daß das Mo-Atom sich außerhalb der Ebene der Halogenatome befindet und als Folge alternierende kurze und lange Mo-O-Bindungen entstehen. Dieses Modell war allerdings nur mit zwei, jeweils zu 50% besetzten Mo-Positionen oberhalb und unterhalb der Ebene der Halogenatome zu verfeinern. Trotz der statistischen Besetzung der Mo-Lagen wurde dieses zweite Strukturmodell als korrekt angenommen. Die Fehlordnung kann laut den Autoren durch eine meroedrische Kristallverzwillingung erklärt werden. Die Abbildung 4 zeigt einen Ausschnitt der Struktur des MoOBr_3 nach DREW und TOMKINS.

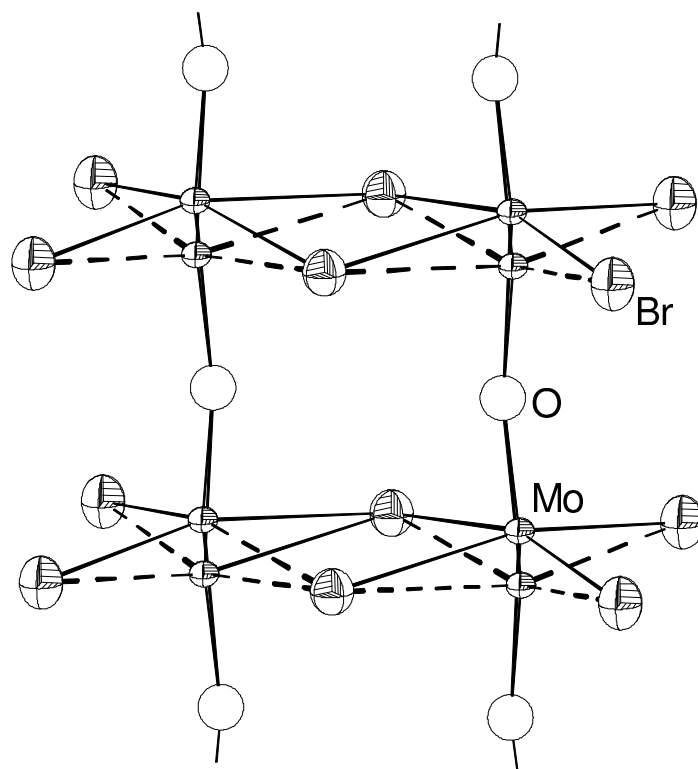


Abb.4: Strukturausschnitt aus dem kettenförmigen MoOBr_3 mit den statistisch verteilten Mo-Atomen oberhalb und unterhalb der Ebene der umgebenden Halogenatome.

Mit den Ergebnissen der MoOBr_3 -Strukturbestimmung versuchten DREW und TOMKINS, die Kristallstruktur von NbOCl_3 erneut zu verfeinern. Ihnen war allerdings nicht möglich zu bestätigen, ob die Lage des Nb-Atoms in der gleichen Ebene der Halogenatome liegt oder aus dieser Ebene ausgerückt ist.

Vermutlich wurden die früheren Strukturuntersuchungen durch zwei Eigenschaften der Oxidtrihalogenide von Mo und Nb erschwert. Zum einen sind diese Substanzen sehr luftempfindlich, zum anderen führt das extrem anisotrope Kristallwachstum zu faserigen, watteartigen Produkten. Einzelne, geordnete und große Kristalle sind nach den gängigen Kristallisationsverfahren nicht zu erhalten. Die untersuchten Kristalle waren daher wahrscheinlich verzwillingt, was zu inkorrekten Zuordnungen der kristallographischen Raumgruppe führte.

Für die Kristallstrukturen von NbOBr_3 und den Tantal-Trihalogenidoxiden gibt es in der Literatur keine vollständigen Strukturbestimmungen weder am Pulver noch am Einkristall. Da NbOBr_3 und NbOCl_3 analoge Pulverdiffraktogramme zeigen, sind sie wahrscheinlich isotyp.

Die 1987 veröffentlichte Kristallstruktur eines analog zusammengesetzten Trihalogenidoxids eines Metalles der VI. Nebengruppe, des WOI_3 , trug zur weiteren Diskussion um die korrekte Struktur des NbOCl_3 bei. Das von KREBS, BRENDDEL und SCHÄFER⁵⁾ vorgestellte WOI_3 kristallisiert ebenfalls wie NbOCl_3 und MoOBr_3 tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ und ähnlicherweise besteht seine Kristallstruktur aus oxoverbrückenden M_2Cl_6 -Einheiten. Im Gegensatz zu der Struktur des MoOBr_3 liegen hier die W- und Cl-Atome in der gleichen Ebene, so daß die O-Atome sich in der Mitte von zwei benachbarten M_2X_6 -Einheiten befinden und äquidistante W-O-W-O-Ketten entstehen. Die Struktur wurde mit Röntgenbeugungsdaten eines Einkristalls bestimmt und bis auf sehr kleine R-Werte verfeinert, was der Strukturbestimmung eine gute Zuverlässigkeit bescheinigt. Ein Strukturausschnitt aus dem kettenförmigen WOI_3 ist in der Abbildung 5 dargestellt.

In der Strukturchemie der höherwertigen Wolframhalogenidoxide ist die Struktur von WOI_3 einzigartig. Die W(VI)-Halogenidoxide WOF_4 ¹⁰⁾, WOCl_4 ¹¹⁾ und WOBr_4 ¹²⁾ haben

¹⁰⁾ A. J. EDWARDS, G. R. JONES; *J. Chem. Soc. A* (1968) 2074-2078

¹¹⁾ H. HESS, H. HARTUNG; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **344** (1966) 157-156

¹²⁾ U. MÜLLER; *Acta Crystallogr.* **C40** (1994) 915-917

alle, obwohl unterschiedlich verknüpft, quadratisch-pyramidale WOX_4 -Einheiten als Baueinheiten.

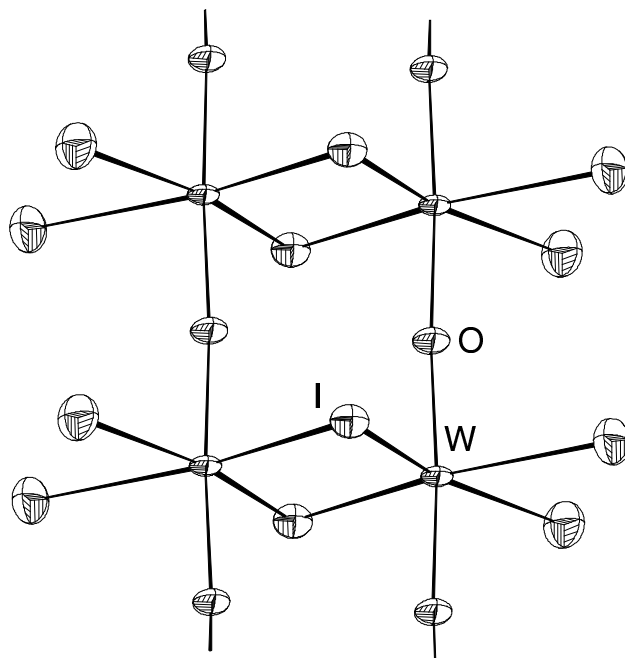


Abb.5: Strukturausschnitt aus dem kettenförmigen WOI_3 mit den planaren, oxoverbrückten W_2I_6 -Einheiten.

Eine typische Eigenschaft der Halogenooxometallate von Nb und Ta ist ihre Tendenz zur Bildung von Tetrahalogenooxometallat-Anionen. Häufig entstehen dabei Anionen der allgemeinen Formel $[\text{MOX}_4]^-$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), die allesamt eine quadratisch-pyramidale Struktur haben. Diese Anionen sind häufig durch asymmetrische Oxobrücken zu Strängen assoziiert, in denen kurze und lange $\text{M}-\text{O}$ -Abstände alternieren und die damit eine polare Struktur haben. So findet man die strangartigen $[\text{MOX}_4]^-$ -Polyanionen in den Strukturen von $\text{Se}_9[\text{NbOCl}_4]_2$ ¹³, $\text{Te}_7[\text{NbOX}_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)¹⁴, $\text{Te}_6[\text{NbOCl}_4]_2$ ¹⁵. Auch hier tritt oft das Phänomen der Fehlordnung des Metallatoms auf. Durch Symmetrie bedingt, z.B. ein Inversionszentrum auf der $\text{M}-\text{O}$ -Achse oder eine Spiegelebene durch die vier Halogenatome, erhält das Metallatom bei der Strukturverfeinerung ein gelängtes Schwingungsellipsoid oder muß auf zwei Lagen verteilt sein. Die Polarität des Stranges

¹³ A. FISCHER; *Dissertation, Universität Giessen*. (1996)

¹⁴ J. BECK, G. BOCK; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994) 1971-1975

¹⁵ J. BECK, G. BOCK; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 823-828

geht damit ebenfalls verloren. Die polymeren Anionen $[\text{NbOBr}_4]^-$ in $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ ¹⁶⁾ und $[\text{NbOCl}_4]^-$ in $\text{Te}_6[\text{NbOCl}_4]_2$ stellen solche Fehlordnungsfälle dar (Abbildung 6).

Solche eindimensional-polymeren Anionenarrangierungen sind auch von Vanadium, Molybdän und Wolfram bekannt. Beispiele sind die Stränge in $\text{Te}_8[\text{VOCl}_4]_2$ ¹⁷⁾, $[\text{Te}_{15}\text{X}_4][\text{MOX}_4]_2$ (M = Mo, W; X = Cl, Br)¹⁸⁾ und $\text{Te}_6[\text{WOCl}_4]_2$ ¹⁹⁾. Alle zeichnen sich durch die pyramidale Gestalt der monomeren Baueinheiten und alternierend kurze und lange M-O-Abstände aus.

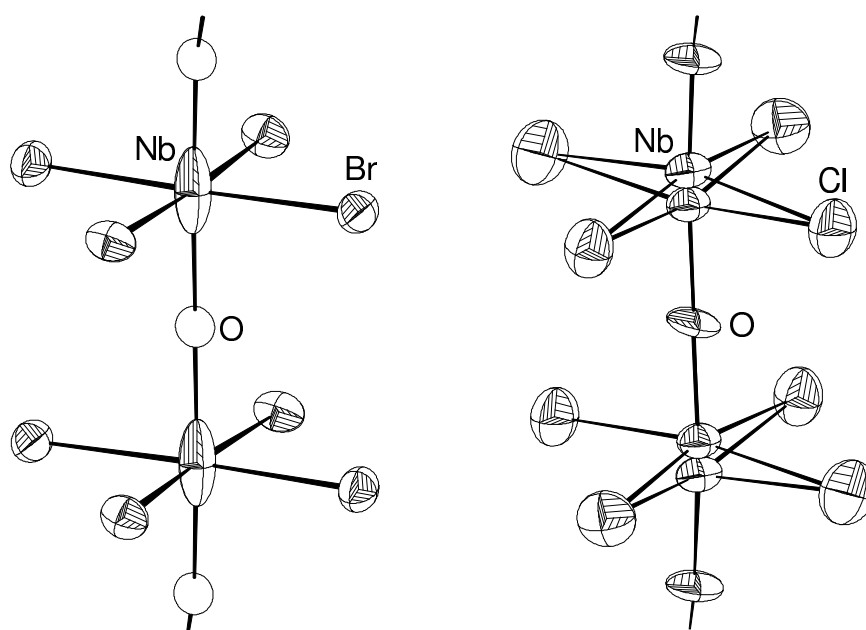


Abb.6: Strukturausschnitte aus den polymeren $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Ionen in $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ mit stark gelängten Schwingungsellipsoiden für die Nb-Atome (links) und dem $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Strang mit den fehlgeordneten Nb-Atomen in der Struktur von $\text{Te}_6[\text{NbOCl}_4]_2$ (rechts).

Vom Tantal kennt man kein $[\text{TaOX}_4]^-$ -Polyanion. Mit ähnlichem Strukturaufbau sind jedoch die zentrosymmetrischen, dimeren Anionen $[\text{M}_2\text{OX}_{10}]^{2-}$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) bekannt, die aus eckenverknüpften TaOX_5 -Doppeloktaedern bestehen. Solche Anionen treten meist in Anwesenheit von großen Kationen wie Te_4^{2+} und $[\text{PMe}_3\text{Ph}]^+$ auf. So findet

¹⁶⁾ M. HÖRNER, W. HILLER, J. STRÄHLE; *Z. Naturforsch.* **43b** (1988) 981-984

¹⁷⁾ J. BECK, G. BOCK; *Ang. Chem.* **34** (1995) 2559-2561

¹⁸⁾ J. BECK, M. A. PELL, J. RICHTER, J. A. IBERS; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 473-478

¹⁹⁾ J. BECK; *Chem. Ber.* **128** (1994) 23-27

man in der Literatur Angaben über die Kristallstrukturen von $\text{Te}_4[\text{Nb}_2\text{OCl}_{10}]^{20)}$, $\text{Te}_4[\text{Ta}_2\text{OBr}_{10}]^{21)}$ und $[\text{PMe}_3\text{Ph}]_2[\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}]^{22)}$. In diesen Verbindungen sind die Metallatome ausschließlich durch symmetrische Oxobrücken verbunden, das Metallatom und die Halogenatome liegen in der gleichen Ebene.

Die Halogenooxometallate von Niob und Tantal können auch zweidimensionale bandförmige Polymere bilden. So sind die Strukturen von $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{23)}$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Ta}_3\text{O}_5\text{Br}_7]^{24)}$ bekannt.

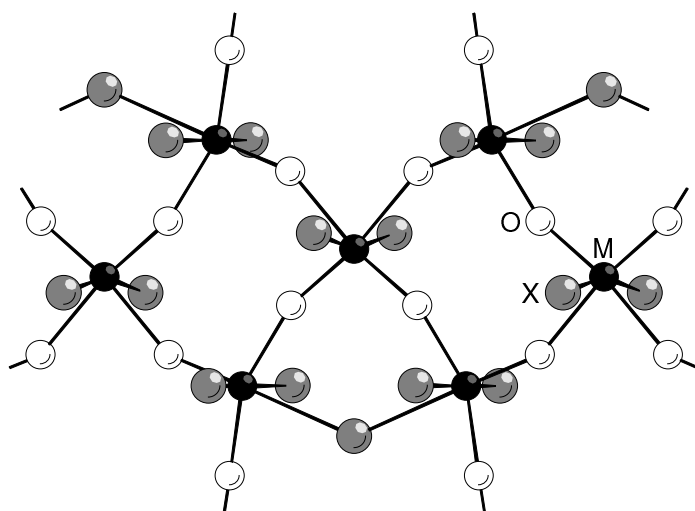


Abb.7: Das $[\text{M}_3\text{O}_5\text{X}_7]^-$ -Anion ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in den Strukturen von $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Ta}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$. Die oktaedrisch umgebenen Metallatome sind durch Halogeno- und Oxobrücken zu einem zweidimensionalen schichtförmigen Polymer miteinander verknüpft.

Dreidimensionale Verknüpfungen treten bei solchen Oxoverbindungen auf, in deren Struktur sich durch Sauerstoffatome eckenverknüpfte Oktaeder befinden. Hierbei kennt man beispielsweise neben zahlreichen Fluorooxometallaten die Strukturen von Halogenidoxiden von seltenen Erdmetallen wie $\text{LaNb}_2\text{O}_6\text{Cl}^{25)}$, $\text{Sm}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{Cl}_2^{26)}$ und

²⁰ M. J. COLLINS, R. J. GILLESPIE, J. W. SOLKS, J. F. SAWYER; *Acta Cryst.* **C43** (1987)

²¹ J. BECK, G. BOCK; *Z. Naturforsch.* **B51** (1996) 119-126

²² F. A. COTTON, R. C. NAJJAR; *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1866-1869

²³ U. REUSCH, E. SCHWEDA; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 805-809

²⁴ K.-P. FRANK; *Dissertation, Universität Tübingen* (1983)

²⁵ J. C. CALABRESE, L. H. BRIKNER, C. M. FORIS; *J. Sol.State Chem.* **48** (1983) 142-143

²⁶ G. GUO, M. WANG, J. CHEN, J. HUANG, Q. ZHANG; *J. Sol.State Chem.* **113** (1994) 434-437

$\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ ²⁷⁾. Ein interessantes Beispiel bietet die Struktur von $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ ²⁸⁾, in der die Nb-Atome durch Oxo- und Chlorbrücken dreidimensional miteinander verbunden sind.

Eine andere weitverbreitete Strukturvariante der Halogenooxonioabate und -tantalate sind die diskreten, verzerrt oktaedrisch umgebenen $[\text{MOX}_4\text{L}]$ -Anionen ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), wobei L ein weiteres Halogenidion sein kann oder ein neutrales, nukleophiles Molekül wie CH_3CN . So wurde 1964 durch magnetische-, IR- und Pulverbeugungs-untersuchungen an Oxochloriden der Elemente Nb, Mo, Cr und W über die Struktur von $\text{Cs}_2(\text{NbOCl}_5)$ ²⁹⁾ berichtet. Die Verbindung kristallisiert in der hochsymmetrischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ im K_2PtCl_6 -Typ³⁰⁾ mit statistischer Lageverteilung des Anions, wodurch es nicht möglich war, die genaue Struktur des Ions und den Nb-O-Abstand zu ermitteln. 1980 gelang es U. MÜLLER und I. LORENZ, das $[\text{NbOCl}_5]^-$ -Ion in Form des triklin kristallisierenden Tetraphenylarsonium-Salzes $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{NbOCl}_5] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ³¹⁾ zu erhalten. Da in dieser Struktur alle Atome des $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ -Ions eine allgemeine Lage in der Elementarzelle einnehmen, war es möglich, seine Struktur zweifelsfrei zu bestimmen. Die Stabilisierung des monomeren Anions kann auch durch Anlagerung eines neutralen, nukleophilen Moleküls wie CH_3CN erreicht werden, wie W. HILLER und J. STRÄHLE 1983 in der Struktur von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Me}][\text{NbOCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})]$ ³²⁾ fanden. Auch das dimere $[\text{Nb}_2\text{OCl}_9]^-$ -Anion in der Struktur von $[\text{C}_4\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Nb}_2\text{OCl}_9]$ ³³⁾ kann als ein Akzeptor-Donor-Komplex zwischen dem $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Anion und einem NbCl_5 -Molekül aufgefaßt werden. Kristallstrukturen von monomeren Bromo- oder Chlorooxometallaten von Tantal sind bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Alle bisher bekannten und in dieser Arbeit vorgestellten Halogenooxonioabate und -tantalate lassen sich in vier verschiedenen Gruppen gemäß der Baueinheit bzw. des Polymerisationsgrads des Anions einteilen. Diese Baugruppen können formal von der bereits oben beschriebenen Struktur des NbOCl_3 abgeleitet werden, wie in der Abbildung 8 dargestellt ist.

²⁷⁾ U. SCHAFFRATH, R. GRUEHN; *J. Less-Common Metals* **137** (1988) 552-552

²⁸⁾ H. G. von SCHNERING, W. MERTIN; *Naturwissen.* **51** (1964) 61-73

²⁹⁾ D. BROW; *J. Chem. Soc.* (1964) 4944-4948

³⁰⁾ R. J. WILLIAM, D. R. DILLIN, W. O. MILLIGAN; *Acta Crystallogr.* **B29** (1973) 1369-1372

³¹⁾ U. MÜLLER, I. LORENZ; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **463** (1980) 110-116

³²⁾ W. HILLER, J. STRÄHLE; *Z. Naturforsch.* **39b** (1984) 107-110

³³⁾ E. HEY, F. WELLER, K. DEHNICKE; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502** (1983) 45-54

Die erste Gruppe (**A**) enthält diskrete, oktaederförmige $[\text{MOX}_5]^{2-}$ -Ionen, die Halogenatome können auch durch andere Donormoleküle, z. B. CH_3CN , ersetzt sein.

Die zweite Gruppe (**B**) enthält über Halogenobrücken assoziierte, dimere Anionen $[(\text{MOX}_4)]_2$.

Die dritte Gruppe (**C**) enthält pyramidale MOX_4 -Einheiten ($\text{X} = \text{Cl}; \text{Br}$), die über Oxobrücken zu eindimensional, polymeren Strängen verknüpft sind.

Die vierte Gruppe (**D**) enthält zweidimensional ausgedehnte Polymere. Die $\text{M}_a\text{O}_b\text{X}_c$ -Baugruppen ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sind hier über Oxo- und Chloro- bzw. Bromobrücken verknüpft.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Darstellung und Strukturaufklärung neuer Halogenooxonioate bzw. -tantalate. Durch Umsetzung von Halogenidoxiden von Niob und Tantal mit Halogeniden von Alkalimetallen, Thallium und Ammonium sollte erforscht werden, welche Kationen einen bestimmten Assoziationsgrad der MOX_4 -Gruppen bewirken. Die neuen Verbindungen sollten unter Bedingungen des chemischen Transportes in einkristalliner Form dargestellt werden, um Kristallstrukturbestimmungen durchführen zu können.

Ein anderer Schwerpunkt liegt auf der Strukturuntersuchung von NbOCl_3 durch Pulverdiffraktometrie. Durch entsprechende physikalische Untersuchungen sollte die Entscheidung zugunsten eines zentrosymmetrischen oder nichtzentrosymmetrischen Strukturmodells möglich sein und ein neuer Strukturvorschlag für diese Problemstruktur erarbeitet werden.

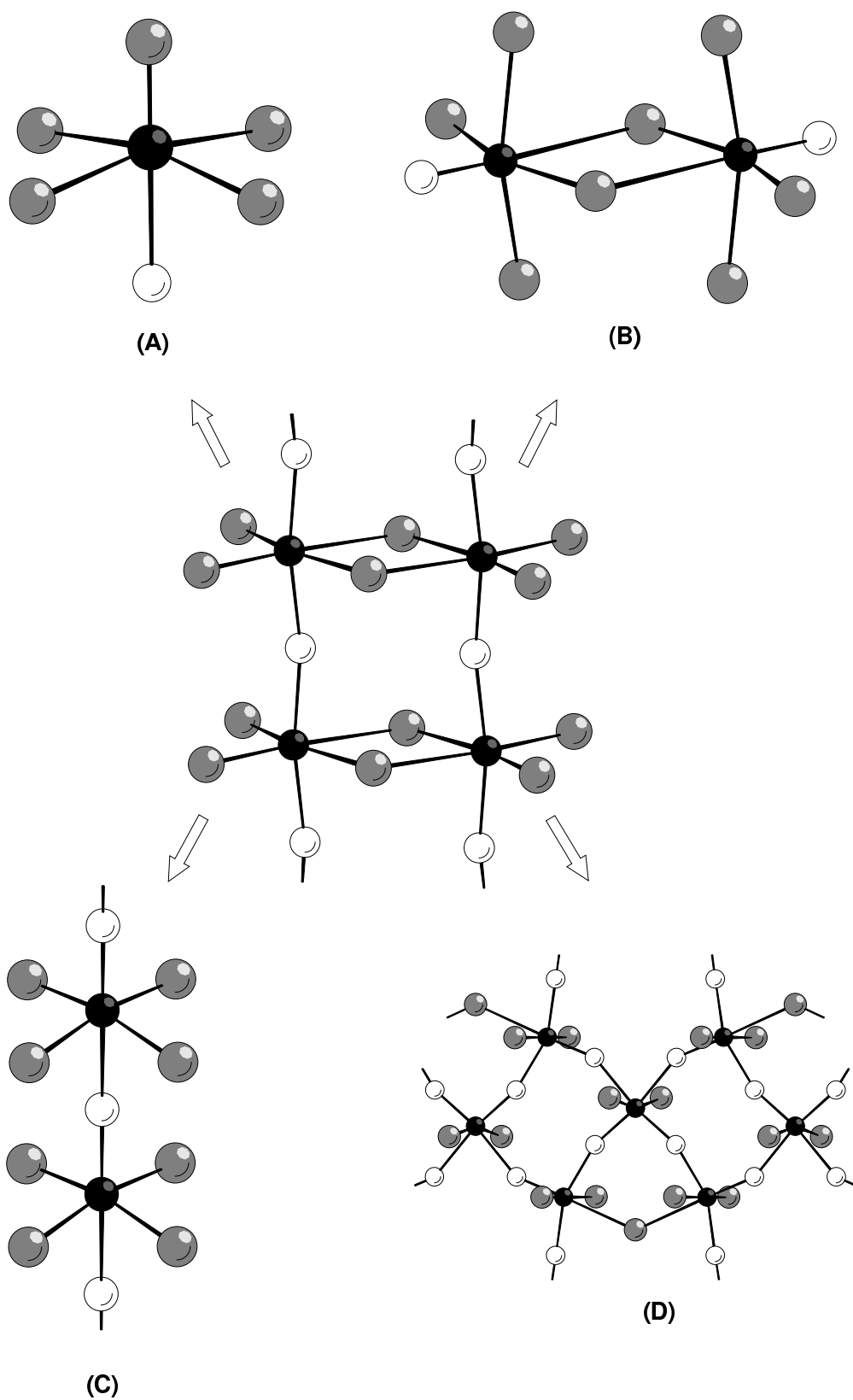


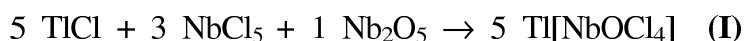
Abb.8: Die verschiedenen Baugruppen in Chloro- und Bromooxometallaten von Nb und Ta, die alle von der Struktur des NbOCl_3 (Bildmitte) abgeleitet werden können.

2 Halogenooxometallate als eindimensionale Polymere

2.1 $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$ - Ein Chlorooxonioat mit einer eindimensional-polymeren Struktur

2.1.1 Darstellung von $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$

Die Darstellung von $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$ erfolgte durch Umsetzung von 0,120 g (0,5 mmol) von TiCl_3 , 0,081 g (0,3 mmol) von NbCl_5 und 0,026 g (0,1 mmol) von Nb_2O_5 . Die Edukte wurden in einer ausgeheizten, evakuierten Glasampulle zusammengeschmolzen und anschließend in einen horizontal angeordneten Rohrofen gebracht. Im kälteren Teil der Ampulle entstanden im Verlauf von fünf Tagen in einem Temperaturgefälle von 350 nach 300°C neben einer überwiegenden Menge von faserigem NbOCl_3 gelbe, prismatische Kristalle von $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$.



