

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

Dissertation

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

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Christian Kusterer

aus

Büdingen

Bonn, im Februar 2006

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

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

Tag der Promotion: 24.4.2006

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online
elektronisch publiziert.

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

William Blake (1794)

 INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Strukturen der Oxidhalogenide der schweren Elemente der fünften und sechsten Nebengruppe	1
1.2	Reaktivitäten der Oxidhalogenide der schweren Elemente der fünften und sechsten Nebengruppe	7
1.3	Zielstellung der Forschungsarbeiten	12
2	OXIDHALOGENIDE DES NIOBS UND WOLFRAMS.....	13
2.1	Einkristallstrukturanalyse von NbOBr ₂	13
2.1.1	<i>Synthese</i>	13
2.1.2	<i>Kristallstrukturanalyse</i>	13
2.1.3	<i>Diskussion der Kristallstruktur von NbOBr₂</i>	18
2.2	Bestimmung der Struktur von WOCl ₃ durch Röntgenbeugung am Pulver.....	25
2.2.1	<i>Synthese</i>	25
2.2.2	<i>Röntgenographische Untersuchung und Strukturanalyse</i>	25
2.2.3	<i>Diskussion der Struktur von WOCl₃</i>	32
3	GEMISCHTVALENTE DI-μ-HALOGENO-DIOXOTETRAHALOGENODIWOLFRAMATE	39
3.1	Synthese und Kristallstrukturanalyse von Tl _{0,98} [W ₂ O ₂ Cl ₆].....	39
3.1.1	<i>Synthese</i>	39
3.1.2	<i>Kristallstrukturanalyse</i>	39
3.1.3	<i>Diskussion der Kristallstruktur von Tl_{0,98}[W₂O₂Cl₆]</i>	44
3.2	Synthese und Kristallstrukturanalyse von K _{0,84} [W ₂ O ₂ Cl ₆]	52
3.2.1	<i>Synthese</i>	52
3.2.2	<i>Elektronenstrahl-Mikroanalyse</i>	52
3.2.3	<i>Kristallstrukturanalyse</i>	54
3.2.4	<i>Diskussion der Kristallstruktur von K_{0,84}[W₂O₂Cl₆]</i>	57
3.3	Synthese und Kristallstrukturanalyse von Ag _{1-x} [W ₂ O ₂ Cl ₆]	61
3.3.1	<i>Synthese</i>	61
3.3.2	<i>Laserablations-Massenspektrometrie</i>	62
3.3.3	<i>Kristallstrukturanalyse von Ag_{1,0}[W₂O₂Cl₆]</i>	63
3.3.4	<i>Kristallstrukturanalyse von Ag_{0,62}[W₂O₂Cl₆] und Ag_{0,67}[W₂O₂Cl₆]</i>	76
3.3.5	<i>Kristallstrukturanalyse von Ag_{0,18}[W₂O₂Cl₆]</i>	82
3.3.6	<i>Diskussion der Kristallstruktur von Ag_{1-x}[W₂O₂Cl₆]</i>	87
3.4	Synthese und Kristallstrukturanalyse von Pb _{0,55} [W ₂ O ₂ Cl ₆]	99
3.4.1	<i>Synthese</i>	99
3.4.2	<i>Kristallstrukturanalyse</i>	99
3.4.3	<i>Diskussion der Kristallstruktur von Pb_{0,55}[W₂O₂Cl₆]</i>	102
3.5	Synthese und Kristallstrukturanalyse von Hg _{0,55} [W ₂ O ₂ Cl ₆]	108
3.5.1	<i>Synthese</i>	108
3.5.2	<i>Kristallstrukturanalyse</i>	109
3.5.3	<i>Diskussion der Kristallstruktur von Hg_{0,55}[W₂O₂Cl₆]</i>	113
3.6	Synthese und Kristallstrukturanalyse von Cu _{0,73} [W ₂ O ₂ Cl ₆].....	118
3.6.1	<i>Synthese</i>	118

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

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

 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1-1	Ausschnitt eines $[\text{WO}_{2/2}\text{Br}_4]$ -Stranges in der Struktur von WObR_4	1
Abbildung 1-2	Vergleich der kantenverknüpften $[\text{M}^{\text{V}}\text{O}_{2/2}\text{X}_2\text{X}_{2/2}]$ -Oktaederpaare in den Strukturen von NbOCl_3 und WOI_3	3
Abbildung 1-3	Ausschnitt aus der Struktur des SnF_4	5
Abbildung 1-4	$[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ -Anion in der Struktur von $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$	8
Abbildung 1-5	${}^{\infty}_1[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_4]^-$ -Strang mit umgebenden Te_6^{2+} -Polaykationen in der Struktur von $\text{Te}_6[\text{WOCl}_4]_2$	9
Abbildung 1-6	Ansicht zweier ${}^{\infty}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die Na^+ -Ionen in der Struktur von $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$	11
Abbildung 2-1	Ausschnitt aus der Struktur von NbOBr_2 bei Verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$	14
Abbildung 2-2	Ausschnitt aus der Struktur von NbOBr_2	18
Abbildung 2-3	Ausschnitt aus der Struktur des NbCl_4 nach Taylor <i>et al.</i>	19
Abbildung 2-4	Ansicht der Elementarzelle von NbOBr_2 mit Blickrichtung $[010]$	20
Abbildung 2-5	Elementarzelle von NbOBr_2 mit Blickrichtung entlang der c -Achse...	21
Abbildung 2-6	Ausschnitt aus der Struktur von NbOI_2	22
Abbildung 2-7	${}^{\infty}_2[\text{TaO}_{2/2}\text{I}_{4/2}]$ -Schicht in der Struktur von TaOI_2	22
Abbildung 2-8	Fehlordnung der $[\text{MoO}_{2/2}\text{Cl}_{4/2}]$ -Schichten.....	23
Abbildung 2-9	Elementarzelle von MoOCl_2	24
Abbildung 2-10	Gegenüberstellung des gemessenen Diffraktogramms von WOCl_3 und einem anhand der Raumgruppe und Lageparameter von WOI_3 sowie den Gitterkonstanten von WOCl_3 simulierten Diffraktogramm.	27
Abbildung 2-11	Gegenüberstellung des gemessenen Diffraktogramms von WOCl_3 und einem anhand der Raumgruppe und Lageparameter von NbOCl_3 sowie der Gitterkonstanten von WOCl_3 simulierten Diffraktogramm.	27
Abbildung 2-12	Gemessenes Diffraktogramm von WOCl_3 und mit <i>GSAS</i> in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ berechnetes Diffraktogramm.....	29
Abbildung 2-13	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{X}_2\text{X}_{2/2}]$ -Oktaederpaar, wie es bei Anpassung des Diffraktogramms in der Raumgruppe $P4_2m$ erhalten wurde.	29
Abbildung 2-14	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von WOCl_3	33
Abbildung 2-15	Elementarzelle von WOCl_3 mit Blickrichtung längs der c -Achse.	33
Abbildung 2-16	Magnetische Eigenschaften von WOCl_3	34
Abbildung 2-17	Struktur des $\text{W}^{\text{V}}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$ -Moleküls.	35
Abbildung 2-18	Vergleich der kantenverknüpften Oktaederpaare von NbOCl_3 und WOCl_3	36
Abbildung 2-19	Kantenverknüpftes W_2Cl_{10} -Oktaederpaar aus der Struktur von WCl_5	36
Abbildung 2-20	${}^{\infty}_1[\text{MoOCl}_{4/2}\text{Cl}]$ -Oktaederkette in der Struktur von MoOCl_3	38

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

Abbildung 3-24	Elementarzelle von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung entlang der <i>b</i> -Achse.	89
Abbildung 3-25	Perspektivische Darstellung des Silberatoms in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ anhand der anharmonischen Auslenkungsparameter.	92
Abbildung 3-26	Konturliniendarstellung der Elektronendichte des Silberatoms in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ und Querschnitt durch das Diagramm.	93
Abbildung 3-27	Potentialkurve des Silberatoms in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	94
Abbildung 3-28	Stereoskopische Ansicht der Koordination des Maximums der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ag^+ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	94
Abbildung 3-29	Valenzsummenkarten der Umgebung der Kationen in den Strukturen von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bzw. $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	96
Abbildung 3-30	Ausschnitt aus der Struktur von Ag_3YCl_6	98
Abbildung 3-31	Silberatom mit koordinierenden Iodatomen in der Struktur von $\beta\text{-AgI}$	98
Abbildung 3-32	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	103
Abbildung 3-33	Verknüpfung der ${}^{\infty}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge zu Schichten durch die Pb^{2+} -Ionen.	103
Abbildung 3-34	Stereoskopische Ansicht der Koordination der Pb^{2+} -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	105
Abbildung 3-35	Polyederdarstellung der Elementarzelle von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung entlang der <i>b</i> -Achse.	106
Abbildung 3-36	Elementarzelle von $\text{Pb}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung entlang der Oktaederstränge.	106
Abbildung 3-37	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	113
Abbildung 3-38	Ansicht zweier ${}^{\infty}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die Hg^{2+} -Ionen.	114
Abbildung 3-39	Elementarzelle von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge.	115
Abbildung 3-40	Stereoskopische Ansicht der Koordination der Hg^{2+} -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $\text{Hg}_{0,55}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	116
Abbildung 3-41	Vom Kern eines Eduktpresslings abgelöster Kristallrasen aus $\text{Cu}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ -Nadeln, fotografiert durch die Wand der Reaktionsampulle.	118
Abbildung 3-42	Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	124
Abbildung 3-43	Ansicht zweier ${}^{\infty}_1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die Cu^+ -Ionen in der Struktur von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	124
Abbildung 3-44	Elementarzelle von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge.	125
Abbildung 3-45	Stereoskopische Ansicht der Koordination der Cu^+ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $\text{Cu}_{0,73}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$	125

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

Abbildung 3-70	Logarithmische Abhängigkeit der W–W-Bindungslänge von der Bindungsordnung in dinuclearen Wolfram-Alkoxokomplexen nach HUHEEY <i>et al.</i>	178
Abbildung 3-71	Abhängigkeit der W–W-Bindungslänge der di- μ -Halogenodioxo-tetrahalogenodiwolframate, $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ und WOCl_3 von der Bindungsordnung der W_2 -Clustereinheit.....	179
Abbildung 3-72	Abhängigkeit des W–O–W-Abstandes der di- μ -Halogenodioxo-tetrahalogenodiwolframate, $\text{Cu}_{0,96}[\text{W}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}]$ und WOCl_3 von der Bindungsordnung der W_2 -Clustereinheit.....	180
Abbildung 3-73	Ausschnitt aus der Struktur von Kaliumtetracyanoplatinat-chlorid-hydrat $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,32}(\text{H}_2\text{O})_{2,6}$ nach KROGMANN und HAUSEN. ...	181
Abbildung 3-74	MO-Schema eines $(\text{Mo}_2)^{8+}$ -Clusters nach COTTON <i>et al.</i>	182
Abbildung 3-75	Ansicht der Elementarzelle von $\text{Na}_{0,39}\text{WO}_3$ nach STRAUMANIS.	184
Abbildung 3-76	Hubbard-Modell für den Übergang von nichtmetallischer zu metallischer Leitfähigkeit.....	185
Abbildung 3-77	Ausschnitt aus der Struktur von WO_2 nach PALMER und DICKENS. ...	186
Abbildung 3-78	Ausschnitt aus der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^{2+}[\text{H}_2\text{W}_2(\text{CO})_8]^{2-}$, ermittelt aus Neutronen-Einkristallbeugungsdaten.....	187
Abbildung 3-79	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2$ nach COTTON <i>et al.</i>	188
Abbildung 3-80	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2 \cdot 2 \text{MeOH}$ nach COTTON <i>et al.</i>	189
Abbildung 3-81	Struktur des $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OEt})_2(\text{THF})_2\text{O}_{2/2}]_2$ -Moleküls nach COTTON <i>et al.</i>	190
Abbildung 3-82	Ausschnitt aus der Struktur des Divanadyldiphosphat $(\text{VO})_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ gemäß der Strukturbestimmung von SLEIGHT <i>et al.</i>	191
Abbildung 4-1	Mikroskopische Aufnahme farbloser Kristalle von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ nach 14 Tagen Reaktionsdauer an der Wandung der kühleren Ampullenseite.....	193
Abbildung 4-2	Mikroskopische Aufnahme des Regulus der in der Senke verbliebenen Substanz.....	193
Abbildung 4-3	Pulverdiffraktogramm des Regulus der Reaktion $\text{KCl} / \text{NbOCl}_3$ mit den aus den Indizierungen ermittelten theoretischen Reflexlagen. ...	196
Abbildung 4-4	Vergleich eines hypothetischen Pulverdiffraktogramms von $\text{K}[\text{NbOCl}_4]$, simuliert anhand der Lageparameter von $\text{Tl}[\text{NbOCl}_4]$, mit dem Pulverdiffraktogramm des Regulus der Reaktion $\text{KCl} / \text{NbOCl}_3$	196
Abbildung 4-5	Ausschnitte aus der Struktur von $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$, wie sie bei der Strukturverfeinerung während der Diplomarbeit des Verfassers bzw. dieser Arbeit erhalten wurde.....	198
Abbildung 4-6	Ansicht der Elementartelle von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ entlang der <i>b</i> -Achse..	204
Abbildung 4-7	Struktur des Anions ${}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]^{2-}$ als Polyeder- und Kugel-Stab-Modell.....	205
Abbildung 4-8	Koordinationspolyeder der Niobatome in der Struktur von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$	206
Abbildung 4-9	Koordinationspolyeder der Niobatome in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$	206

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

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

TABELLENVERZEICHNIS

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

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

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

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

Tabelle 3-72	Elemente U_{ij} [\AA^2] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$	139
Tabelle 3-73	Indices der Symmetrioperationen.	139
Tabelle 3-74	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] in den Struktur von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$	140
Tabelle 3-75	Ausgewählte Bindungswinkel in den Struktur von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$	140
Tabelle 3-76	Elektrostatische Valenzsumme für das Ag^+ -Ion in der Struktur von $\text{Ag}_{0,79}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]$	145
Tabelle 3-77	Koordinationszahl, Ionenradius und Volumen des Koordinationspolyeders der M^{n+} -Kationen sowie Abstand der Oktaederstränge und Abstand der Schichten in den di- μ -Halogeno-dioxotetrahalogenodwolframaten.	174
Tabelle 3-78	Übersicht über die Wolfram–Sauerstoff-, Wolfram–Halogen- und Wolfram–Wolfram-Bindungslängen [\AA], die korrespondierenden Werte für NbOCl_3 sowie die $\Delta d/d$ -Werte nach SCHÄFER und v. SCHNERING bei den bisher bekannten di- μ -Halogeno-dioxotetrahalogenodwolframaten sowie WOCl_3 , WOI_3 und NbOCl_3	177
Tabelle 4-1	Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung von $\text{K}[\text{NbOCl}_4]$	197
Tabelle 4-2	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$	199
Tabelle 4-3	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} [\AA^2] von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$	200
Tabelle 4-4	Koeffizienten U_{ij} [\AA^2] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$	201
Tabelle 4-5	Indices der Symmetrioperationen.	202
Tabelle 4-6	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] in den Strukturen von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$	202
Tabelle 4-7	Ausgewählte Bindungswinkel in den Strukturen von $\text{K}_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Br}_7]$	203
Tabelle 4-8	Übersicht über die Gitterkonstanten der bisher bekannten Heptahalogeno-pentaoxotrinio-bate(V) (M^+) $_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$	209
Tabelle 4-9	Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 295 K und 133 K.	216
Tabelle 4-10	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} [\AA^2] der Atome in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 295 K.	217
Tabelle 4-11	Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} [\AA^2] der Atome in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 133 K.	218
Tabelle 4-12	Koeffizienten U_{ij} [\AA^2] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 295 K.	219
Tabelle 4-13	Koeffizienten U_{ij} [\AA^2] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 133 K.	220
Tabelle 4-14	Indices der Symmetrioperationen.	220
Tabelle 4-15	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 295 K und 133 K.	221
Tabelle 4-16	Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ bei 295 K und 133 K.	222

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

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

1 EINLEITUNG

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

Gemäß ihrer Stellung im Periodensystem können von den Elementen Molybdän und Wolfram Oxidhalogenide der Zusammensetzung $M^{VI}OX_4$ ($X = \text{Halogen}$) gebildet werden. Die Substanzen haben im Falle der Chloro- und Bromverbindungen pyramidale $M^{VI}OX_4$ -Moleküle als Baueinheiten. Im Falle des MoOCl_4 liegen die Moleküle im Kristallverband als chloroverbrückte Dimere vorⁱ. Dagegen sind im Falle der Wolframverbindungen die WOCl_4 - bzw. WOB_4 -Moleküle über die Sauerstoffatome assoziiert: Die Verbindungen können als „innere“ Lewis-Säure-Base-Addukte aufgefaßt werden, bei denen das Sauerstoffatom eines WOX_4 -Moleküls als Base gegenüber dem Lewis-aciden Wolframatom eines anderen WOX_4 -Moleküls auftritt.

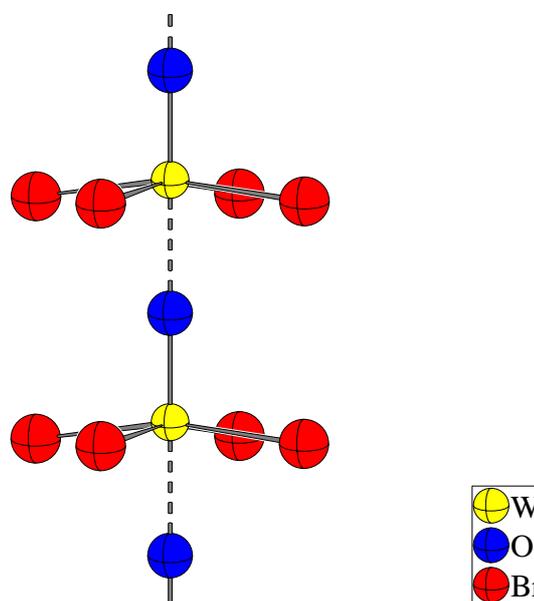


Abbildung 1-1: Ausschnitt eines $[\text{WO}_{2/2}\text{Br}_4]$ -Stranges in der Struktur von WOB_4 ⁱⁱ. Die assoziativen W–O-Bindungen sind gestrichelt dargestellt. Der Radius der Atome ist willkürlich.

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

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

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

$\infty_1[\text{WO}_{2/2}\text{X}_4]$ zukommt. Die Koordinationsoktaeder sind ferner durch einen statischen *trans*-Effekt verzerrt und die Stränge weisen dadurch alternierend kurze und lange W–O-Abstände auf (Abbildung 1-1). Die solchermaßen polaren Stränge werden über van-der-Waals-Kräfte zu einer dichtesten Stabpackung gepackt und sind bezüglich ihrer Polarität alle gleichsinnig angeordnet (Raumgruppe *I* 4), die Verbindung ist ein Elektretⁱ. Im Falle der Fluoride wurden bei MoOF_4 Ketten aus eckenverknüpften $[\text{MoOF}_3\text{F}_{2/2}]$ -Oktaedern gefunden. Die verbrückenden Fluoratome sind *cis*-ständig angeordnet, die Sauerstoffatome verbleiben terminalⁱⁱ. Im Gegensatz dazu sind in WOF_4 die Sauerstoffatome der WO_2X_4 -Oktaeder *cis*-ständig angeordnet und verbinden jeweils 4 Oktaeder über symmetrische Brücken zu einem viergliedrigen Ringⁱⁱⁱ.

In den Oxidtrihalogeniden $M^V\text{OX}_3$ weisen die Metallatome die Oxidationsstufe +V auf, sie können daher u.a. von den Elementen Niob und Tantal, Molybdän und Wolfram gebildet werden. Die Verbindungen lassen sich gemäß ihrer Struktur in zwei Gruppen einteilen. Die eine Gruppe, realisiert im Falle des $\text{MoOCl}_3^{\text{iv}}$, bildet Ketten aus über Chloratome *cis*-kantenverknüpften $[\text{MoOClCl}_{4/2}]$ -Oktaedern^v (siehe Abbildung 2-20, S.38). Die andere Gruppe bildet analog zu WOCl_4 bzw. WOB_4 Stränge aus über Sauerstoffatome eckenverknüpften $[\text{MO}_2\text{X}_4]$ -Oktaedern, welche hier jedoch zusätzlich paarweise über Halogenatome kantenverknüpft sind, im Sinne der Niggli-Formel $\infty_1[\text{WO}_{2/2}\text{X}_2\text{X}_{2/2}]_2$. Dieser Verknüpfungstyp wird in der Literatur oft als NbOCl_3 -Typ bezeichnet. Einkristallstrukturbestimmungen wurden bislang durchgeführt für $\text{NbOCl}_3^{\text{vi}}$, $\text{MoOBr}_3^{\text{vii}}$ und $\text{WOI}_3^{\text{viii}}$. Für $\text{TaOCl}_3^{\text{ix}}$, WOCl_3 und WOB_3^{x} wurde aus Pulveraufnahmen jeweils auf einen analogen Aufbau geschlossen. Im Lichte neuerer Forschungen zerfällt jedoch der NbOCl_3 -Typ in zwei Untergruppen: Während die ältere Strukturbestimmung von NbOCl_3 nach SANDS, ZALKIN und ELSON^{vi} von der zentrosymmetrische Raumgruppe $P4_2/mnm$ ausging, wobei die Niobatome auf der Spiegelebene senkrecht zur *c*-Achse positioniert wurden, so daß äquidistante Nb–O-

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

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

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

^{iv} TcOCl_3 und ReOBr_3 sollen eine analoge Struktur aufweisen (H. Schäfer, R. Gerken, L. Zylka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534**, 209-215 (1986)).

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

^{vi} D. E. Sands, A. Zalkin, R. E. Elson, *Acta Cryst.*, **12**, 21-23 (1959).

^{vii} M. G. B. Drew, I. B. Tomkins, *Acta Cryst. B*, **26**, 1161-1165 (1970).

^{viii} B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 127-135 (1987).

^{ix} D. Drobot, E. Pisarev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **29**, 1561 (1984).

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

Abstände resultierten, ergab eine Neubestimmung der Strukturⁱ die nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ (Wegfall der Spiegelebenen senkrecht zu den Doppelsträngen). Diese ist eine translationengleiche Untergruppe von $P4_2/mnm$ vom Index 2. Die Nichtzentrosymmetrie der Verbindung wurde belegt durch erfolgreiche Frequenzverdoppelungsexperimenteⁱⁱ (*SHG*-Effektⁱⁱⁱ). Die $[\text{NbO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaeder zeigen jeweils einen *trans*-Effekt, so daß die Niobatome nicht in einer Ebene mit den umgebenden Chloratomen liegen, sondern auf die Sauerstoffatome zugerückt sind. Die Nb–O-Abstände entlang der Ketten sind wie bei WOCl_4 und WOBr_4 alternierend. Der Nb–Nb-Abstand innerhalb der kantenverknüpften Oktaeder beträgt $3,911(2) \text{ \AA}$ (Abbildung 1-2 oben).

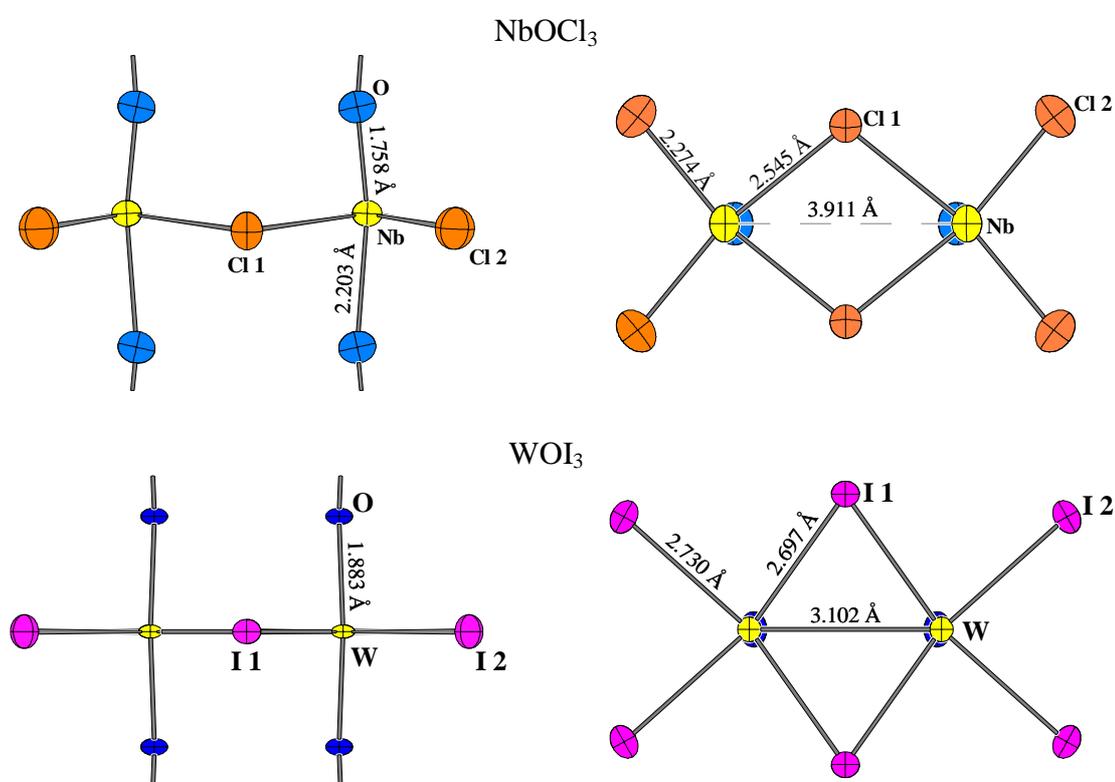


Abbildung 1-2: Vergleich der kantenverknüpften $[\text{M}^{\text{V}}\text{O}_{2/2}\text{X}_2\text{X}_{2/2}]$ -Oktaederpaare in den Strukturen von NbOCl_3 ⁱ (oben) und WOI_3 ^{iv} (unten) in Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts). Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Im Gegensatz dazu kristallisiert WOI_3 in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P4_2/mnm$. Die Wolframatomatome liegen hier zusammen mit den koordinierenden Iodatomen auf der Spiegelebene senkrecht zur *c*-Achse, die W_2X_6 -Einheiten sind planar und die beiden W–O-

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

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

ⁱⁱⁱ *SHG* = Second Harmonic Generation.

^{iv} B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 127-135 (1987).

Bindungen von gleicher Länge (Abbildung 1-2 unten). Der W–W-Abstand in den kantenverknüpften Oktaederpaaren ist wesentlich kürzer als bei NbOCl_3 , er wurde zu $3,103(2)$ Å bestimmt. Magnetische Messungen ergaben für WOI_3 wie für WOCl_3 ein stark reduziertes magnetisches Moment (WOCl_3 : $\mu_{\text{eff}} = 0,51$ B.M. bei 323 K) sowie antiferromagnetisches Verhalten^{i,iii} (siehe auch Kapitel 2.2.3). Eine Strukturbestimmung von MoOBr_3 ⁱⁱⁱ wurde ebenfalls unter Annahme die Raumgruppe $P4_2/mnm$ durchgeführt. Die Molybdänatome wurden jedoch fehlgeordnet oberhalb bzw. unterhalb der Spiegelebene lokalisiert, der Mo–Mo-Abstand wird trotz gleicher Elektronenkonfiguration mit $3,859(13)$ Å deutlich länger als bei der Wolframverbindung gefunden und es wird paramagnetisches Curie-Weiss-Verhalten berichtet ($\mu_{\text{eff}} = 1,69$ B.M. bei 292 K)ⁱⁱ.

In den Strukturen der Oxidihalogenide $M^{\text{IV}}\text{OX}_2$ sind die $[\text{MO}_2\text{X}_4]$ -Oktaeder zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpft. Einer mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie durchgeführten Untersuchung der Struktur von MoOCl_2 durch HILLEBRECHT *et al.*^{iv} zufolge besteht diese aus WOX_3 -analogen Doppelsträngen, die unter Erhalt des kurzen M – M -Abstands über die endständigen Cl-Atome zu unendlich ausgedehnten Schichten kondensiert sind, so daß in Richtung der Kondensation abwechselnd kurze und lange M – M -Abstände auftreten, wobei die kurzen Abstände mit $2,673(9)$ Å als Mo–Mo-Bindung aufgefaßt werden können. Die Mo–O-Bindungen sind äquidistant. Im Gegensatz dazu tritt bei den NbOX_2 -Verbindungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wiederum eine Verzerrung der $[\text{Nb}^{\text{IV}}\text{O}_2\text{X}_4]$ -Oktaeder durch einen *trans*-Effekt auf und damit alternierende Nb–O-Abstände. Die kantenverknüpften Oktaeder weisen jedoch, hierin wieder übereinstimmend mit TaOI_2 und MoOCl_2 , in Richtung der Kantenverknüpfung abwechselnd lange und kurze Nb–Nb-Abstände auf. Bekannt sind bislang die Strukturen von NbOCl_2 ^{vi} und NbOI_2 ^v. TaOI_2 hingegen weist ebenso wie MoOCl_2 äquidistante Ta–O-Abstände und planare $[\text{TaI}_{4/2}]$ -Einheiten auf^{vi}.

Neben diesen drei Typen von Oxidhalogeniden existieren als weiterer Typ Verbindungen der Zusammensetzung WO_2X_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) auf. Die Strukturen sind aufgrund von Verzwilligung und Stapelfehlordnung der Kristalle bislang nicht im Detail aufgeklärt, doch

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

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

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

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

^v J. Rijnsdorp, F. Jellinek, *Inorg. Chem.*, **61**, 79-82 (1978).

^{vi} M. Ruck, *Acta Cryst C*, **51**, 1960-1962 (1995).

handelt es sich um einen verzerrten SnF_4 -Typⁱ (Abbildung 1-3): Es treten $\text{WO}_{4/2}\text{X}_2$ -Oktaeder mit *trans*-ständigen Halogenatomen auf, die über die vier äquatorialen Sauerstoffatome eckenverknüpft sind, die Schichten werden über van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Ferner kristallisieren NbOF_3 ⁱⁱ und TaOF_3 ⁱⁱⁱ im SnF_4 -Typ, wobei jeweils eine Mischbesetzung der O und F-Lagen gefunden wurde.

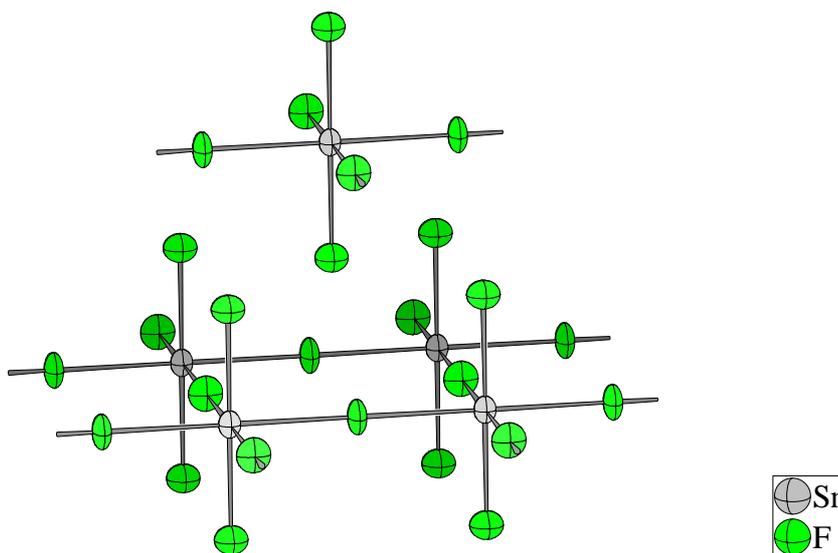


Abbildung 1-3: Ausschnitt aus der Struktur des SnF_4 ^{iv}. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt.

Thermische Zersetzung von NbOCl_3 führt unter NbCl_5 -Abspaltung zu sauerstoffreicheren Phasen wie NbO_2Cl und $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$. Auch die entsprechenden Tantalvertreter TaO_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sowie TaO_7Cl sind bekannt^v. $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ besitzt einer Einkristallstrukturbestimmung^{vi} zufolge ein dreidimensionales Verknüpfungsmuster, welches bemerkenswerte Ähnlichkeiten zum zweidimensional-planaren ${}_{2}^{\infty}[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{X}_7]^{2-}$ -Dianion aufweist, wie es z. B. in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_3\text{O}_5\text{Cl}_7]$ ^{vii} auftritt. Nähere Ausführungen hierzu finden sich im Kap. 4 dieser Arbeit. Weiterhin existieren einige sauerstoffreiche Oxidfluoride des fünfwertigen Niobs mit O/F-Mischbesetzung. Oxidchloride des dreiwertigen Niobs, wel-

ⁱ Gelegentlich auch als NbF_4 -Typ bezeichnet.

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

ⁱⁱⁱ SnF_4 -Typ mit O/F-Fehlordnung, isotyp mit NbOF_3 . J. Koehler, A. Simon, L. van Wuelen, S. Cordier, T. Roisnel, M. Poulain, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 1683-2690 (2002).

^{iv} R. Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften*, **49**, 254-255 (1962). R. Hoppe, M. Bork, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 1557-1563 (1996).

^v H. Schäfer, R. Gerken, L. Zylka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534**, 209-215 (1986). Daneben berichten die Autoren auch über NbO_2Br und NbO_2I .

^{vi} H. G. v. Schnering, W. Mertin, *Naturwissenschaften*, **51**, 552 (1964).

^{vii} U. Reusch, E. Schweda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 805-809 (1997).

che zwei-, drei- und sechskernige Nb-Cluster enthalten, wurden von PERRIN *et al.* beschriebenⁱ.

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

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

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

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

^{iv} H. Schäfer, E. Sibbing, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **305**, 341-348 (1960).

^v Starker Temperaturgradient entlang des Reaktionsgefäßes, so daß flüchtige Reaktionsprodukte kondensieren können.

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

^{vii} P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, I. B. Tomkins, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 2412-2415 (1969).

^{viii} H. Oppermann, G. Stöver, G. Kunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **387**, 339-345 (1972).

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

Die Reaktivität der Oxidhalogenide $M^{\text{VI}}\text{OX}_4$ und $M^{\text{V}}\text{OX}_3$ ist geprägt von ihrer Lewis-Acidität. Als Lewis-Basen treten insbesondere Halogenid-Ionen, aber auch organische Amine und Ether auf. Wie erwähnt, können auch die Strukturen von WOCl_4 und WOBr_4 als „innere“ Lewis-Säure-Base-Addukte aufgefaßt werden, bei denen das Sauerstoffatom eines WOX_4 -Moleküls als Base gegenüber dem Lewis-aciden Wolframatom eines anderen WOX_4 -Moleküls auftritt. Die Addition zweier Elektronendonoren L an die Metallatome der $M^{\text{V}}\text{OX}_3$ -Verbindungen führt zum vollständigen Abbau der Stränge und zur Bildung monomerer $M^{\text{V}}\text{OX}_3L_2$ -Oktaeder. Die wichtigsten Vertreter sind die $[M^{\text{V}}\text{OX}_5]^{2-}$ -Ionen, entstanden durch Anlagerung zweier Halogenid-Ionen. Die Gegenionen sind einwertige Kationen wie die der Alkalimetalle oder Ammonium. Die $[M^{\text{V}}\text{OX}_5]^{2-}$ -Ionen werden in der Kristallstruktur teils geordnet, teils fehlgeordnet gefunden, abhängig von der Natur des Kations, des M^{V} -Atoms sowie des Halogenatoms. So kristallisieren $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]^{\text{i}}$ und $\text{Rb}_2[\text{MoOCl}_5]^{\text{ii}}$ mit geordnetem $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ -Anion, während $\text{Cs}_2[\text{MoOCl}_5]^{\text{iii}}$ im $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ kristallisiert, wobei Sauerstoff- und Chloratome über alle Positionen des Oktaeders fehlgeordnet sind. Die entsprechenden Niobverbindungen kristallisieren alle mit fehlgeordnetem $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ -Ion. Die ersten Berichte über die Darstellung dieser Verbindungen stammen vom Beginn des 20. Jahrhunderts. R. F. WEINLAND und L. STORZ^{iv} stellten aus Lösungen von Nioboxid in konzentrierter Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure durch Zufügen salzsaurer Lösungen von CsCl , RbCl , RbBr und CsBr die Verbindungen $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$, $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$, $\text{Rb}_2[\text{NbOBr}_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{NbOBr}_5]$ dar. Die Konstitution der Verbindungen als Salze des oktaedrischen $[\text{NbOX}_5]^{2-}$ -Anions wurde bereits korrekt angegeben, auch wurde eine Isotypie zu $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ vermutet. Von O. COLLENBERG^v stammen umfangreiche Untersuchungen zur Chemie reduzierter wäßriger Wolframlösungen. Diese wurden elektrolytisch oder durch Reduktion von Lösungen von Alkaliwolframat in Oxalsäure mit Zinn hergestellt. Es konnten $\text{K}_2[\text{WOCl}_5] \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{WOCl}_5]$, $\text{Rb}_2[\text{WOCl}_5]$, $\text{Cs}_2[\text{WOCl}_5]$ isoliert werden.

ⁱ V. Tkachev, O. N. Krasochka, L. O. Atovmryan, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **17**, 807 (1977).

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

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

^{iv} R. F. Weinland, L. Storz, *Z. Anorg. Chem.*, **54**, 223-243 (1907).

^v O. Collenberg, *Z. Anorg. Chem.*, **102**, 247-276 (1918).

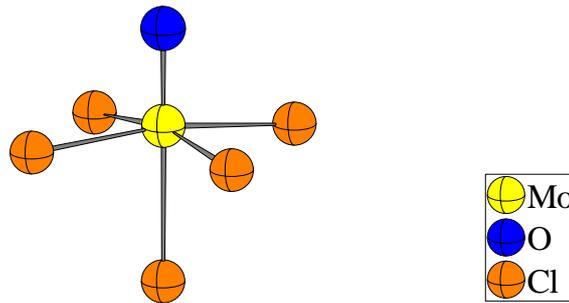


Abbildung 1-4: $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ -Anion in der Struktur von $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]^{\text{i}}$. Die Atome sind willkürlichem Radius dargestellt.

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

Die Addition nur eines Elektronendonors L bzw. L^- an die Metallatome der $\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_3$ -Verbindungen führt zu Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_3L$ bzw. $\text{M}^+[\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_3L]^-$. Verbindungen ersteren Typs wurden bei der Umsetzung von WOCl_3 mit organischen Donorliganden wie Pyridin oder Trimethylamin gefunden, denen anhand spektroskopischer Untersuchungen eine polymere Struktur mit $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ -Brücken zugeordnet wurde^{iv}. Verbindungen des zweiten Typs wurden bei Umsetzung unter wässrig-sauren Bedingungen bei Anwesenheit von Chinolin oder Pyridin erhalten. WEINLAND und STORZ^v bzw. COLLENBERG^{vi} konnten so u.a. Verbindungen der Zusammensetzung $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{Py} \cdot \text{HCl}$ bzw. $\text{WOCl}_3 \cdot \text{Py} \cdot \text{HCl}$ ($\text{Py} = \text{Pyridin}$) darstellen. Vermutlich kommt ihnen die Konstitution $\text{PyH}^+[\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_4]^-$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}^{\text{V}}, \text{W}^{\text{V}}$) zu. Mit MoCl_5 in flüssigem SO_2 als Lösungsmittel wurden Verbindungen synthetisiert, denen die Autoren die Konstitution $\text{PyH}^+[\text{MoOX}_4]^-$

ⁱ D. Brown, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4944-4948 (1964).

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

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

^{iv} P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, I. B. Tomkins, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1634-1638 (1968). Die Verbindungen besitzen ein stark reduziertes magnetisches Moment ($\mu_{\text{eff}} = 0,61$ für das Trimethylaminaddukt), welches mit dem von WOCl_3 vergleichbar ist ($\mu_{\text{eff}} = 0,51$ B.M.). Möglicherweise sind also die kantenverknüpften $[\text{WO}_{2/2}\text{X}_2\text{X}_{2/2}]$ -Doppelstränge intakt geblieben und es wurde eines der terminalen Chloratome gegen den organischen Liganden ausgetauscht, so daß die Verbindungen als $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_4\text{L}_2]^+(\text{Cl}^-)_2$ ($\text{L} = \text{Pyridin}, \text{Trimethylamin}$) zu formulieren wären.

^v R. F. Weinland, L. Storz, *Z. Anorg. Chem.*, **54**, 223-243 (1907).

^{vi} O. Collenberg, *Z. Anorg. Chem.*, **102**, 247-276 (1918).

(Py = Pyridin, $X = \text{Cl}, \text{Br}$) und $M^+[\text{MoOCl}_4]^-$ ($M^+ = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) zuweisen^{i,iii}. Aus neuer Zeit stammt ein Bericht über Synthese und Struktur von $\text{K}[\text{MoOCl}_4]$ ⁱⁱⁱ. Dort wurden durch Einkristallstrukturuntersuchung Stränge aus über Chlorbrücken eckenverknüpften MoOCl_5 -Oktaedern festgestellt, entsprechend der Niggli-Formel ${}^\infty_1[\text{MoOCl}_3\text{Cl}_{2/2}]^-$. Die Struktur läßt sich aus den kantenverknüpften $[\text{MoOClCl}_{4/2}]$ -Oktaederketten der Struktur von MoOCl_3 herleiten, indem pro Kantenverknüpfung jeweils eine Chlorbrücke aufgebrochen wird. MOROZOV und KROKHIN veröffentlichten 1963 aus thermoanalytischen Daten erstellte Phasendiagramme des Systems $\text{NbOCl}_3 / \text{MCl}$ mit $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ^{iv}. Demnach erfolgt keine Verbindungsbildung im System $\text{NaCl} / \text{NbOCl}_3$. Die schwereren Alkaliionen bilden jeweils die Verbindungsreihen $M[\text{NbOCl}_4]$ und $M_2[\text{NbOCl}_5]$. Von BECK und Mitarbeitern wurde gefunden, daß sich Oxohalogenoniobate, -molybdate und -wolframate der allgemeinen Zusammensetzung $[M^V\text{OX}_4]^-$ ($M^V = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) gut als Gegenanionen zur Stabilisierung von Chalkogenpolykationen eignen (Abbildung 1-5).

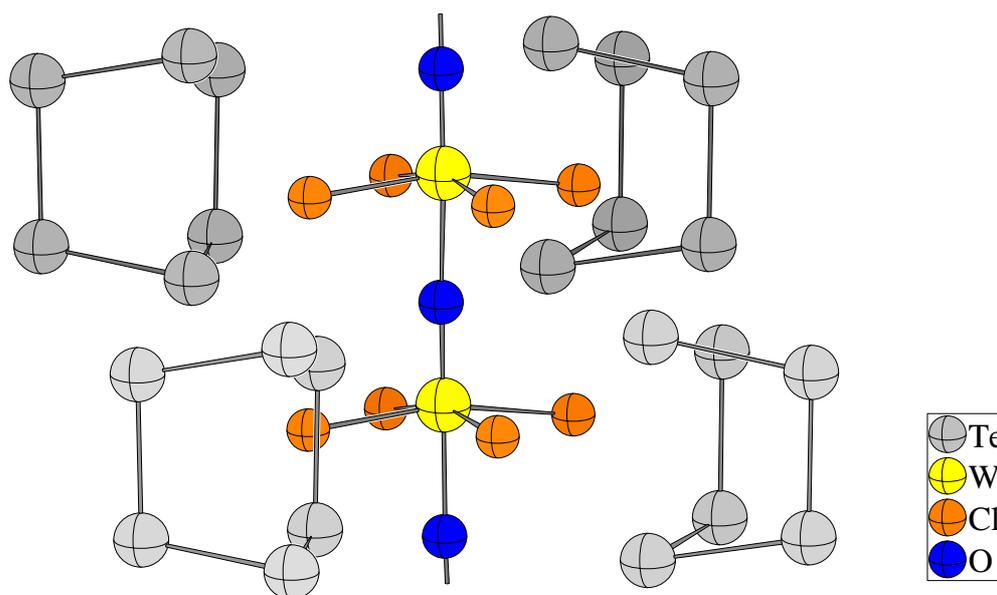


Abbildung 1-5: ${}^\infty_1[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_4]^-$ -Strang mit umgebenden Te_6^{2+} -Polaykationen in der Struktur von $\text{Te}_6[\text{WOC}_4]_2^{\text{v}}$. Die Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt.

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

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

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

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

^{iv} I. S. Morozov, V. A. Krokhnin, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **8(10)**, 1244-1247 (1963).

^v J. Beck, *Chem Ber.*, **128**, 23-27 (1994).

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

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

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

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

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

^{iv} M. Hoerner, W. Hiller, J. Straehle, *Z. Naturforsch.*, **43**, 981-984 (1988).

^v J. Beck, Ch. Nos, *Diplomarbeit Ch. Nos*, Universität Gießen, (1999).