2.1.2 Strukturbestimmung von $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$

Zur Strukturaufklärung wurde ein geeigneter, $0,26 \times 0,12 \times 0,04 \text{ mm}^3$ großer, prismatischer Kristall ausgesucht, der zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit unter Argon in einer Glaskapillare eingeschmolzen war. Bürger-Präzessionsaufnahmen zeigten eine orthorhombische Gittersymmetrie. Die integralen Auslöschungsbedingungen für die Reflexe $h k l$ (keine), zonalen für $h k 0$ ($h = 2n$), $0 k l$ ($k = 2n$), $h 0 l$ ($l = 2n$) und serialen für $h 0 0$ ($h = 2n$), $0 k 0$ ($k = 2n$), $0 0 l$ ($l = 2n$) führten eindeutig zur Raumgruppe $Pbca$ [Nr. 61]¹. Da die Verbindung $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$ mit $\mu = 242,5 \text{ cm}^{-1}$ einen relativ großen linearen Absorptionskoeffizienten hat, wurde eine numerische Absorptionskorrektur des Datensatzes mit Hilfe des Programmes HABITUS² durchgeführt. Die Kristallgestalt wurde durch neun Flächen bis zum Mittelung-Gütefaktor R_m von 5,36 % optimiert. Die Ortsparameter der schwersten Atome Ti und Nb und einiger Cl-Atome konnten mit Hilfe des Programmes

¹ *International Tables for X-Ray Crystallography*; The Kynoch Press, Birmingham (1983)

² W. HERRENDORF, H. BÄRNIGHAUSEN; Universität Gießen & Universität Karlsruhe (1993-1998)

SHELXS-86³⁾ durch die Direkten Methoden gewonnen werden. Aus dem hierdurch erhaltenen Strukturmodell wurde eine erste Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL-93⁴⁾ vorgenommen und die Lagen der Sauerstoffatome und der übrigen Chloratome durch anschließende Differenz-Fouriersynthesen erhalten. Nachdem das Strukturmodell vervollständigt war, erfolgte die Verfeinerung aller Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern. Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung, sowie Einzelheiten zur Messung am Einkristalldiffraktometer finden sich in Tab. 1. Orts- und Temperaturparameter der Atome sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Tabelle 4 enthält die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

³⁾ G. M. SHELDRIK; SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen (1986)

⁴⁾ G. M. SHELDRIK; SHELXL-93, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen (1993)

Tab.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	Cl_4NbOTi
Gitterkonstanten	$a = 1259,9(1) \text{ pm}$ $b = 791,9(1) \text{ pm}$ $c = 1506,9(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$V = 1503,4(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 8$
Dichte (berechnet)	$\rho = 4,021 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pbca$ (Nr. 61)
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Röntgenstrahlung	$\text{Mo-K}\alpha$, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Meßtemperatur	298 K
Meßbereich	$3,8 \leq 2\theta \leq 56,3^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	11343
Systematisch ausgelöschte Reflexe	856
Zahl der unabhängigen Reflexe, R_m	1749, 5,36 %
Zahl der verfeinerten Parameter	65
Verhältnis Reflexe:Parameter	26,9
Absorptionskorrektur	numerisch; Beschreibung des Kristalls durch 9 Flächen, $\mu = 242,5 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren ^{a)}	
$R(F)$ für alle Reflexe	5,71 %
$R(F)$ für 1351 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4,25 %
$wR(F^2)$	9,50 %
	$a = 0,03370$, $b = 3,990$
Restelektronendichte	$+2,31/-1,63 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$

$$a) \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + a^2 \cdot P^2 + b \cdot P}$$

$$P = \frac{(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)}{3}$$

Tab.2: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Ti	0.40019(4)	0.49016(5)	0.34274(2)	4.12(2)
Nb	0.24553(5)	0.19236(8)	0.09063(4)	1.47(2)
O1	0.2408(5)	0.4092(7)	0.0912(4)	2.5(1)
Cl1	0.4228(2)	0.1766(3)	0.0368(2)	2.78(4)
Cl2	0.1841(2)	0.1470(3)	-0.0566(2)	2.79(4)
Cl3	0.3148(2)	0.1523(3)	0.2379(2)	3.01(4)
Cl4	0.0713(2)	0.1423(4)	0.1457(2)	3.02(4)

Tab.3: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ti	677(4)	495(4)	395(3)	15(2)	-53(2)	-47(3)
Nb	251(4)	69(4)	237(3)	9(3)	28(3)	7(3)
O1	464(36)	79(31)	396(28)	18(21)	88(28)	23(24)
Cl1	232(9)	404(14)	423(11)	-45(9)	55(8)	-3(9)
Cl2	398(11)	400(14)	263(9)	0(8)	-49(8)	79(10)
Cl3	524(13)	361(13)	260(9)	-18(8)	-98(9)	-55(11)
Cl4	266(10)	457(14)	425(11)	118(9)	67(9)	15(9)

2.1.3 Diskussion der Struktur von $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$

Die Kristallstruktur von $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$ ist aus diskreten Ti^+ -Kationen und eindimensional-polymeren $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Anionen aufgebaut. Die Anordnung der Strukturelemente in der Elementarzelle des $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$ ist in der Abbildung 9 zu sehen. Die Abbildung 10 zeigt eine weitere Darstellung der Elementarzelle von $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$.

Die Polyanionen werden von quadratisch-pyramidalen NbOCl_4 -Einheiten gebildet, die über asymmetrische Oxobrücken zu polaren Strängen längs $[010]$ verknüpft sind. Ein Strukturausschnitt des NbOCl_4 -Stranges ist in der Abbildung 11 dargestellt.

Das Niobatom weist eine verzerrt oktaedrische Koordination durch vier Chlor- und zwei Sauerstoffatome auf. Während die vier Halogenatome in der äquatorialen Ebene liegen, nehmen die Sauerstoffatome die Oktaederspitzen einer kettenförmigen Struktur ein. Diese Verknüpfung durch die Sauerstoffatome erfolgt allerdings nicht linear, da der Winkel zwischen zwei benachbarten Niobatomen und dem verknüpfenden Sauerstoffatom $173,6^\circ$ beträgt. Innerhalb des Stranges sind die Halogenatome von jeweils benachbarten NbOCl_4 -Einheiten gestaffelt angeordnet. Damit ist jede NbOCl_4 -Einheit gegenüber der nächsten um 45° um die Nb-O-Achse verdreht.

Die Längen der beiden Nb-O-Bindungen in der Nb-O-Kette sind deutlich verschieden. Der kurze Nb-O-Abstand entspricht mit 171,8 pm formal einer Doppelbindung. Bei der dazu *trans*-ständigen Nb-O^I-Bindung macht sich der *trans*-Effekt der π -Bindung bemerkbar. Sie entspricht mit 224,9 pm Bindungslänge nur noch einer schwachen Bindung, da die Summe der Kovalenzradien von Nb und O nach PAULING⁵⁾ 209 pm beträgt. Aufgrund der unterschiedlichen Längen der Nb-O-Bindungen sind die Niobatome aus der Ebene der Halogenatome um 29 pm ausgerückt.

Die Nb-Cl-Abstände betragen zwischen 237,7 und 240,6 pm und liegen im erwarteten Bereich. Sie sind direkt vergleichbar mit denen in der ebenfalls kettenförmig aufgebauten Verbindung $\text{Te}_6[\text{NbOCl}_4]_2$ ⁶⁾, in welcher sie zwischen 234,3 und 249,9 pm liegen.

Bei $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$ liegen die Symmetriezentren zwischen den anionischen Ketten. Man findet daher keine fehlgeordneten Nb-Atome, die individuellen Stränge sind mit alternierenden kurzen und langen Nb-O-Bindungen polar. Die Elementarzelle enthält jedoch keine Polarität, da die Stränge in beiden Laufrichtungen vorkommen.

⁵⁾ L. PAULING; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1968) 3. Auflage

⁶⁾ J. BECK, G. BOCK; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 823-828

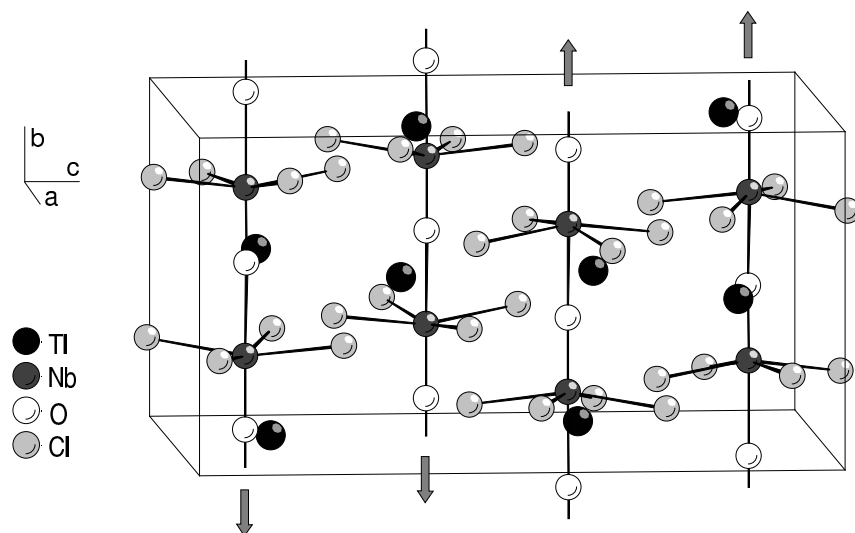


Abb.9: Die Elementarzelle von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$. Deutlich zu erkennen sind die entgegengesetzten Laufrichtungen der $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Ketten.

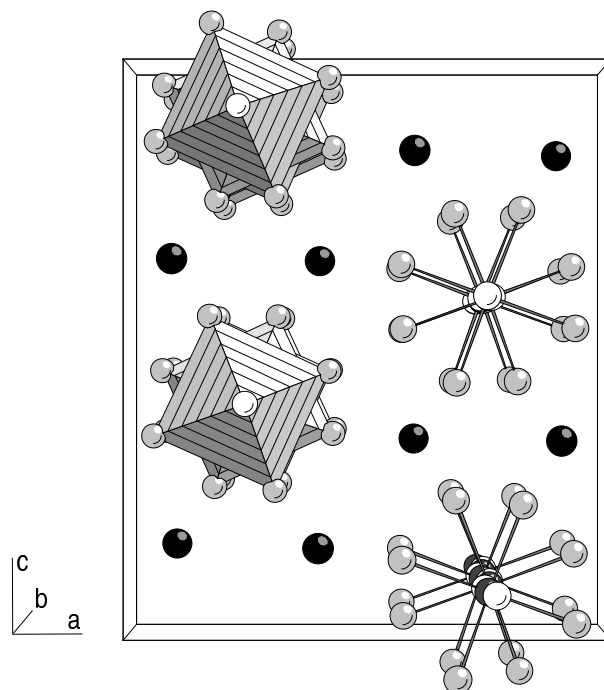


Abb.10: Die Elementarzelle von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ mit Blick entlang der b-Achse in einer kombinierten Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung.

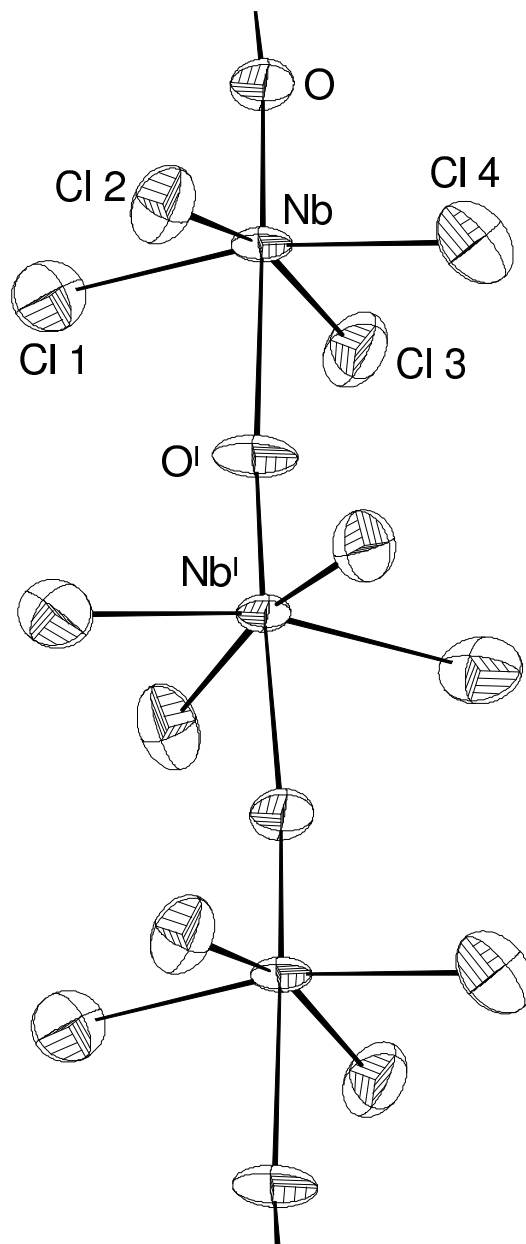


Abb.11: Strukturausschnitt aus dem polymeren $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Anion in der Struktur von $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70%.

Das diskrete Tl^+ -Ion wird von drei NbOCl_4 -Strängen koordiniert. Insgesamt finden sich acht $\text{Tl}-\text{Cl}$ -Abstände unterhalb der Summe der van der Waals-Radien von 380 pm. Sie umfassen $\text{Tl}-\text{Cl}$ -Bindungslängen zwischen 322,1 und 350,2 pm. Vergleichbare Abstände findet man in den Strukturen von $\text{Tl}_2[\text{MoCl}_6]$ ⁷⁾ (348,9 pm) und $\text{Tl}[\text{AuCl}_4]$ ⁸⁾ (336-358 pm). Die um Tl^+ angeordneten Cl-Atome bilden ein stark verzerrtes quadratisches Antiprisma. Die Koordination eines Tl^+ -Kations durch drei benachbarte $[\text{NbOCl}_4]$ -Stränge ist in einer stereographischen Darstellung in Abbildung 12 gezeigt. Abbildung 13 stellt die Umgebung um das Tl -Atom in Form des TlCl_8 -Koordinationspolyeders dar.

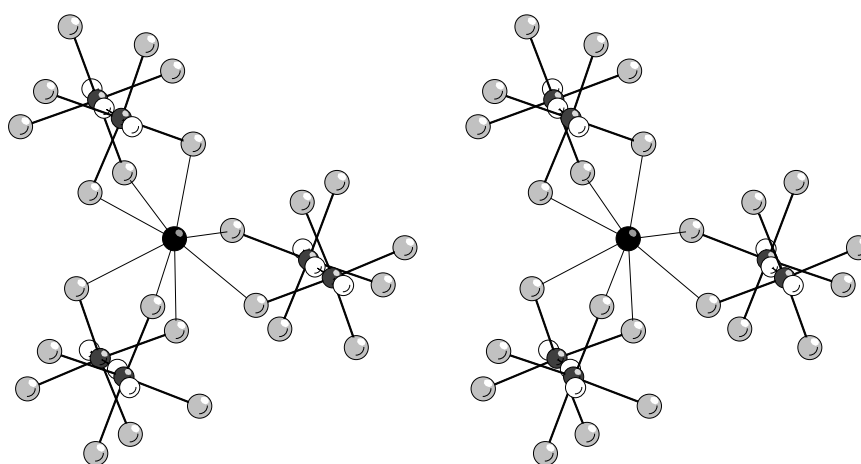


Abb.12: Stereoskopische Darstellung der Umgebung um das Tl^+ -Kation in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$. Eingezeichnet sind alle $\text{Tl}-\text{Cl}$ -Kontakte, die zwischen 322,1 und 350,2 pm liegen.

⁷⁾ J. BECK, M. HENGSTMANN; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 1943-1950

⁸⁾ P. G. JONES, R. SCHELBACH, E. SCHWARZMANN; *Acta Crystallogr.* **C43** (1987) 1674

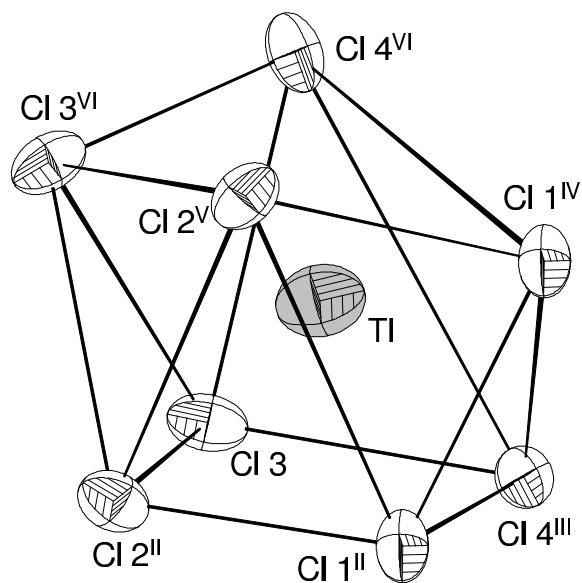


Abb.13: Polyedrische Darstellung der Umgebung um das Tl^+ -Kation in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$. Das Koordinationspolyeder kann als stark verzerrtes quadratisches Antiprisma aufgefasst werden. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab.4: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
Nb–O ^I	224,9(5)	Tl–Cl(1) ^{II}	322,1(2)
Nb–O	171,8(5)	Tl–Cl(2) ^{II}	330,1(2)
Nb–Cl(1)	237,9(2)	Tl–Cl(3)	328,8(2)
Nb–Cl(2)	237,7(2)	Tl–Cl(4) ^{III}	350,2(2)
Nb–Cl(3)	240,6(2)	Tl–Cl(1) ^{IV}	323,3(2)
Nb–Cl(4)	238,0(2)	Tl–Cl(2) ^V	341,8(2)
		Tl–Cl(3) ^{VI}	338,8(2)
		Tl–Cl(4) ^{VI}	322,4(2)

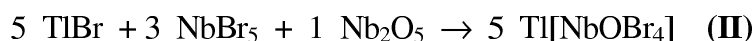
Atome	Winkel
O–Nb–Cl(1)	95,0(3)
O–Nb–Cl(2)	98,3(2)
O–Nb–Cl(3)	98,1(2)
O–Nb–Cl(4)	97,6(3)
O–Nb–O ^I	177,6(1)
Cl(1)–Nb–Cl(2)	88,83(7)
Cl(4)–Nb–Cl(2)	90,01(8)
Cl(3)–Nb–Cl(4)	89,47(8)
Cl(3)–Nb–Cl(1)	88,11(8)

Symmetrieoperationen	
I -x + 1/2, y - 1/2 , z	IV -x + 1, y + 1/2, -z + 1/2
II x , -y + 1/2, z + 1/2	V -x + 1/2, -y + 1, z + 1/2
III x + 1/2, y, -z + 1/2	VI -x + 1/2, y + 1/2, z

2.2 Tl[NbOBr₄] - Ein Bromoxoniobat mit eindimensionaler und polarer Struktur

2.2.1 Darstellung von Tl[NbOBr₄]

Nach der erfolgreichen Darstellung von Tl[NbOCl₄] (Siehe Kapitel 2.1, Seite 12) wurde ein ähnlicher Weg gewählt, um die bromhaltige Verbindung zu erhalten. Dazu wurden Thalliumchlorid und Niobpentachlorid durch die entsprechenden Bromide ersetzt. Umgesetzt wurden 0,142 g (0,5 mmol) TlBr, 0,148 g (0,3 mmol) NbBr₅ und 0,026 g (0,1 mmol) Nb₂O₅ in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle. Die Ampulle wurde in einen horizontal angeordneten Rohrofen gebracht, wobei die Edukte sich in der Mitte des Ofens befanden. Nach sieben Tagen in einem Temperaturgefälle von 350°C nach 300°C wurden am kältesten Teil der Ampulle neben dem faserartigen NbOBr₃ und gelben Plättchen von vermutlich Tl₂[Nb₃O₅Br₇], tief rote, prismatische Kristalle von Tl[NbOBr₄] gebildet. Die Reaktion war reproduzierbar, die Ausbeute lag bei etwa 50 %.



2.2.2 Strukturbestimmung von Tl[NbOBr₄]

Zur Kristallstrukturanalyse wurde ein roter, prismatischer, 0,4 x 0,4 x 0,6 mm³ großer Kristall ausgewählt. Zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit wurde dieser Kristall unter Argon in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Bürger-Präzessionsaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie mit der Lauegruppe 2/m. Die integrale Auslöschung $h k l$ nur vorhanden für $h + k = 2n$ führte zu einem C-zentrierten Gitter, die Abwesenheit weiterer Auslöschungen zu den Raumgruppen C2, Cm oder C2/m. Mit Hilfe des Programmes SHELXS-86³⁾ wurde zunächst in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/m ein erstes Strukturmodell gewonnen, wobei mit den Direkten Methoden die Ortsparameter der schwersten Atome Tl, Nb und Br erhalten wurden. Aus dem Lösungsvorschlag wurden nun diese Atomlagen in das Programm SHELXL-93⁴⁾ übernommen und durch anschließende Differenz-Fouriersynthese die Lage des fehlenden Sauerstoffatoms ermittelt. Die Verfeinerung der Kristallstruktur mit anisotropen Auslenkungsparametern ergab allerdings unsinnige thermische Ellipsoide für die Niob- und Sauerstoffatome. Da in diesem Strukturmodell das Nb-Atom und die Halogenatome sich in der Spiegelebene der Raumgruppe C2/m befinden, stellt sich hier nun die Frage, ähnlich den Strukturen des

Vertreter der Substanzklasse MOX_3 , ob die richtige Lage des Nb-Atomes außerhalb dieser Ebene wäre. Diese Vermutung bedeutet allerdings eine Symmetrie-Reduktion von $C2/m$ zu $C2$ bzw. Cm . Tatsächlich ließ sich die Struktur in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $C2$ (Nr. 5)¹⁾ besser verfeinern. Unterstützt wird die Annahme einer azentrischen Struktur durch den Flack-Parameter, der auf 0,09(2) konvergierte. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur anhand ψ -abgetasteter Reflexe wurde die Verfeinerung mit annehmbaren anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome durchgeführt.

Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung, sowie Einzelheiten zur Messung am Einkristalldiffraktometer finden sich in Tab. 5. Orts- und Temperaturparameter der Atome sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt. Tabelle 8 enthält die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Tab.5: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von Tl[NbOBr₄]. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	Br ₄ NbOTl
Gitterkonstanten	a = 1304,9(3) pm b = 402,7(3) pm β = 108,15(3)° c = 770,6(3) pm
Zellvolumen	V = 384,8(3) · 10 ⁶ pm ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2
Dichte (berechnet)	ρ = 5,463 g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2 (Nr.5)
Diffraktometer	AED2 (STOE)
Röntgenstrahlung	Mo-K _α , λ = 71,073 pm
Meßtemperatur	298 K
Meßbereich	bis 2θ ≤ 70,0°, ω/θ-Abtastung
Zahl der gemessenen Reflexe	3382
Systematisch ausgelöschte Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R _m	1696; 14,61 %
Zahl der verfeinerten Parameter	34
Verhältnis Reflexe/Parameter	49,8
Absorptionskorrektur	empirisch; μ = 430,7 cm ⁻¹
Gütefaktoren ^{a)}	
R(F) für alle Reflexe	8,67 %
R(F) für 1188 Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	6,31 %
wR(F ²)	18,15 %
	a = 0,0665, b = 0
Flack-Parameter x	0,09(2)
Restelektronendichte	+2,75 / -1,39 e/10 ⁶ pm ³

$$*) w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + a^2 \cdot P^2 + b \cdot P}$$

$$P = \frac{(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)}{3}$$

Tab.6: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Tl	0	0.0008(3)	0	4.48(3)
Nb	0	0.4375(5)	0.5	2.15(3)
Br1	0.14046(8)	0.5122(5)	0.3382(2)	2.80(3)
Br2	-0.14735(9)	0.5103(5)	0.1943(2)	2.87(3)
O	0	0.017(6)	0.5	2.7(3)

Tab.7: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Tl	923(7)	392(6)	411(4)	0	241(4)	0
Nb	343(6)	234(8)	253(5)	0	111(5)	0
Br1	361(5)	380(8)	350(5)	-12(7)	149(4)	-11(6)
Br2	369(5)	390(8)	294(5)	6(7)	51(4)	15(7)
O	349(44)	305(70)	369(52)	0	103(42)	0

2.2.3 Diskussion der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$

Die Kristallstruktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ besteht aus diskreten Tl^+ -Kationen und polymeren strangartigen $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Anionen. Abbildung 14 zeigt die Anordnung der Strukturelemente in der Elementarzelle. Eine kombinierte Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung der Elementarzelle in einem Blick entlang der kristallographischen b-Achse ist in der Abbildung 15 zu sehen.

In den Polyanionen liegen ebenfalls, wie in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$, Tetrahalogenoxoniobat-Einheiten vor, die über asymmetrische Oxobrücken zu eindimensional-polymeren Strängen entlang $[010]$ verknüpft sind. Die Nb-Atome innerhalb des Stranges zeigen eine verzerrt oktaedrische Koordination durch Sauerstoffatome, welche die Oktaederspitze einnehmen, und Bromatome in der Basisebene des Oktaeders. Ein Strukturausschnitt des in der Raumgruppe $C2$ verfeinerten $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Polyanions ist in der Abbildung 16 dargestellt. Ebenfalls in dieser Abbildung ist die bei Verfeinerung in der Raumgruppe $C2/m$ erhaltenen Struktur des $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Polyanions dargestellt. Bemerkenswert ist hierbei die Lage der Nb-Atome in der Ebene der Halogenatome und die symmetrischen Oxobrücken. Sowohl die Nb- als auch die O-Atome zeigen bei der Verfeinerung in dieser Raumgruppe extrem elongierte bzw. plattenförmige Schwingungsellipsoide.

Da in der Raumgruppe $C2$ das Nb-Atom aus der Ebene der Halogenatome weggerückt ist und auf der Achse der Kette kein Symmetriezentrum vorhanden ist, findet man keine fehlbesetzte Nb-Lage. Die Stränge zeigen Polarität, was sich in den verschiedenen Nb-O-Bindungslängen ausdrückt. Der kurze Nb-O-Abstand beträgt 169,0 pm und der längere 233,7 pm, so daß eine Nb=O-Doppelbindung und eine schwache Nb-O-Donorbindung angenommen werden muß. Solche abwechselnden Nb-O-Einfach- und Nb=O-Doppelbindungen sind auch beim $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Anion in der Struktur von $\text{Te}_7[\text{NbOBr}_4]\text{Br}^9$ zu finden. Mit 173,7 und 223,3 pm sind auch die Nb-O-Bindungslängen beider Verbindungen direkt vergleichbar.

Bei $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ ist hingegen auch die Elementarzelle polar, da nur eine Strangerichtung vorliegt und alle Stränge dieselbe Richtung haben. Die gesamte Struktur ist also polar und nichtzentrosymmetrisch.

⁹ J. BECK, G. BOCK; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994) 1971-1975

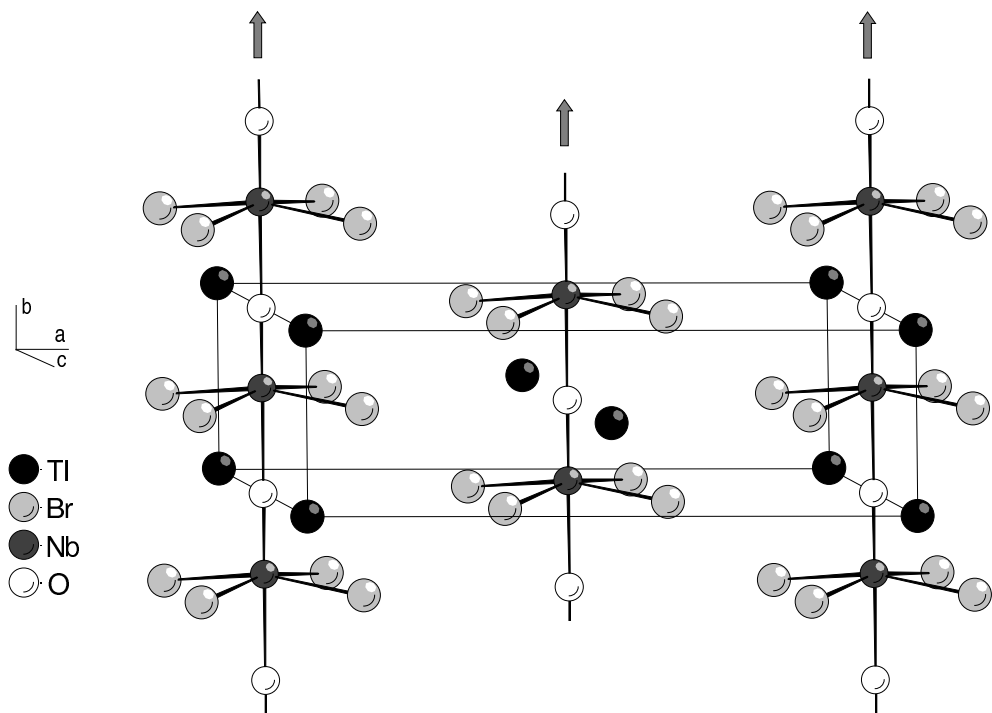


Abb.14: Darstellung der Elementarzelle von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$. Die einzige vorhandene Verlaufsrichtung der NbOBr_4 -Stränge ist durch die Pfeile gezeigt

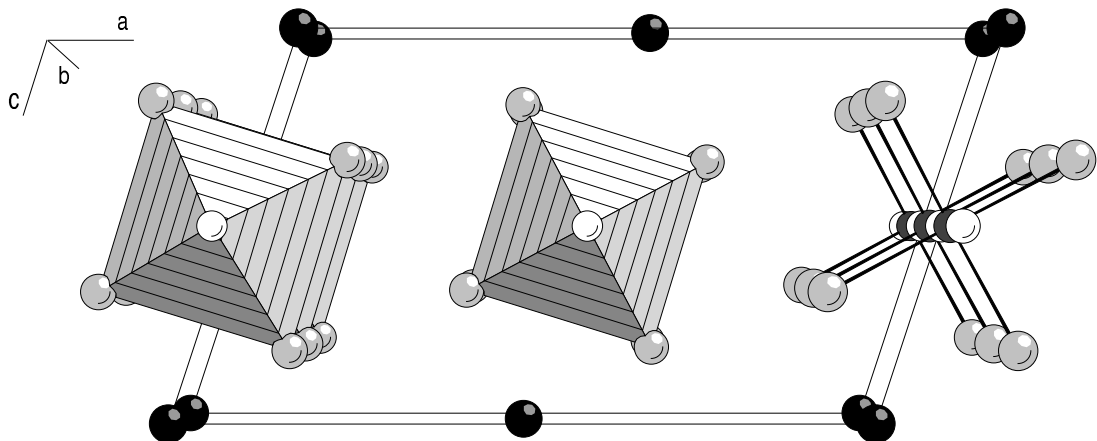


Abb.15: Die Elementarzelle von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ in einem Blick entlang der b-Achse. Die Tl-Atome sind als schwarze Kugeln dargestellt, die $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Anionen in einer kombinierten Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung.