^{vi} J. Beck, J. Bordinhão, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 1261-1266 (2005).

^{vii} U. Reusch, E. Schweda, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 805 – 809 (1997).

Eine weitere Möglichkeit der Reaktivität wurde für Wolframoxidhalogenide gefunden: Sie können als Wirtsstruktur zur Intercalation von Gastionen fungieren. So wurden Natriumintercalate von WO_2Cl_2 synthetisiertⁱ, die Natriumionen werden zwischen die ${}_{2}^{\infty}[\text{WO}_{4/2}\text{Cl}_2]$ -Schichten eingelagert (siehe Abbildung S.184). Die Ladungsbilanz ergibt sich durch partielle Reduktion des Wirtsgitters. Mehr zufällig wurden die Verbindungen $\text{Ag}_{0,8}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]^{\text{ii}}$ und $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]^{\text{iii}}$ gefunden, beide im Jahre 1998 publiziert. Diese können in gleicher Weise als Intercalate, hier von WOBr_3 , aufgefaßt werden: Die Stränge aus Oktaederpaaren bleiben erhalten, der Ausgleich der Ladungsbilanz muß durch Reduktion der Wolframatomer erfolgen. Da die Verbindungen nur eine kristallographische Sorte Wolframatomer enthalten, können den Wolframatomern keine definierten Oxidationsstufen zugewiesen werden; es handelt sich um gemischtvalente Verbindungen. Die terminalen Bromatome koordinieren die Kationen (Abbildung 1-6). Beide Verbindungen sind nicht isotyp, sondern weisen eine unterschiedliche Anordnung der Stränge auf. Die Silberverbindung wurde gemäß ihren Leitfähigkeitseigenschaften als Halbleiter klassifiziert. Weitergehende physikalische Untersuchungen erfolgten nicht.

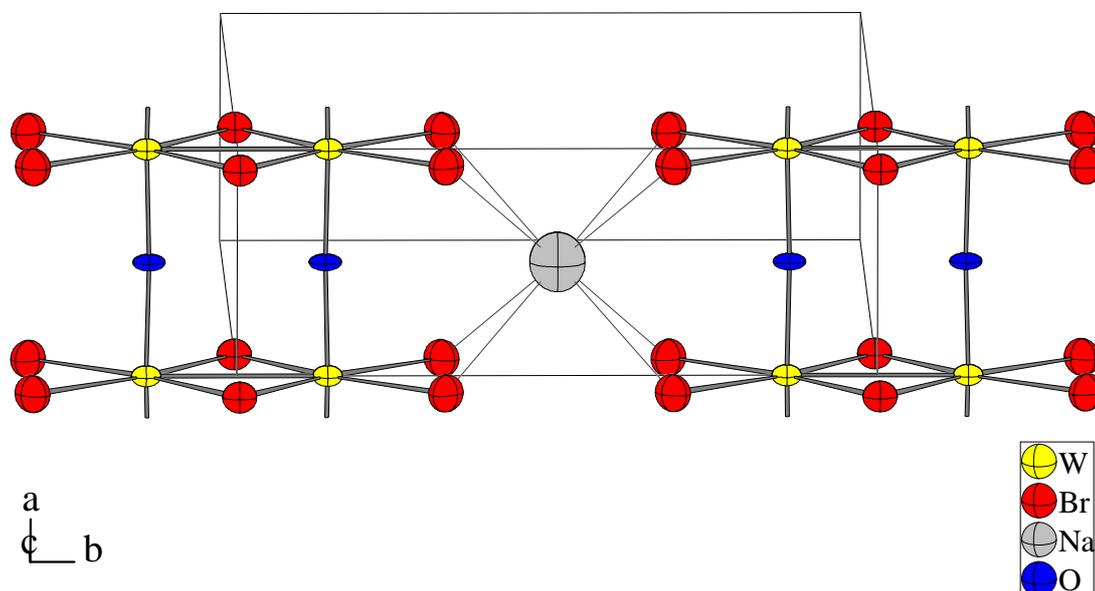


Abbildung 1-6: Ansicht zweier ${}_{\infty}^1[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die Na^+ -Ionen in der Struktur von $\text{Na}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Br}_6]^{\text{iii}}$. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

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

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

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

1.3 Zielstellung der Forschungsarbeiten

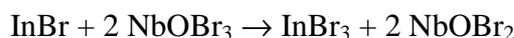
Die Zielstellung dieser Arbeit wurde wie folgt definiert: Zunächst sollte die in der Diplomarbeit erfolgte Neubestimmung der Struktur von $\text{NH}_4[\text{NbOBr}_4]$ verifiziert und durch die Lokalisation der Wasserstoffatome der Ammoniumionen vervollständigt werden. Daneben sollte die von J. BORDINHÃO begonnene Suche nach weiteren Vertretern dieser Substanzklasse, jedoch begrenzt auf anorganische Elementkationen, fortgeführt werden, auch im Hinblick darauf, ob langfristig eine Systematik bezüglich der Bildung zentrosymmetrischer und nichtzentrosymmetrischer Strukturen erkennbar wird. Insbesondere aber sollten die Untersuchungen auf die Wolframoxidhalogenide WOX_3 ausgedehnt werden, um zu erproben, inwieweit deren Reaktivität gegenüber Lewis-Basen mit denen der NbOX_3 -Verbindungen vergleichbar ist oder ob, wie durch die Existenz der WOBr_3 -Intercalatverbindungen angedeutet, Unterschiede bestehen, die einen systematischen Zugang zu neuen Substanzklassen erlauben.

2 OXIDHALOGENIDE DES NIOBS UND WOLFRAMS

2.1 Einkristallstrukturanalyse von NbOBr₂

2.1.1 Synthese

Mit dem Ziel, über eine Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen InBr und NbOBr₃ die Verbindung In⁺[NbOBr₄]⁻ zu synthetisieren, wurden 0,5 mmol NbOBr₃ und 0,5 mmol InBr in einer evakuierten Glasampulle im Verlaufe von vier Wochen bei Temperaturen von zu Beginn 220 °C ansteigend auf 500 °C ausgelagert. Das Wachstum schwarzer Nadeln setzte ab 450 °C ein. Anschließend wurde die Ampulle für acht Wochen bei 500 °C gehalten. Es hatten sich schwarze, breite Nadeln gebildet, welche auf einem Konglomerat aufgewachsen waren. Eine Elektronenstrahl-Mikroanalyse ergab für die Nadeln die Zusammensetzung NbOBr₂. Das Konglomerat wies die Zusammensetzung InBr₃ auf, so daß der Reaktionsverlauf als Redoxreaktion gemäß



zu charakterisieren ist.

Eine systematische Darstellungsmethode wird von SCHÄFER *et al.* angegebenⁱ.

2.1.2 Kristallstrukturanalyse

Ein Kristallbruchstück mit den Abmessungen 0,095 × 0,030 × 0,001 mm³ wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Anschließend wurde mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers bei Raumtemperatur ein Datensatz aufgenommen, wobei sich ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten $a = 13,833(4) \text{ \AA}$; $b = 3,9079(6) \text{ \AA}$; $c = 7,023(2) \text{ \AA}$; $\beta = 105,026(10)^\circ$ ergab. Das Diffraktionsvermögen des Kristalls erwies sich aufgrund der geringen Kristallgröße als schlecht, der maximal beobachtbare Beugungswinkel 2θ betrug lediglich 47,2°. Reflexe waren nur vorhanden für $h + k = 2n$, woraus als mögliche Raumgruppen $C2/m$, $C2$ und Cm resultieren, wobei sich während der Strukturverfeinerung die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe $C2$ als korrekt erwies. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methode. Die Verfeinerungsrechnung konvergierte gegen einen $wR(F^2)$ -Wert von 11,8 %. Eine semiempirische Ab-

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

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

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

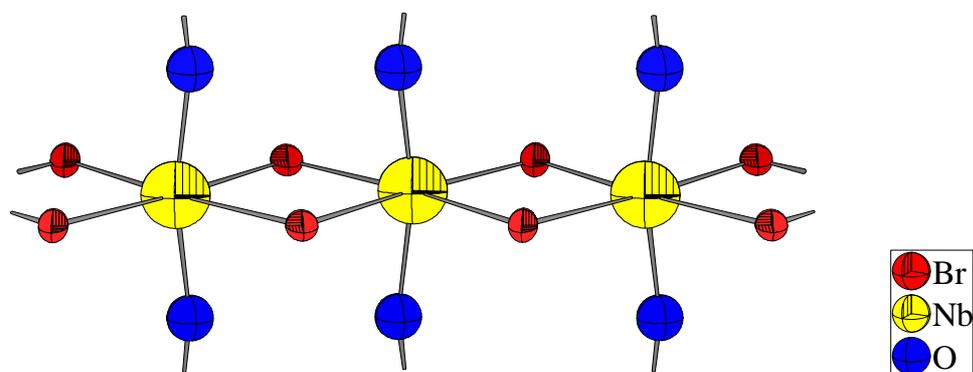


Abbildung 2-1: Ausschnitt aus der Struktur von $NbOBr_2$ bei Verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$. Die Auslenkungsparameter des Niobatoms ergeben eine flache Scheibe, die Sauerstoffatome konnten nur mit einem isotropen Auslenkungsfaktor verfeinert werden. Die Auslenkungsellipsoide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

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

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

Tabelle 2-1: Kristallstrukturbestimmung von NbOBr₂. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

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

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

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

Tabelle 2-2: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} [\AA^2] von NbOBr_2 . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

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

Tabelle 2-3: Elemente U_{ij} [\AA^2] der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Atome von NbOBr_2 . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

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

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

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

Tabelle 2-5: Ausgewählte Atomabstände [\AA] in der Struktur von NbOBr_2 . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
Nb	Nb ⁱ	3,879(5)
Nb	Nb ⁱⁱ	3,144(5)
Nb	O ⁻	2,11(2)
Nb	O ⁱⁱⁱ	1,80(2)
Nb	Br(1)	2,663(4)
Nb	Br(1) ⁱ	2,668(4)
Nb	Br(2)	2,567(4)
Nb	Br(2) ⁱⁱ	2,572(4)

Tabelle 2-6: Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von NbOBr_2 . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

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

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

Atom	Bromatome	Abstand Atom-LS-Ebene [\AA]
Nb	Br(1); Br(2); Br(1) ⁱ ; Br(2) ⁱⁱ	0,203(3)
O ⁻	Br(1); Br(2); Br(1) ⁱ ; Br(2) ⁱⁱ	1,91(2)
O ⁱⁱⁱ	Br(1); Br(2); Br(1) ⁱ ; Br(2) ⁱⁱ	2,00(2)

2.1.3 Diskussion der Kristallstruktur von NbOBr_2

Die Struktur von NbOBr_2 besteht aus $\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_{4/2}$ -Oktaedern, welche über die äquatorialen Br-Atome *cis*-kantenverknüpft sind, wodurch unendlich ausgedehnte Stränge entstehen. Innerhalb der Stränge treten abwechselnd kurze und lange Nb–Nb-Abstände auf, welche 3,144(5) Å und 3,879(5) Å betragen. Hierbei kann der kurze Abstand aufgrund der an den $\text{NbO}_{2/2}\text{Br}_{4/2}$ -Oktaedern auftretenden Verzerrungen als attraktive Wechselwirkung interpretiert werden: Der Bindungswinkel Nb–Br(2)–Nbⁱⁱ (siehe Abbildung 2-2) ist mit 75,45(11)° deutlich kleiner als 90° und der Winkel Br(2)–Nb–Br(2)ⁱⁱ ist mit 103,85(11)° deutlich aufgeweitet. Die Abstände des Br(2)-Atoms zu den Niobatomen Nb und Nbⁱⁱ betragen 2,567(4) und 2,572(4) Å, die Brücke ist also *de facto* symmetrisch.

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

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

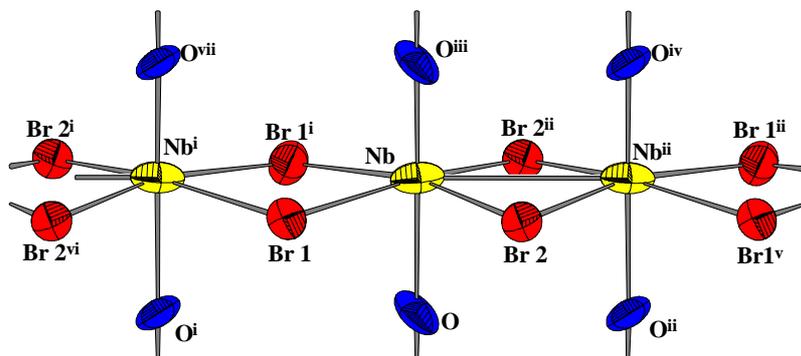


Abbildung 2-2: Ausschnitt aus der Struktur von NbOBr_2 . Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Indices der Atome beziehen sich auf Tabelle 2-4.

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

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

Dies kann zunächst mit der Situation in NbCl_4 ⁱ verglichen werden. Dessen Struktur wird aus unendlichen Ketten *trans*-kantenverknüpfter Oktaeder gebildet, im Sinne der Niggli-Formel $^1_{\infty}[\text{NbCl}_2\text{Cl}_{4/2}]$ (siehe Abbildung 2-3). Innerhalb den Ketten treten ebenfalls alternierend kurze und lange Niobabstände auf, welche 3,029(2) Å und 3,794(2) Å betragen. Die Bindungslängen des Niobatoms zu den μ_2 -verbrückenden Chloratomen Cl(1) und Cl(3) sind hier jedoch mit 2,4247(14) Å bzw. 2,4109(13) Å nahezu identisch, während hingegen die Situation bezüglich der Bindungswinkel wieder ähnlich ist wie in NbOBr_2 . So betragen die Brückenwinkel Cl(1)–Nb–Cl(1) bzw. Nb–Cl(1)–Nb über den kurzen Nb–Nb-Abstand hinweg 77,312(12)° bzw. 102,69(2)° und die Winkel Cl(3)–Nb–Cl(3) bzw. Nb–Cl(3)–Nb über den langen Nb–Nb-Abstand hinweg 103,777(18)° bzw. 76,223(13)°.

Letztlich ist dieses Phänomen als Peierls-Verzerrung anzusehen, bei der es zu einer Paarbildung der Niobatome kommt, wobei sich die Gitterkonstante (bei NbOBr_2 die *c*-Achse, vgl. Abbildung 2-4) im Vergleich zum äquidistanten Fall verdoppelt.

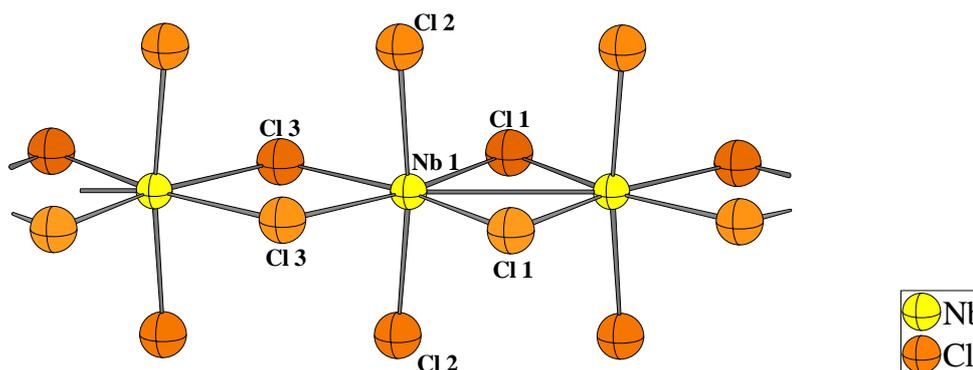


Abbildung 2-3: Ausschnitt aus der Struktur des NbCl_4 nach TAYLOR *et al.*ⁱ
Die Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt.

Im Gegensatz zu NbCl_4 , wo die beiden axialen Positionen des Koordinationspolyeders der Niobatome von terminalen Chloratomen eingenommen werden, wobei außerdem die beiden Nb–Cl-Abstände identisch sind, finden sich in NbOBr_2 an der entsprechenden Position μ_2 -verbrückende Sauerstoffatome, welche die beschriebenen Stränge aus kantenverknüpften Oktaedern über zusätzliche Eckenverknüpfung zu unendlich ausgedehnten Schichten verbinden. Die Bindungslängen des Niobatoms zu den beiden koordinierenden O-Atomen sind nun jedoch nicht gleich, sondern es findet sich ein *trans*-Effekt: Das Niobatom und die vier umgebenden äquatorialen Bromatome befinden sich nicht in einer Ebene, sondern das Niobatom ist um 0,203(3) Å in Richtung auf eines der beiden Sauerstoffatome hin von der Ebene ausgerückt, so daß die Bindungslänge $\text{Nb–O}^{x, -1+y, z}$ lediglich 1,782(2) Å beträgt,

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

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

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

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

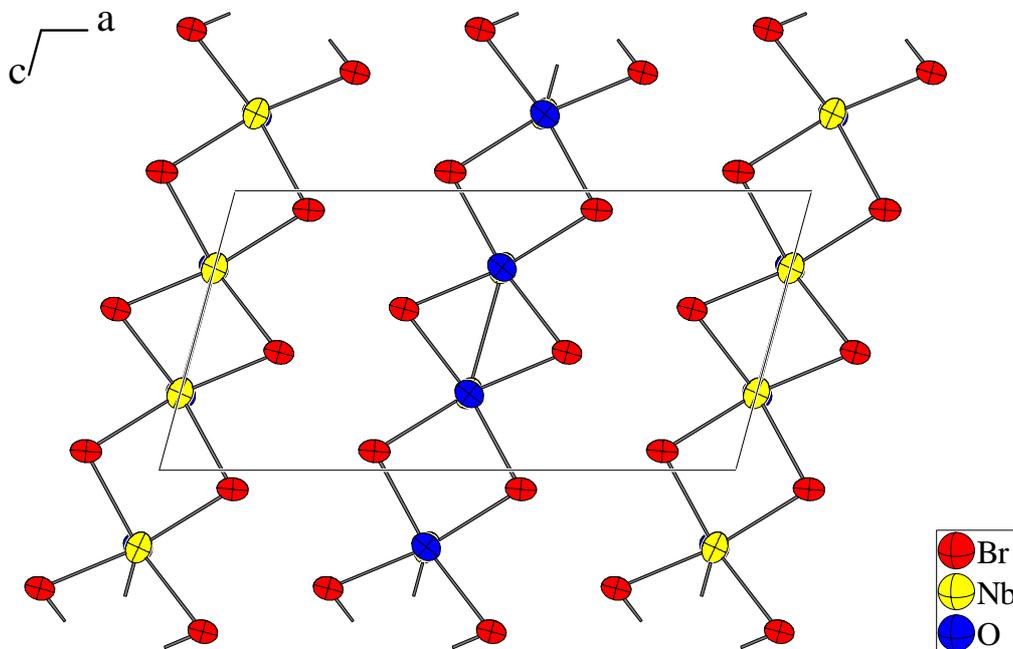


Abbildung 2-4: Ansicht der Elementarzelle von NbOBr_2 mit Blickrichtung $[010]$. Gezeigt sind nur Atome, deren y -Koordinate zwischen 0 und 1 liegt. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

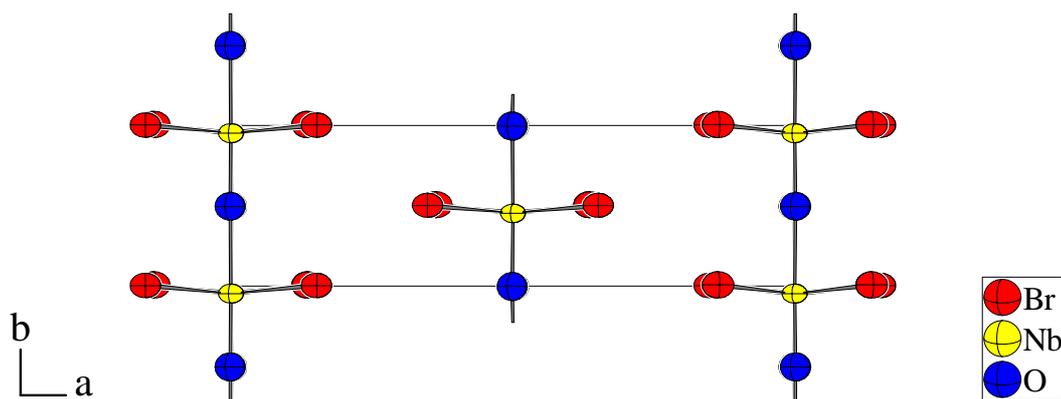


Abbildung 2-5: Elementarzelle von NbOBr_2 mit Blickrichtung entlang der c -Achse. Die Oktaeder sind bezüglich ihrer Polarität alle gleich orientiert, es resultiert eine Gesamtpolarität des Kristalls. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Die ersten strukturellen Daten zu NbOCl_2 , NbOBr_2 , NbOI_2 und auch zu MoOCl_2 stammen von SCHÄFER und v. SCHNERING, die mit dem Hinweis auf eigene unveröffentlichte Arbeiten 1964 die M–M-Bindungslängen der vier Verbindungen publiziertenⁱ (3,14 Å; 3,12 Å; 3,16 Å und 2,93 Å).