Anders als bei der Struktur von $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$, wo die Halogenatome jeweils benachbarter $[\text{NbOCl}_4]$ -Einheiten gestaffelt angeordnet sind, stehen die Bromatome der jeweils benachbarten $[\text{NbOBr}_4]$ -Einheit bei der Struktur von $\text{Ti}[\text{NbOBr}_4]$ ekliptisch zueinander. Die in den $[\text{NbOBr}_4]$ -Anionen gefundenen Nb-Br-Abstände von 253,5 bis 255,2 pm sind auch vergleichbar mit den Nb-Br-Bindungslängen in $\text{Te}_7[\text{NbOBr}_4]\text{Br}$, zwischen 253 und 254 pm, und in $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]^{10}$, die zwischen 253 und 254 pm liegen.

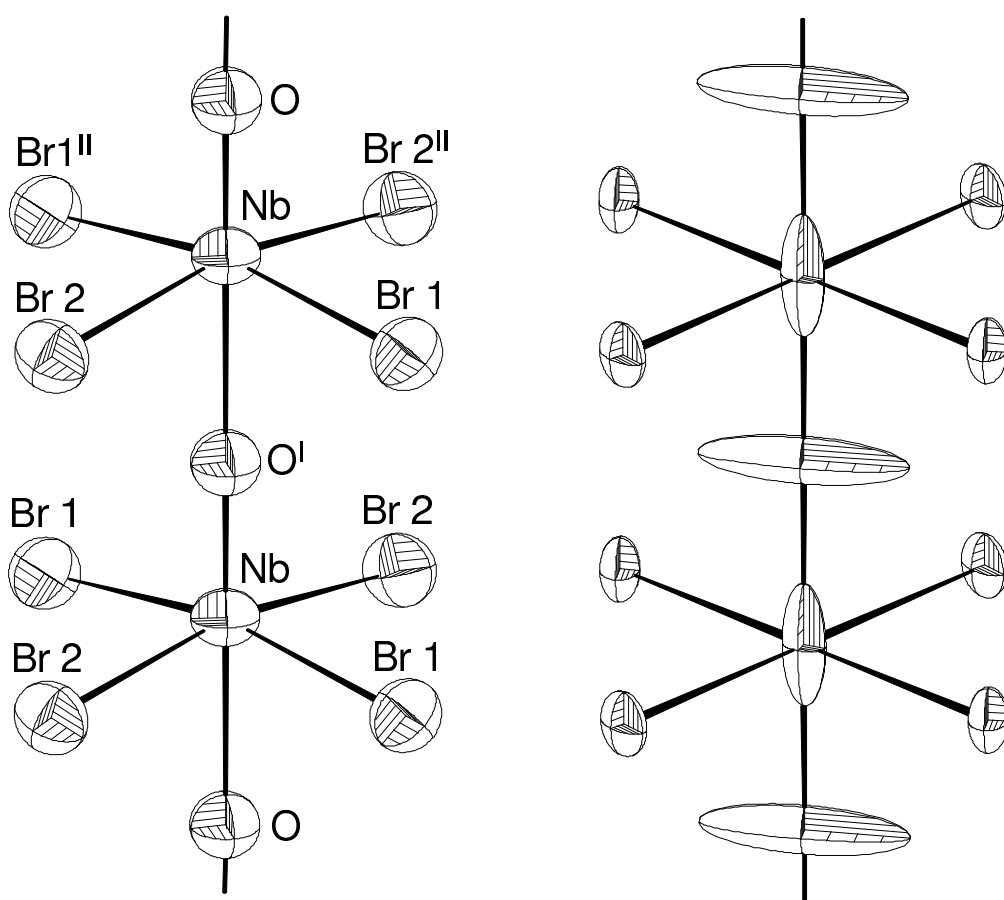


Abb.16: Strukturausschnitt aus dem polymeren $[\text{NbOBr}_4]^{3-}$ -Strang in der Struktur von $\text{Ti}[\text{NbOBr}_4]$. Links ist der anionische Strang nach dem in der Raumgruppe $C2$ erhaltenen Strukturmodell gezeigt. Rechts ist der Strang gemäß dem zentrosymmetrischen Strukturmodell gezeigt, das in der Raumgruppe $C2/m$ erhalten wurde. Zu erkennen ist die starke Längung des Schwingungsellipsoides der Nb- und O-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70%.

¹⁰ M. HÖRNER, W. HILLER, J. STRÄHLE; *Z. Naturforsch.* **43b** (1988) 981-984

Das Tl^+ -Kation in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ ist durch zwei benachbarte $[\text{NbOBr}_4]$ -Stränge koordiniert, wie in Abbildung 17 dargestellt ist. In seiner ersten Koordinationssphäre kommen acht Br-Atome in Abständen von 332,1 bis 345,7 pm in Form eines leicht verzerrten Würfels vor. Zwei O-Atome im Abstand von 385,4 und 385,3 pm überdachen zwei gegenüberliegende Flächen des TlBr_8 -Würfels (Abbildung 18). Eine ähnliche Koordination zeigt das Tl^+ in der Struktur von $\text{Tl}[\text{MoOCl}_4(\text{NCCH}_3)]^7$. Diese Werte stimmen gut mit denen überein, die in anderen bromhaltigen Verbindungen des einwertigen Thalliums gefunden werden. So findet man ähnliche Tl-Br-Abstände in $\text{TlPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9^{11}$ (von 343,7 bis 346,4 pm).

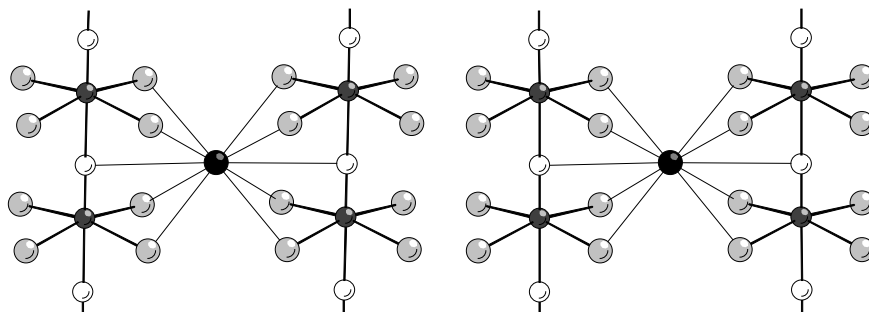


Abb.17: Stereoskopische Darstellung der Umgebung um das Tl^+ -Kation in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$. Die Tl-O-Abstände betragen 385,3 und 385,4 pm. Die um Tl angeordneten Br-Atome sind zwischen 332,1 und 345,7 pm entfernt.

⁷ J. BECK, M. HENGSTMANN; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 1943-1950

¹¹ H. -L. KELLER; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 191-198

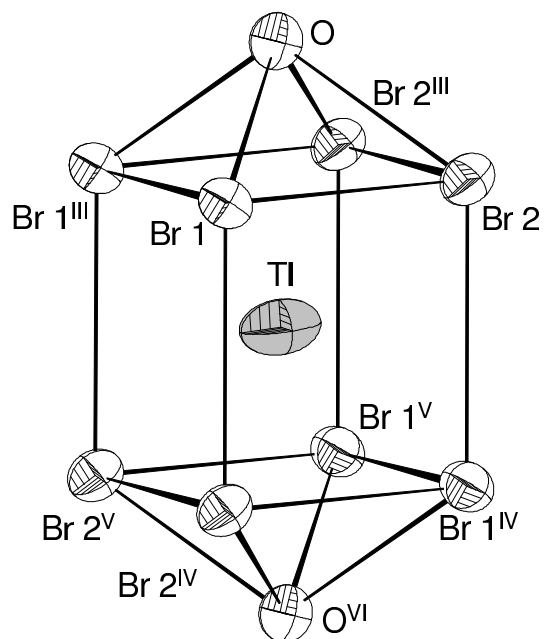


Abb.18: Das Koordinationspolyeder des Tl^+ -Kations in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab.8: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
Nb—O	169,0(3)	Tl—O	385,4(2)
Nb—O ^I	234,0(3)	Tl—O ^{VI}	385,3(2)
Nb—Br(1)	253,5(1)	Tl—Br(1)	338,1(2)
Nb—Br(2)	255,1(1)	Tl—Br(2)	345,7(2)
Nb—Br(1) ^{II}	253,6(1)	Tl—Br(1) ^{III}	332,1(2)
Nb—Br(2) ^{II}	255,2(1)	Tl—Br(2) ^{III}	341,0(2)
		Tl—Br(1) ^{IV}	337,6(2)
		Tl—Br(2) ^{IV}	345,5(2)
		Tl—Br(1) ^V	332,6(2)
		Tl—Br(2) ^V	341,2(2)

Atome	Winkel
O-Nb-Br(1)	96,78(6)
O-Nb-Br(2)	96,52(6)
O-Nb-Br(1) ^{II}	96,84(7)
O-Nb-Br(2) ^{II}	96,68(6)
O-Nb-O ^I	180,0(1)
Br(1)-Nb-Br(2)	89,13(5)
Br(1)-Nb-Br(1) ^{II}	166,4(2)
Br(1)-Nb-Br(2) ^{II}	89,31(5)
Br(2)-Nb-Br(2) ^{II}	166,8 (2)

Symmetrieoperationen	
I	x, y + 1, z
II	-x, y, -z + 1
III	x, y - 1, z
IV	-x, y, -z
V	-x, y - 1, -z
VI	x, y, z - 1

2.3 Die Kristallstrukturen von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ und $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ - Übereinstimmungen, Unterschiede und Vergleiche mit den bekannten Verbindungen mit ähnlichen Baugruppen.

$\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ und $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ entstehen beide durch Umsetzung von Nb_2O_5 mit den entsprechenden Niobpentahalogeniden und Thalliumhalogeniden in einem Verhältnis 1:3:5 nach einer Reaktionszeit von etwa fünf Tagen in einem Temperaturgefälle von 350 nach 300° C.

$\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ kristallisiert in der orthorhombischen, zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle, $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ ist monoklin, kristallisiert in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe *C2* mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Beide Strukturen sind aus polymeren $[\text{NbOX}_4]^-$ -Strängen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und diskreten Tl^+ -Kationen aufgebaut. Bei $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ sind die Halogenatome zwei benachbarter NbOX_4 -Einheiten um 45° gegeneinander gedreht und somit in gestaffelter Anordnung. Die translatorische Äquivalenz wird erst mit der dritten NbOCl_4 -Gruppe erreicht. Die Nb-O-Ketten verlaufen nicht linear, da der Winkel zwischen zwei benachbarten Nb-Atomen und den verknüpfenden Sauerstoffatom 174° beträgt. In der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ liegen die $[\text{NbOBr}_4]$ -Stränge auf der kristallographischen C2-Achse, die anionischen Nb-O-Ketten verlaufen linear (Nb-O-Nb-Winkel = 180°) und alle NbOX_4 -Gruppen sind ekliptisch zueinander angeordnet.

Sowohl in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ als auch in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ ist das Nb-Atom aus der Ebene der Halogenatome ausgerückt. Außerdem sind auf der Achse der anionischen Ketten keine Symmetriezentren vorhanden. Die polymeren $[\text{NbOX}_4]^-$ -Stränge zeigen daher keine fehlgeordneten Nb-Atome. In beiden Verbindungen sind die individuellen Stränge polar. Bei $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ enthält die Elementarzelle keine Polarität, da beide Strangrichtungen zu gleichen Anteil vorkommen. In der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ hingegen ist auch die Elementarzelle polar, da nur eine Strangrichtung vorliegt und alle Stränge dieselbe Richtung haben.

$\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ und $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ sind die ersten Niob-Halogenooxometallate mit eindimensional-polymere Aufbau ohne Fehlordnung der Niob-Atome. Bei den anderen

Vertretern mit $[\text{NbOCl}_4]$ -Gruppen, $\text{Se}_9[\text{NbOCl}_4]_2$ ¹²⁾, $\text{Te}_7[\text{NbOCl}_4]\text{Cl}$ ⁹⁾ und $\text{Te}_6[\text{NbOCl}_4]_2$ ⁶⁾ ließ sich das Metallatom nur durch ein "Split-Modell" vernünftig verfeinern.

$\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ ist das erste Nb-Halogenooxometallat, welches azentrisch kristallisiert. Das von HÖRNER *et. al* vorgestellte $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ ¹⁰⁾ wird in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ beschrieben. Die Struktur enthält ein eindimensional-polymeres $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Anion, das allerdings, bedingt durch die Raumgruppensymmetrie, planare NbBr_4 -Gruppen und symmetrische Nb-O-Nb-Brücken aufweist. Es besteht daher der Verdacht, daß diese Struktur in Wahrheit azentrisch ist, wodurch eine reguläre, polare $[\text{NbOBr}_4]$ -Teilstruktur möglich würde. Ein weiteres $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Polyanion, in der Struktur von $\text{Te}_7[\text{NbOBr}_4]\text{Br}$ ⁹⁾, kristallisiert zentrosymmetrisch, und obwohl die einzelnen $[\text{NbOBr}_4]$ -Stränge polar sind, zeigt die gesamte Struktur keine Polarität.

Betrachtet man die Nb-O-Bindungen bei $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ ($\text{Nb}=\text{O} = 171,9$; $\text{Nb}-\text{O} = 224,8$ pm), und bei $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ ($\text{Nb}=\text{O} = 169,0$; $\text{Nb}-\text{O} = 234,0$ pm), findet man keine große Unterschiede. Die Werte sind auch vergleichbar mit den Nb-O-Bindungen in den Strukturen von $\text{Te}_7[\text{NbOBr}_4]\text{Br}$ ($\text{Nb}=\text{O} = 174$; $\text{Nb}-\text{O} = 223$ pm) und $\text{Te}_6[\text{NbOCl}_4]_2$ ($\text{Nb}=\text{O} = 172$; $\text{Nb}-\text{O} = 222$ pm).

Die Nb-Cl-Abstände liegen in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$, zwischen 238 und 241 pm und lassen sich mit denen in $\text{Te}_6[\text{NbOCl}_4]_2$ und $\text{Te}_7[\text{NbOCl}_4]\text{Cl}$, die zwischen 234 und 250 pm liegen, gut vergleichen. Die etwas aufgeweitete Nb-Cl-Bindung (250 pm) in $\text{Te}_6[\text{NbOCl}_4]_2$ ist auf eine starke Te-Cl-Wechselwirkung zurückzuführen, was sich in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ nicht bemerkbar macht. Der kürzeste Tl-Cl-Abstand bei $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ mit 322 pm liegt außerhalb der Summe der Van der Waals-Radien von Tl und Cl (380,0 pm).

Auch in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ ist keine starke Wechselwirkung zwischen dem Tl^+ -Kation und den Br-Atomen der anionischen Ketten zu beobachten. Mit 332,1 pm ist die kürzeste Tl-Br-Bindung immer noch etwa 60 pm länger als eine Tl-Br-Einfachbindung. Die in der anionischen Kette gefundenen Nb-Br-Abstände von durchschnittlich 254 pm

¹²⁾ A. FISCHER; *Dissertation, Universität Giessen* (1996). Allerdings wurde inzwischen erkannt, daß das "split-Modell" nur wegen einer bisher nicht erkannten Verzwilligung der Kristalle notwendig wurde. Durch eine Zwillingsverfeinerung wurde ein reguläres Strukturmodell mit polaren $[\text{NbOCl}_4]$ -Strängen möglich, J. BECK, persönliche Mitteilung (1998).

liegen also im erwarteten Bereich. Sie entsprechen Nb-Br-Bindungen, wie in den Verbindungen $\text{Te}_7[\text{NbOBr}_4]\text{Br}$ und $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$.

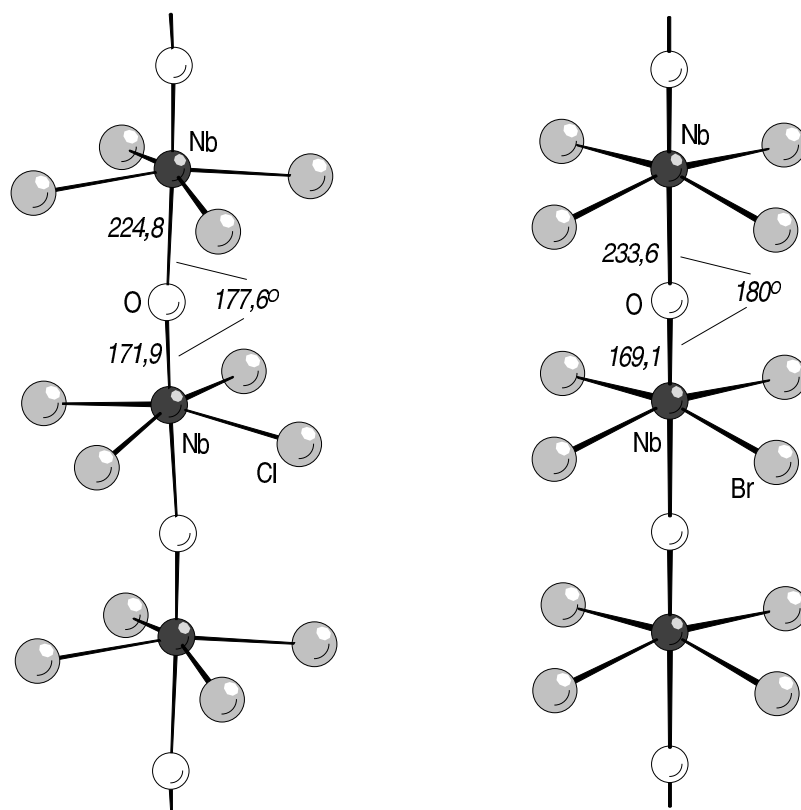


Abb.19: Strukturausschnitt aus den polymeren $[\text{NbOX}_4]^-$ -Strängen in $\text{Ti}[\text{NbOCl}_4]$ (links) und $\text{Ti}[\text{NbOBr}_4]$ (rechts). Die interatomaren Abstände sind in pm angegeben.

2.4 Das eindimensional-polymere $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$

2.4.1 Darstellung von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$

Über $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ haben schon 1988 HÖRNER, HILLER und STRÄHLE¹⁰⁾ berichtet. Gemäß ihrer Veröffentlichung kristallisiert $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ und seine Kristallstruktur besteht aus isolierten NH_4^+ -Kationen und quadratisch-planaren NbBr_4 -Einheiten, die über symmetrische Oxobrücken zu eindimensionalen polymeren Strängen miteinander verknüpft sind. In der Veröffentlichung fehlen allerdings die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für N und O. Die Verfeinerung mit anisotropen Parametern ergab für das Nb-Atoms stark elongierte Schwingungsellipsoide in Richtung der Nb-O-Nb-Achse (s. S. 7, Abb.6). Hier stellt sich nun die Frage, ob die Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ in der richtigen Raumgruppe gelöst wurde. Wie auch in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ (Kapitel 2.2, S. 22) könnte das Nb-Atome außerhalb der Ebene der Halogenatome liegen, was zu einer Symmetriereduktion von $C2/m$ zu $C2$ bzw. Cm führt. Mit dieser Vermutung wurde versucht, $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ erneut zu synthetisieren und seine Struktur jetzt in einer der azentrischen Untergruppen von $C2/m$ zu verfeinern.

Nach dem erfolgreichen Darstellungsverfahren für $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ und $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ wurden die gleichen Reaktionsbedingungen angewendet, um die entsprechende ammoniumhaltige Verbindung $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ zu erhalten. Hierzu wurden im molaren Verhältnis 5:3:1 0,049 g NH_4Br (0,05 mmol), 0,148 g NbBr_5 (0,03 mmol) und 0,026 g NbOBr_5 (0,01 mmol) gemischt und in einer ausgeheizten, evakuierten Glasampule eingeschmolzen. Nach fünf Tagen in einem horizontal angeordneten Rohrofen bei 350° erschienen in fast quantitativer Ausbeute hellrote, prismatische Kristalle von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$. Die Umsetzung kann mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:



2.4.2 Strukturbestimmung von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$

Ein kompakter Kristall von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ mit den Abmessungen $0,20 \times 0,20 \times 0,42 \text{ mm}^3$ wurde zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit unter Argon in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Mit einem Image-Plate-Diffraktometer(IPDS) wurde ein Datensatz gemessen. Aus der

Analyse der Reflexintensitäten des reziproken Gitters ergab sich erwartungsgemäß die monokline Symmetrie $2/m$. Eine Strukturverfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ ergab wie bei HÖRNER unsinnige Temperaturparameter für die Nb- und O-Atome und führte zu unakzeptablen R-Werten. Auch in den beiden möglichen nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen $C2$ und Cm ließ sich die Struktur nicht vernünftig verfeinern. Das liegt wahrscheinlich in der schlechten Qualität des Intensitätsdatenatzes, die auf eine Verzwillingung des Kristalls zurückzuführen ist.

Eine jüngste Untersuchung in unserer Arbeitsgruppe deutet darauf hin, daß $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe Cm kristallisiert und eine polare $[\text{NbOBr}_4]$ -Teilstruktur¹³⁾ aufweist.

¹³ C. NOS; Diplomarbeit, Universität Gießen (1999).

3 Halogenooxoniobate und -tantalate als zweidimensionale Polymere

3.1 Zweidimensional-polymere Chlorooxoniobate in den Strukturen von $M_2[Nb_3O_5Cl_7]$ ($M = Rb, Cs$)

3.1.1 Darstellung von $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$

Durch geeignete Reaktionsführung können, im allgemeinen bei höheren Temperaturen, auch zweidimensionale Polymere, in denen die Niobatome durch sowohl Oxo- als auch Chlorobrücken verbunden sind, erhalten werden. Zur Darstellung der beiden Titelverbindungen wurden 0,024 g (0,2 mmol) MCl ($M = Rb; Cs$), 0,027 g (0,1 mmol) $NbCl_5$ und 0,27 g (0,1 mmol) Nb_2O_5 in eine zuvor im Vakuum ausgeheizte Glasampulle gefüllt. Die Ampulle wurde evakuiert, abgeschmolzen und dann in einen horizontalen Rohrofen in ein Temperaturgefälle von 500°C nach 450°C gebracht, wobei die Ausgangsstoffe auf der heißeren Seite lagen. Im Verlauf einiger Tage schieden sich auf der kälteren Seite der Ampulle farblose, nadelförmige Kristalle von $M_2[Nb_3O_5Cl_7]$ ($M = Rb, Cs$) ab. Die Kristalle von $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$ sind luftstabil. Beide Umsetzungen lassen sich zwar reproduzieren, zeigen aber niedrige Ausbeute, da bei dieser Reaktionstemperatur auch Zerfallsprodukte entstehen.



3.1.2 Strukturbestimmung von $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$

Zur Strukturaufklärung wurden nadelförmige, farblose Kristalle beider Verbindung ausgesucht und in Glaskapillaren eingeschmolzen. Bürger-Präzessionsaufnahmen zeigten jeweils die monokline Gittersymmetrie. Die Raumgruppe $C2/c$ (Nr.15)¹, die sich durch die systematische Auslöschungen ($h\ k\ l$ nur vorhanden für $h + k = 2n$) und durch die zonalen Auslöschungen ($h\ 0\ l$ nur vorhanden für $l = 2n$) ergab, wurde durch den Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Die Messung des Datensatzes von $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ erfolgte

¹ *International Tables for X-Ray Crystallography*; The Kynoch Press, Birmingham (1983)

mit einem Image-Plate-Diffraktometer (IPDS), während der von $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$ mit einem konventionellen Vierkreisdiffraktometer (STOE AED2) aufgenommen wurde. Nach einer numerischen Absorptionskorrekturen beider Datensätze mit Hilfe des Programms HABITUS²⁾ konnten Strukturmodelle durch die Direkten Methoden gewonnen, und die Lage der schwersten Atome Rb bzw. Cs, Nb und einiger Cl lokalisiert werden (SHELXS 86³⁾). Die Lage der Sauerstoffatome und der übrigen Chloratome wurden durch anschließende Differenz-Fouriersynthesen erhalten (SHELXL93⁴⁾). Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung, sowie Einzelheiten zur Messung finden sich in den Tabellen 9 und 10. Orts- und Temperaturparameter der Atome sind in den Tabellen 11-14 zusammengestellt. Tabelle 15 enthält die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

² W. HERRENDORF, H. BÄRNIGHAUSEN; Universität Gießen & Universität Karlsruhe (1993-1998)

³ G. M. SHELDRICK; SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen (1986)

⁴ G. M. SHELDRICK; SHELXL-93, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen (1993)

Tab.9: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle

Summenformel	$Cl_7Rb_2Nb_3O_5$
Gitterkonstanten	$a = 1679,4(14) \text{ pm}$ $b = 887,3(5) \text{ pm}$ $\beta = 111,33(6)^\circ$ $c = 1103,2(8) \text{ pm}$
Zellvolumen	$V = 1531,3(19) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 8$
Dichte (berechnet)	$\rho = 3,37 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$ (Nr.15)
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Röntgenstrahlung	Mo- K_α , $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Meßtemperatur	298 K
Meßbereich	$3,8 \leq 2\theta \leq 56,3^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	3558
Systematisch ausgelöschte Reflexe	183
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_m	1750; 3,15 %
Zahl der verfeinerten Parameter	81
Verhältnis Reflexe/Parameter	21,6
Absorptionskorrektur	numerisch; Beschreibung des Kristalls durch 8 Flächen; $\mu = 97,4 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren ^{a)}	
$R(F)$ für alle Reflexe	4,15 %
$R(F)$ für 1561 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3,79 %
$wR(F^2)$	8,80 %
	$a = 0,0260$; $b = 36,0000$
Restelektronendichte	$+1,11 / -1,46 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$

$$a) \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + a^2 \cdot P^2 + b \cdot P}$$

$$P = \frac{(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_o^2)}{3}$$

Tab.10: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle

Summenformel	$Cl_7Cs_2Nb_3O_5$
Gitterkonstanten	$a = 1723,3(6) \text{ pm}$ $b = 892,8(3) \text{ pm}$ $\beta = 109,36(2)^\circ$ $c = 1109,2(3) \text{ pm}$
Zellvolumen	$V = 1610,1(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 8$
Dichte (berechnet)	$\rho = 3,6 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$ (Nr.15)
Diffraktometer	AED2 (STOE)
Röntgenstrahlung	Mo- K_α , $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Meßtemperatur	298 K
Meßbereich	bis $2\theta \leq 60^\circ$, ω/θ -Abtastung
Zahl der gemessenen Reflexe	4992
Systematisch ausgelöschte Reflexe	284
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_m	2354; 1,18 %
Zahl der verfeinerten Parameter	81
Verhältnis Reflexe/Parameter	29,1
Absorptionskorrektur	numerisch; Beschreibung des Kristalls durch 8 Flächen; $\mu = 77,2 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren ^{a)}	
$R(F)$ für alle Reflexe	3,57 %,
$R(F)$ für 2275 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3,43 %
$wR(F^2)$	8,51 %
	$a = 0,04860$; $b = 9,3719$
Restelektronendichte	$+2,28 / -1,43 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$

$$a) \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + a^2 \cdot P^2 + b \cdot P}$$

$$P = \frac{(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)}{3}$$

Tab.11: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Rb	0.29627(6)	0.4592(2)	0.14354(8)	4.52(3)
Nb1	-0.00259(3)	0.21084(5)	0.02554(4)	1.07(2)
Nb2	0	0.53353(7)	0.25	1.03(2)
Cl1	0.15072(9)	0.2118(2)	0.1265(2)	2.37(3)
Cl2	-0.15518(9)	0.2102(2)	-0.0427(2)	2.27(3)
Cl3	0.15078(9)	0.5699(2)	0.3315(2)	2.19(3)
Cl4	0	0.0921(3)	0.25	1.86(3)
O1	-0.0013(3)	0.2843(4)	-0.1217(4)	1.50(6)
O2	-0.0017(3)	0.4007(5)	0.1238(4)	1.55(6)
O3	0	0	0	1.68(9)

Tab.12: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Cs	0.29672(2)	0.45528(4)	0.14515(3)	2.71(1)
Nb1	-0.00235(2)	0.21086(3)	0.02475(3)	0.839(9)
Nb2	0	0.53140(4)	0.25	0.79(1)
Cl1	0.14565(6)	0.2095(2)	0.1171(2)	1.93(2)
Cl2	-0.14949(6)	0.2167(2)	-0.0370(1)	1.89(2)
Cl3	0.14619(6)	0.5647(2)	0.3242(1)	1.86(2)
Cl4	0	0.0954(2)	0.25	1.32(2)
O1	-0.0007(2)	0.2858(3)	-0.1219(3)	1.25(4)
O2	-0.0004(2)	0.3998(3)	0.1242(3)	1.22(4)
O3	0	0	0	1.34(6)

Tab.13: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Rb	670(6)	559(6)	443(5)	-59(4)	149(4)	-304(5)
Nb1	186(3)	108(3)	122(3)	8(2)	66(2)	1(2)
Nb2	171(3)	95(3)	130(4)	0	58(3)	0
Cl1	200(6)	311(8)	364(8)	49(6)	72(6)	7(6)
Cl2	206(7)	316(8)	326(8)	31(6)	80(6)	1(6)
Cl3	199(6)	337(8)	276(7)	-2(6)	64(6)	-19(6)
Cl4	398(11)	171(8)	169(8)	0	139(8)	0
O1	297(20)	116(17)	169(18)	6(14)	100(16)	-3(15)
O2	289(20)	129(17)	191(18)	-13(14)	113(16)	-2(15)
O3	314(29)	145(25)	200(26)	-7(21)	119(23)	15(21)

Tab.14: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cs	421(2)	319(2)	277(2)	-48(1)	102(2)	-185(2)
Nb1	153(2)	76(2)	89(2)	14(1)	39(2)	0(1)
Nb2	145(2)	53(2)	96(2)	0	32(2)	0
Cl1	155(4)	254(5)	306(5)	57(4)	52(4)	-13(4)
Cl2	166(4)	268(5)	259(5)	41(4)	34(4)	-3(4)
Cl3	168(4)	276(5)	240(5)	-6(4)	36(4)	-22(4)
Cl4	274(6)	119(5)	122(5)	0	85(5)	0
O1	263(13)	100(11)	127(11)	21(9)	86(10)	-1(9)
O2	241(13)	98(11)	126(11)	-30(9)	62(10)	-1(9)
O3	276(19)	34(14)	202(17)	-20(13)	81(15)	-10(13)

3.1.3 Diskussion der Struktur von $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$

Die Struktur von $M_2[Nb_3O_5Cl_7]$ ist aus anionischen Schichten $[Nb_3O_5Cl_7]^{2-}$ und aus diskreten M^+ -Kationen ($M = Rb, Cs$) aufgebaut. Beide Verbindungen, $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$ sind isotyp und auch isotyp zur ammoniumhaltigen Verbindung $(NH_4)_2[Nb_3O_5Cl_7]$ ⁵. Mit $(NH_4)_2[Ta_3O_5Br_7]$ ⁶ ist auch ein Bromooxotantalat dieses Struktur-typs bekannt.

Das $[Nb_3O_5Cl_7]^{2-}$ -Anion bildet ein zweidimensionales Polymer mit zwei Sorten von verzerrt oktaedrisch koordinierten Nb-Atomen, die durch nahezu coplanare Oxo- und Chlorobrücken miteinander verknüpft sind. Die axialen, endständig gebundenen Cl-Atome nehmen die Oktaederspitzen ein. Der schichtartige Aufbau der Struktur von $M_2[Nb_3O_5Cl_7]$ läßt sich am besten in der Abbildung 20 erkennen. Die Abbildung 21 zeigt einen perspektiven Blick in die Elementarzelle entlang der kristallographischen b-Achse.

Wie bereits oben beschrieben weisen die zwei kristallographisch verschiedenen Nb-Atome verzerrt oktaedrische Umgebungen auf. Das Koordinationspolyeder von Nb(1) wird von drei O-Atomen (O(1), O(2) und O(3)) und drei Cl-Atomen (Cl(1), Cl(2) und Cl(4)) gebildet. Nb(2) ist von vier O-Atomen (O(1)^I, O(1)^{III}, O(2) und O(2)^{II}) und zwei Cl-Atomen (Cl(3) und Cl(3)^{II}) umgeben. Die Koordinationspolyeder der Niobatome in der Struktur von $M_2[Nb_3O_5Cl_7]$ ($M = Rb;Cs$) sind in der Abbildung 22 dargestellt.

Betracht man die Nb(1)-Umgebung, erkennt man, daß der kürzere Nb(1)=O(1)-Abstand eine Bindung mit Mehrfachbindungsanteilen andeutet. Mit 175,8 pm in $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und 176,8 pm in $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$ können diese Bindungen nach PAULING⁷ als Doppelbindungen betrachtet werden. In der Struktur von $(NH_4)_2[Nb_3O_5Cl_7]$ beträgt dieser Abstand 175,7 pm. Auf die dazu *trans*-ständigen Nb(1)-Cl(4)-Bindungen wirkt der *trans*-Effekt der Doppelbindung ein, so daß diese mit 267,7 und 269,0 pm nur schwachen Einfachbindungen entsprechen. Die weiteren Nb(1)-O- und Nb-Cl-Abstände liegen in erwarteten Bereichen für Einfachbindungen. Zwischen O(1)-Nb(1) und den dazu *cis*-ständigen Liganden Cl(1), Cl(2), O(2) und O(3) treten Winkel zwischen 93,2 und

⁵ U. REUSCH, E. SCHWEDA; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 805-809

⁶ K.-P. FRANK; *Dissertation, Universität Tübingen* (1983)

⁷ L. PAULING; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1968) 3. Auflage

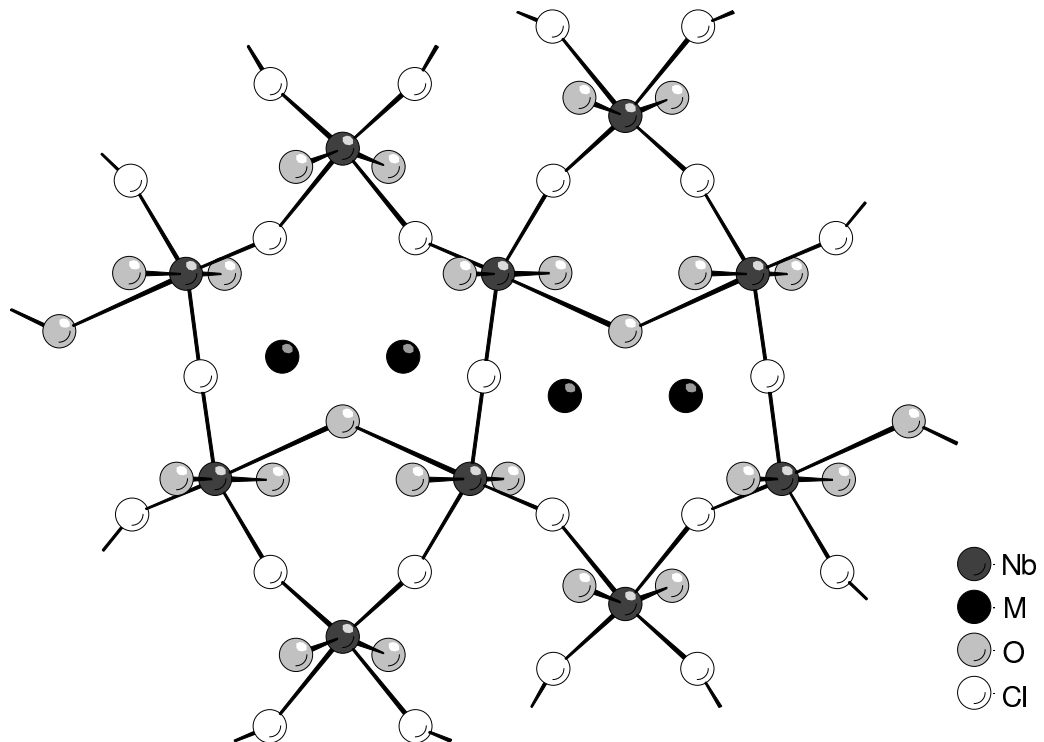


Abb.20: Strukturausschnitt aus dem polymeren Chlorooxonioant $[Nb_3O_5Cl_7]^{2-}$ in der Struktur von $M_2[Nb_3O_5Cl_7]$ ($M = Rb, Cs$).

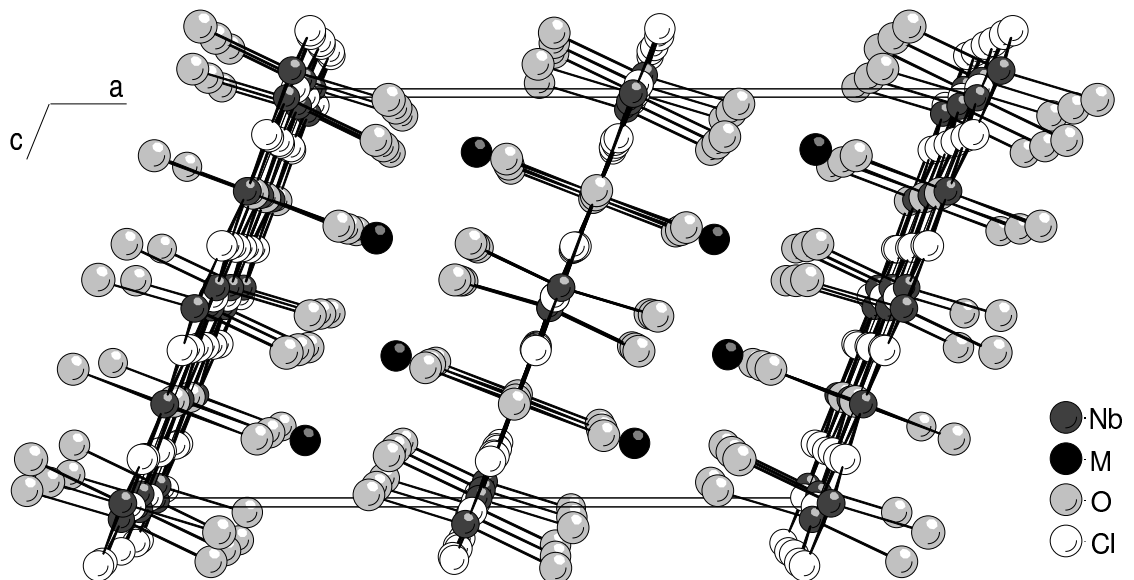


Abb.21: Die Elementarzelle von $M_2[Nb_3O_5Cl_7]$ ($M = Rb, Cs$) mit Blick auf die a,c -Ebene.

102,7° in $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und zwischen 93,2 und 103,5° in $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$. Für den Winkel Nb(1)-O(1)-Cl(4) findet man Werte von 177,9° in $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und 178,3° in $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$.

Um das Niobatom(2) treten zwei kurze (zu O(2) und O(2)^{II}) und zwei lange (zu O(1)^I und O(1)^{III}) Nb-O-Bindungen auf. Die zwei kürzeren Nb-O-Bindungen mit 181,6 pm in $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und 182,3 pm in $Cs[Nb_3O_5Cl_7]$ sind zwar deutlich größer als die Erwartung für eine Nb=O-Doppelbindung, aber liegen noch innerhalb des Rahmens der Mehrfachbindungen. Die zwei längeren Bindungen zwischen Nb(2) und O(1)^I und O(1)^{III} entsprechen mit 215,4 pm in $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und 216,6 pm in $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$ Einfachbindungen. Die beiden Mehrfachbindungen Nb(2)-O(2) und Nb(2)-O(2)^{II} und die beiden Einfachbindungen Nb(2)-O(1)^I und Nb(2)-O(1)^{III} bilden eine Ebene des Oktaeders. Die an den Spitze des Oktaeders liegenden Cl(3)-Atome sind 238,1 pm in $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und 239,6 pm in $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$ von Nb(2) entfernt; die Nb-Cl-Bindungslängen entsprechen Einfachbindungen und stimmen gut mit denen überein, die man in der ammoniumhaltigen Verbindung $(NH_4)_2[Nb_3O_5Cl_7]$ findet. Die Verzerrung der oktaedrischen Umgebung um das Nb(2)-Atom ist auch in der Betrachtung der interatomaren Winkel bemerkbar. Zwischen Cl(3) und den äquatorialen Liganden O(1), O(1)^{III}, O(2)^{IV} und O(2)^V treten Winkel zwischen 83,3 und 95,5° in $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und zwischen 84,2 und 94,6° in $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$ auf. Der Winkel zwischen den um das Nb(2)-Atom *trans*-ständigen Cl(3)- und Cl(3)^{II}-Atome beträgt 164,4° in $Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$ und 165,7° in $Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$.

Wie in der Darstellung der Elementarzelle von $M_2[Nb_3O_5Cl_7]$ ($M = Rb;Cs$) zu erkennen ist, sind die diskreten M^+ -Kationen in den Zwischenräumen der anionischen $[Nb_3O_5Cl_7]^{2-}$ -Schichten gelagert. Die Koordinationssphäre des M^+ -Kations enthält zehn Cl-Atome, die zwischen 324,0 und 386,3 pm (um das Rb^+ -Kation) und zwischen 333,8 und 387,9 pm (um das Cs^+ -Kation) liegen. Das Polyeder ist typisch für eine zehnfache Koordination und besteht aus einem halben Ikosaeder und einem halben Würfel, es wird auch nach L. -E. EDSHAMMAR⁸⁾ als „Edshammar-Polyeder“ bezeichnet, welcher diese Koordination auf diese Weise in der Struktur von Pt_8Al_{21} 1969 erstmals beschrieb. Über eine ähnliche Koordination berichten auch BEVAN, STRÄHLE und GREIS⁹⁾ in einer Arbeit über

⁸⁾ L. -E. EDSHAMMAR, *Dissertation, Universität Stockholm* (1969)

⁹⁾ D. J. M. BEVAN, J. STRÄHLE, O. GREIS; *J. Solid State Chem.* **44** (1982) 75-81

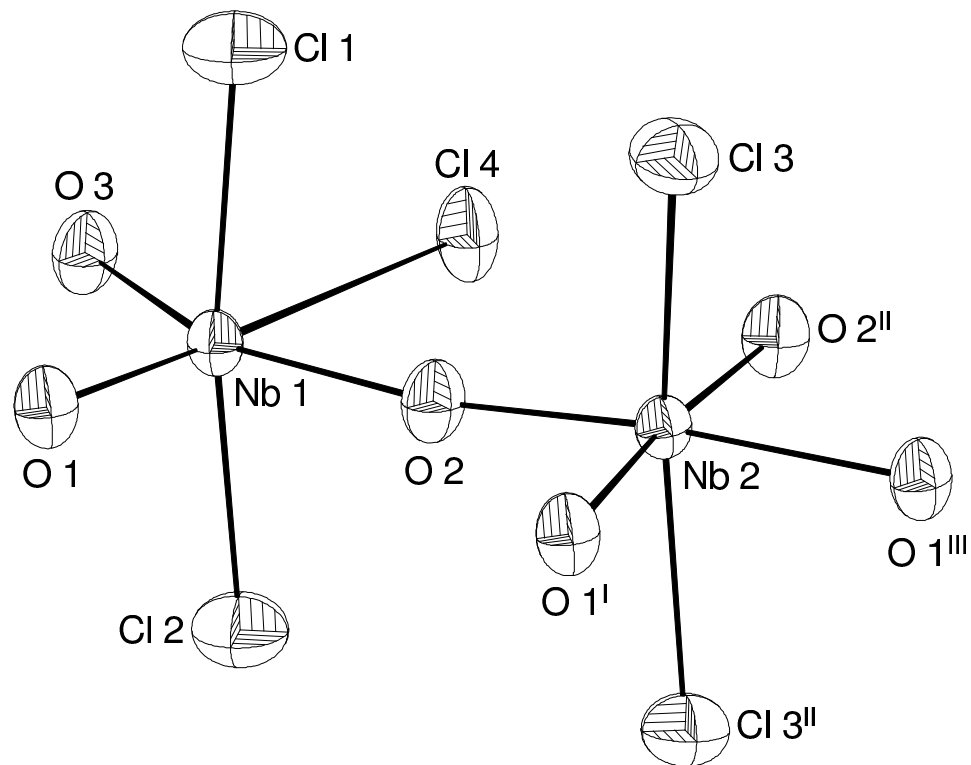


Abb.22: Die Koordination der Niobatome durch Chlor- und Sauerstoffatome in der Struktur von $M_2[Nb_3O_5Cl_7]$ ($M = Rb, Cs$). Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

die Kristallstruktur des Yttrifluoridminerals Tveitite. Die Struktur der B_{10} -*closo*-Borane, die als zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma beschrieben wird, ist ebenfalls dem Edshammar-Polyeder verwandt¹⁰.

Die Abbildung 23 zeigt eine stereoskopische Ansicht des zehnfach koordinierten M^+ -Kations. Das „Edshammar-Polyeder“ ist in Abbildung 24 zu sehen.

¹⁰T. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting; *Nichtmetallchemie*, VCH-Verlag, Weinheim (1994)

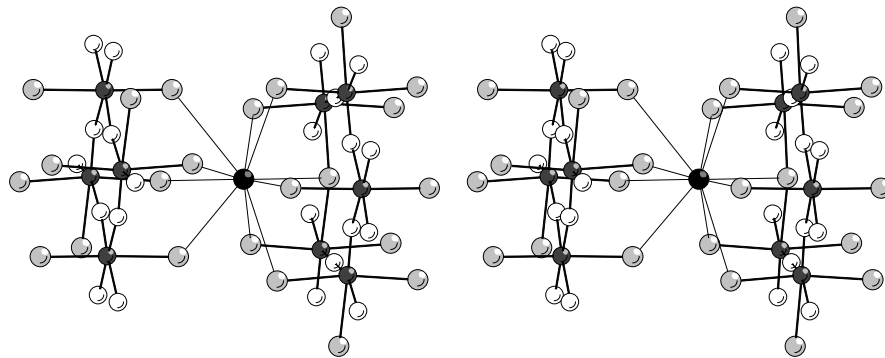


Abb.23: Stereoskopische Darstellung der Koordination des Rb- bzw. Cs-Kations durch Chloratome in der Struktur von $M_2[Nb_3O_5Cl_7]$ ($M = Rb, Cs$). Die von Thallium koordinierten Cl-Atome sind als dunkelgraue Kugeln dargestellt.

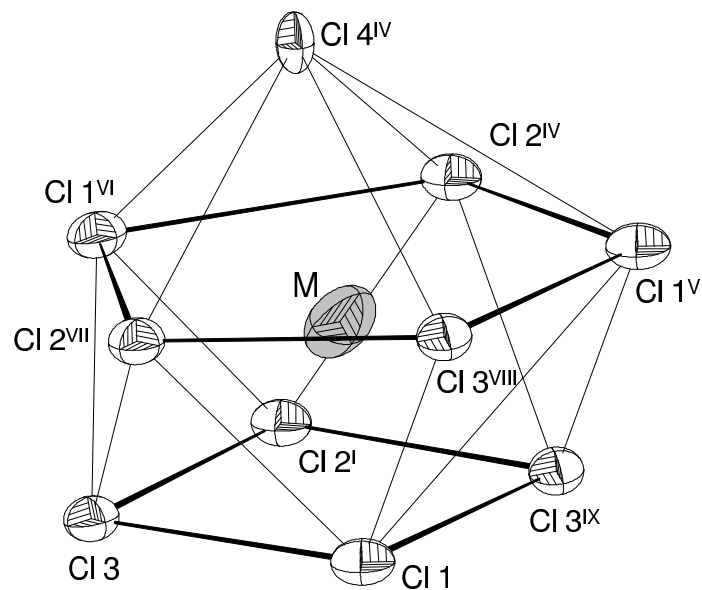


Abb.24: Das Koordinationspolyeder um das M-Atom in der Struktur von $M_2[Nb_3O_5Cl_7]$ ($M = Rb, Cs$). Das Polyeder ist typisch für eine zehnfache Koordination und besteht aus einem halben Ikosaeder und einem halben Würfel und wird als „Edshammar-Polyeder“⁽⁸⁾ bezeichnet. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab.15: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in der Struktur von $M_2[Nb_3O_5Cl_7]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

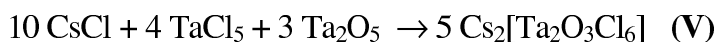
	$Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$	$Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$
Atome	Abstand	Abstand
Nb(1)-O(1)	175,8(4)	176,8(3)
Nb(1)-O(2)	200,0(4)	201,0(3)
Nb(1)-O(3)	189,5(1)	190,5(1)
Nb(1)-Cl(1)	240,5(3)	241,3(1)
Nb(1)-Cl(2)	239,4(3)	239,8(1)
Nb(1)-Cl(4)	267,7(2)	269,0(1)
Nb(2)-O(1) ^I	215,4(4)	216,6(3)
Nb(2)-O(1) ^{III}	215,4(4)	216,7(3)
Nb(2)-O(2)	181,6(4)	182,4(3)
Nb(2)-O(2) ^{II}	181,6(4)	182,2(3)
Nb(2)-Cl(3)	238,1(3)	239,5(1)
Nb(2)-Cl(3) ^{II}	238,1(3)	239,6(1)
M-Cl(1)	324,0(2)	333,8(2)
M-Cl(1) ^{VII}	325,7(2)	337,1(2)
M-Cl(1) ^{VI}	372,8(3)	367,9(2)
M-Cl(2)	358,5(3)	367,1(2)
M-Cl(2) ^{VII}	367,9(3)	380,0(2)
M-Cl(2) ^{VIII}	332,6(2)	340,9(1)
M-Cl(3)	355,3(3)	360,9(2)
M-Cl(3) ^{VI}	343,0(4)	364,9(2)
M-Cl(3) ^{VII}	386,3(3)	387,9(2)
M-Cl(4) ^{IX}	339,9(3)	353,3(1)

	$Rb_2[Nb_3O_5Cl_7]$	$Cs_2[Nb_3O_5Cl_7]$
Atome	Winkel	Winkel
O(1)–Nb(1)–Cl(1)	93,2(2)	93,2(1)
O(1)–Nb(1)–Cl(2)	94,7(2)	93,9(1)
O(1)–Nb(1)–O(2)	100,8(2)	100,7(2)
O(1)–Nb(1)–O(3)	102,7(2)	103,5(1)
O(1)–Nb(1)–Cl(4)	177,9(2)	178,3(1)
Cl(2)–Nb(1)–O(3)	91,77(4)	92,97(4)
Cl(2)–Nb(1)–O(2)	88,2(2)	87,80(9)
Cl(1)–Nb(1)–O(3)	89,65(4)	89,19(4)
Cl(1)–Nb(1)–O(2)	87,1(2)	87,07(9)
Cl(1)–Nb(1)–Cl(2)	171,47(6)	171,99(4)
Cl(3)–Nb(2)–O(2)	95,5(2)	94,58(9)
Cl(3)–Nb(2)–O(2) ^{II}	94,6(2)	94,57(9)
Cl(3)–Nb(2)–O(1) ^I	85,0(2)	84,16(8)
Cl(3)–Nb(2)–O(1) ^{III}	83,3(2)	85,14(8)
Cl(3)–Nb(2)–Cl(3) ^{II}	164,44(8)	165,74(6)
O(2)–Nb(2)–O(2) ^{II}	99,1(3)	99,7(2)
O(1)–Nb(2)–O(2) ^{IV}	171,7(2)	171,2(2)
O(1)–Nb(2)–O(2) ^V	89,1(2)	89,1(2)
O(1) ^{III} –Nb(2)–O(1)	82,7(2)	82,2(2)
O(1) ^{III} –Nb(2)–O(2) ^V	171,7(2)	171,3(2)
Symmetrieoperationen		
I	-x, -y+1, -z	VI -x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2;
II	-x, y, -z+1/2;	VII x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2
III	x, -y + 1, z+1/2	VIII -x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2;
IV	x + 1/2, y + 1/2, z	IX x, -y + 1, z - 1/2;
V	-x + 1/2, -y + 1/2, -z	

3.2 $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$ - ein Chlorooxotantalat mit einem polymeren, bandförmigen Anion

3.2.1 Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$

Um zu erforschen, ob unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von Tetrahalogenooxonibaten auch Tetrahalogenooxotantalate erhalten werden können, wurden Reaktionen im System Ta/O/Cl durchgeführt. Erfolgreich war allerdings nur die Umsetzung, in der sich das polymere $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$ bildete. Dieses Chlorooxotantalat konnte durch Umsetzung eines Gemisches von $\text{CsCl}/\text{TaCl}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ im Verhältnis 10/3/1 in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle erhalten werden. Die Ampulle zeigte nach einer Woche in einem horizontal angeordneten Rohrofen mit einem Temperaturgradienten von $450^\circ\text{C} \rightarrow 400^\circ\text{C}$ die ersten Abscheidungen von nadelförmigen, farblosen Kristallen von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$.