Eine Einkristallstrukturbestimmung von NbOI_2 stammt von RIJNSDORP und JELLINEKⁱⁱ (Abbildung 2-6). Demnach ist NbOI_2 mit der hier vorgestellten Struktur des NbOBr_2 isotyp, die Gitterkonstanten betragen $a = 15,184(2)$ Å, $b = 3,924(1)$ Å, $c = 7,520(1)$ Å, $\beta = 105,50(1)^\circ$. Die Abstände der Niobatome innerhalb einer Kette kantenverknüpfter Oktaeder wurden zu 3,1625(13) Å und 4,3576(13) Å bestimmt. Damit ist der kurze Nb–Nb-Abstand nahezu identisch mit dem in dieser Arbeit für NbOBr_2 gefundenen, während der lange Abstand nochmals um knapp 0,5 Å vergrößert ist. Die Iodbrücken sind, wie auch im Falle des NbOBr_2 , nahezu symmetrisch, wobei die Unterschiede im Bereich des Fehlers liegen. Die absoluten Werte betragen für Nb–I(1) um 2,883 Å und für Nb–I(2) um 2,766 Å, damit beträgt der Unterschied zwischen diesen beiden Werten ebenfalls 0,1 Å. Als Konsequenz werden die Bindungswinkel der Iodverbindung als wesentlich stärker von 90° abweichend gefunden, wobei jedoch die generelle Situation mit der der Bromo-Verbindung übereinstimmtⁱⁱⁱ. Der Abstand des Niobatoms von der Ebene der vier umgebenden Iodatome beträgt in der Struktur von NbOI_2 lediglich 0,131(5) Å, mithin 0,07 Å weniger als in NbOBr_2 , so daß die Alternanz der Niob–Sauerstoff-Bindungen mit 1,82(3) Å bzw. 2,11(3) Å deutlich geringer ist. Die Gitterkonstante b , entsprechend der Verlaufs-

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

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

ⁱⁱⁱ Winkel Nb–I(2)–Nbⁱⁱ: $69,72(4)^\circ$; I(2)–Nb–I(2)ⁱⁱ: $110,01(6)^\circ$; Nb–I(1)–Nbⁱ: $98,16(3)^\circ$; I(1)–Nb–I(1)ⁱ: $81,57(4)^\circ$. Die Indices der Symmetrieeoperationen beziehen sich aufgrund der Isotypie zu NbOBr_2 auf Tabelle 2-4.

richtung der Nb–O-Verknüpfung, ist in beiden Verbindungen nahezu gleich, während die Gitterkonstante c , entsprechend der Verlaufsrichtung der Kantenverknüpfung, in der Iodoverbindung um $0,5 \text{ \AA}$ größer ausfällt. Die Gitterkonstante a ist wegen des größeren van-der-Waals-Radius des Iodatoms ebenfalls größer als in der Bromoverbindung. Der gegenseitige Abstand der ${}^{\infty}_2[\text{NbO}_{2/2}\text{X}_{4/2}]$ -Schichten, der dem Abstand der Netzebenen (200) entspricht, beträgt bei NbOI_2 $7,3159(2) \text{ \AA}$ und in NbOBr_2 $6,68140(10) \text{ \AA}$.

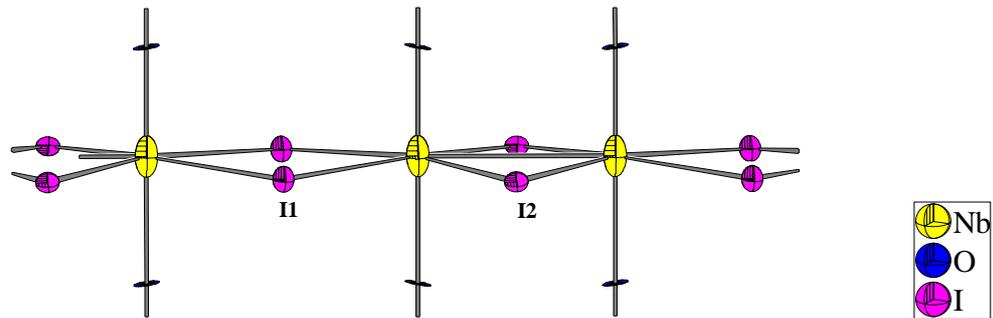


Abbildung 2-6: Ausschnitt aus der Struktur von NbOI_2 nach RIJNSDORP und JELLINEKⁱ. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

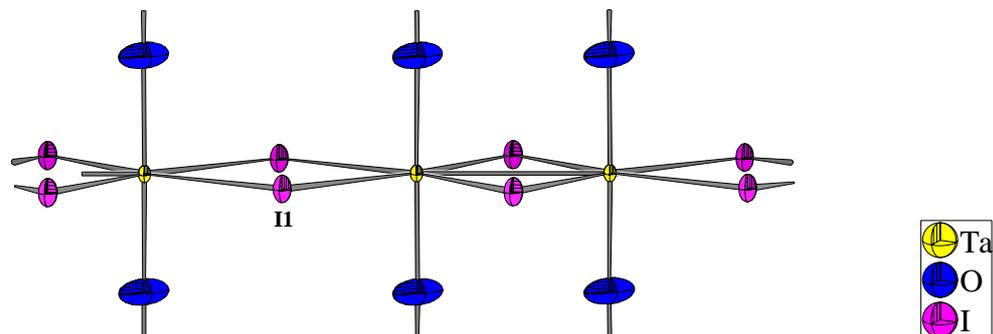


Abbildung 2-7: ${}^{\infty}_2[\text{TaO}_{2/2}\text{I}_{4/2}]$ -Schicht in der Struktur von TaOI_2 nach RUCKⁱⁱ. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Von RUCKⁱⁱ stammt eine Einkristallstrukturbestimmung von TaOI_2 (Abbildung 2-7). Demnach kristallisiert die Verbindung in der Raumgruppe $C2/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 15,305(4) \text{ \AA}$, $b = 3,8628(4) \text{ \AA}$, $c = 7,467(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105,34(4)^\circ$. Die Abweichungen zu NbOI_2 in Bezug auf die Gitterkonstanten sind damit sehr gering. Ebenso wurde eine Paarbildung der Ta-Atome festgestellt; der Ta–Ta-Abstand beträgt $3,100(2) \text{ \AA}$. Jedoch befinden sich im Gegensatz zu NbOI_2 die Tantalatome auf einer Spiegelebene, die Ta–O-Abstände sind äquidistant. Die Packung der Schichten erfolgt analog zu NbOBr_2 und NbOI_2 .

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

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

HILLEBRECHT *et al.*ⁱ haben eine Reihe von Metalloxidchloriden rastertunnelmikroskopisch untersucht, darunter auch NbOCl_2 und MoOCl_2 . Es wurden Strukturmodelle in der Raumgruppe *Immm* vorgeschlagen. Hierbei erzeugen jedoch die Spiegelebenen der Symmetrierichtungen [100] und [001] im Strukturmodell notwendig eine Fehlordnung der Schichten, dargestellt in Abbildung 2-8 und Abbildung 2-9 am Beispiel von MoOCl_2 . Die Zahl der Formeleinheiten und das Volumen der Elementarzelle ist gegenüber NbOBr_2 und NbOI_2 um jeweils die Hälfte reduziert. Da die Schichten nur über van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden sind, kann es, ausgehend einer geordneten Struktur mit der Raumgruppe *C2/m*, beim Vorliegen einer ausgeprägten Stapelfehlordnung der Schichten in Richtung [100] zur Ausbildung einer Pseudosymmetrie mit Spiegelebenen $\perp a$ und $\perp c$ kommen, wodurch eine Subzelle mit der Raumgruppe *Immm* vorgespiegelt wird. SCHÄFER und TILLACKⁱⁱ berichteten denn auch für MoOCl_2 anhand pulverdiffraktometrischer Untersuchungen über ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten $a = 12,77 \text{ \AA}$, $b = 3,759 \text{ \AA}$, $c = 6,45 \text{ \AA}$, $\beta = 104,8^\circ$.

Während sich bei MoOCl_2 die Molybdänatome in der Spiegelebene befinden, die Mo–O-Bindungen also ebenso wie im Falle von TaOI_2 äquidistant sind, wurde bei NbOCl_2 zusätzlich zur Fehlordnung in Richtung [100] noch eine Fehlordnung der Niobatome in Bezug auf die Spiegelebene $\perp b$ festgestellt. Daraus ergibt sich, daß die Nb–O-Bindungen von alternierender Länge sind, so daß die Struktur der $[\text{NbO}_{2/2}\text{Cl}_{4/2}]$ -Schichten mit den Schichten in NbOBr_2 und NbOI_2 identisch ist.

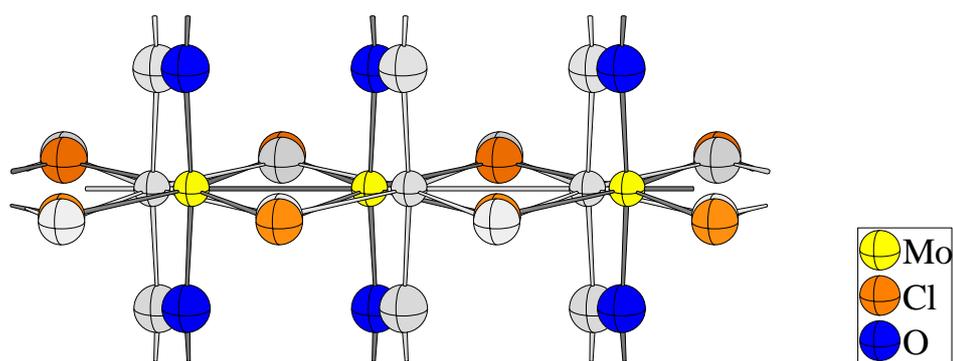


Abbildung 2-8: Fehlordnung der $[\text{MoO}_{2/2}\text{Cl}_{4/2}]$ -Schichten nach HILLEBRECHT *et al.*ⁱ. Die zweite Orientierung ist in hellgrauer Farbe dargestellt. Die Radien der Atome sind willkürlich gewählt.

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

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

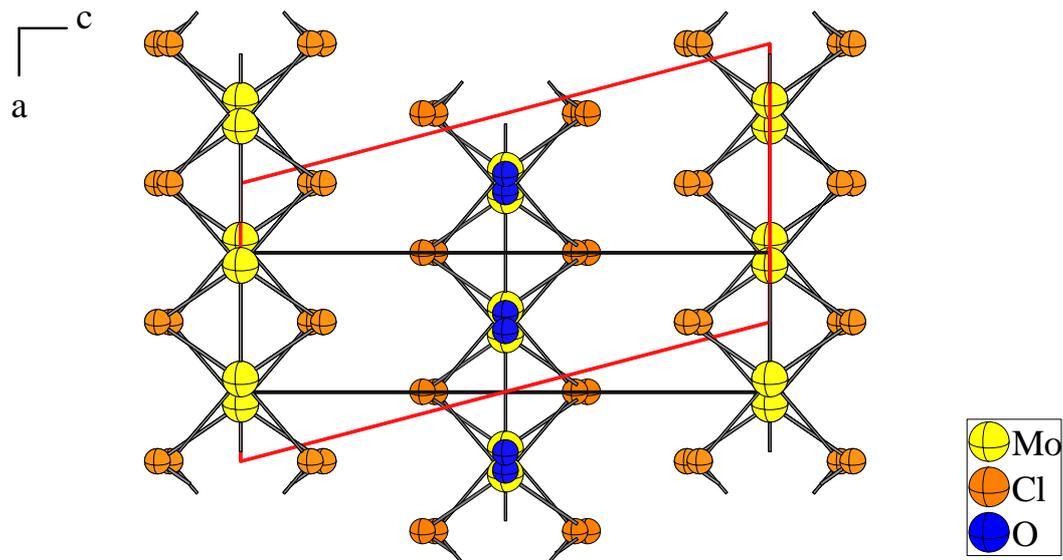


Abbildung 2-9: Elementarzelle von MoOCl_2 nach HILLEBRECHT *et al.*ⁱ (Schwarz eingezeichnet, Gitterkonstanten: $a = 3,2680(2) \text{ \AA}$, $b = 3,7603(1) \text{ \AA}$, $c = 12,3193(3) \text{ \AA}$) und Fehlordnung der $[\text{MoO}_{2/2}\text{Cl}_{4/2}]$ -Schichten. Die monokline Elementarzelle nach SCHÄFER und TILLACKⁱⁱ ist rot eingezeichnet ($a = 12,77 \text{ \AA}$, $b = 3,759 \text{ \AA}$, $c = 6,45 \text{ \AA}$, $\beta = 104,8^\circ$). Die Radien der Atome sind willkürlich gewählt.

Weiterhin wurde bei den Untersuchungen von HILLEBRECHT *et al.* bei VOCl_2 keine V–V-Paarbildung, dafür aber alternierende V–O-Bindungslängen (*trans*-Effekt) festgestellt, während RuOCl_2 und OsOCl_2 weder eine Paarbildung noch einen *trans*-Effekt offenbarten.

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

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

2.2 Bestimmung der Struktur von WOCl_3 durch Röntgenbeugung am Pulver

2.2.1 *Synthese*

WOCl_3 wurde durch Reduktion von WOCl_4 mit Al in einer evakuierten Glasampulle bei einer Temperatur von 140 °C hergestellt. Anschließend wurde das gebildete AlCl_3 und zurückgebliebenes WOCl_4 bei einer Temperatur von 230 °C von der Zielverbindung WOCl_3 absublimiert, die Ampulle geöffnet, der olivgrüne, pulverig-faserige Produktkuchen zerstoßen und mit über Molekularsieb getrocknetem und anschließend destilliertem CH_2Cl_2 gewaschenⁱ. Da sich das so hergestellte WOCl_3 als luftempfindlich erwies, wurde eine Probe mit einem Spatel aufgelockert und unter Inertgasatmosphäre in eine Glaskapillare (Markröhrchen) von 0,3 mm Durchmesser gefüllt. Auf die Messung von durch chemischen Transport hergestelltem WOCl_3 wurde verzichtet, da beim Mörsern der langen Nadeln nur ein Zusammenquetschen der Substanz, jedoch keine Zerkleinerung der Nadeln erzielt wird.

2.2.2 *Röntgenographische Untersuchung und Strukturanalyse*

Die Röntgenaufnahme wurde auf einem STOE StadiP-Diffraktometer mit linearem PSD-Detektor in Debye-Scherrer-Geometrie und $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung mit Germanium-Monochromator angefertigt. Eine Winkelkorrektur erfolgte über eine vorangegangene Messung einer Silicium-Probe. Die Indizierung erfolgte mit Hilfe des Programmpaketes „STOE WinXPOW“ⁱⁱ. Hierbei konnten 9 vergleichsweise breite Reflexe, deren relative Intensität unter 0,5 % lag, nicht indiziert werden. Jedoch zeigt keine der in Betracht gezogenen Substanzen des Systems W/Cl/O/Al ⁱⁱⁱ Reflexe an den entsprechenden Stellen. Zudem ergab eine Inspektion des Untergrundes, daß die Probe offenbar noch geringe Anteile einer amorphen Substanz enthielt, welche sich durch flache, breite Streumaxima im Verlauf des Untergrunds bemerkbar macht. Da aber eine ICP-OES-Analyse des WOCl_3 einen beträchtlichen Aluminiumgehalt (10 Mol-%) ergeben hatte, sind die Reflexe und die amorphen Anteile vermutlich doch mit einer aluminiumhaltigen Phase in Verbindung zu bringen. Zur Verfeinerung wurden die entsprechenden Regionen des Diffraktogramms ausgeschlossen.

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

ⁱⁱ WinXPOW V. 1.05, STOE & Cie GmbH, Darmstadt 1999.

ⁱⁱⁱ WOCl_4 , WOCl_2 , WO_2Cl_2 , WO_2Cl , WCl_6 , WCl_5 , WCl_4 , WCl_3 , WCl_2 , W, Al, AlCl_3 , AlOCl , Al_2O_3 , $\text{Al}_2[\text{WO}_4]_3$.

Es ergab sich in Übereinstimmung mit älteren Literaturangabenⁱ ein tetragonales Kristallsystem mit den Gitterkonstanten $a = 10,6831(9) \text{ \AA}$, $c = 3,8525(4) \text{ \AA}$. Wie in Kapitel 1.1 berichtet, ist die Struktur von WOI_3 am Einkristall aufgeklärt wordenⁱⁱ. Die Verbindung kristallisiert demnach in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/mnm$ mit den Gitterkonstanten $a = 12,320(4) \text{ \AA}$; $c = 3,764(1) \text{ \AA}$. Simuliert man ein Röntgenpulverdiffraktogramm von WOCl_3 unter Zugrundelegung der Lageparameter von WOI_3 , so fällt das sehr ähnliche Intensitätsmuster beider Diagramme auf (Abbildung 2-10). Da beide Substanzen zum gleichen Formeltyp gehören, kann von einer Isotypie ausgegangen werden. Daher wurde die Struktur des WOI_3 als Startmodell für die Verfeinerung des WOCl_3 ausgewählt.

Alternativ wurde auch die Struktur von NbOCl_3 als Startmodell in Betracht gezogen. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $\overline{P4}2_1m$, einer nichtzentrosymmetrischen Untergruppe von $P4_2/mnm$ (u. a. Wegfall der Spiegelebenen senkrecht zu den Doppelsträngen, siehe auch Kapitel 1.1) mit den Gitterkonstanten $a = 10,8959 \text{ \AA}$, $c = 3,9479 \text{ \AA}$ ⁱⁱⁱ. Eine Gegenüberstellung des gemessenen Diffraktogramms von WOCl_3 und einem anhand der Raumgruppe und Lageparameter von NbOI_3 sowie der Gitterkonstanten von WOCl_3 simulierten Diffraktogramm ist in Abbildung 2-11 gegeben. Man erkennt die deutlich schlechtere Übereinstimmung im Vergleich zum Modell des WOI_3 .

Zur Verfeinerung wurde das Programmsystem „GSAS“^{iv} mit der Oberfläche „EXPGUI“^v benutzt. Zur Ermittlung eines Satzes von Profilparametern wurden zunächst das Diffraktogramm des Si-Standards einer Verfeinerung unterzogen. Da eine starke Asymmetrie insbesondere der Reflexe bei niedrigeren Beugungswinkeln vorlag, wurde in „GSAS“ die Profilfunktion Nr. 3 (zur Behandlung starker Reflexasymmetrien modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion) ausgewählt. Trotzdem gelang nur eine mäßige Anpassung bezüglich der Asymmetrie. Die so ermittelten Profilparameter wurden dann als Startwerte für die Verfeinerung des WOCl_3 -Diffraktogramms übernommen.

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

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

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

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

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

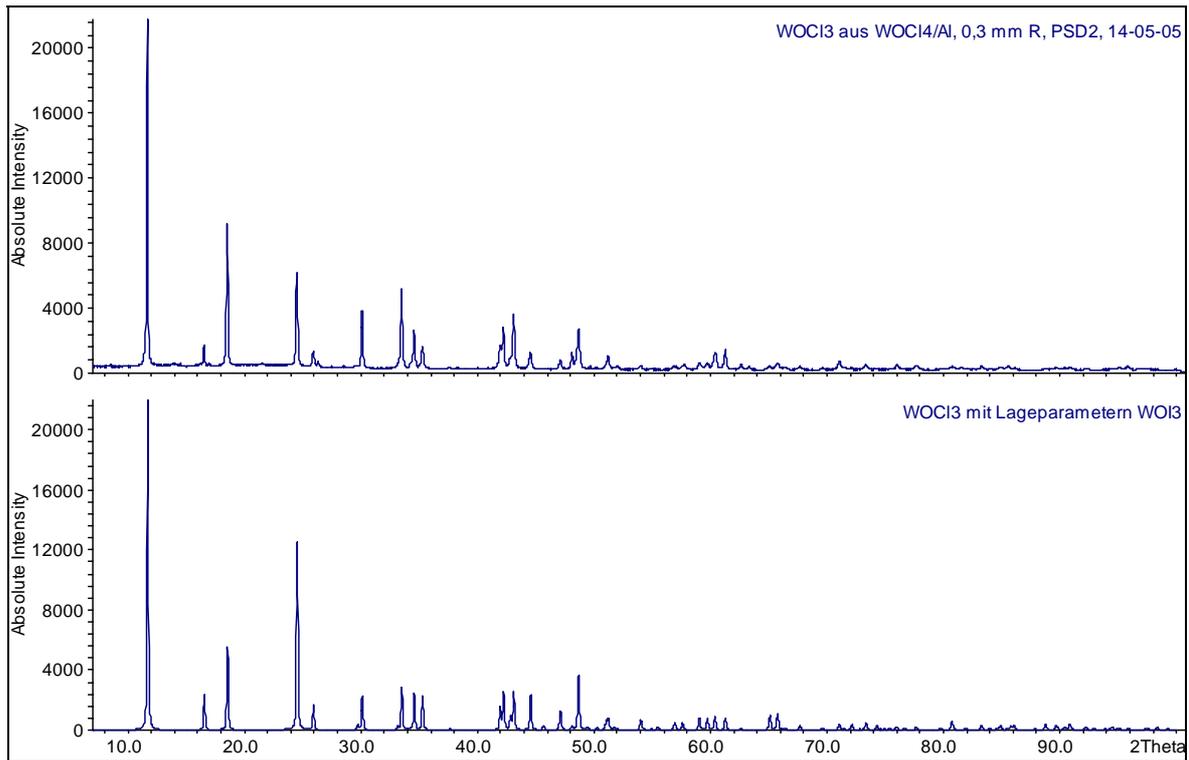


Abbildung 2-10: Gegenüberstellung des gemessenen Diffraktogramms von WOCl_3 (oben) und einem anhand der Raumgruppe und Lageparameter von WOI_3 sowie den Gitterkonstanten von WOCl_3 simulierten Diffraktogramm (unten).

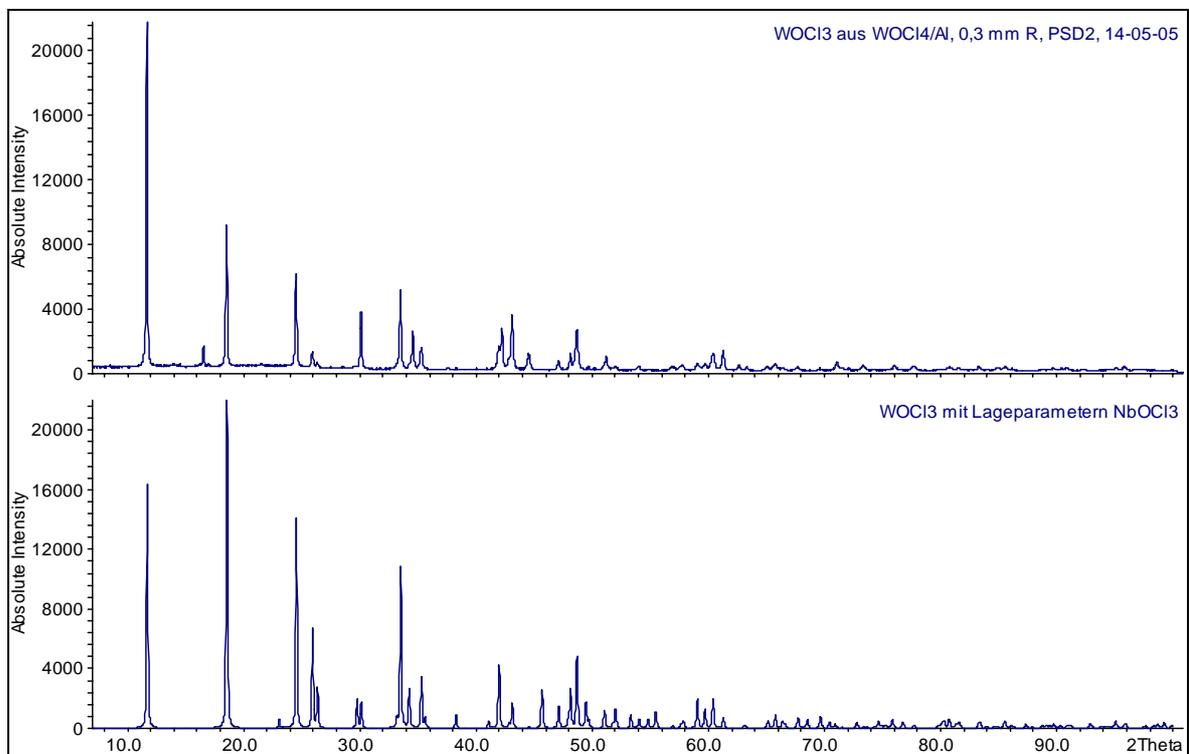


Abbildung 2-11: Gegenüberstellung des gemessenen Diffraktogramms von WOCl_3 (oben) und einem anhand der Raumgruppe und Lageparameter von NbOCl_3 sowie der Gitterkonstanten von WOCl_3 simulierten Diffraktogramm (unten).

Aufgrund des nadelförmigen Wachstums der WOCl_3 -Kristalle und ihrer Präparation in einer Glaskapillare war mit deutlichen Intensitätsverfälschungen durch Textureffekte zu rechnen. Daher wurde ein Parameter zur Korrektur der Vorzugsorientierung nach March-Dollaseⁱ (Vorzugsrichtung 001) verfeinert. Dieser ergab sich zu 1,18. Da wegen des kristallchemischen Aufbaus der Struktur – Kolumnarstruktur mit starken kovalenten Bindungen entlang der Stränge, vergleichsweise schwache Wechselwirkungen vom van-der-Waals-Typ zwischen den Strängen – zudem mit ausgeprägter anisotroper Mosaizität und daraus resultierender anisotroper Reflexverbreiterung zu rechnen ist, wurden auch entsprechende Parameter zur Korrektur dieses Phänomens verfeinert. Bei Cu-K_α -Strahlung beträgt der Absorptionskoeffizient μ für WOCl_3 $63,93 \text{ mm}^{-1}$. Infolge der unvollständigen Raumauffüllung der Glaskapillare durch die WOCl_3 -Kristalle konnte der Korrekturterm μ^{R}/λ nicht berechnetⁱⁱ, sondern mußte abgeschätzt werden; es wurde ein Wert von $1,8 \text{ \AA}^{-1}$ angenommen. Wegen der schwachen Fremdreﬂexe wurden die Meßbereiche (2θ) $8,28^\circ$ - $8,56^\circ$; $12,62^\circ$ - $12,72^\circ$; $13,68^\circ$ - $14,52^\circ$; $16,08^\circ$ - $16,30^\circ$; $16,84^\circ$ - $17,10^\circ$; $21,26^\circ$ - $21,76^\circ$; $23,00^\circ$ - $23,22^\circ$; $28,32^\circ$ - $28,60^\circ$ von der Verfeinerung ausgeschlossen.

In den letzten Zyklen der Verfeinerung wurden alle Parameter gleichzeitig freigegeben; alle Atome konnten mit anisotroper Schwingungsauslenkung verfeinert werden. Damit wurde unter Zugrundelegung des Strukturmodells von WOI_3 (Raumgruppe $P4_2/mnm$) ein Verlässlichkeitsfaktor R_{WP} von 5,99 % bei einem χ^2 -Wert von 1,701 (57 Variable) erreicht, die Isotypie zu WOI_3 wurde bestätigt. Der mit 0,523 etwas niedrige D_{dW} -Wert deutet auf Korrelationen zwischen den (Profil-)Parametern hin. Jedoch gelang es trotz mehrerer Versuche nicht, einen besseren Satz von Parametern zu finden. Insbesondere die Asymmetrie der Reflexe bei kleineren Beugungswinkeln konnte nicht gänzlich befriedigend angepaßt werden; ein Problem, das wie erwähnt auch beim Versuch einer Verfeinerung des Diffraktogramms der Silicium-Standardmessung auftrat. Weitere Angaben zur Strukturverfeinerung finden sich in Tabelle 2-8.

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

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

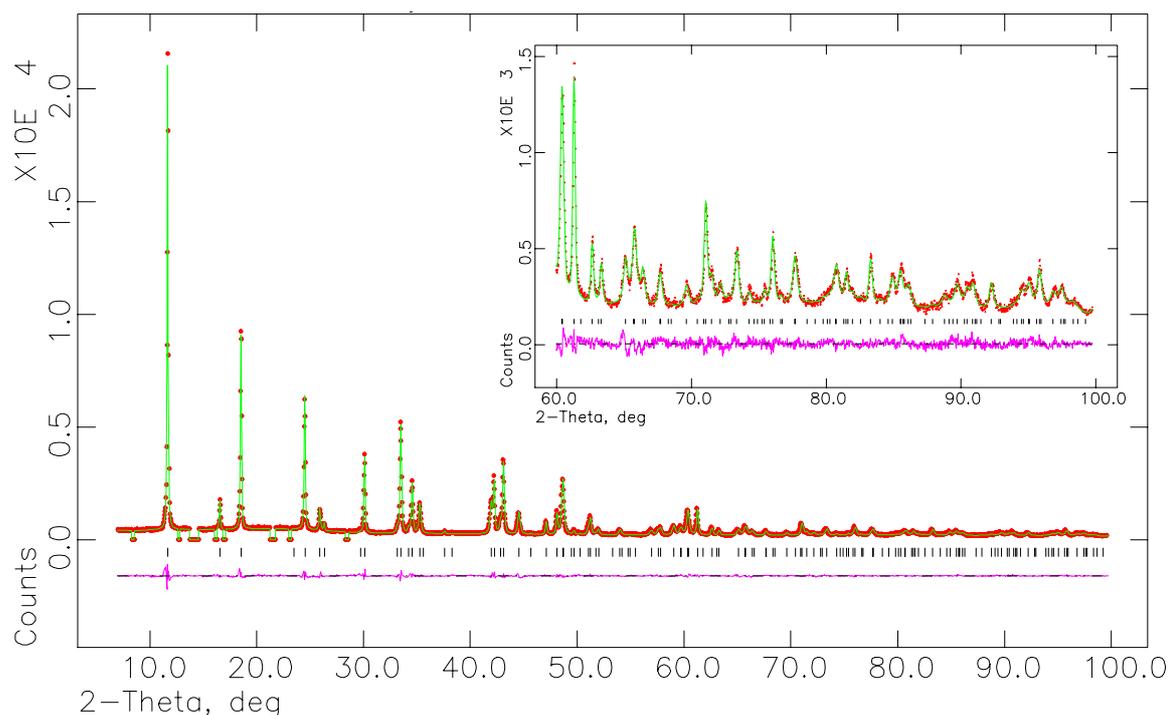


Abbildung 2-12: Gemessenes Diffraktogramm von WOCl_3 (rote Punkte) und mit GSAS in der Raumgruppe $P4_2/mmm$ (WOI_3 -Typ) berechnetes Diffraktogramm (grün). Gemäß der Raumgruppensymmetrie erlaubte Reflexe sind schwarz markiert. Ausgeschlossene Regionen sind abgesetzt dargestellt. Die Region zwischen $2\theta = 60^\circ$ und $2\theta = 100^\circ$ ist zusätzlich vergrößert dargestellt.

Im Strukturmodell des NbOCl_3 (Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$) wurden mit $R_{\text{WP}} = 5,89\%$ ($\chi^2 = 1,622$, 14 Variable) zwar vergleichbare Verlässlichkeitsfaktoren erreicht, das sich ergebende Strukturmodell war jedoch *de facto* das des WOI_3 -Typs: Bei der Verfeinerung resultierte unmittelbar nach Freigabe der Lageparameter der Atome eine Verkleinerung des W–W-Abstandes von $3,84 \text{ \AA}$ auf $3,00 \text{ \AA}$ und damit einhergehend eine deutliche Glättung der Differenzkurve. Bei vergleichsweise langsamer Konvergenz resultierten schließlich nahezu planare W_2Cl_6 -Einheiten und im Rahmen des Fehlers äquidistante W–O–W-Brücken (Abbildung 2-13).

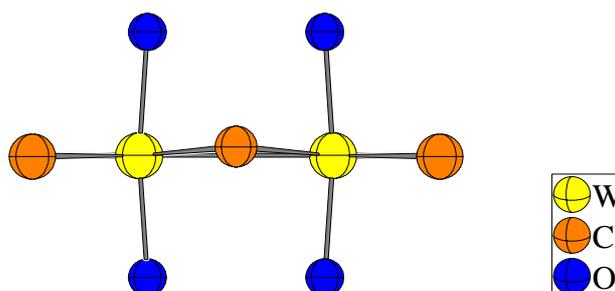


Abbildung 2-13: Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{X}_2\text{X}_{2/2}]$ -Oktaederpaar bei Anpassung des Diffraktogramms unter Zugrundelegung der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$.

Tabelle 2-8: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von WOCl_3 . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Verwendetes Rechenprogramm	GSAS ⁱ
Summenformel	WOCl_3
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $P4_2/mnm$
Meßtemperatur [K]	293
Gitterkonstanten [Å]	$a = 10,6856(6)$ $c = 3,8537(2)$
Zellvolumen [Å ³]	440,02(7)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte [g/cm ³]	4,60
verwendetes Diffraktometer	Stoe StadiP, linearer PSD
verwendete Strahlung	Cu-K _{α1} ; Ge(111)-Monochromator $\lambda = 1,540598 \text{ Å}$
Meßbereich [°]	$6,98 \leq 2\theta \leq 99,72$
min. / max. $h k l$	$0 \leq h \leq 13, 0 \leq k \leq 9; 0 \leq l \leq 4$
Schrittweite der Messung (2θ) [°]	0,02
Ausgeschlossenen Meßbereiche (2θ) [°]	8,28-8,56; 12,62-12,78; 13,70-14,58; 16,08-16,30; 16,84-17,10; 21,26-21,76; 23,00-23,22; 28,32-28,60
Zahl der verbleibenden Meßpunkte	4490
Zahl der Reflexe	146
Absorptionskorrekturterm (μ^R/λ) _{Probe} [Å ⁻¹]	1,8
Zahl der verfeinerten Atomparameter	18
Zahl der verfeinerten Untergrundparameter	20
Zahl der verfeinerten Profilparameter	15
Zahl der Parameter insgesamt	57
Verlässlichkeit der Verfeinerung	
R _p [%]	4,50
R _{wP} [%]	5,99
D _{dW}	0,523
red. χ^2	1,701(57 Variable)
GooF ($\sqrt{\chi^2}$)	1,30 (57 Variable)
max. / min. Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]	+0,68 / -0,58

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

Tabelle 2-9: Ortskoordinaten und äquivalenter Temperaturfaktor U_{eq} [\AA^2] von WOCl_3 . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

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

Tabelle 2-10: Elemente U_{ij} [\AA^2] der anisotropen Auslenkungsfaktoren des Wolframatoms in der Struktur von WOCl_3 . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

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

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

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

Tabelle 2-12: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] in der Struktur von WOCl_3 . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
W	W ⁱ	2,992(2)
W	O ^{·,iii}	1,9305(7)
W	Cl(1) ^{·,i}	2,417(4)
W	Cl(2) ^{·,ii}	2,297(3)

Tabelle 2-13: Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von WOCl_3 . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

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

2.2.3 Diskussion der Struktur von WOCl_3

Die Struktur des WOCl_3 besteht, wie bereits in Kap. 1.1 beschrieben, aus stark verzerrten $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaedern, welche über Chloratome paarweise kantenverknüpft sind und über die *trans*-ständigen Sauerstoffatome zu einer Kolumnarstruktur entlang [001] verbunden werden. Wolfram- und Chloratome befinden sich auf einer Spiegelebene; die W_2Cl_6 -Einheiten sind planar. Der W–W-Abstand in den Oktaederpaaren beträgt 2,992(2) Å. Die Bindungen der Wolframatom zu den terminalen Chloratomen Cl(2) sind mit 2,297(3) Å deutlich kürzer als die Bindungen zu den verbrückenden Chloratomen Cl(1), deren Länge 2,417(4) Å beträgt. Die kurze W–Cl(2)-Bindung ist auch als Ursache für die mit 173° relativ starke Abweichung des O–W–O-Bindungswinkels von der Linearität anzunehmen, indem die kurz gebundenen Cl(2)-Atome die O-Atome stärker elektrostatisch abstoßen als die weiter vom Wolframatom entfernten Cl(1)-Atome, so daß die Sauerstoffatome in Richtung auf letztere abgedrängt werden. Der Bindungswinkel Cl(1)–W–Cl(1)ⁱ ist mit 103,53(14)° im Vergleich mit einem regulären Oktaeder stark aufgeweitet. Dementsprechend ist der Winkel am verbrückenden Cl-Atom W–Cl(1)–Wⁱ mit 76,47(14)° deutlich komprimiert. Der Bindungswinkel der terminalen Chloratome Cl(2)–W–Cl(2)ⁱⁱ weicht mit 88,6(2)° nur wenig vom rechten Winkel ab.

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

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

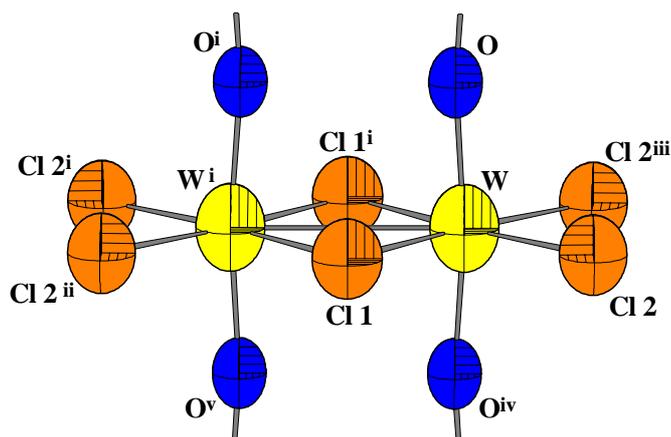


Abbildung 2-14: Kantenverknüpftes $[WO_{22}Cl_2Cl_{22}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $WOCl_3$. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Indices der Atome beziehen sich auf Tabelle 2-11.

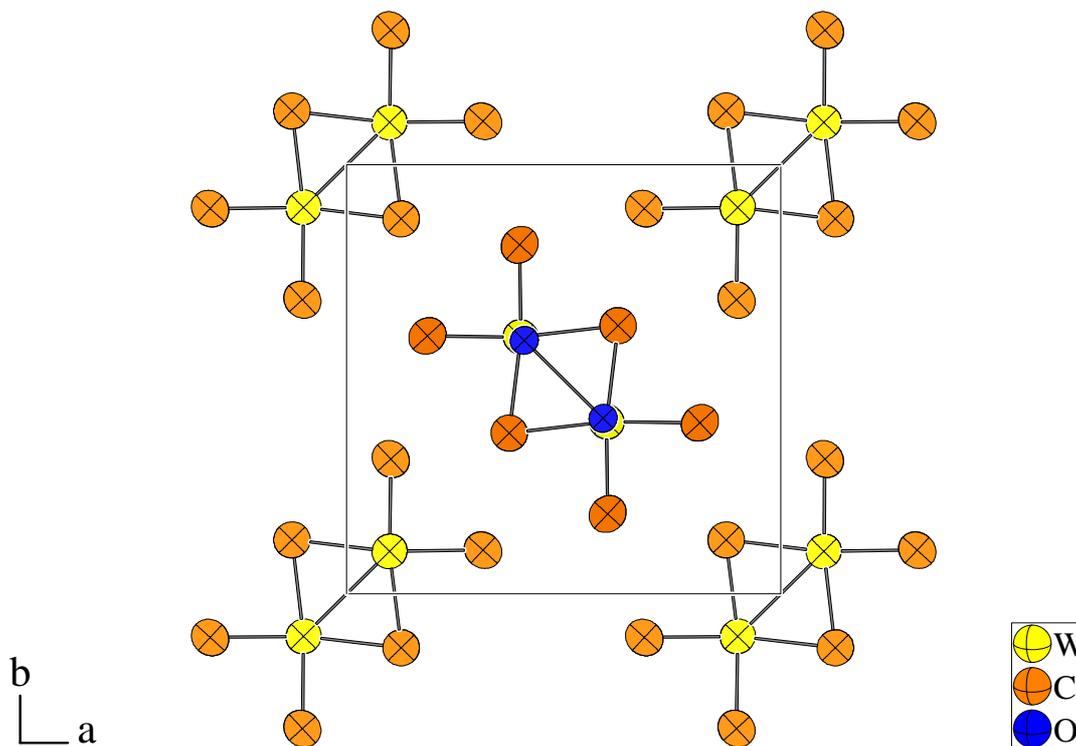


Abbildung 2-15: Elementarzelle von $WOCl_3$ mit Blickrichtung längs der c -Achse. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

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

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

haft auf $\chi_{\text{mol}} = +8 [10^6 \text{ c.g.s.u}]$ ($\mu_{\text{eff}} = 0,07 \text{ B.M.}$) zu fallen (vgl. Abbildung 2-16). Ein derartiger Verlauf der Suszeptibilität mit der Temperatur ist typisch für einen Antiferromagneten unterhalb der Neel-Punktes. Dies läßt den Schluß zu, daß in WOCl_3 eine Spinpaarung der d^1 -konfigurierten Wolframatome existiert, die auch bei Raumtemperatur nicht aufgehoben ist, das also, mit anderen Worten, eine Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung zwischen den Wolframatomen innerhalb der kantenverknüpften Oktaederpaare vorliegt.

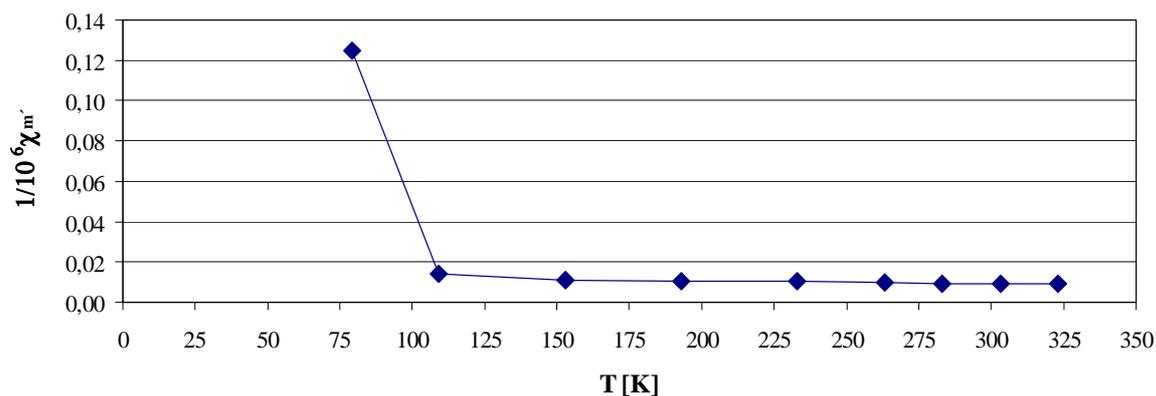


Abbildung 2-16: Magnetische Suszeptibilität von WOCl_3 gemäß den Messungen von CROUCH *et al.*. Aufgetragen ist $1/10^6 \chi_{\text{mol}}$ gegen die Temperatur.

WOCl_3 ist isotyp zu WOI_3 . Synthetisiert und am Einkristall strukturell aufgeklärt wurde die Substanz von KREBS, BRENDDEL und SCHÄFERⁱ. Das magnetisches Verhalten ist mit dem von WOCl_3 vergleichbar ($\mu_{\text{eff}} = 0,24 \text{ B.M.}$ bei 583 K; 0,15 B.M. bei 90 K). Die Autoren vermuten auch hier eine W–W-Bindung als Ursache. Der W–W-Abstand beträgt hier 3,11 Å, für die Bindungswinkel I(1)–W–I(1), W–I(1)–W und I(2)–W–I(2)ⁱⁱ wurden Werte von 109,8°, 70,2° und 84,5° berichtet. Die Verzerrungen der Winkel unter Beteiligung der verbrückenden Halogenatome sind also noch stärker ausgeprägt. Die Bindungen des W-Atoms zu den terminalen Iodatomen I(2) sind mit 2,730 Å ungewöhnlicherweise länger als die Bindungen zu den verbrückenden Atomen I(1), für die ein Wert von 2,697 Å gefunden wurde. Nichtsdestotrotz sind in den gewinkelten O–W–O-Bindungen (176,2°) die Sauerstoffatome wiederum von den entfernteren terminalen Iodatomen weg nach innen gerückt.

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

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

ⁱⁱ Die Numerierung der Atome in WOI_3 , NbOCl_3 und WOCl_3 ist analog. Für Abbildungen von WOI_3 siehe Kap. 1.1.

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

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

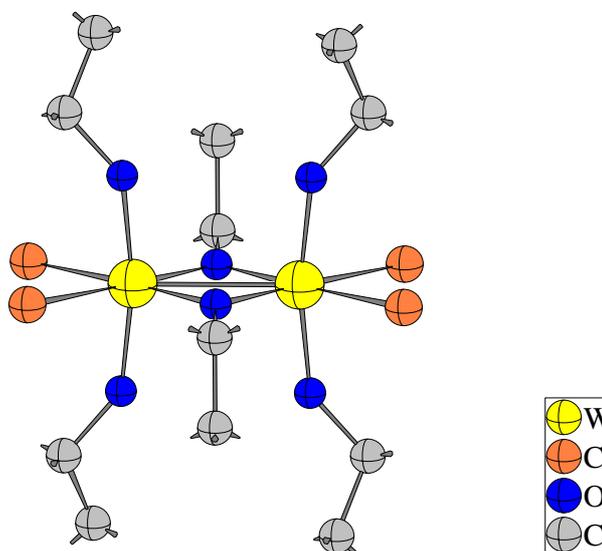


Abbildung 2-17: Struktur des $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$ -Moleküls nach COTTON *et al.*ⁱⁱ. Die Radien der Atome sind willkürlich gewählt.

Im Falle von W_6Cl_{18} findet sich ein oktaedrischer W_6 -Cluster mit einer Kantenlänge (bzw. W–W-Abstand) von $2,914 \text{ \AA}$ ⁱⁱ, wobei die Kanten von μ_2 -verbrückenden Chloratomen überspannt werden. Die W–Cl-Abstände betragen dabei zwischen $2,38 \text{ \AA}$ bis $2,42 \text{ \AA}$ bei W–Cl–W-Bindungswinkeln von $73^\circ - 74^\circ$ ⁱⁱⁱ.