3.2.2 Strukturbestimmung von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$

Zur Datensammlung wurde ein nadelförmiger, farbloser Einkristall von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$ ausgesucht und in einer Kapillare von 0,3 mm Innendurchmesser eingeschmolzen. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mit einem Image-Plate-Diffraktometer (IPDS) der Firma STOE bei Raumtemperatur. Simulierte Schichtaufnahmen zeigten eine orthorhombische Symmetrie *mmm*. Die Abwesenheit integraler Auslöschungsbedingungen und die systematischen Auslöschungen $0\ k\ l$ nur vorhanden für $k + l = 2n$ und $h\ k\ 0$ nur vorhanden für $h = 2n$ führen zu der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62)¹⁾, die durch den Verlauf der Strukturlösung bestätigt wurde. Ein Strukturmodell konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programms SHELXS-86³⁾ gewonnen werden, wobei die Ortsparameter der schwersten Atome erhalten wurden. Die Lage der übrigen Atome ergaben sich durch anschließende Fouriersynthesen (SHELXL-93⁴⁾). Da der Kristall einen relativ hohen Schweratomgehalt aufweist und einen beträchtlichen linearen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 235,3 \text{ cm}^{-1}$ hat, war eine numerische Absorptionskorrektur erforderlich. Diese erfolgte mit Hilfe des Programms HABITUS²⁾ Unter Optimierung der Kristallgestalt durch 6 Flächen. Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung, sowie

Einzelheiten zur Messung am Einkristalldiffraktometer finden sich in Tab. 16. Orts- und Temperaturparameter der Atome sind in den Tabellen 17 und 18 zusammengestellt. Tabelle 19 enthält die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Tab.16: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von Cs₂[Ta₂O₃Cl₆]. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	Cl ₆ Cs ₂ O ₃ Ta ₂
Gitterkonstanten	a = 1095,5(3) pm b = 748,7(2) pm c = 1586,4(3) pm
Zellvolumen	V = 1301,14 · 10 ⁶ pm ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8
Dichte (berechnet)	ρ = 4,535 g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pnma</i> (Nr.62)
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Röntgenstrahlung	Mo-K _α , λ = 71,073 pm
Meßtemperatur	298 K
Meßbereich	3,8 ≤ 2θ ≤ 56,3°
Zahl der gemessenen Reflexe	11704
Systematisch ausgelöschte Reflexe	426
Zahl der unabhängigen Reflexe; R _m	1573; 4,39 %
Zahl der verfeinerten Parameter	70
Verhältnis Reflexe/Parameter	22,5
Absorptionskorrektur	numerisch; Beschreibung des Kristalls durch 6 Flächen; μ = 235,3 cm ⁻¹
Gütefaktoren ^{a)}	
R(F) für alle Reflexe	4,09 %
R(F) für 1406 Reflexe mit F _o > 4σ (F _o)	3,65 %
wR(F ²)	9,40 %
	a = 0,065700, b = 0
Restelektronendichte	+3,69 / -3,16 e/10 ⁶ pm ³

$$a) \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + a^2 \cdot P^2 + b \cdot P}$$

$$P = \frac{(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)}{3}$$

Tab.17: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Cs1	0.64835(8)	0.25	0.23580(6)	3.38(2)
Cs2	0.15824(6)	0.75	0.04266(4)	2.30(2)
Ta1	0.24532(3)	0.25	-0.09455(2)	1.04(2)
Ta2	0.5	0	0	1.43(2)
Cl1	0.0985(2)	0.0210(3)	-0.1412(2)	2.08(4)
Cl2	0.1369(3)	0.25000	0.0379(2)	1.94(5)
Cl3	0.3318(3)	0.25000	-0.2311(2)	2.23(5)
Cl4	0.3996(2)	0.0046(3)	0.1330(2)	1.85(3)
O1	0.3470(4)	0.0682(8)	-0.0566(3)	1.33(8)
O2	0.5417(6)	0.25	0.0134(5)	1.3(1)

Tab.18: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cs1	459(5)	405(7)	422(5)	0	-18(4)	0
Cs2	192(3)	328(5)	354(4)	0	-13(3)	0
Ta1	80(2)	149(3)	169(3)	0	-25(2)	0
Ta2	104(3)	263(4)	175(3)	23(2)	-2(2)	37(2)
Cl1	204(8)	281(12)	307(9)	-39(7)	-60(8)	-84(7)
Cl2	180(10)	346(18)	212(11)	0	40(8)	0
Cl3	276(12)	367(19)	206(12)	0	50(9)	0
Cl4	223(8)	269(12)	210(8)	-3(6)	51(7)	-12(6)
O1	138(19)	138(29)	231(22)	-5(19)	-49(17)	24(18)
O2	113(29)	152(42)	239(32)	0	-25(24)	0

3.2.3 Diskussion der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$

Die Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$ enthält diskrete Cs^+ -Kationen und bisher unbekannte eindimensional-polymere, bandförmige $[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anionen. Das Polyanion besteht aus zwei verschieden koordinierten, verzerrt oktaedrisch umgebenen Ta-Atomen, die ausschließlich über Oxobrücken zu unendlichen Ketten längs [010] miteinander verknüpft sind. Diese Art von Verknüpfung ist in Abbildung 25 dargestellt. Abbildung 26 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle mit Blick auf die a,c-Ebene.

Ta(1) erreicht die oktaedrische Umgebung durch die Koordination mit vier Cl- und zwei *cis*-ständigen-O-Atomen (Cl(1), Cl(1)^I, Cl(2), Cl(3), O(1) und O(1)^I), während Ta(2) die oktaedrische Koordination durch vier coplanar angeordnete O-Atome (O(1), O(1)^{II}, O(2) und O(2)^{III}) sowie durch zwei zueinander *trans*-ständige Cl-Atome (Cl(4) und Cl(4)^{II}) erhält. Die Koordination der Ta-Atome ist in der Abbildung 27 zu sehen.

Wie bereits oben beschrieben wurde, ergibt sich die Verknüpfung der beiden oktaedrisch umgebenen Ta-Atome durch verbrückende O-Atome, die alle in einer Ebene liegen. Während O(2) für die symmetrische Verbrückung zwischen Ta(2)-Atomen zu einen eindimensionalen Ta(2)-O(2)-Ta(2)-Strang verantwortlich ist, sorgt O(1) für die Verknüpfung von Ta(1)Cl₄O₂-Oktaedern und dem zentralen Strang. Beide Sorten von Oxobrücken sind stark gewinkelt. Für die Ta(1)-O(1)-Ta(2)-Brückenwinkel findet man Werte um 148,0°, die Ta(2)-O(2)-Ta(2)-Brücken weichen mit 149,9° ebenfalls weit von der Linearität ab.

Die Bindungslängen zwischen Ta(2)-O(2)/O(2)^{III} mit 193,8 pm und Ta(2)-O(1)/O(1)^{II} mit 196,9 pm deuten beträchtliche Anteile einer Mehrfachbindung an. Die an der Spitze des Oktaeders liegenden Cl(4)/Cl(4)^{II}-Atome sind 238,0 pm von dem zentralen Ta(2)-Atom entfernt was dem Erwartungswert für eine Einfachbindung zwischen Tantal und Chloratomen entspricht. Betrachtet man die Koordination um das Ta(1)-Atom, findet man in der Ebene des Oktaeders die zwei durch Symmetrie äquivalente Ta(1)-O(1)- und Ta(1)-O(1)^I-Brückenbindungen, die mit 185,9 pm jeweils Doppelbindungscharakter haben. *Trans*-ständig dazu liegen zwei Ta(1)-Cl(1)- und Ta(1)-Cl(1)^I-Bindungen von 246,5 pm Länge. Diese sind in Vergleich zu den anderen Ta-Cl-Abständen in der Verbindung etwa 6 pm länger, was durch einen schwachen *trans*-Effekt der dazu *trans*-ständigen Ta-O-

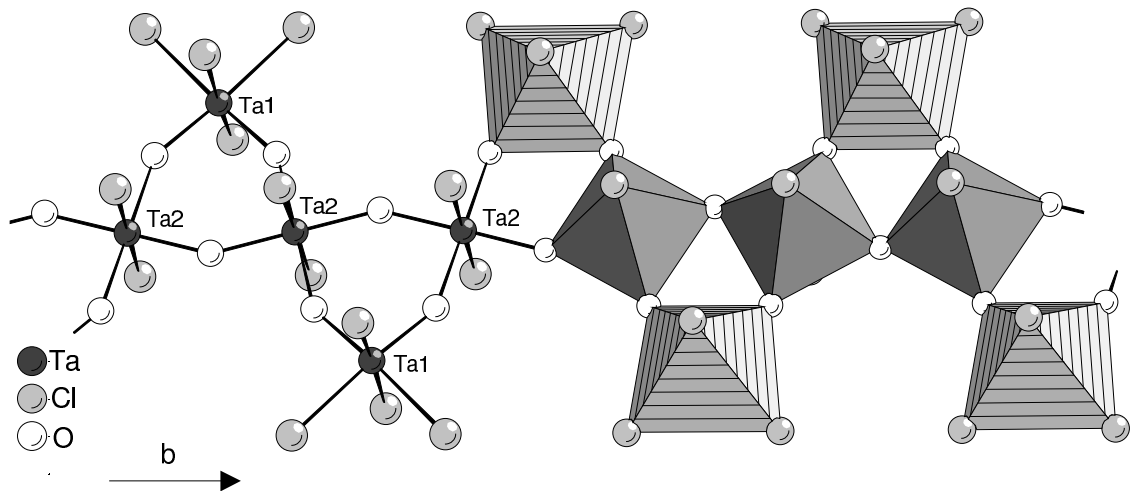


Abb.25: Strukturausschnitt aus dem polymeren $[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anion in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$ in einer kombinierten Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung. Schraffierte Oktaeder haben Ta(1) als Zentralatom, die dunkelgrauen Oktaeder haben Ta(2) als Zentralteilchen.

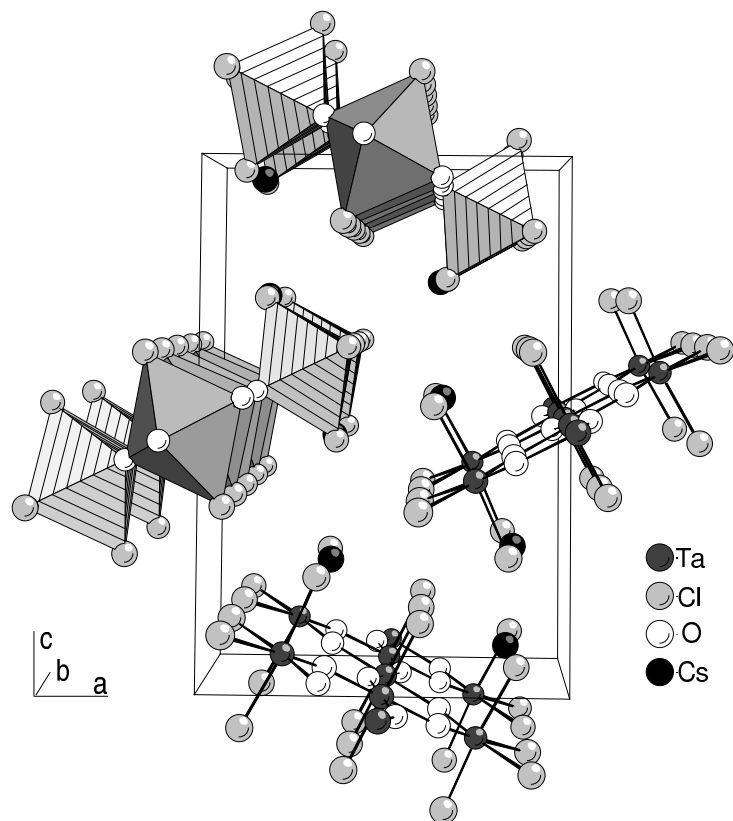


Abb.26: Die Elementarzelle von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$ mit Blick auf die a,c-Ebene in einer kombinierten Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung

Bindung gedeutet werden kann. Vergleichbare Abstände findet man in der Verbindung $[\text{PMe}_3\text{Ph}]_2[\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}]$ ⁸ ($\text{Ta-O} = 188,0 \text{ pm}$ und $\text{Ta-Cl} = 234,3 \text{ pm}$ im Durchschnitt).

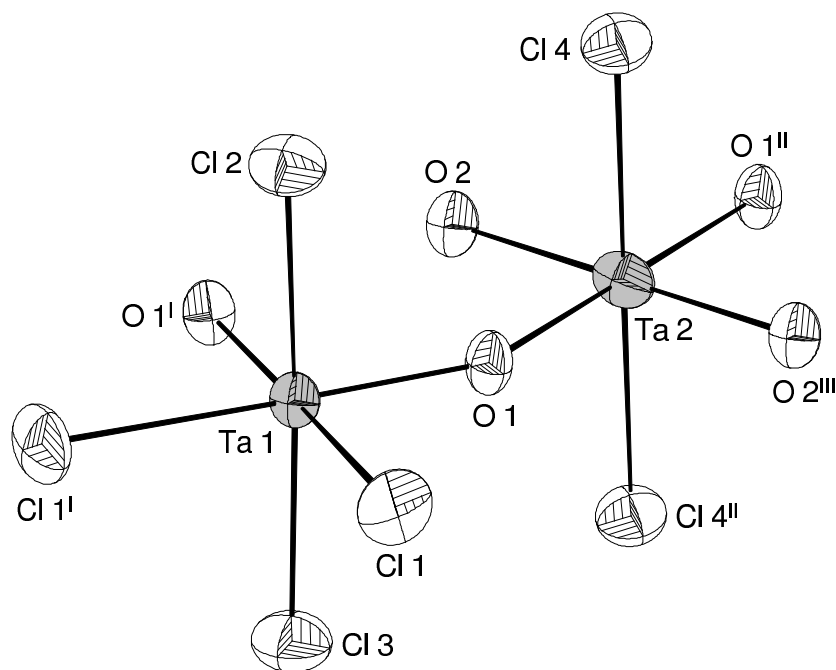


Abb.27: Die Koordination der Tantalatome durch Chlor- und Sauerstoffatome in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Die Cs^+ -Ionen in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$ haben eine ungewöhnliche hohe Koordinationszahl. $\text{Cs}(1)$ hat 11 Chloratome und 3 Sauerstoffatome in Abstandsbereich von 359 bis 391 pm als Nachbarn und erreicht damit die Koordinationszahl 14. $\text{Cs}(2)$ hat 10 Chloratome und 3 Sauerstoffatome in Abstandsbereich von 340 bis 375 pm und erreicht damit die Koordinationszahl 13. Eine stereoskopische Darstellung der Koordination der beiden symmetrisch unabhängigen Cs^+ -Ionen ist in Abb. 28 zu sehen. Die einzelnen Koordinationspolyeder sind Kuboktaedern sehr ähnlich. In der Struktur stehen gemäß der Formel $\text{CsTaO}_{1,5}\text{Cl}_3$ nur 4,5 Anionen für jedes Cs -Ion zur Verfügung. Bei der hohen Koordinationszahl müssen daher die Polyeder verknüpft sein. Die Polyeder von $\text{Cs}(1)$ und $\text{Cs}(2)$ sind beispielsweise über eine gemeinsame Fünfecksfläche, gebildet aus 3 Sauerstoff- und Cl-Atome verbunden (Abb. 29).

⁸ F. A. COTTON, R. C. NAJJAR; *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1866-1869

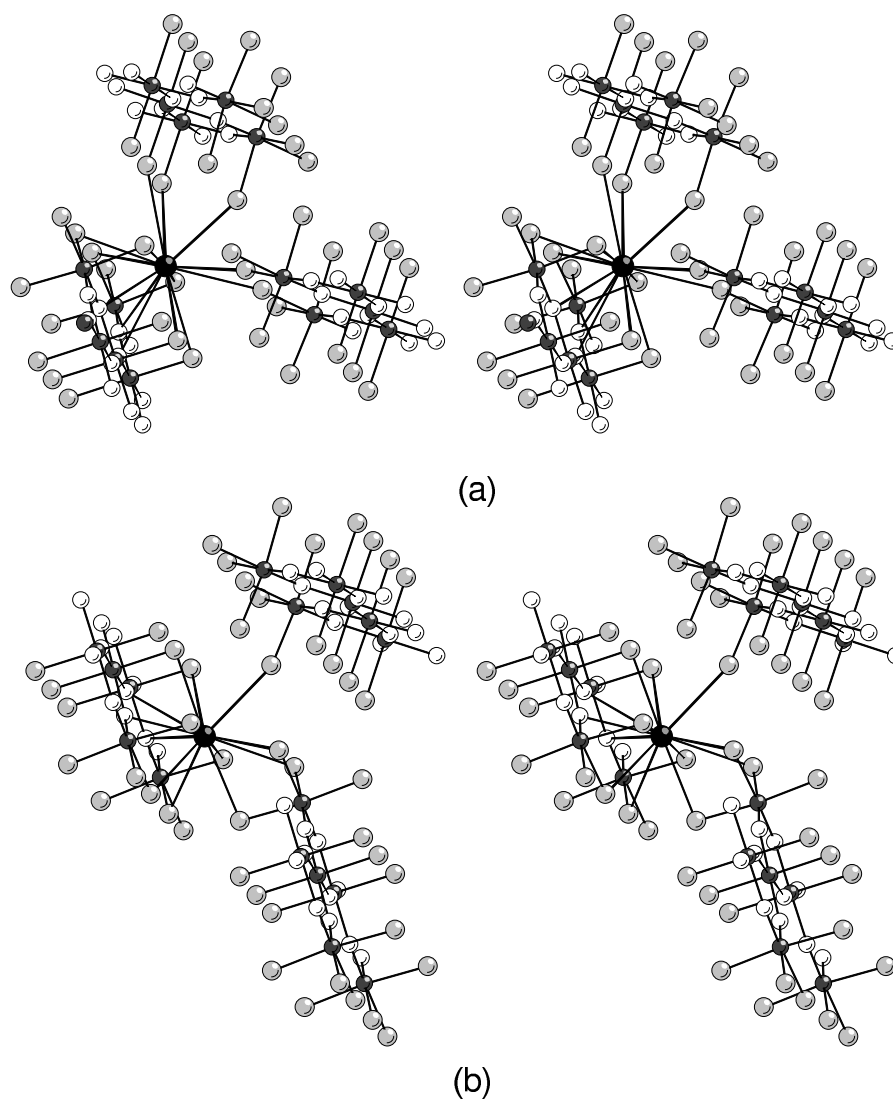


Abb.28: Stereoskopische Darstellung der Koordination der Cs-Kationen, $\text{Cs}(1)^+$ (a) und $\text{Cs}(2)^+$ (b) durch Chlor- und Sauerstoffatome in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$. Dargestellt sind Cs-Cl- und Cs-O-Kontakte bis 395 pm.

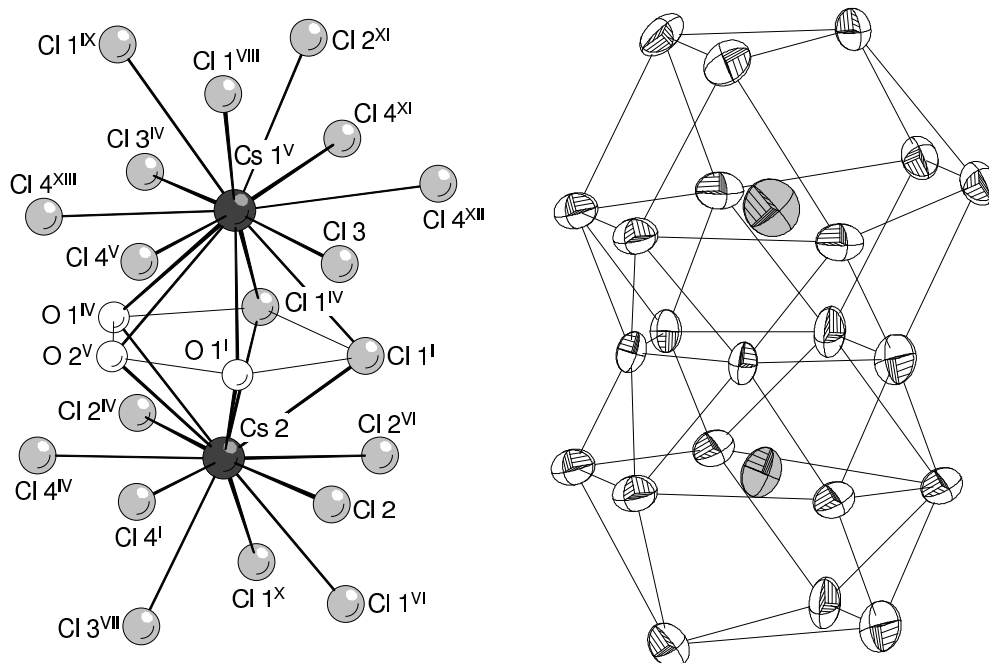


Abb.29: Die Koordinationspolyeder um die Cs-Kationen, $\text{Cs}(1)^+$ und $\text{Cs}(2)^+$ durch Chlor- und Sauerstoffatome in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$ in zwei verschiedenen Darstellungsweise, aber aus der gleichen Perspektive. Die Schwingungsellipsoide des rechten Bildes entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 90 %.

Tab.19: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atome	Abstände
Ta(1)–O(1)/O(1) ^I	185,9(5)
Ta(1)–Cl(1)/Cl(1) ^I	246,5(2)
Ta(1)–Cl(2)	241,3(2)
Ta(1)–Cl(3) ^I	236,4(2)
Ta(2)–O(1)/O(1) ^{II}	196,9(4)
Ta(2)–O(2)/O(2) ^{III}	193,8(2)
Ta(2)–Cl(4)/Cl(4) ^{II}	238,0(2)
Cs(1) ^V –O(1) ^I /O(1) ^{IV}	370,9(5)
Cs(1) ^V –O(2) ^V	371,7(1)
Cs(1) ^V –Cl(1) ^I /Cl(1) ^{IV}	375,0(2)

Fortsetzung Tabelle 19

Cs(1) ^V –Cl(1) ^{IX} /Cl(1) ^{VIII}	390,3(0)
Cs(1) ^V –Cl(2) ^{XI}	359,3(3)
Cs(1) ^V –Cl(3)/Cl(3) ^{IV}	375,0(1)
Cs(1) ^V –Cl(4) ^V /Cl(4) ^{XIII}	366,9(2)
Cs(1) ^V –Cl(4) ^{XI} /Cl(4) ^{XII}	391,0(2)
Cs(2)–O(1) ^I /O(1) ^{IV}	352,5(0)
Cs(2)–O(2) ^V	340,6(6)
Cs(2)–Cl(1) ^I /Cl(1) ^{IV}	361,3(2)
Cs(2)–Cl(1) ^{VI} /Cl(1) ^X	364,6(2)
Cs(2)–Cl(2)/Cl(2) ^{IV}	375,1(1)
Cs(2)–Cl(2) ^{VI}	347,7(1)
Cs(2)–Cl(3) ^{VII}	359,1(3)
Cs(2)–Cl(4) ^I /Cl(4) ^{IV}	356,1(2)

Atome	Winkel
Ta(1)–O(1)–Ta(2)	147,9(1)
Cl(2)–Ta(1)–O(1)/O(1) ^I	90,7(1)
Cl(2)–Ta(1)–Cl(1)/Cl(1) ^I	86,6(1)
Cl(2)–Ta(1)–Cl(3)	174,2(1)
Cl(1)–Ta(1)–O(1)	88,8(2)
O(1)–Ta(1)–O(1) ^I	94,1(3)
Cl(4)–Ta(2)–O(1)/O(1) ^{II}	90,4(1)/89,6(1)
Cl(4)–Ta(2)–O(2) ^{II} /O(2) ^{III}	90,1(2)/89,9(1)
Cl(4)–Ta(2)–Cl(4) ^{II}	180,0
O(1)–Ta(2)–O(2)/O(2)	90,0(1)
O(1)–Ta(2)–O(1) ^{III}	180,0

Symmetrieeoperationen

I	x, -y + 1/2, z	VIII	x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1/2
II	-x + 1, -y, -z	IX	x + 1/2, y + 1, -z - 1/2
III	-x + 1, y - 1/2, -z	X	-x, -y + 1, -z
IV	x, y + 1, z	XI	-x + 1/2, -y + 1, z - 1/2
V	-x + 1, y + 1/2, -z	XII	-x + 1/2, y + 1/2, z - 1/2
VI	-x, y + 1/2, -z	XIII	-x + 1, -y + 1, -z
VII	-x + 1/2, -y + 1, z + 1/2		

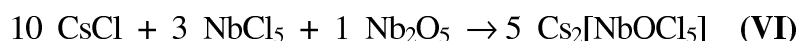
4 Halogenooxonioate als diskrete Moleküle

4.1 Die kubische Phase Cs₂[NbOCl₅]

4.1.1 Darstellung von Cs₂[NbOCl₅]

Bei Versuchen, im System CsCl/NbCl₅/Nb₂O₅ ein Cäsium-Tetrachlorooxonioat(V) herzustellen, ergab sich bei Temperaturen über 450° C eine überwiegende Menge von prismatischen, violetten Kristallen. Das erhaltene Produkt ist identisch mit dem bekannten Pentachlorooxonioat(V) Cs₂[NbOCl₅], dessen Synthese bereit 1907 von R. F. WEINLAND und L. STORZ¹⁾ beschrieben wurde. Auch D. BROWN²⁾ (1964), E. K. SMIRNOVA et. al.³⁾ (1964), T. L. BERESNEVA et. al.⁴⁾ (1970) und M. HÖRNER⁵⁾ (1984) berichteten über verschiedenen Synthesemöglichkeiten für Cs₂[NbOCl₅].

Die hier präsentierte Darstellung von Cs₂[NbOCl₅] erfolgte durch Umsetzung eines Gemisches von CsCl/NbCl₅/Nb₂O₅ im Verhältnis 10/3/1 in einem Temperaturgradienten von 500°C → 450°C in einer evakuierten Glasampulle (Gleichung VI). Die Reaktion zeigte nach einer Woche erste Abscheidungen von violetten Kristallen, die zu einer fast quantitativen Ausbeute führte. Die Reaktion ist reproduzierbar und die Kristalle von Cs₂[NbOCl₅] sind luftstabil.



2.1.2 Strukturbestimmung von Cs₂[NbOCl₅]

Zur Strukturanalyse wurde ein violetter, prismenförmiger Kristall mit der Größe 0,23 x 0,23 x 0,15 mm³ ausgesucht und einer Glaskapillare eingeschmolzen. Die ersten Bürger-Präzessionsaufnahmen zeigten schon eindeutig die hohe kubische Symmetrie, in der die Verbindung kristallisiert. Die systematischen Auslöschungsbedingungen (Reflexe nur

¹⁾ R. F. WEINLAND, L. STORZ; *Ber.* **39** (1906) 3056; *Z. Anorg. Chem.* **54** (1907) 223

²⁾ D. BROWN; *J. Chem. Soc.* (1964) 4944-4948

³⁾ E. K. SMIRNOVA, I. V. VASIL'KOVA; *Vestn. Leningr. Univ. Ser. Fiz. i Khim.* **4** (1964) 164-165

⁴⁾ T. L. BERESNEVA, G. P. GOSTEVA, A. N. KETOV; *Russ. J. Inorg. Chem.* **15** (1970) 1706-1709

⁵⁾ M. HÖRNER; *Dissertation, Universität Tübingen.* (1984)

vorhanden für $h + k, h + l, k + l = 2n$) ließen auf die flächenzentrierte Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr.225)⁶ schließen, welche durch den Verlauf der Strukturbestimmung bestätigt wurde. Die weitere kristallographische Untersuchung des Kristalls erfolgt mit dem Image-Platte-Einkristalldiffraktometer (IPDS). Ein Strukturmodell konnte anhand der Direkten Methoden gewonnen werden und dadurch die Lage der schwersten Atome Cs und Nb (SHELXS86⁷). Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese (SHELXL93⁸) ergab die Ortsparameter der Chlor- und Sauerstoffatome. Alle Atome mit Ausnahme des Sauerstoffes wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Da das [NbOCl₅]²⁻-Anion eine niedrigere Punktsymmetrie aufweist (C_{4v}) als seine Lagesymmetrie (Spezielle Lage 4a, Lagesymmetrie $m\bar{3}m$ bzw. O_h) in der Elementarzelle, sind das O-Atom und die Cl-Atome über alle sechs Positionen um das zentrale Teilchen gleichmäßig verteilt. Die Lagen beider O- und Cl-Atome konnten zwar anhand des Einkristalldatensatzes in einem Splitmodell separat verfeinert werden, es war aber nicht möglich, das O-Atom mit anisotropen Auslenkungsparametern zu verfeinern. Auf Grund des relativ kleinen Absorptionskoeffizient von $\mu = 88,2 \text{ cm}^{-1}$ wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung, sowie Einzelheiten zur Messung am Einkristalldiffraktometer finden sich in Tab. 20. Orts- und Temperaturparameter der Atome sind in den Tabellen 21 und 22 zusammengestellt. Tabelle 23 enthält die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

⁶ *International Tables for X-Ray Crystallography*; The Kynoch Press, Birmingham (1983)

⁷ **G. M. SHELDRICK**; SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen (1986)

⁸ **G. M. SHELDRICK**; SHELXL-93, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen (1993)

Tab.20: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von Cs₂[NbOCl₅]. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	Cl ₅ Cs ₂ NbO
Gitterkonstanten	a = 1030,3(7) pm
Zellvolumen	V = 1093,68 · 10 ⁶ pm ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet)	ρ = 3,35 g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (Nr.225)
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Röntgenstrahlung	Mo-K α , λ = 71,073 pm
Meßtemperatur	298 K
Meßbereich	3,8 ≤ 2θ ≤ 56,3°
Zahl der gemessenen Reflexe	2439
Systematisch ausgelöschte Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R _m	90; 8,30 %
Zahl der verfeinerten Parameter	9
Verhältnis Reflexe/Parameter	10
Absorptionskorrektur	keine; μ = 88,2 cm ⁻¹
Gütefaktoren ^{a)}	
R(F) für alle Reflexe	2,12 %
R(F) für 85 Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	2,05 %
wR(F ²)	5,58 %
	a = 0,0251, b = 5,4153
Restelektronendichte	+0,48 / -0,45 e/10 ⁶ pm ³

$$a) \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + a^2 \cdot P^2 + b \cdot P}$$

$$P = \frac{(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)}{3}$$

Tab.21: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von Cs₂[NbOCl₅]. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	Besetzungsfaktor [%]	x	y	z	B_{iso}
Cs	0.4167	0.25	0.25	0	3.40(1)
Nb	0.2083	0	0	0	3.93(4)
Cl	0.1042	0.2338(4)	0	0	3.02(3)
O	0.0209	0.099(2)	0.099(2)	0.43(1)	3(1)

Tab.22: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von Cs₂[NbOCl₅]. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cs	428(4)	428(4)	428(4)	0	0	0
Nb	497(6)	497(6)	497(6)	0	0	0
Cl	274(12)	437(1)	350(5)	0	0	0

4.1.3 Diskussion der Struktur von Cs₂[NbOCl₅]

Cs₂[NbOCl₅] kristallisiert kubisch im K₂[PtCl₆]-Typ⁹ mit statischer Orientierung des Anions. Die in dieser Arbeit präsentierte Struktur des [NbOCl₅]²⁻-Ions ist die erste gelungene Strukturaufklärung in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, bei der die Nb-O-Bindungslänge ermittelt werden konnte. Bisher war es nicht möglich, die genaue Struktur des kubischen kristallisierenden [NbOCl₅]²⁻-Anions und den Nb-O-Abstand festzustellen. Die Struktur des [NbOCl₅]²⁻-Anions ist allerdings zweifelsfrei bestimmt in solchen Verbindungen, in denen große Kationen wie Tetraphenylarsonium enthalten sind und alle Atome des [NbOCl₅]²⁻-Anions allgemeine Lagen einnehmen, wie z.B. in ([As(C₆H₅)₄]₂-[NbOCl₅]₂·CH₂Cl₂)¹⁰.