Im Vergleich dazu findet man in der Struktur des NbOCl_3 ^{iv} einen Nb–Nb-Abstand von $3,911 \text{ \AA}$ und für die Bindungswinkel $(\mu_2\text{-Cl})\text{-Nb-(}\mu_2\text{-Cl)}$, $\text{Nb-(}\mu_1\text{-Cl)-Nb}$ und $(\mu_1\text{-Cl})\text{-Nb-(}\mu_1\text{-Cl)}$ Werte von $78,2^\circ$, $100,4^\circ$ und $101,2^\circ$, also den Verhältnissen in WOCl_3 bzw. WOI_3 genau entgegengesetzt (Abbildung 2-18). Die Bindungslänge des Niobatoms zu den terminalen Chloratomen ist mit $2,274 \text{ \AA}$ geringfügig kürzer als der entsprechenden Wert in WOCl_3 , während die Bindungen zu den verbrückenden Chloratomen mit $2,546 \text{ \AA}$ deutlich länger sind. Die Nb–O–Nb-Bindungen sind stark nach innen gewinkelt^v und weisen alternierende Nb–O-Abstände auf. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $\overline{P}4_2m$, einer nichtzentrosymmetrischen Untergruppe von $P4_2/mnm$ (vgl. auch Kapitel 1).

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

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

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

^{iv} M. Ströbele, H. J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 488-491 (2002).

^v Der Wert beträgt $170,6^\circ$.

WOCl_3 bzw. WOI_3 und NbOCl_3 können daher im strengen Sinne nicht als isotype Verbindungen gelten.

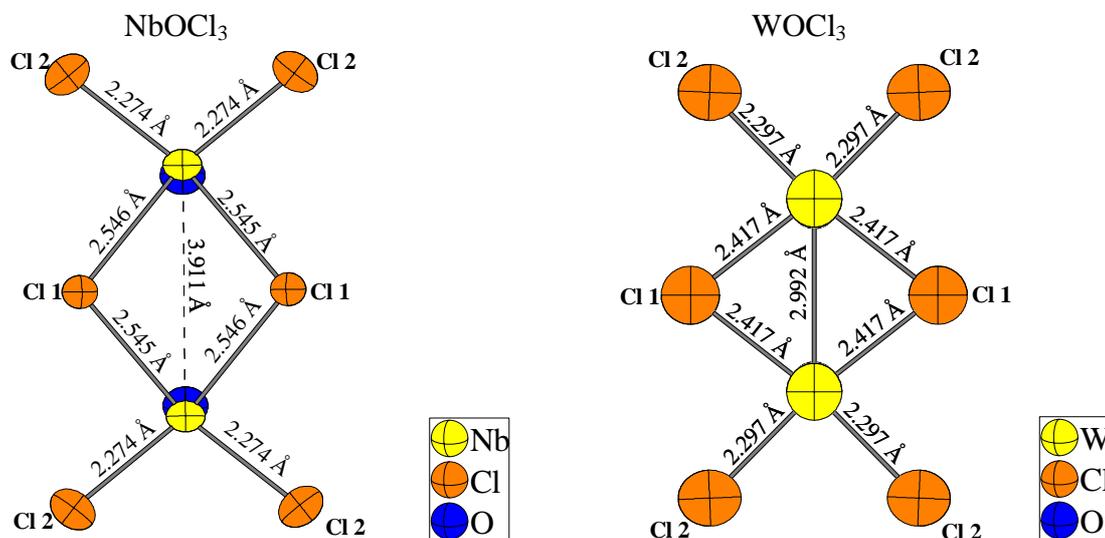


Abbildung 2-18: Vergleich der kantenverknüpften Oktaederpaare in den Strukturen von NbOCl_3 (links) und WOCl_3 (rechts). Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

In der Struktur des WCl_5^i , welche mit $\alpha\text{-NbCl}_5$ isotyp ist, finden sich Paare kantenverknüpfter WCl_6 -Oktaeder. Trotz der d^1 -Konfiguration des Wolframs findet man hier einen W–W-Abstand von 3,814 Å ($\alpha\text{-NbCl}_5$: 3,962 Å) und Bindungswinkel, die den Verhältnissen im NbOCl_3 gleichenⁱⁱ. Damit ist die Wechselwirkung zwischen den Wolframatomen hier repulsiver Natur. Auch die W–Cl-Bindungslängen sind eher mit NbOCl_3 als mit WOCl_3 vergleichbar: So findet sich für die Bindung zum verbrückenden Cl(1)-Atom eine Länge von 2,519 Å (NbOCl_3 : 2,546 Å; WOCl_3 : 2,417 Å), die Bindung zum terminalen Cl(2)-Atom ist mit 2,243 Å noch kürzer als in NbOCl_3 mit 2,274 Å (WOCl_3 : 2,297 Å).

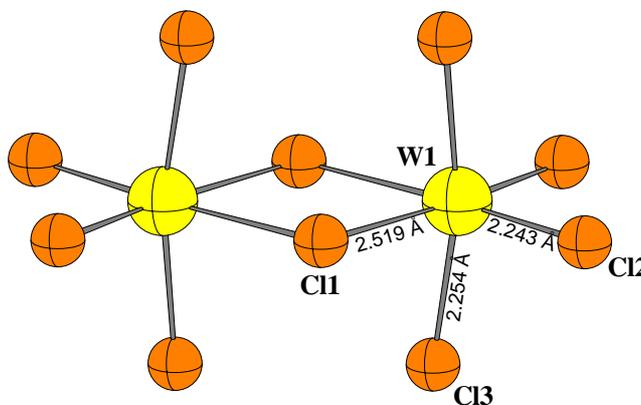


Abbildung 2-19: Kantenverknüpftes W_2Cl_{10} -Oktaederpaar (Eigensymmetrie $\frac{2}{m}$) aus der Struktur von WCl_5^i .

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

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

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

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

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

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

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

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

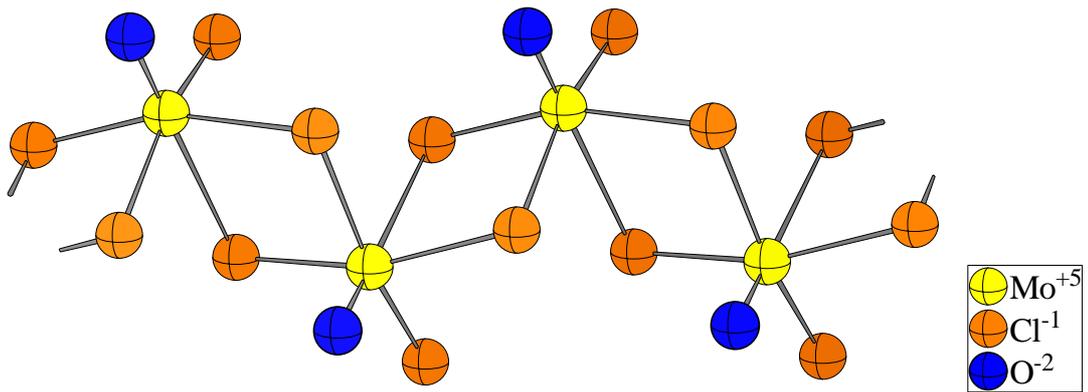


Abbildung 2-20: ${}^{\infty}_1[\text{MoOCl}_{4/2}\text{Cl}]$ -Oktaederkette in der Struktur von MoOCl_3 ⁱ.

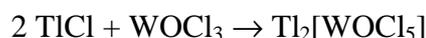
ⁱ M. G. B. Drew, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 22-25 (1970).

3 GEMISCHTVALENTE DI- μ -HALOGENO- DIOXOTETRAHALOGENODIWOLFRAMATE

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

3.1.1 Synthese

30 mg (0,25 mmol) im Vakuum getrocknetes TlCl und 77 mg (0,25 mmol) WOCl_3 wurden in eine ausgeheizte Glasampulle ($l = 10$ cm, $\varnothing = 14$ mm) gefüllt und für 2 Tage bei 300 °C in einem waagerechten Röhrenofen plaziert. Danach wurde die Ampulle dem Ofen entnommen und an Luft abkühlen lassen. Es resultierten blauschwarz metallisch-glänzende Nadeln von etwa rechteckigem Querschnitt sowie braune, durchsichtige Kristalle, die als $\text{Tl}_2[\text{WOCl}_5]$ identifiziert werden konnten (siehe Kapitel 5.3):



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

3.1.2 Kristallstrukturanalyse

Ein Kristall mit den Abmessungen $0,008 \times 0,230 \times 0,013$ mm³ wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Danach wurde mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometers ein Datensatz aufgenommen. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 12,7050(4)$ Å; $b = 3,7797(1)$ Å; $c = 10,5651(3)$ Å; $\beta = 107,840(1)^\circ$ bestimmt. Reflexe waren nur vorhanden für $h + k = 2n$, woraus als mögliche Raumgruppen $C2/m$, $C2$ und Cm resultieren. Im Verlauf der Verfeinerung erwies sich die Struktur als zentrosymmetrisch (Raumgruppe $C2/m$). Die Rechnung konvergierte nach numerischer Absorptionskorrekturⁱ mit vorangegangener Gestaltoptimierungⁱⁱ zunächst gegen einen $wR(F^2)$ -Wert von 2,80 %. Eine Freigabe des Besetzungsparameters des Thalliumatoms ergab eine schwache Unterbesetzung der Lage ($SOF = 0,9832(14)$), wobei sich der $wR(F^2)$ -Wert auf 2,56 % verbese-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabelle 3-5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Struktur von $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

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

Tabelle 3-6: Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur von $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

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

3.1.3 Diskussion der Kristallstruktur von $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$

Die Struktur des $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$ besteht aus verzerrten $[WO_{2/2}Cl_2Cl_{2/2}]$ -Oktaedern, welche paarweise über Chloratome kantenverknüpft sind, wobei ein kurzer W–W-Abstand von 2,867 Å auftritt (Abbildung 3-1), welche anhand der Bandstrukturrechnungen als Bindung interpretiert werden kann (siehe hierzu auch die Diskussion in Kapitel 3.9). Die *trans*-ständigen O-Atome verbinden diese Oktaederpaare über schwach einwärts gewinkelte

W–O–W-Brücken (Winkel um 179°) zu unendlichen ${}^1_{\infty}[\text{W}_2\text{O}_{4/2}\text{Cl}_6]$ -Strängen, welche in der Elementarzelle entlang der b -Achse verlaufen. In Bezug auf die Kantenverknüpfung sind die Stränge nahezu parallel zur c -Achse orientiert. Der Abstand W–O–W entspricht der Gitterkonstanten b (Abbildung 3-2 und Abbildung 3-4). Die Stränge weisen in ihrer Verlaufsrichtung eine zweizählige Drehachse auf. Weiterhin kommen alle Atome auf den senkrecht zur Drehachse befindlichen Spiegelebenen zu liegen. Die W–O-Abstände in der Oktaederkette sind demzufolge äquidistant und die W_2Cl_6 -Gruppierung ist planar. Die Symmetrie der Ketten ist somit $2/m$, obschon die Abweichungen von der mmm -Symmetrie nur gering sind. So beträgt der Unterschied der Winkel $\text{W}^i\text{–W–Cl}(2)$ und $\text{W}^i\text{–W–Cl}(3)$ lediglich $1,3^\circ$, und die Abstände eines W-Atoms zu den endständigen Liganden Cl(2) und Cl(3) unterscheiden sich mit $2,3882(10)$ Å bzw. $2,3908(10)$ Å lediglich um $0,003$ Å. Damit sind diese Abstände *de facto* genauso lang wie diejenigen zu den verbrückenden Atomen Cl(1) und Cl(1)ⁱⁱⁱ, welche $2,3892(10)$ Å und $2,3947(10)$ Å betragenⁱ. Die Schwankungsbreite über alle vier W–Cl-Bindungen beträgt damit lediglich $0,007$ Åⁱⁱ.

Somit sind die Oktaederstränge sehr ähnlich denen, die in den Strukturen von WOCl_3 und WOI_3 ⁱⁱⁱ gefunden wurden. Die W–O-Abstände sind im Vergleich zu WOCl_3 geringfügig kürzer ($0,04$ Å), während die Abstände des Wolfratoms zu den verbrückenden Chloratomen in beiden Substanzklassen *de facto* gleich sind. Auch die Verzerrung der Oktaeder bezüglich der Wolfram–Halogen-Bindungswinkel infolge der attraktiven W–W-Wechselwirkungen wird in gleicher Weise beobachtet (Winkel $(\mu_2\text{-X})\text{–W–}(\mu_2\text{-X}) > 90^\circ$; $\text{W–}(\mu_2\text{-X})\text{–W} < 90^\circ$; $(\mu_1\text{-X})\text{–W–}(\mu_1\text{-X}) < 90^\circ$). Der Hauptunterschied zu WOCl_3 liegt in der größeren Bindungslänge zwischen den Wolframatomen und den terminalen Chloratomen.

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

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

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

iii Allerdings sind, wie bereits in Kap. 1.1 erwähnt, im WOI_3 die Abstände des Wolfratoms zu den *endständigen* Iodatomen etwas länger (um $0,04$ Å) als zu den *verbrückenden* Iodatomen.

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

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

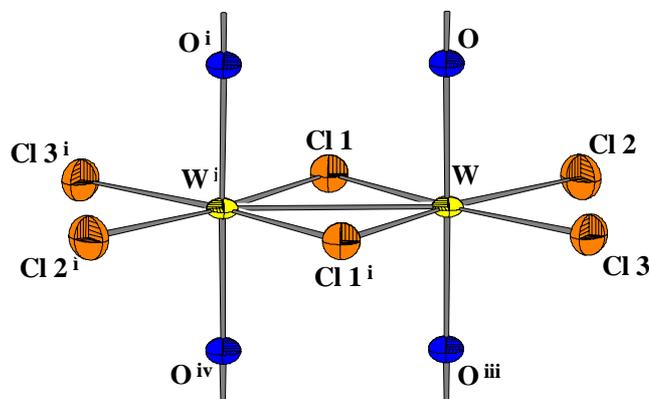


Abbildung 3-1: Kantenverknüpftes $[WO_{2,2}Cl_2Cl_{2,2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$. Die Auslenkungellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

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

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

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

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

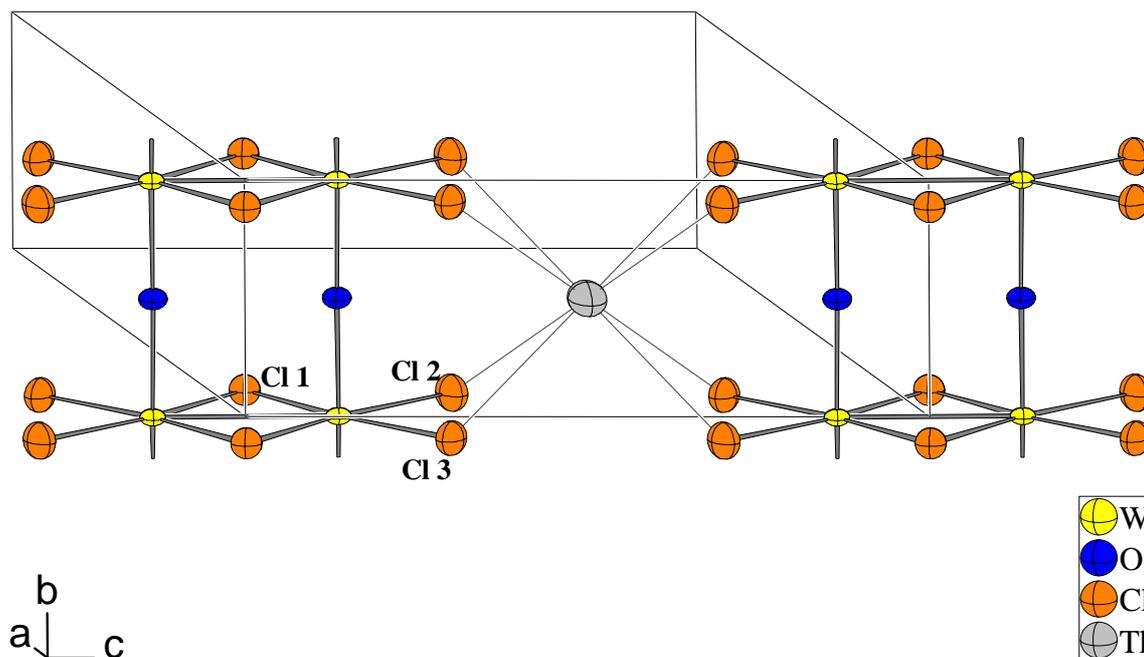


Abbildung 3-2: Ansicht zweier $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die Thalliumionen. Die Kanten der Elementarzelle sind dünn eingezeichnet. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

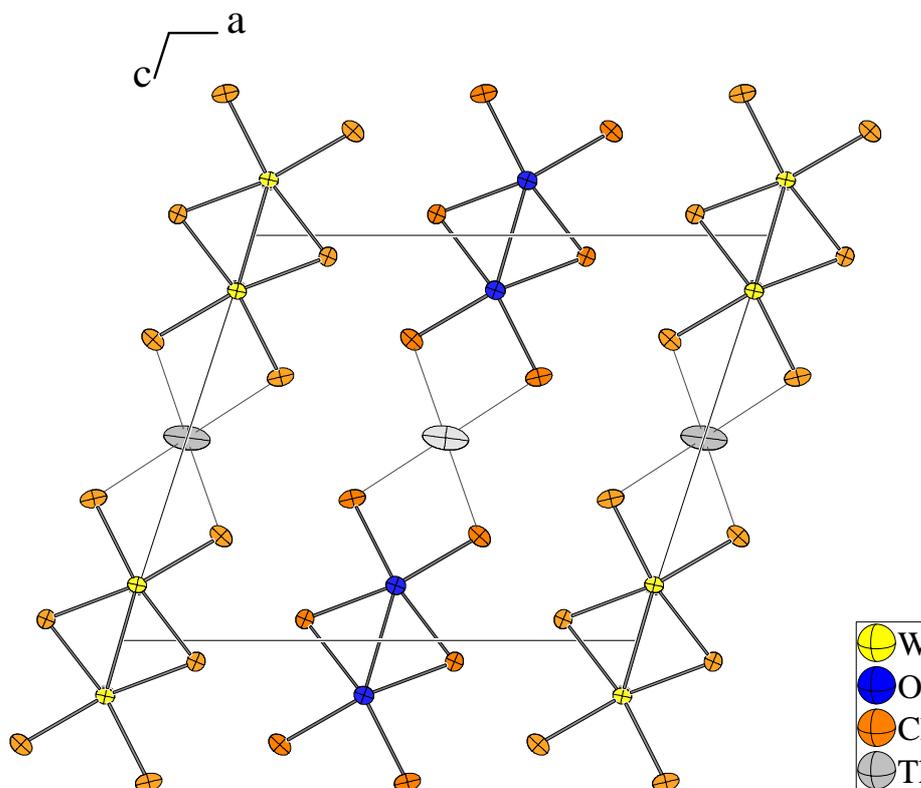


Abbildung 3-3: Elementarzelle von $\text{Tl}_{0.98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung längs der Oktaederstränge, basierend auf Messung bei 295 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

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

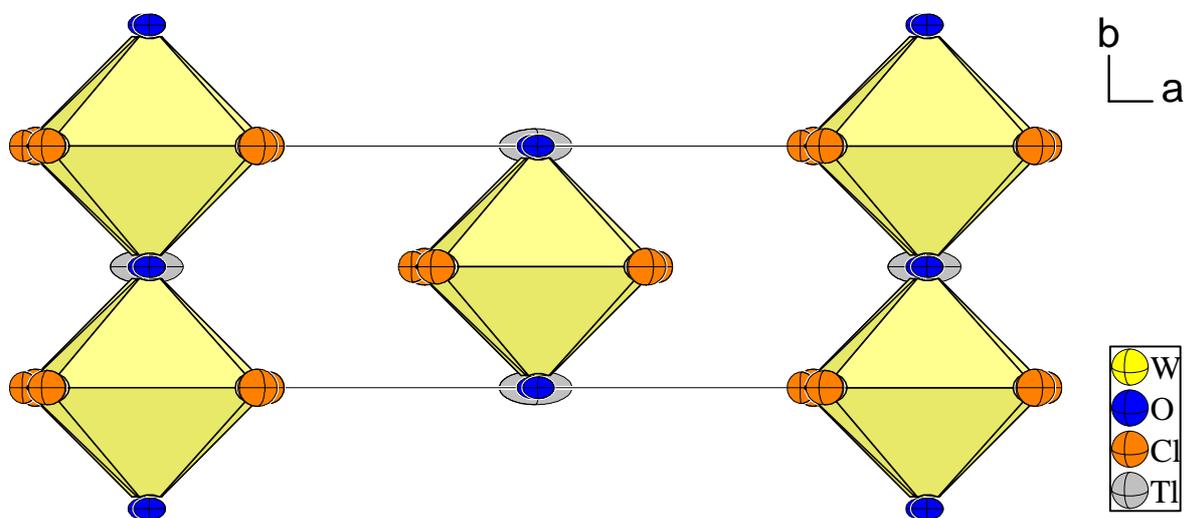


Abbildung 3-4: Polyederrdarstellung der Elementarzelle von $\text{Tl}_{0,98}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung längs der Schichten, parallel zur c -Achse, basierend auf den Daten der 295 K-Messung. Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

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

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

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

Eine Auftragung der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren gegen die Temperatur (siehe Abbildung 3-5) und Extrapolation auf 0 K ergab für das W- und O-Atom sowie für die Cl-Atome jeweils einen Ordinatenwert von nahe 0 Å²ⁱⁱ. Für das Thalliumatom jedoch ergibt sich ein physikalisch undefinierter negativer Wert. Trägt man die Prinzipalachsen des anisotropen Auslenkungsellipsoidesⁱⁱⁱ des Tl-Atoms gegen die Temperatur auf und extrapoliert linear auf eine Temperatur von 0 K, so erkennt man, daß die R₁-Komponente, welche entlang der kristallographischen *a*-Achse verläuft, für dieses Verhalten verantwortlich ist. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß das thermische Verhalten der R₁-Komponente durch ein Polynom zweiter Ordnung zu beschreiben ist; in Richtung der *a*-Achse nimmt die Auslenkung des Thalliumatoms mit der Temperatur überproportional zu: Bei 295 K wird die R(1)-Komponente um ca. 15 % größer gefunden als es bei linearem Verhalten zu erwarten wäre. Eine Splitlage des Tl-Atoms kann als Ursache ausgeschlossen werden, da dann die R(1)-Komponente, extrapoliert auf 0 K, größer als die R₂- bzw. R₃-Komponente sein sollte.

Tabelle 3-7: Elektrostatische Valenzsumme für das Tl⁺-Ion^{iv} in der Struktur von Tl_{0,98}[W₂O₂Cl₆]. Die Indices der Atome beziehen sich auf Tabelle 3-4.

Atom	Abstand Tl ⁺ -Cl ⁻ [Å]	Beitrag Valenzsumme
Cl(3) ^{-ii,v,vi}	3,201	4 × 0,177
Cl(2) ^{-ii,v,vi}	3,337	4 × 0,123
Summe (Abweichung) =		1,197 (+0,197)

ⁱ Für die übrigen Atome der Struktur ergeben sich folgende Werte (Parameter nach Brese, O'Keefe (1991): $r_0(\text{W}^{+6}-\text{Cl}^{-1}) = 2,27 \text{ \AA}$, $r_0(\text{W}^{+6}-\text{O}^{-2}) = 1,921 \text{ \AA}$, $r_0(\text{Cl}^{-1}-\text{Tl}^{+1}) = 2,56 \text{ \AA}$; jeweils $b = 0,37$): W = 5,06 (+0,506); O = 2,18 (+0,18); Cl(1) = 1,44 (+0,44); Cl(2) = 0,97 (-0,03); Cl(3) = 1,08 (+0,08) (Abweichung jeweils in Klammern). Angesichts der deutlichen Abweichungen vom Erwartungswert bei den Atomen W und Cl(1) ist zu beachten, daß in Clusterverbindungen die Valenzsummenregel oft durchbrochen wird. (I. D. Brown, in: *Structure Correlation*, Bd. 2, H. B. Bürgi, J. Dunitz (Hrsg.), VCH, Weinheim (1994)). Zum Vergleich beträgt in NbOCl₃ (Ströbele, Meyer (2002), siehe Kapitel 1.1) die Valenzsumme für Nb 4,90 (-0,10), für Cl(1) 0,95 (-0,05), für Cl(2) 0,998 (-0,01), für O 1,97 (-0,03). $r_0(\text{Nb}^{+5}-\text{Cl}^{-1}) = 2,27 \text{ \AA}$, $r_0(\text{Nb}^{+5}-\text{O}^{-2}) = 1,911 \text{ \AA}$, jeweils $b = 0,37$ (Brese, O'Keefe (1991)). Dies kann als eindruckliches Beispiel für das Ausmaß der Bindungsverzerrung am verbückenden Chloratom Cl(1) durch die W-W-Bindung in den di- μ -Halogeno-dioxotetrahalogenodiwolframaten gewertet werden.

ⁱⁱ Die geringe verbleibende Restauslenkung von etwa 0,003 Å² wurde in ähnlicher Größenordnung auch bei Ag[W₂O₂Cl₆], (NH₄)[NbOBr₄], Cs₂[WOBBr₅] und Cs₂[WOCl₅] gefunden (siehe jeweils dort).

ⁱⁱⁱ Berechnet aus den U_{ij}-Werten mit Hilfe des Programms „PARST“ (M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 659 (1995)).

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

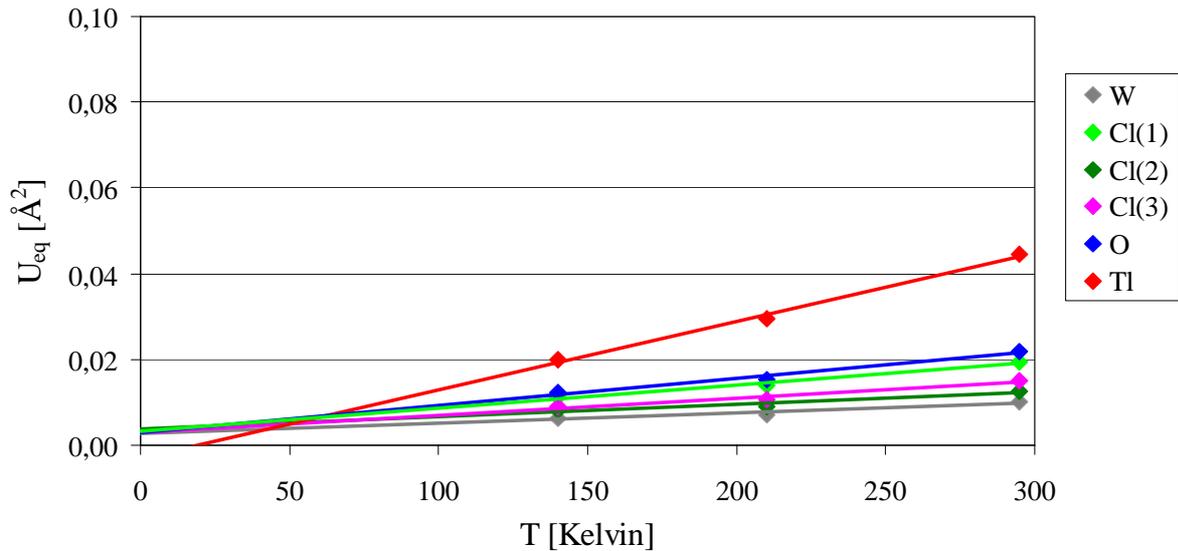


Abbildung 3-5: Lineare Extrapolation der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren U_{eq} von $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$ auf $T = 0$ K.

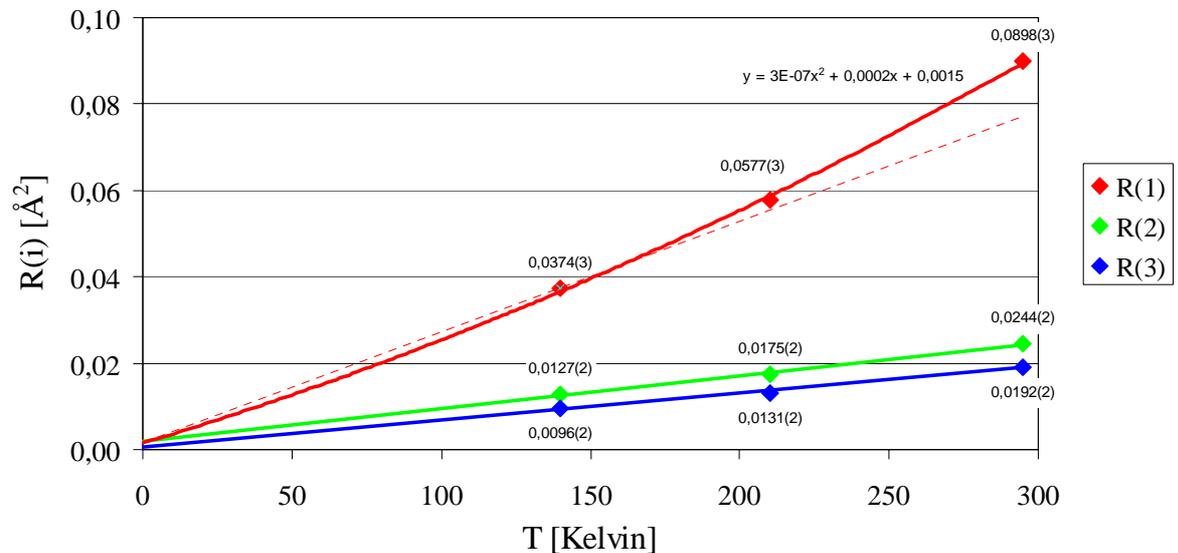


Abbildung 3-6: Auftragung der Prinzipalkomponenten des anisotropen Auslenkungsellipsoides des Tl-Atoms in der Struktur von $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$ gegen die Temperatur. Die R(2) und R(3)-Komponenten wurden durch lineare Regression auf $T = 0$ K extrapoliert. Die R(1)-Komponente wurde mit Hilfe eines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

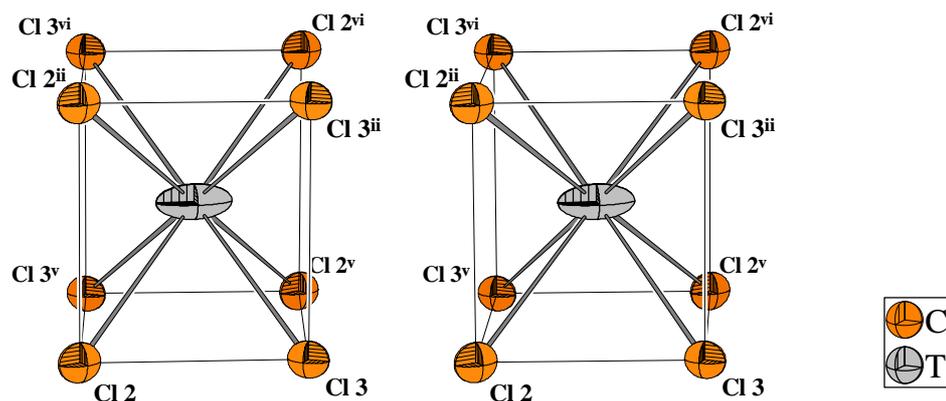


Abbildung 3-7: Stereoskopische Ansicht der Koordination der Tl^+ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$ bei 295 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

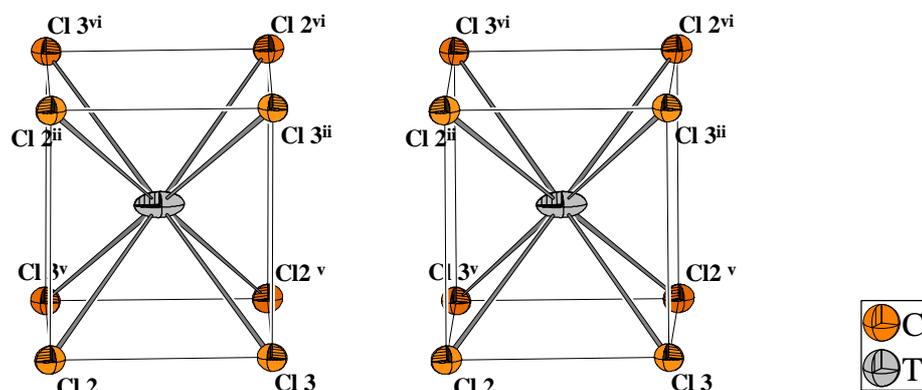


Abbildung 3-8: Stereoskopische Ansicht der Koordination der Tl^+ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $Tl_{0,98}[W_2O_2Cl_6]$ bei 140 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Maßstab und Orientierung wurden analog zu Abbildung 3-7 gewählt.

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

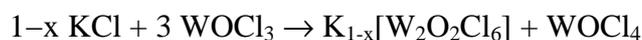
ⁱ G. Thiele, W. Rink, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 231-235 (1975).

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

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

3.2.1 Synthese

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



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

3.2.2 Elektronenstrahl-Mikroanalyse

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

ⁱ V-förmig aufeinandergewachsene Kristalle.

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

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

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

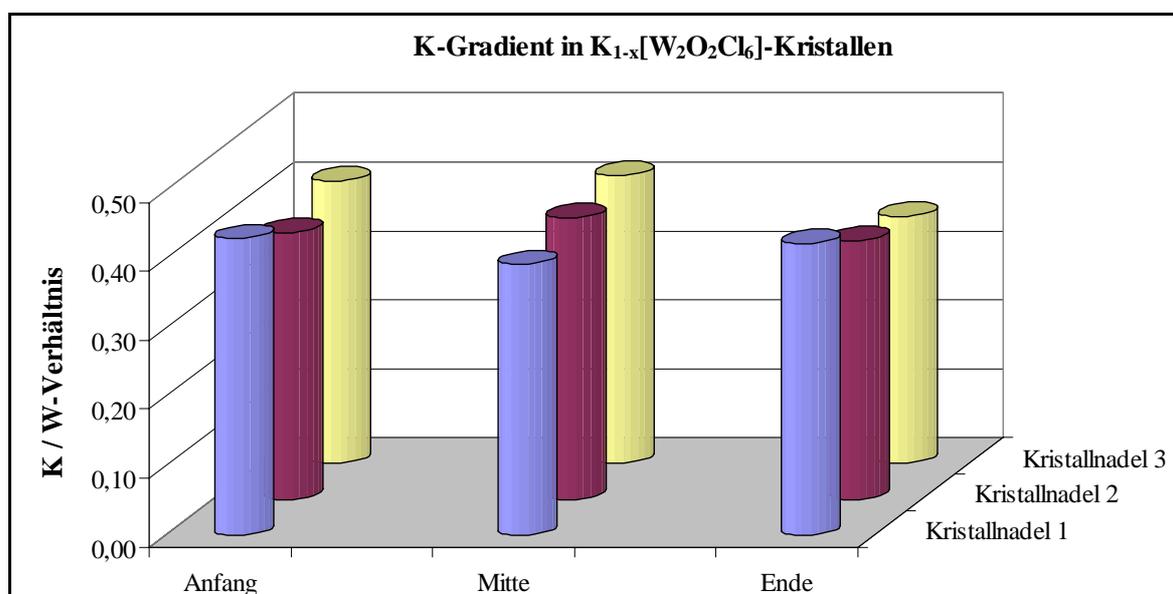


Abbildung 3-9: Graphische Auftragung der mittleren Kaliumgehalte der $K_{0,8}[W_2O_2Cl_6]$ -Kristalle pro Meßpunkt in Abhängigkeit vom Ort der Messung.

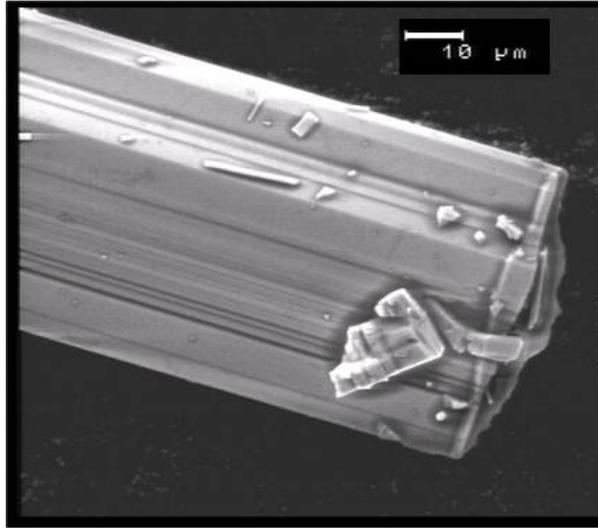


Abbildung 3-10: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Bruchstücks eines $K_{0,8}[W_2O_2Cl_6]$ -Kristalls.

3.2.3 Kristallstrukturanalyse

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

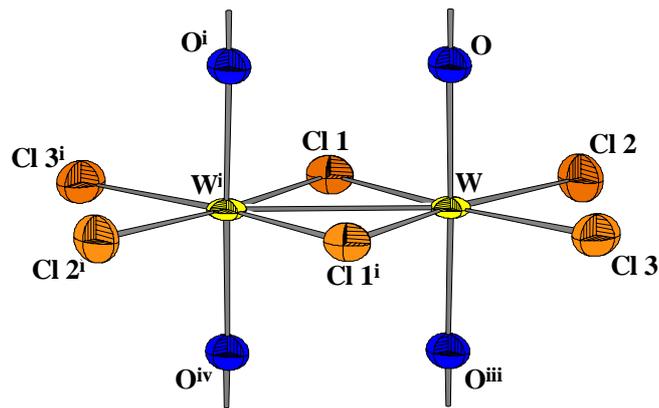


Abbildung 3-11: Kantenverknüpftes [WO_{2.2}Cl₂Cl_{2.2}]-Oktaederpaar in der Struktur von K_{0,84}[W₂O₂Cl₆]. Symmetrieezeugte Atome sind durch hochgestellte Indices gekennzeichnet (siehe Tabelle 3-12). Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Der Maßstab der Abbildung ist identisch mit Abbildung 3-1.

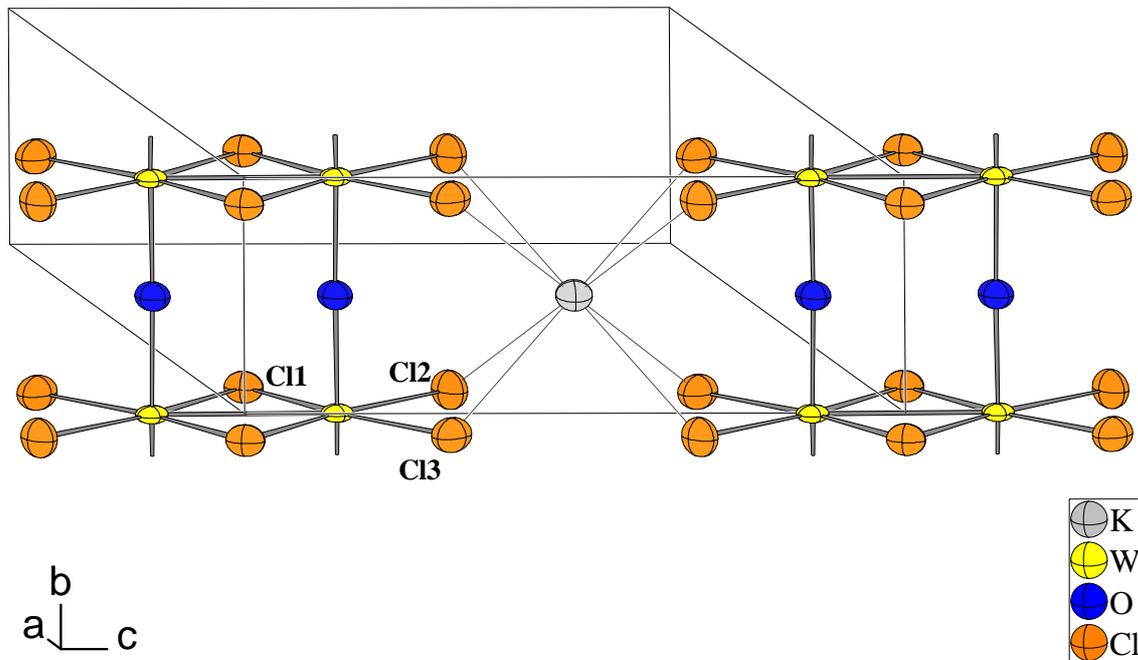


Abbildung 3-12: Ansicht zweier ${}^1_2[W_2O_2Cl_6]^{2-}$ -Stränge und deren Verknüpfung durch die Kaliumionen. Die Kanten der Elementarzelle sind dünn eingezeichnet. Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Orientierung und Maßstab der Abbildung sind identisch Abbildung 3-2.

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

ⁱ R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).

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

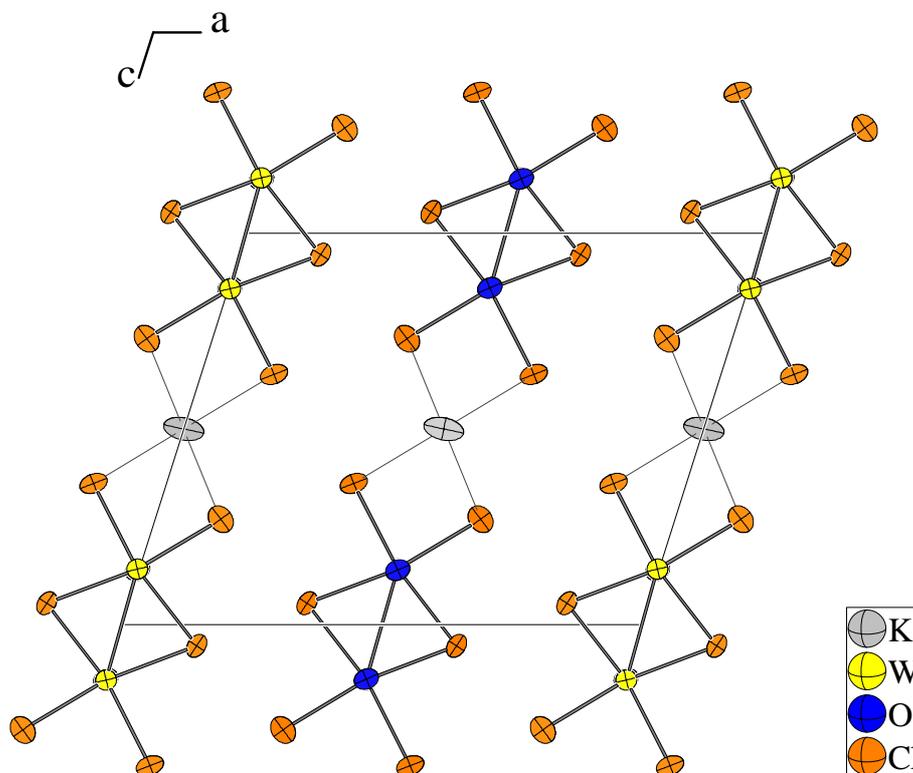


Abbildung 3-13: Elementarzelle von $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung entlang der Oktaederstränge. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Der Maßstab der Abbildung ist identisch mit Abbildung 3-3.

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

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

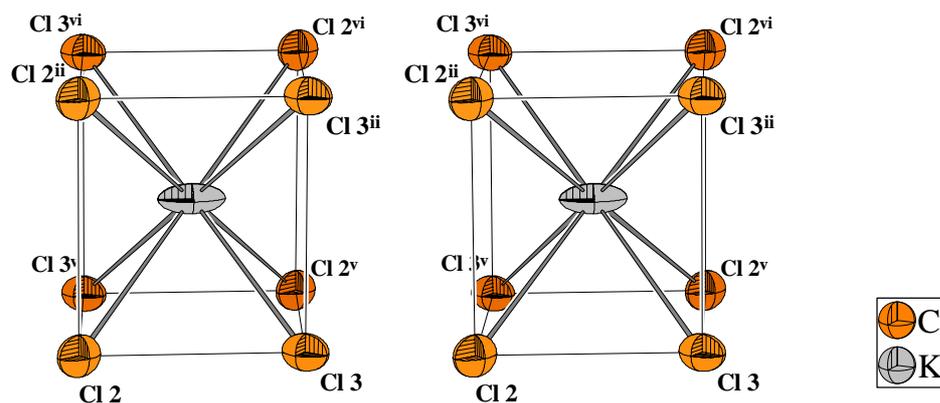


Abbildung 3-14: Stereoskopische Ansicht der Koordination der K^+ -Ionen durch die Chloratome in der Struktur von $K_{0,84}[W_2O_2Cl_6]$. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Orientierung und Maßstab der Abbildung sind identisch mit Abbildung 3-7.

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

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

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

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

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

ⁱⁱⁱ S. Adams, *Acta Cryst.*, **B57**, 278-287 (1991).