⁹ R. J. WILLIAM, D. R. DILLIN, W. O. MILLIGAN; *Acta Crystallogr.* **B29** (1973) 1369-1372

¹⁰ W. HILLER, J. STRÄHLE; *Z. Naturforsch.* **39b** (1984) 107-110

Die Struktur von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ besteht aus isolierten Cs^+ -Kationen und diskreten, oktaedrischen $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ -Anionen.

Das oktaedrische $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ -Anion ist aus einem zentralen Nb-Atom und sechs davon gleich weit entfernten Cl- bzw. O-Atomen aufgebaut. Die Koordination des Nb-Atoms in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ ist in Abbildung 30 dargestellt. In der Abbildung 31 ist die Elementarzelle von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ in einer Polyederdarstellung gezeigt.

In der hier beschriebenen Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ sind aufgrund der Cl/O-Fehlordnung die Cs-Cl und Cs-O-Abstände naturgemäß ungenau.

Nach IR-Spektren müßte der Nb-O-Abstand relativ kurz sein, da die Nb-O-Valenzschwingung bei $920\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ ^{2,12-13)} beobachtet wird.

Mit 207 pm ist der Nb-O-Abstand in $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ etwas länger als eine Doppelbindung, aber enthält immer noch Charakter einer Mehrfachbindungen. Im triklin kristallisierenden Tetraphenylarsonium-Salz $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2 [\text{NbOCl}_5] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ¹⁰⁾ kommen keine fehlgeordneten O-Lagen vor; der Nb-O-Abstand wurde zu 196,7 pm bestimmt. Die Nb-Cl-Abstände in $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ sind 240,9 pm lang und entsprechen der Erwartung einer Einfachbindung. Nb-Cl-Bindungslängen dieser Größe (239,7 bis 255,4 pm) werden auch in der Struktur von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2 [\text{NbOCl}_5] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ beobachtet. In der von BROWN²⁾ bestimmten kubischen $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ -Struktur ergaben sich Nb-Cl-Abstände von nur 215,0 pm.

¹²⁾ E. WENDLING, R. ROHMER; *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1967) 8

¹³⁾ A. SABATINI, I. BERTINI; *Inorg. Chem.* **5** (1966) 204

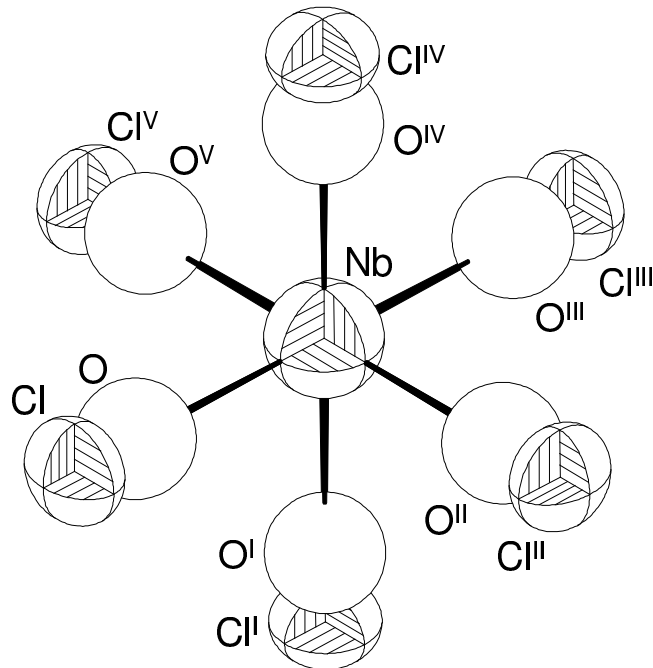


Abb.30: Die Koordination des Niobatoms durch Chlor- und Sauerstoffatome in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

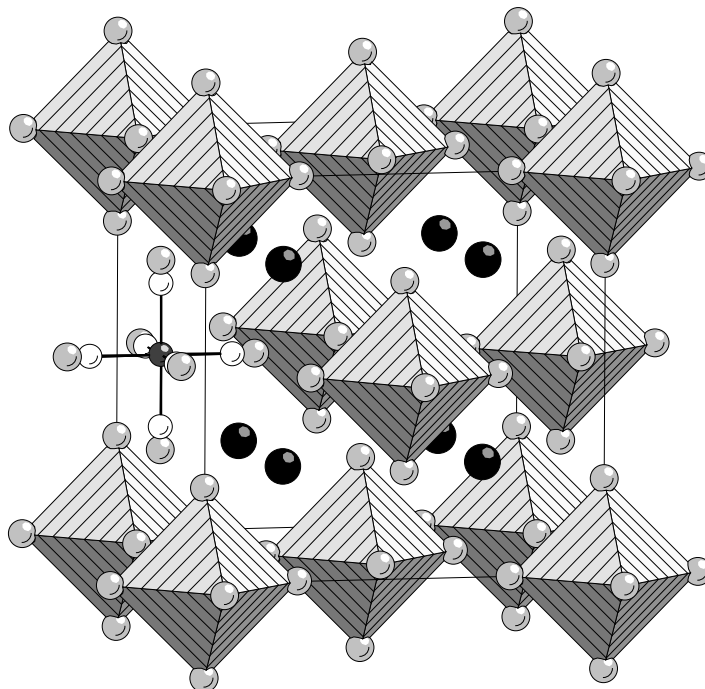


Abb.31: Die Elementarzelle von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ in einer kombinierten Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung. Die in den Zwischenräumen eingelagerten Cs^+ -Kationen sind als schwarze Kugeln dargestellt.

Nennenswert ist auch die Koordination um das Cs^+ -Kation. Auf Grund der hohen Symmetrie der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ zeigt auch das Kation eine hochsymmetrische Umgebung. Es ist tetraedrisch durch die Dreiecksflächen vier umgebender NbOCl_5 -Oktaeder koordiniert. Damit bildet sich um das Cs^+ -Kation ein Kuboktaeder als Koordinationspolyeder mit Cs-Cl-Abständen von 367,9 pm. Betrachtet man die O-Atome als Bestandteil der Koordinationssphäre um das Cs^+ -Kation betragen die Cs-O-Abstände 364,6 pm. Abbildung 32 zeigt die Koordination des Cs^+ -Ions, Abbildung 33 eine stereoskopische Darstellung.

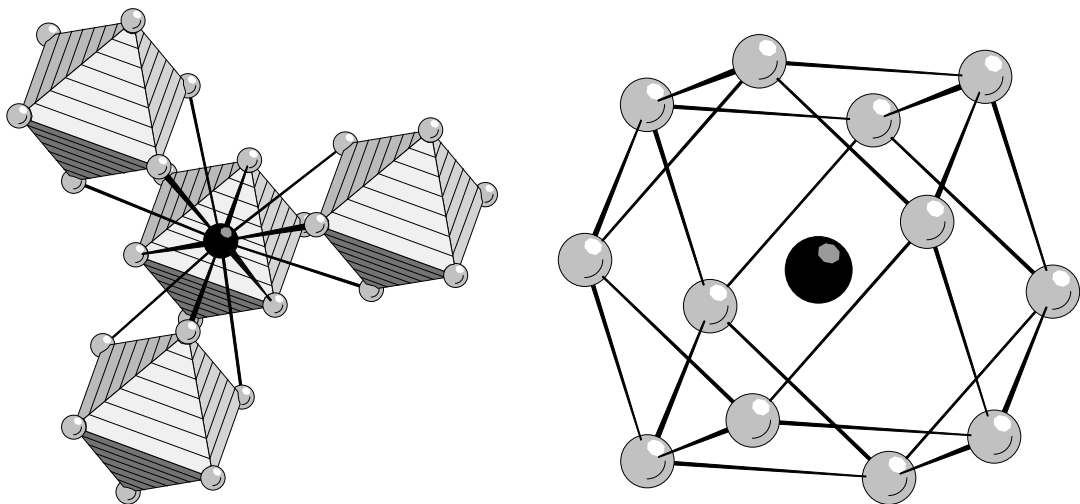


Abb.32: Die Koordination des Cs^+ -Kations durch die Dreiecksflächen von vier umgebenden NbOCl_5 -Oktaedern (rechts) und in Form eines Kuboktaeders (links).

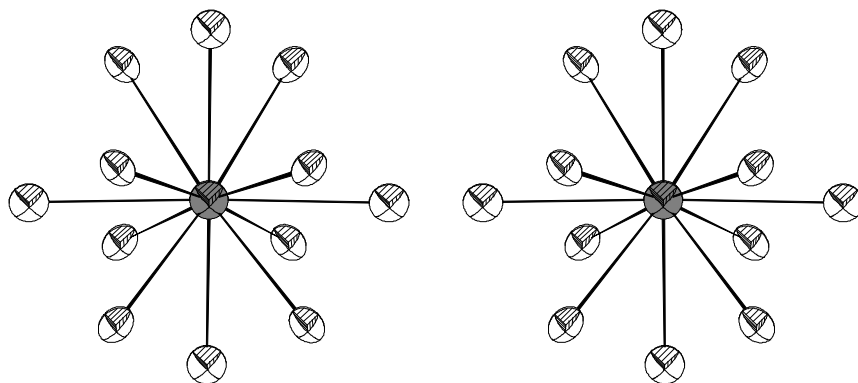


Abb.33: Das Cs^+ -Kation und die Cl^- -Anionen in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ in einer stereoskopischen Darstellung. Gezeigt sind die 12 nächsten Nachbarn um das Cs^+ -Ion, die alle 365 pm entfernt sind. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab.23: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in der Struktur von $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen

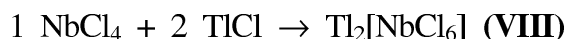
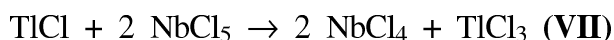
Atome	Abstände
Nb - O	207(4)
Nb - Cl	240,9(4)
Cs – Cl	364,6(1)
Cs – O	367,8(6)
Atome	Winkel
O-Nb-Cl	90 / 180
Cl-Nb-Cl	90 / 180

Symmetrieoperationen			
I	y, -z, -x	IV	y, z, x
II	z, x, y	V	-z, -x, y
III	-x, y, -z		

4.2 Ein kubisches Thallium-Hexachloroniobat

4.2.1 Darstellung des Thallium-Hexachloroniobats

Bei einigen Reaktionen im System $\text{TiCl}/\text{NbCl}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ wurde bei 280°C die Bildung einer grünen Substanz beobachtet, die sich meistens in Form von zusammengewachsen, prismenförmigen Kristallen abschied. Die Ergebnisse der Strukturanalyse legen eine Zusammensetzung dieser Substanz der Formel $\text{Ti}_2[\text{NbCl}_6]$ nahe. Gemäß dieser Formel enthält das Produkt Nb in der Oxidationsstufe IV. Dies ist sehr ungewöhnlich und sogar fast unerklärlich, da Nb in der Oxidationsstufe V eingesetzt wurde und keine Reduktionsmittel im Reaktionsansatz vorhanden waren. Einzig die Oxidation des einwertigen Thalliumchlorids zum dreiwertigen Chlorid wäre denkbar, ist jedoch unwahrscheinlich, da TiCl_3 schon bei Temperaturen oberhalb von 40°C in TiCl und Cl_2 zerfällt¹⁴. Die Bildung von $\text{Ti}_2[\text{NbCl}_6]$ könnte nach folgenden Reaktionschritten ablaufen:



Bei diesem Vorschlag zur Entstehung von $\text{Ti}_2[\text{NbCl}_6]$ bleibt allerdings die Frage ungeklärt, ob $\text{Ti}_2[\text{NbCl}_6]$ mit vierwertigem Nb in einer Atmosphäre, die Cl_2 enthält, das aus der Zersetzung des TiCl_3 entstehen würde, überhaupt stabil wäre.

4.2.2 Strukturbestimmung von $\text{Ti}[\text{NbCl}_6]$

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde ein prismenförmiger Kristall der Abmessungen $0,34 \times 0,27 \times 0,27 \text{ mm}^3$ ausgesucht und zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Präzessionsaufnahmen zeigten die kubische Gittersymmetrie. Die integralen Auslöschungsbedingungen, Reflexe nur vorhanden für $h + k$, $h + l$, $k + l = 2n$ führten zur flächenzentrierten Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)⁶, die im Verlauf der Strukturbestimmung bestätigt wurde. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur

¹⁴ R. B. KING; *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*, VCH Publishers Inc. (1995)

des Datensatzes (HABITUS¹⁵) konnte ein Strukturmodell mit den Direkten Methoden (SHELXS86⁷) erhalten werden. Im Anschluß folgte die Verfeinerung des Strukturmodells mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome durch Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL93⁸). Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung, sowie Einzelheiten zur Messung am Einkristalldiffraktometer finden sich in Tab. 24. Orts- und Temperaturparameter der Atome sind in den Tabellen 25 und 26 zusammengestellt. Tabelle 27 enthält die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

¹⁵W. HERRENDORF, H. BÄRNIGHAUSEN; Universität Gießen & Universität Karlsruhe (1993-1998)

Tab.24: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ti}_2[\text{NbCl}_6]$. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Cl}_6\text{Ti}_2\text{Nb}$
Gitterkonstante	$a = 985,80(11) \text{ pm}$
Zellvolumen	$V = 958,0(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$\rho = 4,95 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Fm\bar{3}m$ (Nr.225)
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Meßtemperatur	298 K
Meßbereich	$3,8 \leq 2\theta \leq 56,3^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	1896
Systematisch ausgelöschte Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_m	83; 18,72 %
Zahl der verfeinerten Parameter	7
Verhältnis Reflexe/Parameter	11,8
Absorptionskorrektur	numerisch; Beschreibung des Kristalls durch 12 Flächen; $\mu = 363,2 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren ^{a)}	
$R(F)$ für alle Reflexe	6,02 %
$R(F)$ für 64 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	5,17 %
$wR(F^2)$	17,39 %
	$a = 0,0912 \quad b = 10,3254$
Restelektronendichte	$+0,99 / -1,02 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$

$$a) \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + a^2 \cdot P^2 + b \cdot P}$$

$$P = \frac{(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)}{3}$$

Tab.25: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von $\text{Ti}_2[\text{NbCl}_6]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stelle

Atom	x	y	z	B_{iso}
Ti	0.25	0.25	0.25	7.4(2)
Nb	0	0	0	7.4(3)
Cl	0.2402(6)	0	0	5.2(2)

Tab.26: Koeffizienten U^{ij} [pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $\text{Ti}_2[\text{NbCl}_6]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ti	931(16)	931(16)	931(16)	0	0	0
Nb	942(28)	942(28)	942(28)	0	0	0
Cl	494(29)	749(27)	749(27)	0	0	0

2.2.3 Diskussion der Struktur von $\text{Ti}_2[\text{NbCl}_6]$

$\text{Ti}_2[\text{NbCl}_6]$ kristallisiert ebenfalls wie $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ (s.S. 60) im $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ und fügt sich damit in den Strukturfamilie der Alkalimetallhexachloroniobate(IV) $\text{M}_2[\text{NbCl}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), die alle eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle zeigen¹⁶⁻¹⁷. Eine ausführliche Strukturaufklärung für diese Verbindungen ist allerdings nicht vorhanden, da die meisten Untersuchungen am Pulver erfolgten.

Nach den Resultaten der Strukturanalyse besteht $\text{Ti}_2[\text{NbCl}_6]$ aus isolierten Ti^+ -Kationen und aus diskreten, ideal oktaedrischen $[\text{NbCl}_6]^{2-}$ -Anionen.

Die ermittelten Nb(V)-Cl-Bindungslängen im $[\text{NbCl}_6]^{2-}$ -Ion entsprechen mit 237,6 pm der Erwartung für eine Nb(V)-Cl-Bindung und sind vergleichbar mit den beobachteten Werten

¹⁶ E. K. SMIRNOVA, I. V. VASIL'KOVA; *Vestn. Leningr. Univ. Ser. Fiz. i Khim.* **Nr 2** (1965) 161-162; *C. A.* **63** (1965) 10975

¹⁷ I. S. MOROZOV, N. P. LIPATOVA; *Russ. J. Inorg. Chem.* **11** (1966) 550-553

in allerdings einwertigen $[\text{NbCl}_6]^-$ -Anionen. So beträgt der mittlere Nb-Cl-Abstand in $\text{K}[\text{NbCl}_6]$ ¹⁸⁾ (monoklin) 235,0 pm, in $\alpha\text{-}[\text{TeCl}_3][\text{NbCl}_6]$ ¹⁹⁾ (trigonal) 235,0 pm und in $\text{C}_3\text{Cl}_3[\text{NbCl}_6]$ ²⁰⁾ (trigonal) 235,4 pm. Es sind in der Literatur nur wenige ausreichend genaue Strukturanalysen von Substanzen mit Nb(IV)-Cl-Bindungen zu finden, ein sicherer Vergleich ist deshalb schwierig. Die mittlere Nb-Cl-Bindungslänge in der Struktur von NbCl_4 ²¹⁾ unterscheidet sich mit 1,2 pm nicht wesentlich von den Nb(V)-Verbindungen.

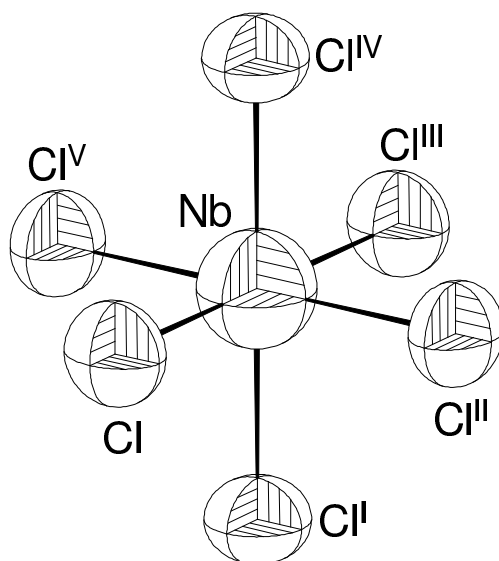


Abb.34: Die Koordination des Niobatoms durch Chloratome in der Struktur von $\text{Ti}_2[\text{NbCl}_6]$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Die Schwingungsellipsoide aller drei unabhängigen Atome sind sehr groß, die zugehörigen äquivalenten isotropen Temperaturparameter betragen $B_{\text{iso}} = 5 \text{ bis } 7,5 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$. Dies ist ein Hinweis auf die noch unbefriedigende Qualität dieser Strukturbestimmung

¹⁸⁾ H. HENKE; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 311-317

¹⁹⁾ T. SCHLÖRB; *Dissertation, Universität Gießen.* (1997)

²⁰⁾ A. HORMEL; *Dissertation, Universität Gießen.* (1998)

²¹⁾ D. R. TAYLOR, J. C. R. CALABRESE, E. M. LARSEN; *Inorg. Chem.* **16** (1977) 721-722

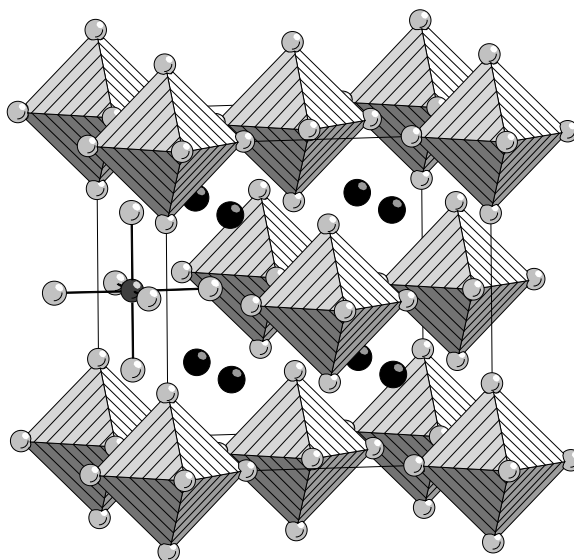


Abb.35: Die Elementarzelle von $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$ in einer kombinierten Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung. Die in den Zwischenräumen eingelagerten Tl^+ -Kationen sind als schwarze Kugeln dargestellt.

Das Tl^+ -Kation in der Struktur von $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$ ist tetraedrisch von vier Dreieckflächen vier umgebender NbCl_6 -Oktaeder koordiniert. Um das Tl-Atom bildet sich damit ein Kuboktaeder als Koordinationspolyeder mit zwölf identischen Tl-Cl-Abständen von 348,6 pm. Über diese Koordinationsart und über vergleichbare Verbindungen und Abstände wird in der Diskussion der Struktur des isotypen $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ ausführlicher berichtet. Die Koordination der Tl-Atome durch die umgebenden NbCl_6 -Oktaeder und das entstehende Kuboktaeder sind in Abbildung 36 dargestellt. Abbildung 37 zeigt eine stereoskopische Ansicht der Koordination des Tl-Ions.

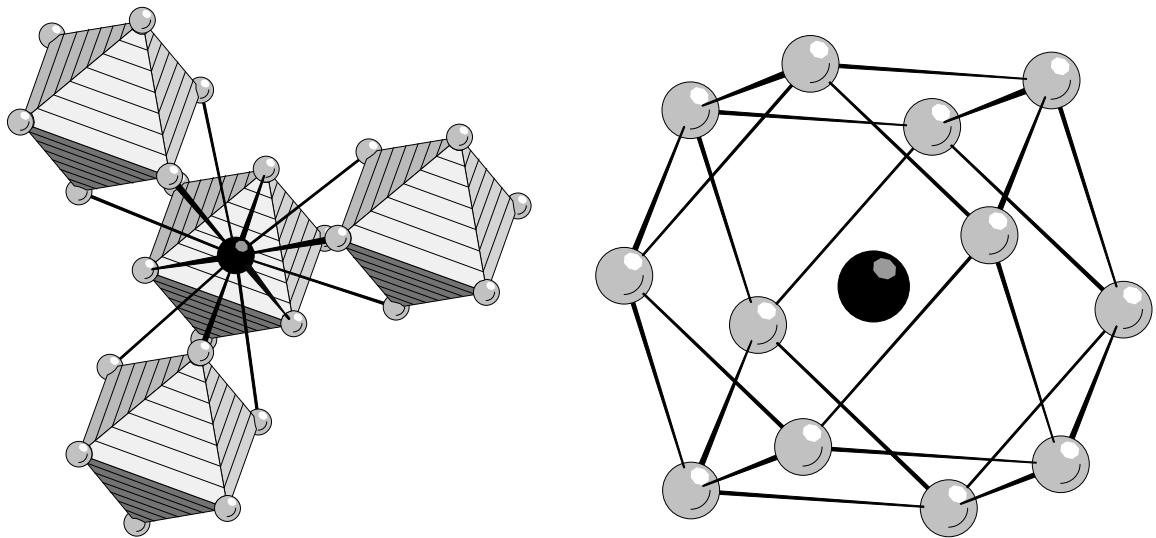


Abb.36: Die Koordination des Tl^+ -Kations durch die Dreieckflächen von vier umgebenden NbCl_6 -Oktaedern (rechts) und in Form eines Kuboktaeders (links).

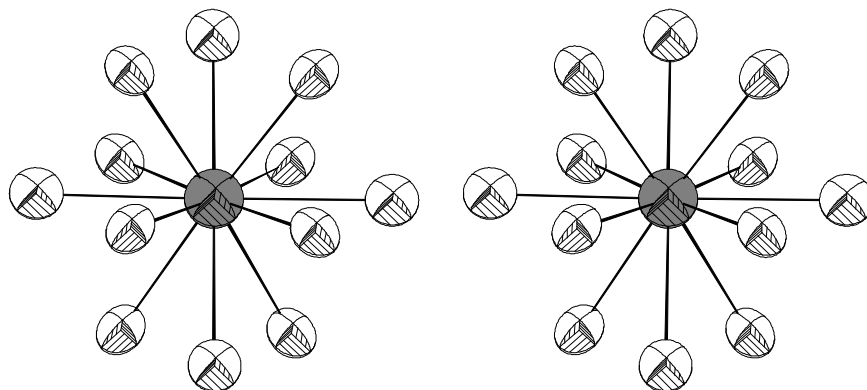


Abb.37: Das Tl^+ -Kation und die Cl^- -Anionen in der Struktur von $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$ in einer stereoskopischen Ansicht. Dargestellt sind Tl-Cl-Kontakte, die alle 348,7 pm betragen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Tab.27: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in der Struktur von $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen

Atome	Abstände
Nb - Cl	236,8(5)
Tl – Cl	348,7(0)
Atome	Winkel
Cl-Nb-Cl	90 / 180
Symmetrieoperationen	
I y, -z, -x	IV y, z, x
II z, x, y	V -z, -x, y
III -x, y, -z	

5 Eine Neubestimmung der Struktur von NbOCl_3 durch Pulverbeugung

Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt wurde, liegt für NbOCl_3 und viele andere Vertreter der MOX_3 -Strukturfamilie keine befriedigende Strukturaufklärung in der Literatur vor. Da Einkristalle von diesen Verbindungen schwer zu erhalten sind, wurden die meisten der vorhandenen Strukturbestimmungen durch Beugungsuntersuchungen am Pulver bzw. durch spektroskopischen Methoden gewonnen. Dadurch sind, wie im Fall des NbOCl_3 , einige der vorgeschlagenen Kristallstrukturen unvollständig oder lassen Zweifel an der Genauigkeit der Bestimmung. Bei NbOCl_3 blieb bisher die Frage um seine Raumgruppe unbeantwortet. Eine Entscheidung zwischen einer zentrischen oder azentrischen Struktur war nicht möglich.

5.1 Darstellung von NbOCl_3

Zur Darstellung von NbOCl_3 sind mehrere Methoden bekannt, die meistens von Nb_2O_5 oder NbCl_5 ausgehen.

Durch Reaktion von Nb_2O_5 mit SOCl_2 in stöchiometrischen Verhältnis gelingt die Darstellung von nahezu reinem NbOCl_3 bei 200°C . Wegen der Gefahr der Zersetzung in Nb_2O_5 und NbCl_5 müssen Isolierung und Reinigungssublimation des NbOCl_3 bei Temperaturen unter 350°C ausgeführt werden¹. Nach W. KANGRO und R. JAHN²) bildet sich NbOCl_3 als nahezu einziges Produkt bei der Einwirkung von Cl_2 auf reines Nb_2O_5 bei 800 bis 850°C .

Aus NbCl_5 und Sauerstoff läßt sich NbOCl_3 bequem und in nahezu quantitativer Ausbeute gewinnen, indem man NbCl_5 -Dampf im getrockneten Luft- oder $\text{N}_2\text{-O}_2$ -Strom mehrmals durch eine auf 330°C erhitzte Rohrstrecke leitet³.

Das in dieser Arbeit untersuchte NbOCl_3 konnte durch direkte Umsetzung von festem NbCl_5 und Nb_2O_5 in einem molaren Verhältnis von 1:3 dargestellt werden. Die Edukte wurden in einer ausgeheizten, evakuierten Glasampule zusammengeschmolzen und

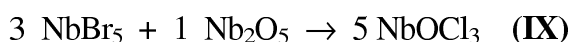
¹ H. HECHT, G. JANDER, H. SCHLAPMANN; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **254** (1947) 255-264

² W. KANGRO, R. JAHN; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **210** (1933) 325-336

³ P. SUE; *Bull. Soc. Chim. France*, **6** (1939) 830-837

anschließend in einen horizontal angeordneten Rohrofen gebracht. Nach einer Woche im einem Temperaturgefälle von 250 nach 200° C kristallisierte auf der kälteren Seite der Ampulle eine große Menge von farblosen, feinen Nadeln in fast quantitativer Ausbeute. Durch anschließend Sublimation unter Vakuum ließ sich NbOCl₃ von Verunreinigung trennen. Die auf diesem Weg erhaltenen, sehr dünnen und langen Kristallnadeln sind für röntgenographische Einkristalluntersuchung allerdings nicht geeignet, da es nicht gelingt, unverwachsene Kristalle zu isolieren.

Die Umsetzung kann mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:



5.2 Nichtlineare optische Effekte an NbOCl₃

Die Tatsache, daß die optischen Eigenschaften eines Materials bei einem starken elektrischen Feld geändert werden können, wurde schon 1875 durch KERR⁴⁾ erkannt. Glas beispielsweise, ist unter normalen Bedingungen isotrop. Unter Wirkung eines elektrischen Feldes wird der Brechungsindex des Glases anisotrop, so daß entlang der Feldrichtung und senkrecht dazu unterschiedliche Werte beobachtet werden. Über ein ähnliches Verhalten in Kristallen ohne ein Symmetriezentrum hat 1893 POCKELS⁵⁻⁷⁾ berichtet.

Mit dem Aufkommen der Lasertechnologie hat das Interesse an der Wechselwirkung zwischen Kristallen und Licht stark zugenommen. Wie ein elektrisches Feld kann ein Laserstrahl die optischen Eigenschaften eines Materials ändern. Das elektrische Feld einer Lichtwelle hat die Wirkung eines elektrischen Feldes, welches Elektronen in einem Atom bzw. Molekül verbindet.

Aufgrund seines elektromagnetischen Charakters übt die in einen Kristall durchlaufende Lichtwelle eine Kraft aus. In Leitern entstehen Ströme, in Nichtleitern werden Ladungen voneinander getrennt. Das dabei entstehende elektrische Feld wirkt auf den einfallenden Lichtstrahl, so daß dessen Geschwindigkeit in der Probe verlangsamt wird und damit auch der Brechungsindex der Substanz verändert wird. Ein Laserstrahl ruft besonders starke stärkere Effekte in der Substanz hervor, da, aufgrund seiner hohen Intensität, ein starkes elektrisches Feld erzeugt wird.

⁴ J. KERR; *Phil. Mag.* (1875) 337-348-446

⁵ F. POCKELS; *Neues Jahrb. Mineral.* 7 (1891) 201-231

⁶ F. POCKELS; *Neues Jahrb. Mineral.* 8 (1893) 407-417

⁷ F. POCKELS; *Neues Jahrb. Mineral.* (1894) 241-255

1961 berichtete FRANKEN⁸⁾ über elektrooptische Effekte in Quarzkristallen. Wenn ein Quarzkristall mit roten Rubinlaserlicht bestrahlt wird, erhält man abgestrahltes Licht mit zwei Komponenten, einer roten und einer zweiten, ultravioletten, die genau die verdoppelte Frequenz besitzt. Diese Frequenzverdopplung wird als Erzeugung der zweiten Harmonischen bezeichnet, oder *Second Harmonic Generation*, kurz SHG. Die Erzeugung von Harmonischen Schwingungen höherer Ordnung sind auch bekannt, z. B. die Erzeugung einer dritten Harmonischen. Substanzen, die solche nichtlinearen optischen Effekte zeigen, werden nichtlineare optische Materialien genannt.

Neben der Überprüfung der Qualität von elektrooptischen Kristallen, deren Prüfung auf Kristallinhomogenitäten, Dotierungs- und Zusammensetzungsschwankungen und Domänenstrukturen, hat das SHG-Phänomen in jüngster Zeit als zuverlässiger Test für die Nichtzentrosymmetrie eines Kristalls zunehmende Anwendung gefunden⁹⁻¹⁰⁾. Ein Beispiel dafür gibt das 9-Methyl-10-Chlormethylantracen, welches mit fehlgeordneten Methyl- und Chlormethylgruppen kristallisiert und dadurch keine sichere Wahl zwischen einer zentrosymmetrischen oder nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe möglich war. Die Entscheidung zugunsten einer azentrischen Kristallstruktur kam durch eine SHG-Messung, bei der die Erzeugung der zweiten Harmonischen beobachtet wurde.

Die wertvolle Information der SHG-Messungen könnte die entscheidende Frage um die richtige Raumgruppensymmetrie von vielen Verbindungen der NbOCl_3 -Strukturfamilie beantworten, da die Frequenzverdopplung ein entscheidender Hinweis auf Nichtzentrosymmetrie ist.

In Rahmen dieser Arbeit wurde, in Kooperation mit dem Arbeitskreis Dr. K. BETZLER¹¹⁾, Universität Osnabrück, eine SHG-Messung am NbOCl_3 -Pulver durchgeführt, wobei die Nichtzentrosymmetrie des Nioboxidtrichlorid, NbOCl_3 , nachgewiesen werden konnte. Das Experiment kann folgendermaßen beschrieben werden:

Etwa 100 mg sublimierte, feine NbOCl_3 -Nadeln wurden zum Schutz vor Luft und Feuchtigkeit unter Argon in eine Glaskapillare (Innendurchmesser 0,2 cm, Länge 4 cm)

⁸⁾ P. A. FRANKEN, A. E. HILL, C. W. PETERS, G. WEINREICH; *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 118-119

⁹⁾ S. C. ABRAHAMS; *J. Appl. Cryst.* **5** (1972) 143

¹⁰⁾ J. P. DOUGHERTY, S. K. KURTZ; *J. Appl. Cryst.* **9** (1976) 145-158

¹¹⁾ K. BETZLER; *Teilprojekt A10 des Sonderforschungsbereiches 225 der Deutschen Forschungsgemeinschaft - Physik-Institut-Universität Osnabrück. Ausführliche Informationen über das Teilprojekt A10 können unter <http://www.sfb.225.uni-osnabrueck/bericht/> erhalten werden.*

eingeschmolzen. Die Probe wurde mit Nd:YAG-IR-Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm bestrahlt und die Intensität des gestreuten grünen Lichts ($\lambda = 532 \text{ nm}$) gemessen.

Bei weiteren Bestrahlungen der Probe werden Kantenfilter, die das frequenzverdoppelte Licht herausfiltrieren, in den Strahlengang zwischen Probe und Detektor eingebracht. Der SHG-Effekt zeigte sich deutlich, wenn ein 550 nm-Kantenfilter (rote Linie) verwendet wird. Das frequenzverdoppelte grüne Licht wird dadurch fast komplett herausfiltriert und keine Intensitätsänderung wird beobachtet. Ohne Filter dagegen oder mit Filtern, die nur teilweise das grüne Licht filtrieren, nimmt die Intensität des frequenzverdoppelten grünen Licht stark zu. Die Wirkung der verschiedenen Kantenfilter auf die Intensität des gestreuten Licht ist in Abbildung 38 dargestellt.

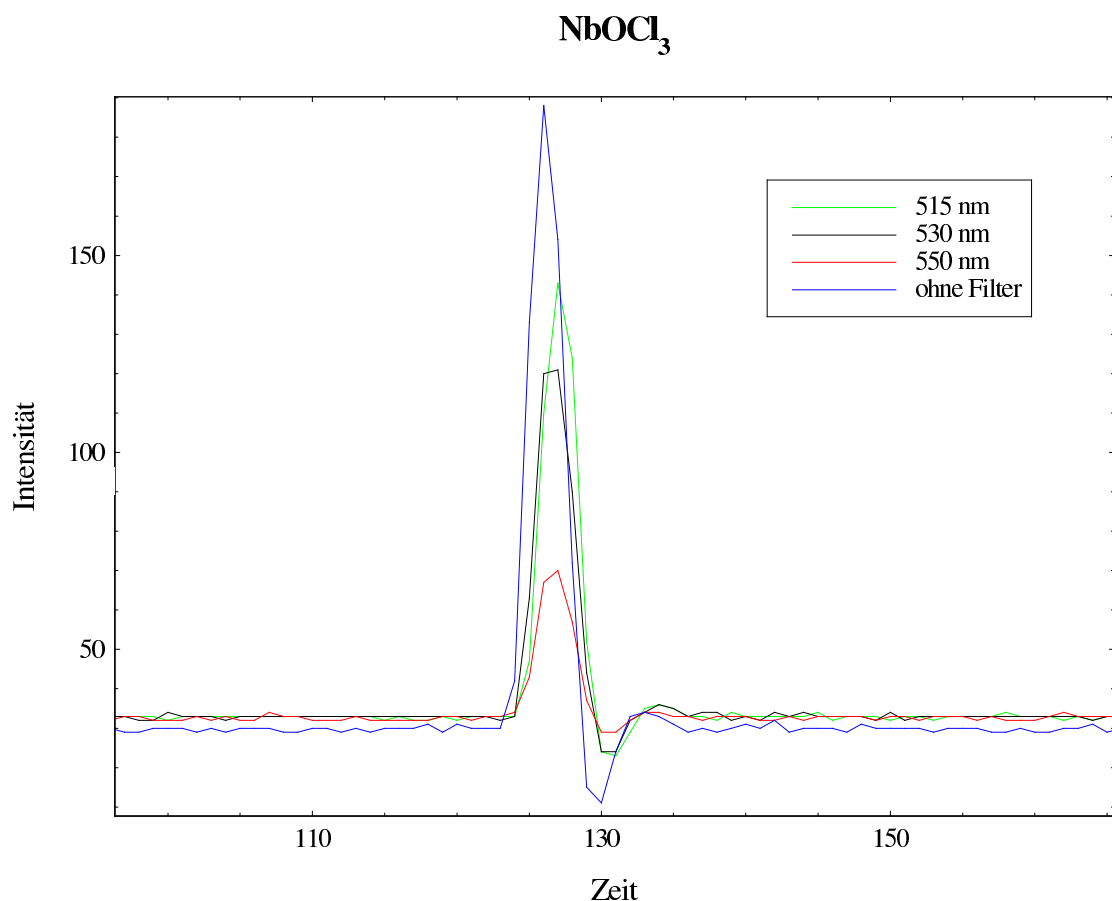


Abb.38: Der SHG-Effekt am NbOCl_3 . Gezeigt ist die durch verschiedene Kantenfilter gefilterte Lichtemission bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$.

5.3 Strukturuntersuchung von NbOCl₃ durch Röntgenbeugung am Pulver

Zur Anfertigung von Pulveraufnahmen wurden das feine, sublimierte NbOCl₃ in einem Glasröhrchen mit 0,3 mm Durchmesser unter Luftausschluß eingeschmolzen. Die Messungen des Datensatzes erfolgte mit einem Pulverdiffraktometer der Firma Huber, welches die Reflexintensitäten mit einem Zählrohr (Szintillationszähler) aufnimmt.

Bei der Auswertung der Pulverdiffraktogramme wurden zunächst die Reflexlagen aus den Beugungswinkeln sämtlicher Interferenzen bestimmt und anhand eines gemessenen LaB₆-Standards bezüglich des Diffraktometernullpunkts korrigiert, was mit Hilfe des Programms DIFFRAKT¹²⁾ erfolgte. Die gefundenen Reflexe wurden nun in einem nächsten Schritt zu bestimmten Netzebenen im Kristall zugeordnet. Dieser mit Hilfe des Programms TREOR¹³⁾ durchgeführte Vorgang, der als Indizierung bezeichnet wird, lieferte auch die erwartete tetragonale Elementarzelle mit den folgenden Gitterkonstanten:

$$a = 1086,67(4) \text{ pm} \quad c = 393,81(3) \text{ pm}$$

Diese Werte sind der von SANDS ZALKIN und ELSON¹⁴⁾ für NbOCl₃ vorgeschlagenen Elementarzelle sehr ähnlich ($a = 1087(1)$, $b = 396(1)$ pm).

Die Bestimmung der Raumgruppe für die tetragonale Zelle des NbOCl₃ erfolgte mit der Analyse der Auslöschungsbedingungen. Da die Reflexe $h \ k \ l$ keine integralen Auslöschungen zeigen, handelt es sich um eine primitive Elementarzelle, Bravaistyp P . Die zonalen Auslöschungsbedingungen, Reflexe $0 \ k \ l$ nur vorhanden für $k + l = 2n$ und die serielle Auslöschung, Reflexe $0 \ 0 \ l$ nur vorhanden für $l = 2n$ führten zu den Raumgruppen $P4_2/mnm$, $P\bar{4}n2$ und $P4_2nm$ (Nr. 136, 118 und 102)¹⁵⁾.

Im von SANDS *et al.* 1959 vorgeschlagenen Strukturmodell für NbOCl₃ in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P4_2/mnm$ liegt das Niobatom auf die spezielle Lage 4f (Koordinaten $x, x, 0$) in der gleichen Ebene der Halogenatome, das verbrückende Sauerstoffatom nimmt die Lage 4g (Koordinaten $x, \bar{x}, 0$) ein.

¹²⁾V. WAGNER, T. DEGEN; *DIFFRAKT-Programm zur Verarbeitung von Diffraktometerdaten*. V.0.99-5.03 (1997)

¹³⁾H. P. WERNER; *TREOR-Powder IndexingProgram*. V. 90 (1990)

¹⁴⁾D. E. SANDS, A. ZALKIN, R. E. ELSON; *Acta Cryst.* **12** (1959) 21-23

¹⁵⁾*International Tables for X-Ray Crystallography*; The Kynoch Press, Birmingham (1983)

Wie schon bei der Einleitung dieser Arbeit erwähnt wurde, brachte dieses Modell allerdings keine zufriedenstellende Lösung für die Kristallstruktur von NbOCl₃.

Ein Strukturlösungsversuch mit dem Programm GSAS¹⁶⁾ in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ mit dem neuen Datensatz führte erwartungsgemäß zu keinem befriedigenden Ergebnis. Schon bei der Anpassung der Reflexprofile traten Schwierigkeiten auf. Die starke Asymmetrie einiger Reflexe und die zweideutige Zuordnung mancher Reflexe deuteten darauf hin, daß die Symmetrie der Verbindung niedriger sein mußte als die der Raumgruppe $P4_2/mnm$.

Der an NbOCl₃ auftretende SHG-Effekte zeigt, daß die Struktur von NbOCl₃ azentrisch ist. Ein Strukturmodell in der Raumgruppe $P4_2nm$, bei dem die Halogenatome und das Niobatom nicht zur gleichen Ebene gehören, wäre also sinnvoll. Tatsächlich ließen sich die gemessene Reflexe in dieser Raumgruppe besser indizieren. Es wurde also versucht, die Struktur von NbOCl₃ mit dem Programm GSAS in der Raumgruppe $P4_2nm$ zu verfeinern.

Obwohl die Verfeinerung in der Raumgruppe $P4_2nm$ stabiler war als die in den Raumgruppen $P4_2/mnm$ und $P\bar{4}n2$ traten wieder die oben erwähnten Probleme der Profilanpassung auf. Ein möglicher Grund dafür liegt an einer nicht homogenen Verteilung der faserigen Mikrokristalle von NbOCl₃ im Probenträger. Alle Parameter konnten jedoch freigegeben werden, ohne daß das Strukturmodell divergierte.

Die Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm wird in Abbildung 39 gezeigt.

Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung, sowie Einzelheiten zur Messung am Pulverdiffraktometer finden sich in der Tabelle 28. Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome sind in der Tabelle 29 zusammengestellt. Tabelle 30 enthält die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

¹⁶A. C. LARSON, R. B. von DREELE; *GSAS-General Structure Analysis System*, LANSCE, MS-H805, Los Alamos National Laboratory - Los Alamos, USA (1995)

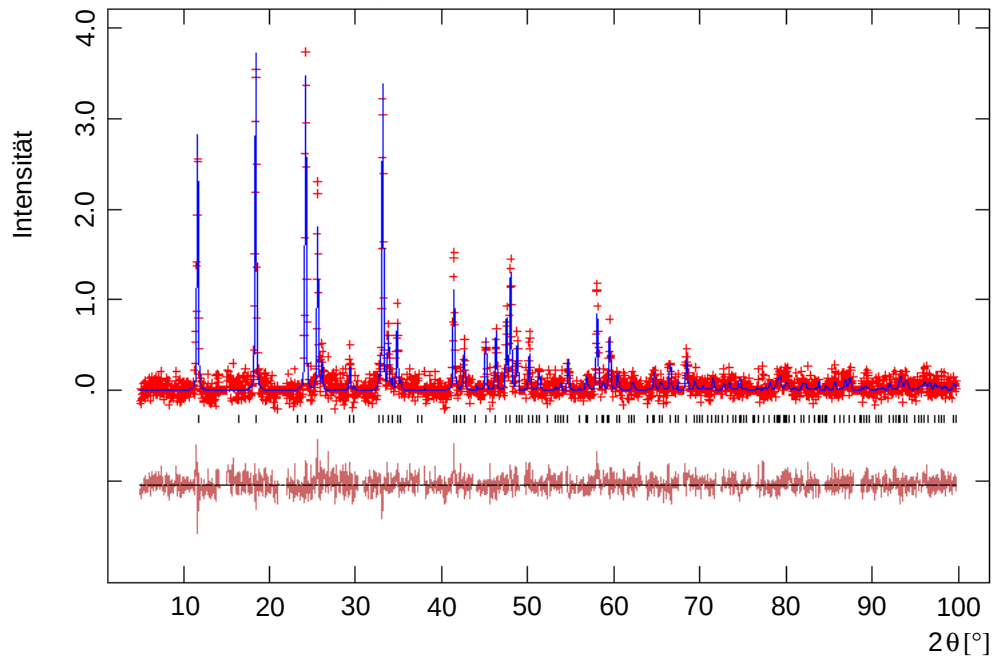


Abb.39: Gemessenes Diffraktogramm von NbOCl_3 (rote Kreuze) und mit GSAS in der Raumgruppe $P4_2nm$ berechnetes Diffraktogramm (blaue durchgezogene Linie). Schwarze Markierungen: entsprechend der Raumgruppensymmetrie erlaubte Reflexe.

Tab.28: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung am Pulver von NbOCl₃. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	Cl ₃ NbO
Gitterkonstanten	a = 1086,67(4) pm b = 393,81(3) pm
Zellvolumen	V = 465,03(4) · 10 ⁶ pm ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet)	ρ = 3,074 g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, <i>P4₂nm</i> (Nr. 102)
Diffraktometer	HUBER GUINIER SYSTEM 645
Röntgenstrahlung	Cu-K _α , λ = 154,056 pm
Meßtemperatur	298 K
Meßbereich	6 ≤ 2θ ≤ 100°
Schrittweite der Messung (2θ)	0,02°
Zahl der verfeinerten Untergrundparameter	28
Zahl der verfeinerten Profilparameter	6
Nullpunktverschiebung (verfeinert)	0,02°
Gütefaktoren	R _{wP} = 14,99 % R _P = 11,79 % D _{dw} = 1,733 χ ² = 1,322
Restelektronendichte	+6,12/-3,54 e/10 ⁶ pm ³

Tab.29: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [pm²] der Atome von NbOCl₃. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	B _{iso}
Nb	4c	0.1294(4)	0.1294(4)	0	1.9
Cl 1	8d	0.109(1)	0.891(1)	-0.058(6)	0.2
Cl 2	8d	0.3360(9)	0.1024(9)	0.015(9)	0.2
O	4c	0.099(2)	0.099(2)	0.43(1)	0.2

5.4 Diskussion der Struktur von NbOCl_3

Die Kristallstruktur des in der Raumgruppe $P4_2nm$ verfeinerten NbOCl_3 besteht aus chloroverbrückten Doppeloktaedern, die über gewinkelte Oxobrücken zu einer Kolumnarstruktur längs [001] verknüpft sind.

Jedes Nb-Atom zeigt eine stark verzerrt oktaedrische Koordination durch zwei terminal und zwei verbrückend gebundenen Chloratomen an der Basis des Oktaeders. Die Spitze des Koordinationspolyeders nehmen die Sauerstoffatome ein. Anders als bei der Struktur des in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ verfeinerten NbOCl_3 liegen hier die Nb- und Chloroatome nicht in der gleichen Ebene vor. Bei der Verfeinerung in der Raumgruppe $P4_2nm$ wurde das Nb-Atom auf $z = 0$ positioniert. Da in dieser Raumgruppe die Spiegelebene senkrecht zur c-Achse nicht mehr vorhanden ist, befinden sich die zwei terminal gebundenen Cl-Atome oberhalb der Ebene des Nb-Atoms und die verbrückenden Cl-Atome unterhalb dieser Ebene (s. Tabelle 29 oben). Das Fehlen der Spiegelebene senkrecht zur c-Achse bedingt auch, daß die O-Atome nicht gleichmäßig entfernt zwischen zwei benachbarten Nb_2Cl_6 -Einheiten liegen. Die Oxobrücke ist vielmehr stark asymmetrisch, was sich in den Längen der Nb-O-Bindungen niederschlägt. Der kurze Nb-O-Abstand beträgt 176 pm und entspricht damit einer Nb-O-Doppelbindung. Der *trans*-Effekt macht sich an der langen Nb-O^I-Bindung bemerkbar, die mit 230 pm einer Nb-O-Einfachbindung entspricht. Werte von dieser Größe für Nb-O-Bindungen sind in vielen anderen Halogenooxonio-baten vorhanden, bei den asymmetrische Oxobrücken auftreten. So findet man in der Struktur von $\text{Te}_6[\text{NbOCl}_4]_2$ ¹⁷⁾ Abstände zwischen 171 und 173 pm für die Nb-O-Doppelbindung und zwischen 219 und 223 pm für die Nb-O-Einfachbindung. Bei $\text{Te}_7[\text{NbOCl}_4]\text{Cl}$ ¹⁸⁾ betragen diese Werte 169 und 226 pm.

Betrachtet man die Abstände zwischen dem Nb-Atom und den Chloratomen, findet man zwei kurze und zwei lange Nb-Cl-Bindungen. Die terminal gebundenen Chloratome (Cl 2 und Cl 2^{III}) mit einer Entfernung von 226,5 pm liegen näher am Nb-Atom als in einer normalen Nb-Cl-Bindung, der Abstand zwischen Nb und den Chloratomen (Cl 1 und Cl 1^{II}) der Brücke ist hingegen mit 261,2 pm deutlich verlängert. Diese Differenzierung der Länge der Nb-Cl-Bindungen ist auch bei NbCl_5 zu beobachten, dessen Struktur ebenfalls

¹⁷⁾ J. BECK, G. BOCK; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994) 1971-1975

¹⁸⁾ J. BECK, G. BOCK; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 823-828

Nb_2Cl_6 -Einheiten enthält; der Abstand des Nb-Atoms zu den terminal gebundenen Cl-Atomen beträgt 225,0 pm, zu den Cl-Brückenatomen 255,0 pm. Bemerkenswert bei der Struktur von NbOCl_3 sind die Winkel um die Oxo-Brücke. Mit $152,5^\circ$ sind die Nb-O-Bindungen ungewöhnlich stark in Richtung der inneren Seite des Doppeloktaeders geneigt, was auf den Abstoßungseffekt der endständig gebundenen Chloratome zurückgeführt werden kann. Zwischen dem Sauerstoffatom und den terminalen Cl 2- und Cl 2^{III}-Atomen treten deshalb Winkel größer als 90° auf, zwischen Sauerstoffatom und den verbrückenden Cl 1- und Cl 1^{II}-Atome sind die Winkel kleiner als 90° . Der Nb-Nb^{II}-Abstand von 397,7 pm entspricht genau demjenigen, der in den $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ -Molekülen der beiden bekannten Formen des NbCl_5 auftritt (396,2 und 396,8 sowie 398,8 pm)¹⁹⁻²⁰. Die wichtigsten Abstände und Winkel in der Struktur von NbOCl_3 sind in Tabelle 30 angegeben.

Ein Strukturausschnitt einer polymeren NbOCl_3 -Doppelkete ist in Abbildung 40 dargestellt. Die Elementarzelle von NbOCl_3 in einer stereoskopischen Darstellung entlang der c-Achse ist in Abbildung 41 zu sehen.

¹⁹ W. HOENLE, H. G. von SCHNERING; *Z. Kristallogr.* **191** (1990) 139-140

²⁰ F. A. COTTON, P. A. KIBALA, M. MATUSZ, R. B. W. SANDOR; *Acta Crystallogr.* **47** (1991) 2435-2437

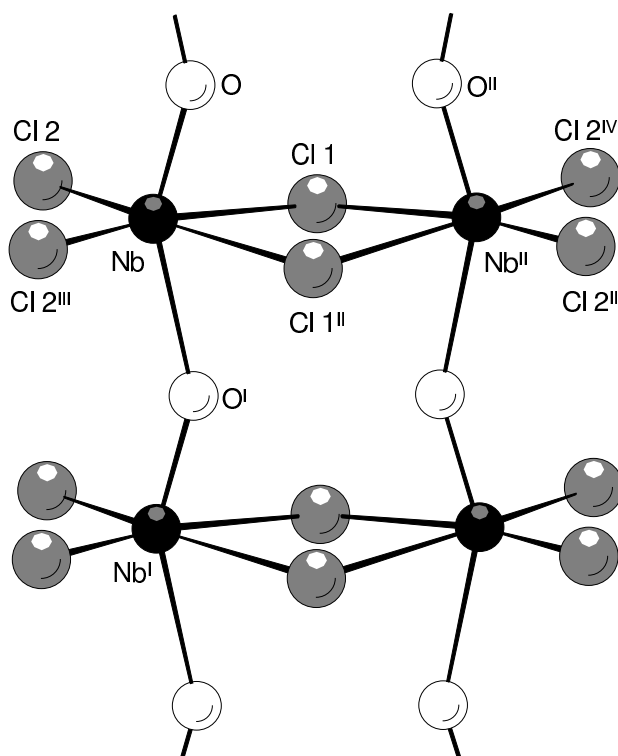


Abb.40: Strukturausschnitt aus dem kettenförmigen NbOCl_3 gemäß einem in der Raumgruppe $P4_2nm$ verfeinerten Strukturmodell. Die Größe der Kugeln zur Darstellung der Atome wurde willkürlich gewählt.

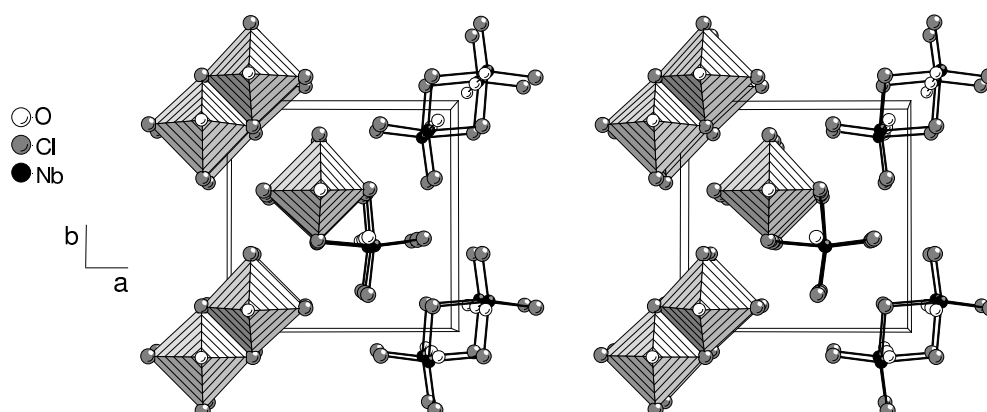


Abb.41: Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von NbOCl_3 nach Verfeinerung in der Raumgruppe $P4_2nm$ längs [001] in einer kombinierten Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung.

Tab.30: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in der Struktur von NbOCl_3 . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.

Atome	Abstände
Nb-O	176 (5)
Nb-O ^I	230(5)
Nb-Cl(1)/Cl(1) ^{II}	226,5(12)
Nb-Cl(2)/Cl(2) ^{III}	261,2(12)
Nb-Nb ^{II}	397,7
Atome	Winkel
O-Nb-O ^I	152,5(19)
Nb-O-Nb ^I	152,5(19)
O-Nb-Cl(1)/Cl(1) ^{II}	76,0(8)
O-Nb-Cl(2)/Cl(2) ^{III}	98,6(10)
O ^I -Nb-Cl(1)/ Cl(1) ^{II}	83,1(10)
O ^I -Nb-Cl(2)/Cl(2) ^{III}	98,0(12)
Cl(1)-Nb-Cl(1) ^{II}	79,9(5)
Cl(1)-Nb-Cl(2)/Cl(2) ^{III}	87,5(4)
Cl(1) ^{II} -Nb-Cl2/Cl(2) ^{III}	167,2(5)
Cl(2)-Nb-Cl(2) ^{III}	104,9(6)
Symmetrieoperationen	
I x, y, -1 + z	III y, x, z
II -x, - y, z	IV -y, -x, z

6 Zusammenfassung

In Rahmen dieser Arbeit wurden Reaktionen zwischen Oxidhalogeniden von Niob und Tantal mit Halogeniden von Alkalimetallen, Thallium und Ammonium durchgeführt, um neue Halogenooxonioabate bzw. -tantalate in einkristalliner Form zu erhalten und deren Kristallstruktur aufzuklären. Die neue Verbindungen entstanden dabei in geschlossenen, evakuierten Glasampullen unter Bedingungen des chemischen Transportes und wurden durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert.

Ein anderer Schwerpunkt lag auf der Strukturuntersuchung von NbOCl_3 durch Pulverdiffraktometrie. Durch eine geeignete physikalische Untersuchung war es möglich, die Nichtzentrosymmetrie des NbOCl_3 nachzuweisen und einen neuen Strukturvorschlag für diese Problemstruktur vorzustellen.

$\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$, $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ und $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$, Halogenooxonioabate mit eindimensional-polymerer Struktur

$\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ und $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ sind die ersten Niob-Halogenooxometallate mit eindimensional-polymerem Aufbau ohne Fehlordnung der Nb-Atome.

$\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbca* mit den Gitterkonstanten $a = 1259,9$ pm, $b = 791,9$ pm und $c = 1506,9$ pm. Die Kristallstruktur ist aus Tl^+ -Kationen und eindimensional-polymeren $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Strängen aufgebaut. Die Polyanionen werden von quadratisch-pyramidalen NbOCl_4 -Einheiten gebildet, die über asymmetrische Oxobrücken zu Ketten längs $[010]$ verknüpft sind. Bei $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$ liegen die Symmetriezentren zwischen den anionischen Ketten. Im polymeren $[\text{NbOCl}_4]^-$ -Ion findet man daher keine fehlgeordneten Nb-Atome, die individuellen Stränge sind polar, die Elementarzelle enthält jedoch Stränge beider Polaritäten.

$\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ ist azentrisch, es kristallisiert in der Raumgruppe *C2* mit den Gitterkonstanten $a = 1304,9$ pm, $b = 402,7$ pm und $c = 770,6$ pm. Die Kristallstruktur von $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ besteht aus diskreten Tl^+ -Kationen und polymeren strangartigen $[\text{NbOBr}_4]^-$ -Anionen. In den Polyanionen liegen ebenfalls, wie in der Struktur von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$, Tetrahalogenooxonioabat-Einheiten vor, die über asymmetrische Oxobrücken zu eindimensional-polymeren Strängen entlang $[010]$ verknüpft sind. Bei $\text{Tl}[\text{NbOBr}_4]$ ist auch die Elementarzelle polar, da nur eine Strangrichtung vorliegt und alle Stränge dieselbe Richtung haben.

Die Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{NbOCl}_4]$ konnte nicht abschließend aufgeklärt werden. Eine Strukturverfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ ergab, wie im vorgeschlagenen Strukturmodell von HÖRNER¹⁾, unsinnige Temperaturparameter für die Nb- und O-Atome. Auch in den beiden möglichen nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen $C2$ und Cm ließ sich das Strukturmodell nicht vernünftig verfeinern, was auf eine Verzwilligung des Kristalls zurückzuführen ist.

$\text{M}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ (M = Rb, Cs), Halogenooxonioate mit zweidimensional-polymeren Anionen

Beide Verbindungen, $\text{Rb}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $\text{Cs}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ sind isotyp und kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten für $\text{Rb}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ betragen $a = 1679,4$ pm, $b = 887,3$ pm, $c = 1103,2$ pm und $\beta = 111,33^\circ$; für $\text{Cs}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ ist $a = 1723,6$ pm, $b = 892,8$ pm, $c = 1109,2$ pm und $\beta = 109,36^\circ$. Die Struktur beider Verbindungen ist aus anionischen Schichten $[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{2-}$ und aus diskreten M^+ -Kationen (M = Rb, Cs) aufgebaut. Das $[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{2-}$ -Anion bildet ein zweidimensionales Polymer mit zwei Sorten von verzerrt koordinierten Nb-Atomen, die durch nahezu coplanare Oxo- und Chloorobrücken miteinander verknüpft sind.

$\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$, ein Chlorooxotantalat mit einem polymeren, bandförmigen Anion

$\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterkonstanten $a = 1095,5$ pm, $b = 748,7$ pm und $c = 1586,4$ pm. Die Struktur von $\text{Cs}_2[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]$ enthält diskrete Cs^+ -Kationen und neuartige, eindimensional-polymere, bandförmige $[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anionen. Das Polyanion besteht aus zwei verschieden koordinierten, verzerrt oktaedrisch umgebenen Ta-Atomen, die ausschließlich über Oxobrücken zu unendlichen Ketten miteinander verknüpft sind. Diese Verknüpfungsart des eindimensional-polymere $[\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions stellt einen neuen Typ in der Klasse der Halogenooxometallate dar.

¹ M. HÖRNER, W. HILLER, J. STRÄHLE; *Z. Naturforsch.* **43b** (1988) 981-984

Cs₂[NbOCl₅] und Tl₂[NbCl₆] - Die kubische Phase der Niob-Oxohalogenide

Cs₂[NbOCl₅] kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit der Gitterkonstante $a = 1030,7$ pm in K₂[PtCl₆]-Typ mit statistischer Orientierung des Anions. Die Struktur von Cs₂[NbOCl₅] besteht aus isolierten Cs⁺-Kationen und diskreten, oktaedrischen [NbOCl₅]²⁻-Anionen. Das oktaedrische [NbOCl₅]²⁻-Anion ist aus einem zentralen Nb-Atom und sechs davon gleich entfernten Cl- bzw. O-Atomen aufgebaut. Die in dieser Arbeit präsentierte Struktur des [NbOCl₅]²⁻-Anions ist die erste gelungene Strukturaufklärung in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, bei der die Nb-O-Bindungslänge ermittelt werden konnte.

Tl₂[NbCl₆] kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit der Gitterkonstante $a = 985,8$ pm und fügt sich damit in der Strukturfamilie der Alkalimetallhexachloroniobate(IV) M₂[NbCl₆] (M = K, Rb, Cs), die alle die kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle des K₂[PtCl₆]-Typs zeigen. Die Kristallstruktur des Tl₂[NbCl₆] besteht aus isolierten Tl⁺-Kationen und aus diskreten, ideal oktaedrischen [NbCl₆]²⁻-Anionen.

Die Struktur von NbOCl₃

Für NbOCl₃ und viele andere Vertreter der MOX₃-Strukturfamilie liegt keine befriedigende Strukturaufklärung in der Literatur vor. Bei NbOCl₃ blieb bisher die Frage um seine Raumgruppe unbeantwortet. Eine Entscheidung zwischen einer zentrischen oder azentrischen Struktur war nicht möglich. Als zuverlässiger Test für die Nichtzentrosymmetrie hat das SHG-Phänomen in jüngster Zeit zunehmende Anwendung gefunden. In Rahmen dieser Arbeit wurde eine SGH-Messung an NbOCl₃-Pulver durchgeführt, wobei die Nichtzentrosymmetrie des Nioboxidtrichlorids nachgewiesen werden konnte. Die Struktur von NbOCl₃ wurde durch Röntgenbeugung am Pulver erneut bestimmt. Die Indizierung der Reflexe aus dem gemessenen Pulverdiffraktogramm lieferte die erwartete tetragonale Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 1086,67$ pm und $c = 393,8$ pm. Die Auslöschungsbedingungen führten zu den Raumgruppen $P4_2/mnm$, $P\bar{4}n2$ bzw. $P4_2nm$. Strukturlösungsversuche in den Raumgruppen $P4_2/mnm$ und $P\bar{4}n2$ führten zu keinen befriedigen Ergebnissen. Die starke Asymmetrie einiger Reflexe und die zweideutige Zuordnung mancher Reflexe deuteten darauf hin, daß die Symmetrie des NbOCl₃ niedriger sein mußte als die der Raumgruppe $P4_2/mnm$. Tatsächlich, obwohl die Probleme der Profilanpassung wieder auftraten, ließen sich die gemessene Reflexe in der Raumgruppe $P4_2nm$ besser indizieren. Die Struktur von NbOCl₃ wurde also gemäß einem

Modell in der Raumgruppe $P4_2nm$ verfeinert, ohne daß die Parameter des Strukturmodells divergierten.

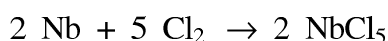
Die Kristallstruktur des in der Raumgruppe $P4_2nm$ verfeinerten NbOCl_3 besteht aus chloroverbrückten Doppeloktaedern, die über gewinkelte Oxobrücken zu einer Kolumnarstruktur längs $[001]$ verknüpft sind.

Jedes Nb-Atom zeigt eine stark verzerrt oktaedrische Koordination durch zwei terminal und zwei verbrückend gebundene Chloratome an der Basis des Oktaeders. Die Spitze des Koordinationspolyeders nehmen die Sauerstoffatome ein. Anders als bei der Struktur des in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ verfeinerten NbOCl_3 liegen hier die Nb- und Chloroatome nicht in der gleichen Ebene vor, zudem sind die Nb-O-Brücken stark asymmetrisch.

7 Anhang

7.1 Verwendete Ausgangsverbindungen

NbCl₅ wurde nach BRAUER¹⁾ aus den Elementen synthetisiert:



Nb-Pulver wurde in einem Schiffchen in ein Reaktionsrohr aus schwer schmelzbarem Glas gebracht, in das ein trockener, O₂-freier Cl₂-Strom geleitet wurde. Die Reaktion wurde mit einem Brenner in Gang gesetzt und lief dann von alleine ab. Unter diesen Bedingungen sublimierte das entstandene NbCl₅ ab und schied sich an der kälteren Seite des Reaktionsrohres ab. Das so erhaltene NbCl₅ wurde vor den Umsetzungen durch Sublimation gereinigt.

TaCl₅ wurde in gleicher Weise wie NbCl₅ dargestellt.

NbBr₅ wurde nach BRAUER aus den Elementen synthetisiert:



Nb-Pulver und über P₂O₅ getrocknetes Br₂ wurden in eine gewinkelte Glasampulle gegeben. Die Ampulle wurde in einen auf 300° C geheizten horizontalen Rohrofen gelegt, so daß das Nb sich in Ofen und das Br₂ im abgewinkelten Teil außerhalb des Ofens befand. Im Verlaufe von drei Tagen war die Reaktion beendet. Das NbBr₅ wurde durch Sublimation von gleichzeitig gebildeten NbOBr₃ getrennt.

Nb- und **Ta-**Pulver der Firma Aldrich (99,95 %) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Br₂ der Firma MERK (99,9 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

¹ **BRAUER**; *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Bd. III (1996)

Cl₂ der Firma MESSER-GRIEßHEIM (99,9 %) wurde vor der Umsetzung über P₂O₅ getrocknet.

RbCl, CsCl und TlCl der Firma Aldrich (99,95 %) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

NH₄Br der Firma Aldrich (99,95 %) wurde vor der Umsetzung unter Vakuum sublimiert.

Nb₂O₅ und Ta₂O₅ der Firma Merk (99,9 %) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

7.2 Präparative Arbeitsmethodik

7.2.1 Vakuumapparatur und Schutzgas-Handschuhkasten

Da sowohl viele der Ausgangsverbindungen als auch die meisten Produkte der Reaktionen empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff sind, wurden alle Arbeitsschritte, bei denen diese Substanzen gehandhabt wurden, unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Dazu wird sowohl eine Vakuumapparatur mit Trockenanlage als auch ein mit Argon gefüllter Handschuhkasten benötigt. Die Vakuumanlage besteht aus einer Glasapparatur, die durch eine Ölrötpumpe evakuiert werden kann. Das als Schutzgas dienende Argon wird vor dem Eintritt in die Apparatur durch vier Trockentürme (Silicagel, festes KOH, P₄O₁₀ und Molekularsieb) geleitet, um restliche Wasserspuren zu beseitigen. Zu Befreiung von letzten Sauerstoffresten wird das Argon durch ein auf 750° C erhitztes, mit Titanschwamm gefülltes Quarzrohr geleitet.

Ein mit Argon gefüllter Handschuhkasten der Firma Braun ermöglichte die meisten Arbeitsschritte mit den empfindlichen Substanzen in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff. Das Schutzgas wird mit Hilfe eines Molekularsiebes und eines Kupferkatalysators weitgehend von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit. Der Wassergehalt lag bei 0,2 ppm und die Sauerstoffkonzentration bei 1,0 ppm. Ein in der Frontscheibe des Handschuhkastens montiertes Stereomikroskop erlaubte das Aussuchen von Kristallen.

7.2.2 Verwendete Reaktionsgefäße

Als Reaktionsgefäße wurden aus Duran-Glas hergestellte Ampullen von 14 mm Innendurchmesser und einer Wandstärke von 2,2 mm verwendet. Nach dem Abschmelzen hatten die Ampulle eine Länge von ca. 15 cm. Um die Ampullen von Feuchtigkeitsresten zu befreien, wurden sie an der Vakuumanlage evakuiert und mit einem Bunsenbrenner erwärmt. Dazu wurden sie durch eine Schraubverschluß mit Quetschdichtung (Quick-Fit) mit der Vakuumanlage verbunden. Das Befüllen der Ampullen mit Substanzen erfolgte ausschließlich im Handschuhkasten.

7.2.3 Verwendete Ofenanlage

Für die Durchführung der Transportreaktionen wurden Rohröfen mit einer Länge von 75-100 cm verwendet. Elektronische Regler sorgten für eine Temperaturkonstanz von $\pm 1^\circ \text{C}$. Das Temperaturgefälle, von der wärmsten Stelle in der Mitte des Ofens, bis zu den kühleren Bereichen am Rand des Ofens betrug bei einer Temperatur von 350°C und einer Ampullenlänge von ca. 15 cm etwa 50°C .

7.2.4 Auswählen und Abfüllen von Einkristallen

Das Aussuchen und Einfüllen von Einkristallen erfolgte in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten. Die Qualität der Kristalle wurde mit einem an der Frontscheibe des Handschuhkastens montierten Mikroskop bestimmt. Die Einkristalle wurden mit Glasfäden, an deren Spitze sich etwas perfluoriertes Fett (Kel-F 90) befand, aufgenommen und in Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser befestigt. Die für die Messungen am Pulverdiffraktometer angefertigten Pulverproben wurden vor dem Abfüllen in Glaskapillaren sorgfältig gemörsert. Die Glaskapillaren wurden dann mit Knetmasse verschlossen und außerhalb des Handschuhkastens abgeschmolzen.

7.2.5 Röntgenograpische Untersuchungsmethoden

Zur Überprüfung der Qualität der Einkristalle bezüglich der Röntgenbeugung wurden zunächst Bürger-Präzessionsaufnahmen (HUBER- und STOE-Kameras) angefertigt. Bei ausreichender Qualität der Einkristalle erfolgte die Sammlung der Datensätze mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers mit Flächendetektor (STOE-IPDS) bzw. eines Vierkreis-

diffraktometer (AED-2). Die Messungen der Pulverproben erfolgten mit einem Pulverdiffraktometer (HUBER).

7.3 Verwendete Rechner und Rechenprogramme

7.3.1 Verwendete Rechner

Für die Bestimmung der Kristallstrukturen, die Textbearbeitung und die graphischen Arbeiten wurden eine Workstation bestehend aus IBM RS 6000/560 und IBM RS 6000/220 - Rechnern., sowie verschiedene IBM-PC-kompatible Rechner verwendet.

7.3.2 Verwendete Rechenprogramme

AIX 3.2	Betriebssystem für die IBM RS 6000-Systeme
MS-DOS	Betriebssystem für IBM-PC-kompatibler Rechner
WINDOWS 98/NT	Graphische Benutzeroberfläche für IBM-PC-kompatibler Rechner
WINWORD 7.0	Textverarbeitungsprogramm unter WINDOWS
EXCEL 7.0	Tabellenkalkulationsprogramm unter WINDOWS
COREL DRAW 8.0	Zeichen- und Graphikverarbeitungsprogramm unter WINDOWS
SHELXS 86	Programm für Lösung von Kristallstrukturen
SHELXL 93	Programm für Verfeinerung von Kristallstrukturen
HABITUS	Programm für Optimierung des Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur
UMIND	Programm für Zelltransformationen und Umrechnungen von Datensätzen
ORTEP	Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen
DIAMOND 2.0	Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen
GSAS	Programmpaket zur Strukturverfeinerung mit Pulver- oder Einkristalldaten
DIFFRAKT	Programm zur graphischen Darstellung, Bearbeitung und Auswertung von Daten aus Pulvermessungen
TREOR	Programm zur Indizierung von Reflexen

8 Literaturverzeichnis (alphabetisch geordnet)

S. C. ABRAHAMMS; <i>J. Appl. Cryst.</i> 5 (1972) 143	78
J. BECK ; <i>Chem. Ber.</i> 128 (1994) 23-27	7
J. BECK, G. BOCK; <i>Ang. Chem.</i> 34 (1995) 2559-2561	7
J. BECK, G. BOCK; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 620 (1994) 1971-1975	6,26,84
J. BECK, G. BOCK; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 622 (1996) 823-828	6, 16,84
J. BECK, G. BOCK; <i>Z. Naturforsch.</i> B51 (1996) 119-126	8
J. BECK, M. HENGSTMANN; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 624 (1998) 1943-1950 .	19,29
J. BECK, M. A. PELL, J. RICHTER, J. A. IBERS; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 622 (1996) 473-478	7
T. L. BERESNEVA, G. P. GOSTEVA, A. N. KETOV; <i>Russ. J. Inorg. Chem.</i> 15 (1970) 1706-1709	60
D. J. M. BEVAN, J. STÄHLE, O. GREIS; <i>J. Sol. State Chem.</i> 44 (1982) 75-81	45
BRAUER; <i>Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie</i> . Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Bd. II (1996)	92
D. BROW; <i>J. Chem. Soc.</i> (1964) 4944-4948	9,60
J. C. CALABRESE, L. H. BRIXNER, C. M. FORIS; <i>J. Sol.State Chem.</i> 48 (1983) 142-143	8
M. J. COLLINS, R. J. GILLESPIE, J. W. SOLKS, J. F. SAWYER; <i>Acta</i> <i>Crystallogr.</i> C43 (1987)	7
F. A. COTTON, R. C. NAJJAR; <i>Inorg. Chem.</i> 20 (1981) 1866-1869	8,56
P. C. CROUCH, G. D. A. FOWLES, J. L. FROST; P. R. MARSCHALL, R. A. WALTON; <i>J. Chem. Soc. A</i> (1968) 1061	3
J. C. DEWAN, D. L. KEPPERT, C. L. RASTON, A. H. WHITE; <i>J. Chem.</i> <i>Soc. Dalton Trans.</i> (1975) 2031-2038	3

J. P. DOUGHERTY, S. K. KURTZ; <i>J. Appl. Cryst.</i> 9 (1976) 145-158	78
M. G. B. DREW, I. B. TOMKINS; <i>Acta Crystallogr.</i> B26 (1970) 1161-1165...	3
M. G. B. DREW, I. B. TOMKINS; <i>J. Chem.Soc. A</i> (1970) 22	3
L. -E. EDSHAMMAR, <i>Dissertation, Universität Stockholm</i> (1969)	45
A. J. EDWARDS, G. R. JONES; <i>J. Chem. Soc. A</i> (1968) 2074-2078	5
G. FERGUSON, M. MERCER, D. W. A. SHARP; <i>J. Chem.Soc. A</i> (1969) 2415-2418	3
A. FISCHER; <i>Dissertation, Universität Gießen</i> (1996)	6
G. D. A. FOWLES, J. L. FROST; <i>Chem. Comm.</i> 9 (1966) 252	3
K-P. FRANK; <i>Dissertation, Universität Tübingen</i> (1983)	8,43
P. A. FRANKEN, A. E. HILL, C. W. PETERS, G. WEINREICH; <i>Phys. Rev.</i> <i>Lett.</i> 7 (1961) 118-119	78
G. GUO, M. WANG, J. CHEN, J. HUANG, Q. ZHANG; <i>J. Sol. State Chem.</i> 113 (1994) 434-437	8
H. HECHT, G. JANDER, H. SCHLAPMANN; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 254 (1947) 255-264	76
H. HENKE; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 619 (1993) 311-317	72
W. HERRENDORF, H. BÄRNIGHAUSEN; <i>Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung für die numerische Absorptionskorrektur Universität Gießen & Universität Karlsruhe</i> (1993-1998)	12,38,50,68
H. HESS, H. HARTUNG; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 344 (1966) 157-156	5
E. HEY, F. WELLER, K. DEHNICKE; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 502 (1983) 45- 54	9
W.HILLER, J. STRÄHLE; <i>Z. Naturforsch.</i> 39b (1984) 107-110	9,63
A. HORMEL; <i>Dissertation, Universität Gießen</i> (1998)	72
M. HÖRNER; <i>Dissertation, Universität Tübingen</i> (1984)	60,89

M. HÖRNER, W. HILLER, J. STRÄHLE; <i>Z. Naturforsch.</i> 43b (1988) 981-984	7,28,35
<i>International Tables for X-Ray Crystallography</i> ; The Kynoch Press, Birmingham (1983)	12,23,37,50,60,68,80
P. G. JONES, R. SCHELBACH, E. SCHWARZMANN; <i>Acta Crystallogr.</i> C43 (1987) 1674	19
W: KANGRO, R. JAHN; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 210 (1933) 325-336	76
H. -L. KELLER; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 491 (1982) 191-198	29
J. KERR; <i>Phil. Mag.</i> (1875) 337-348-446	77
T. KLAPÖTKE, I. C. TORNIEPORTH-OETTING; <i>Nichtmetallchemie</i> , VCH-Verlag, Weinheim (1994)	46
B. KREBS, C. BRENDDEL, H. SCHÄFER; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 553 (1987) 127-135	3
C. LARSON, R. B. von DREELE; <i>GSAS-General Structure Analysis System</i> , LANSCE, MS-H805, Los Alamos National Laboratory - Los Alamos, USA (1995)	81
M. MERCER; <i>J Chem. Soc.</i> 9 (1966) 252	3
I. S. MOROZOV, N. P. LIPATOVA; <i>Russ. J. Inorg. Chem.</i> 11 (1966) 550-553	71
U. MÜLLER; <i>Acta Crystallogr.</i> C40 (1994) 915-917	5
U. MÜLLER, I. LORENZ; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 463 (1980) 110-116	9
C. NOS; <i>Diplomarbeit, Universität Gießen</i> (1999).....	36
L. PAULING; <i>Die Natur der chemischen Bindung</i> , Verlag Chemie, Weinheim (1968) 3. Auflage	16,43
F. POCKELS; <i>Neues Jahrb. Mineral.</i> 7 (1891) 201-231	77
F. POCKELS; <i>Neues Jahrb. Mineral.</i> 8 (1893) 407-417	77

F. POCKELS; <i>Neues Jahrb. Mineral.</i> (1894) 241-255	77
U. REUSCH, E. SCHWEDA; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 623 (1997) 805-809	8,43
A. SABATINI, I. BERTINI; <i>Inorg. Chem.</i> 5 (1966) 204	64
D. E. SANDS, A. ZALKIN, R. E. ELSON; <i>Acta Crystallogr.</i> 12 (1959) 21-23	1,80
U. SCHAFFRATH, R. GRUEHN; <i>J. Less-Common Metals</i> 137 (1988) 552-552	9
G. M. SHELDRICK; SHELXS-86, <i>Program for Crystal Structure Determination</i> , Universität Göttingen (1986)	13,22,38,50,61,69
G. M. SHELDRICK; SHELXL-93, <i>Program for Crystal Structure Refinement</i> , Universität Göttingen (1993)	13,22,38,50,61,69
T. SCHLÖRB; <i>Dissertation, Universität Gießen</i> (1997)	72
H. G. von SCHNERING, W. MERTIN; <i>Naturwissen.</i> 51 (1964) 61-73	9
E. K. SMIRNOVA, I. V. VASIL'KOVA; <i>Vestn. Leningr. Univ. Ser. Fiz. i Khim.</i> 4 (1964) 164-165	60
E. K. SMIRNOVA, I. V. VASIL'KOVA; <i>Vestn. Leningr. Univ. Ser. Fiz. i Khim.</i> Nr 2 (1965) 161-162; <i>C. A.</i> 63 (1965) 10975	71
P. SUE; <i>Bull. Soc. Chim. France.</i> 6 (1939) 830-837	76
D. R. TAYLOR, J. C. R. CALABRESE, E. M. LARSEN; <i>Inorg. Chem</i> 16 (1977) 721-722	72
V. WAGNER, T. DEGEN; <i>DIFFRAKT-Programm zur Verarbeitung von Diffraktometerdaten</i> . V.0.99-5.03 (1997)	80
R. F. WEINLAND, L. STORZ; <i>Ber.</i> 39 (1906) 3056; <i>Z. Anorg. Chem.</i> 54 (1907) 223	60
E. WENDLING, R. ROHMER; <i>Bull. Soc. Chim. Fr.</i> (1967) 8	64
H. P. WERNER; <i>TREOR-Powder IndexingProgram</i> . V. 90 (1990)	80

R. J. WILLIAM, D. R. DILLIN, W. O. MILLIGAN; <i>Acta Crystallogr.</i> B29 (1973) 1369-1372	9,63
--	------

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen experimentellen Untersuchungen wurden in der Zeit von Oktober 1995 bis Dezember 1998 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen unter Leitung von Professor Dr. J. Beck durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. Beck möchte ich für das Entgegenkommen, der die Anfertigung meiner Dissertation in Deutschland ermöglichte, herzlich danken. Weiterhin möchte ich ihm für das gestellte Thema, die umfassende Betreuung, die zahlreichen Hilfestellungen bei der Ausformulierung der Niederschrift und seine ständige Hilfsbereitschaft mein „muito obrigado“ ausdrücken.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) gilt mein spezieller Dank. Ohne die finanzielle Förderung des DAADs in Form eines Forschungsstipendiums über vier Jahre hinweg wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Meiner Betreuerin beim DAAD, Frau H. Wahre möchte ich für ihr Verständnis und ihre Hilfsbereitschaft danken.

Mein Dank gilt weiterhin allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Professor Beck, die mich freundlich aufgenommen und durch ihre Hilfsbereitschaft zu der Anfertigung dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben. Frau P. Grundmann und Laborkollege Markus Kuhmann möchte ich für die durchgehende Unterstützung und bereichernde Zusammenarbeit herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt dem Kollege Ansgar Dülmer für die aktive Beteiligung an der Lösung vieler Kristallstrukturen sowie fachliche und computertechnische Unterstützung und fruchtbare Diskussionen.

Dank schulde ich Frau Dr. B. Albert und Kollegin K. Hofmann für die Messung und Bearbeitung der Kristallstruktur von NbOCl_3 mit Pulverbeugungsmethoden.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn G. Koch, Herrn Dr. W. Herrendorf und Herrn Dr. M. Serafin für die Durchführung von Messungen und die Hilfe bei röntgenographischen und kristallographischen Problemen.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. M. Hörner (UFMS-Brasilien), der mir den Weg gezeigt hat.

Meiner Eltern für ihr Verständnis und meinen Freunden für die Unterstützung in den guten und schwierigen Zeiten möchte ich herzlich danken.