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

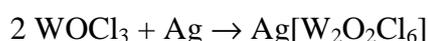
3.3.1 Synthese

70 mg (0,49 mmol) im Vakuum getrocknetes AgCl und 0,45 mmol (136 mg) WOCl_3 wurden mit 32 mg (0,08 mmol) WCl_6 ⁱ in eine ausgeheizte Glasampulle ($l = 13$ cm, $\varnothing = 6$ mm) gefüllt und über einen Zeitraum von 40 Tagen bei 240 °C ansteigend auf 425 °C in einem waagerechten Röhrenofen geheizt, wobei die Ampulle zur Kontrolle wiederholt dem Ofen entnommen wurde. Entlang der Ampulle lag ein Gradient von ca. 20 °C an, die Edukte lagen in der heißen Zone. Die Bildung der Kristalle setzte ab einer Temperatur von etwa 350 °C ein. Es resultierten Büschel blauschwarz-metallisch glänzender Nadeln, die größtenteils auf dem Eduktkuchen aufgewachsen waren. Ein Transport von Kristallen zur kalten Zone der Ampulle konnte nur in äußerst geringem Ausmaß beobachtet werden. Soweit transportierte Kristalle untersucht wurden, erwiesen sie sich als ungeeignet für Einkristallstrukturuntersuchungen. Die Ampulle wurde unter Schutzgas geöffnet und in der Glovebox Kristalle zur röntgenographischen Untersuchung entnommen.

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

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

Weitere erfolgreich durchgeführte Darstellungsmethoden (pulverröntgenographische Charakterisierung) waren die Zugabe von Eisen als Katalysator (siehe Kapitel 3.12.1), die Reduktion von WOCl_3 mit Silberpulverⁱⁱ gemäß



ⁱ Zweck der WCl_6 -Zugabe war die Mobilisierung des WOCl_3 im Sinne eines chemischen Transportes, analog zur Synthese von WOCl_3 durch chemischen Transport. Es konnte jedoch kein diesbezüglicher Effekt festgestellt werden.

ⁱⁱ Hergestellt durch Fällung von Silbernitrat mit Hydraziniumsulfat in wässriger Lösung.

sowie die Reduktion von WOCl_4 mit Silberpulver:



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

3.3.2 *Laserablations-Massenspektrometrie*

Um zu prüfen, ob Aluminium (aus der WOCl_3 -Darstellung) oder Eisen beim Wachstum der Kristalle in selbige eingebaut wird, wurde ein unter Eisenzusatz hergestellter Kristall mittels Laserablations-Massenspektrometrie untersucht. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 3-15 und eine Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 3-16 gezeigt. Es konnte kein Einbau der Fremdionen festgestellt werden.

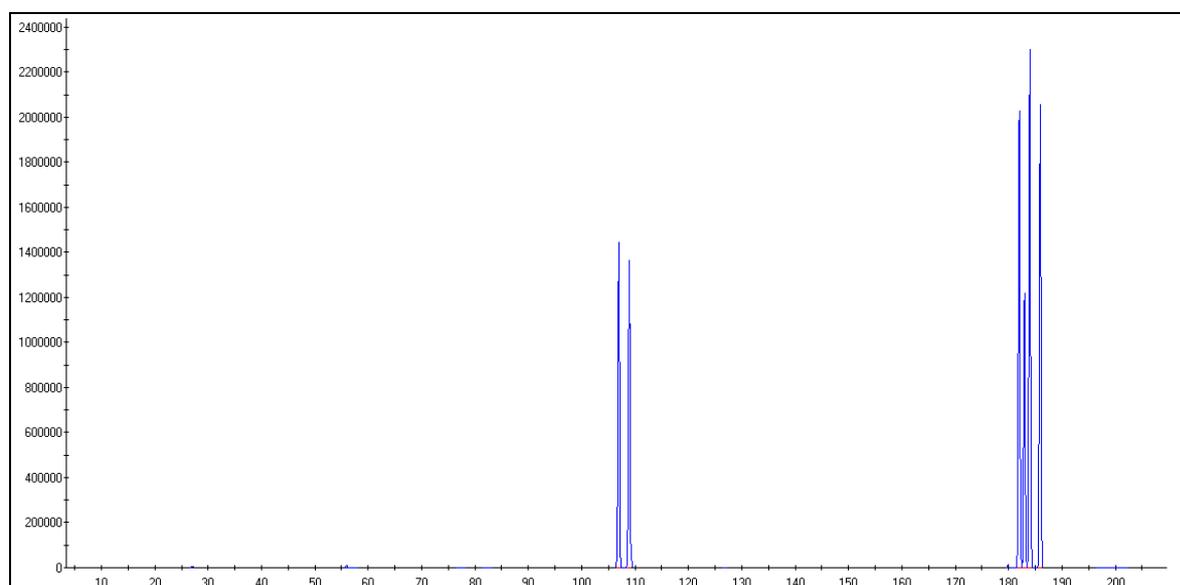


Abbildung 3-15: Laserablations-MS-Spektrum eines Kristalls von $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$, hergestellt unter Eisenzusatz. Aufgetragen ist die Zählrate gegen die Massenzahl. Entsprechend der natürlichen Häufigkeit der Isotope verursacht Ag zwei Peaks bei 107 und 109 amu, Wolfram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

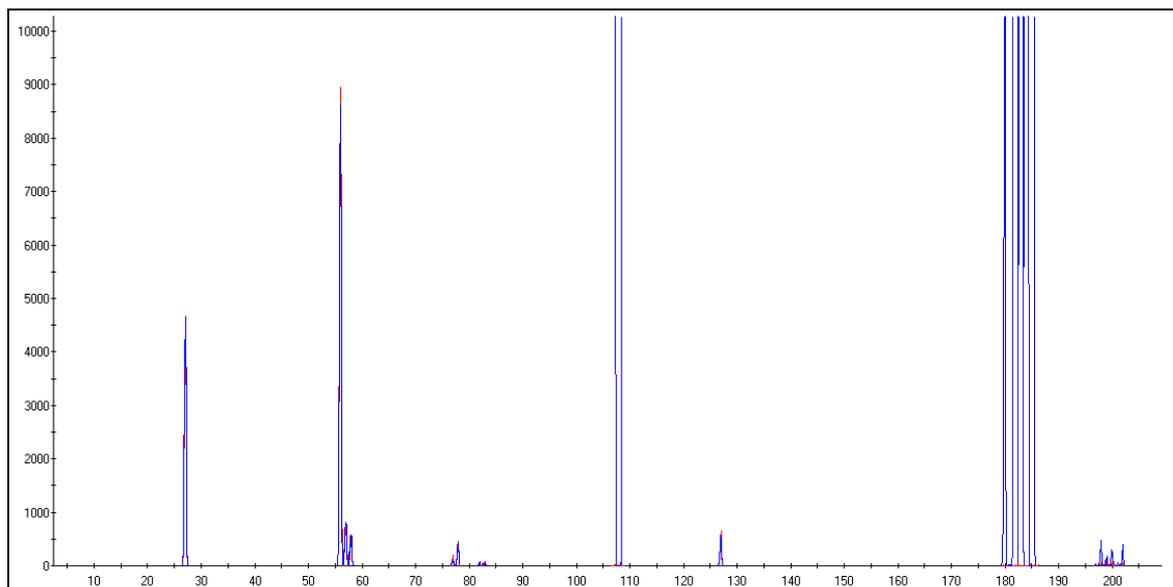


Abbildung 3-16: Vergrößerter Ausschnitt (y-Achse um Faktor 240 gespreizt) von Abbildung 3-15 mit Überlagerung von Leermessung (Rot) und Probe (Blau). Die identischen Peakhöhen bei 27 amu (^{27}Al) und 55 amu (^{55}Fe) zeigen, daß der Kristall weder Al (aus der WOCl_3 -Synthese) noch Fe enthielt.

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

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

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

Die Datensätze wurden einer numerischen Absorptionskorrekturⁱⁱ mit vorangegangener Gestaltoptimierungⁱⁱⁱ unterzogen. Reflexe waren nur vorhanden für $h + k = 2n$, woraus als mögliche Raumgruppen $C2/m$, $C2$ und Cm resultieren, wobei sich während der Strukturverfeinerung mit dem Programm *SHELXL-97*^{iv} die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/m$

ⁱ Korrigierte Temperaturen gemäß Kalibriergerade, siehe Kapitel 7.2.1.

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

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

^{iv} *SHELXL-97*, A program for crystal structure refinement. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997, Ver. 97-2.

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

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

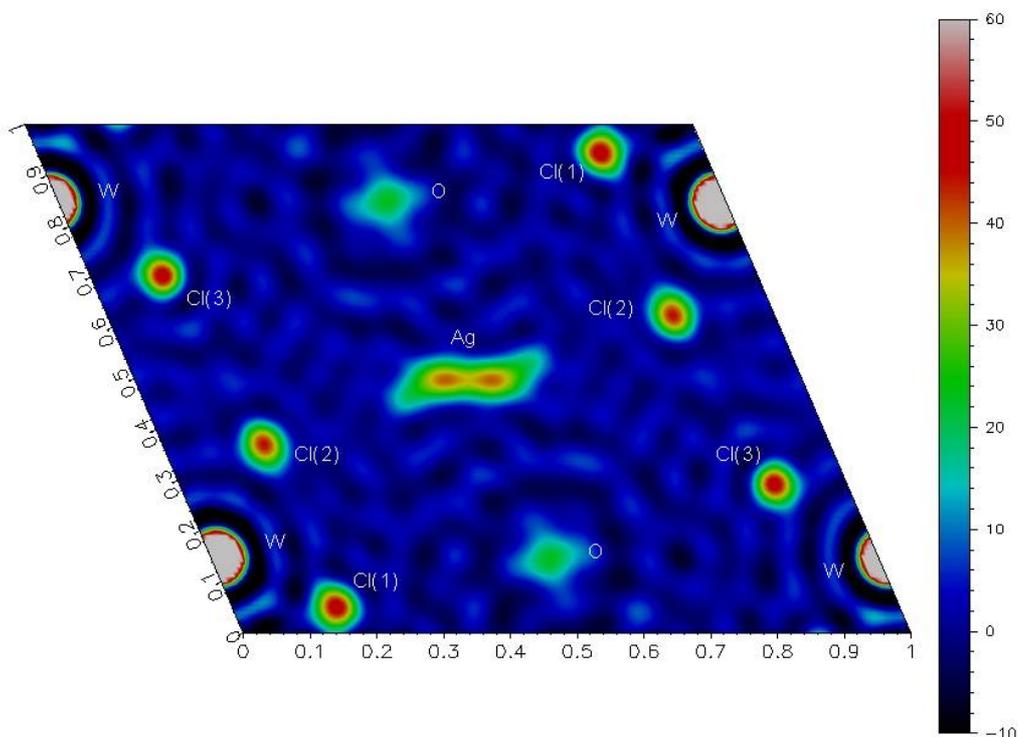


Abbildung 3-17: Fouriersynthese (Elektronendichtekarte) der (010) -Ebene ($y = 0$) von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei 295 K; basierend auf den beobachteten Intensitäten F_0^2 , Phasen aus Verfeinerung mit dem Programm *SHELXL-97*. Die Maxima der Elektronendichte des Silberatoms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

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

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

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

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

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

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

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

Insgesamt resultierten jedoch keine durchgreifenden Verbesserungen bei der Verfeinerung anharmonische Auslenkungsparameter gegenüber der Methode der Verfeinerung einer Kette isotroper Lagen, die Zahl der benötigten Parameter blieb *de facto* gleich. Auch treten weiterhin deutliche Korrelationen auf, nur daß diese jetzt die Parameter der anharmonischen Auslenkungsellipsoide betreffen. Dieses Problem ist allerdings dem Verfahren der anharmonischen Auslenkungstensenoren inhärent. Auch andere Autoren berichten darüber, so etwa VAN SMAALEN *et al.* in deren Publikation zur Verfeinerung der Struktur von Cs_2HgCl_4 ⁱⁱ. Nichtsdestotrotz wird der Verfeinerung mit anharmonischen Auslenkungsparametern mit Hilfe des Programms *JANA2000* aufgrund der niedrigeren Restelektronendichte gegenüber der Verfeinerung isotroper Lagen mit *SHELX-97* der Vorzug gegeben. Zu Vergleichszwecken sind die Ergebnisse der Verfeinerung mit dem Programm *SHELX-97* jedoch angeführt. Der Besetzungsfaktor *SOF* der Silberlage ergab, wenn zur Verfeinerung freigegeben, je nach Temperatur Werte von 0,494(4), 0,492(3) bzw. 0,507(5), so daß er auf einen Wert von $\frac{1}{2}$ festgesetzt wurde.

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

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

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

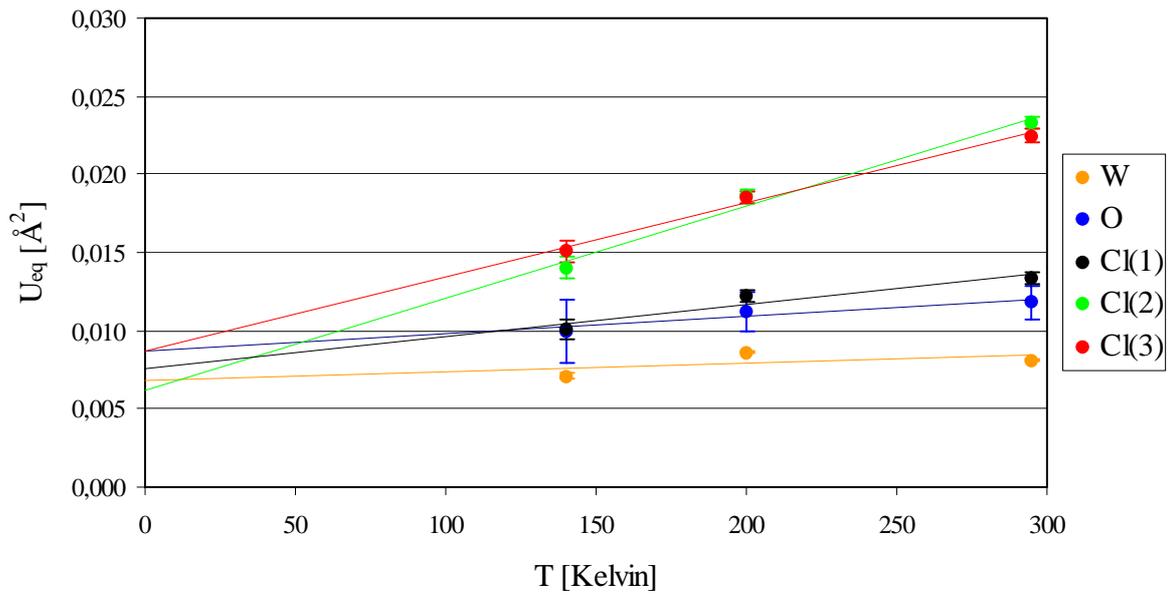


Abbildung 3-18: Abhängigkeit der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren U_{eq} von $Ag_1[W_2O_2Cl_6]$ von der Temperatur. Die Ag-Atome wurden nicht berücksichtigt.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ⁱⁱⁱ T = 295 K

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

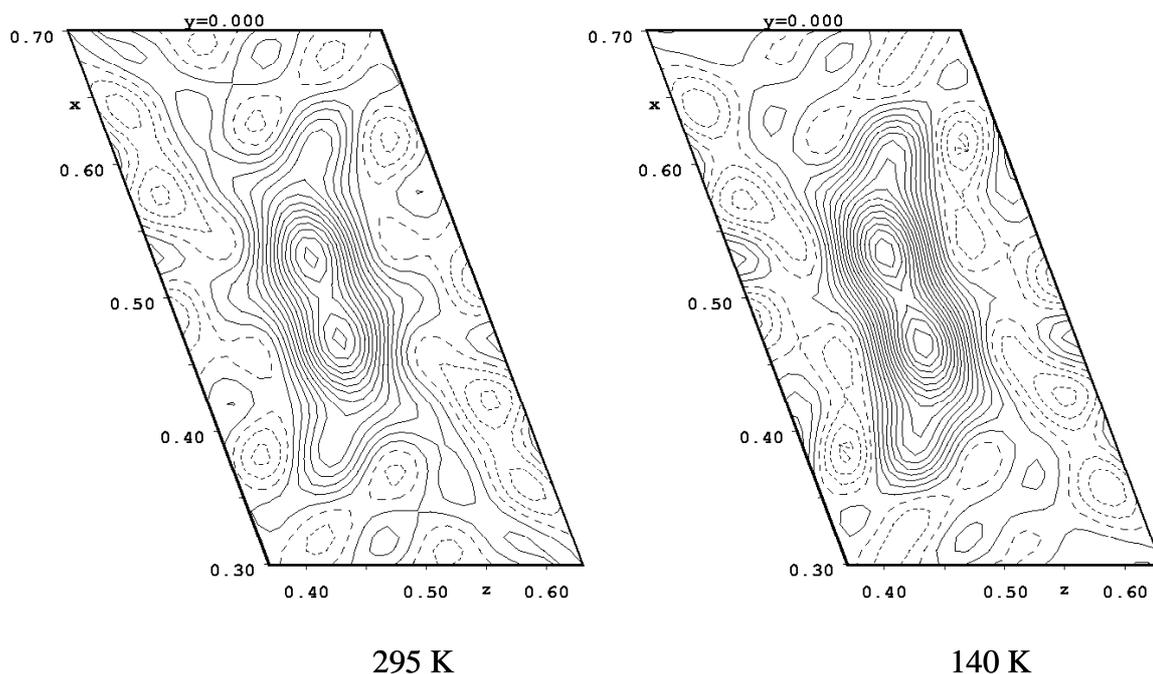


Abbildung 3-19: Konturliniendarstellung (Elektronendichtekarte aus experimentellen Fourierkoeffizienten F_O) des Silberatoms in der Struktur von $\text{Ag}_{0,62}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei 295 K (links) und 140 K (rechts); basierend auf der Verfeinerung mit dem Programm *JANA2000* und Anpassung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

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

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

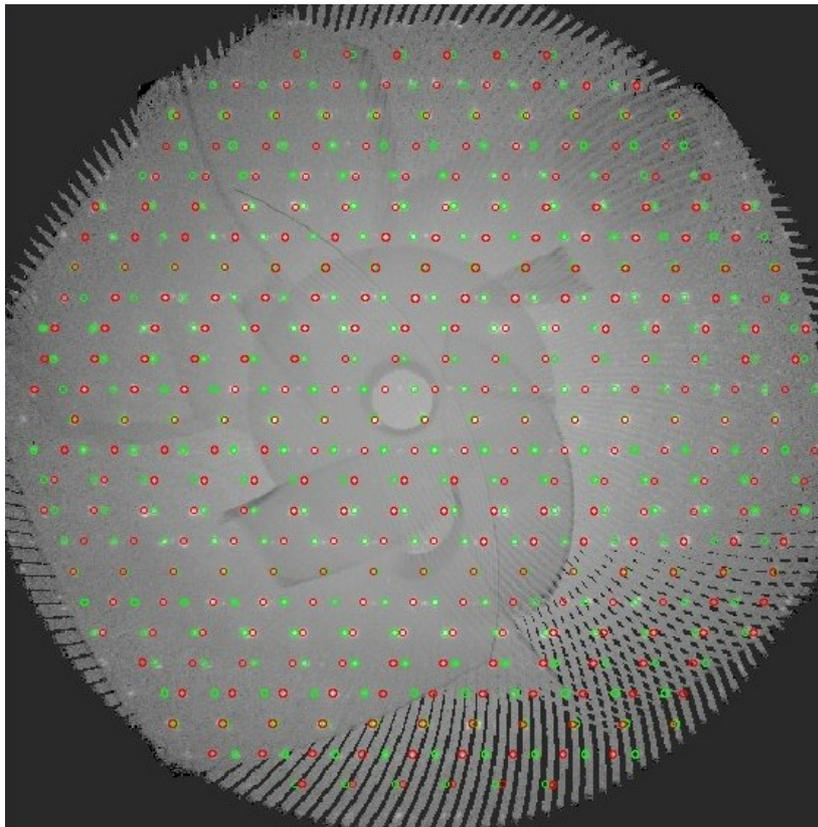


Abbildung 3-20: Reziproke ($h2l$)-Ebene des Kristalls von $\text{Ag}_{0,18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$. Die Reflexe der beiden Individuen sind rot bzw. grün markiert, die reziproken Gitter koinzidieren für $h = 5n$. Das Bild ist aus verschiedenen Aufnahmen des CCD-Detektors zusammengesetzt.

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

ⁱ 0,190(8) bzw. 0,194(8)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
W	W ⁱ	2,8949(4)
"	O ^{-, iii}	1,88380(10)
"	Cl(1)	2,397(2)
"	Cl(1) ⁱ	2,4068(14)
"	Cl(2)	2,3477(17)
"	Cl(3)	2,372(2)
Ag	Cl(2) ^{-, ii}	3,02(5)
"	Cl(2) ^{v, vi}	3,39(5)
"	Cl(3) ^{v, vi}	2,89(3)
"	Cl(3) ^{-, ii}	2,96(3)

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

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O	W	O ⁱⁱⁱ	176,79(19)
Cl(1)	W	Cl(1) ⁱ	105,89(6)
Cl(2)	W	Cl(3)	85,57(7)
W	Cl(1)	W ⁱ	74,11(5)
W ⁱ	W	Cl(2)	137,56(6)
W ⁱ	W	Cl(3)	136,83(4)

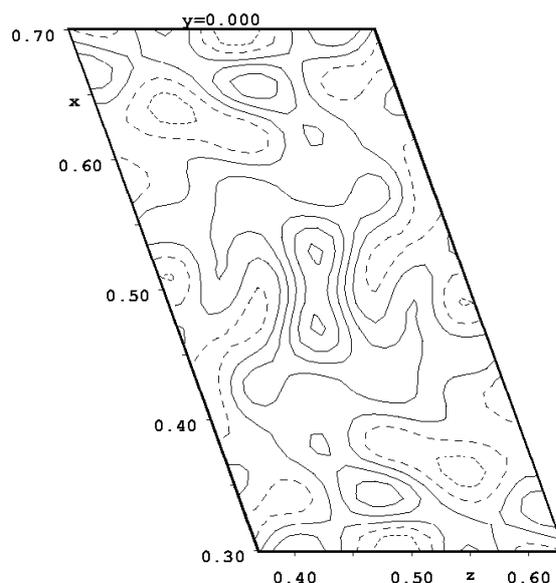


Abbildung 3-21: Konturliniendarstellung (Elektronendichtekarte aus experimentellen Fourierkoeffizienten F_0) des Silberatoms in der Struktur von $\text{Ag}_{0.18}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ (295 K) basierend auf der Verfeinerung mit dem Programm *JANA2000* und Anpassung der Ag-Elektronendichte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

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

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

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

Struktur des WOCl_3 gefunden wurde (2,29 Å). Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Struktur des $\text{Cu}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ (Kapitel 3.6) gemacht.

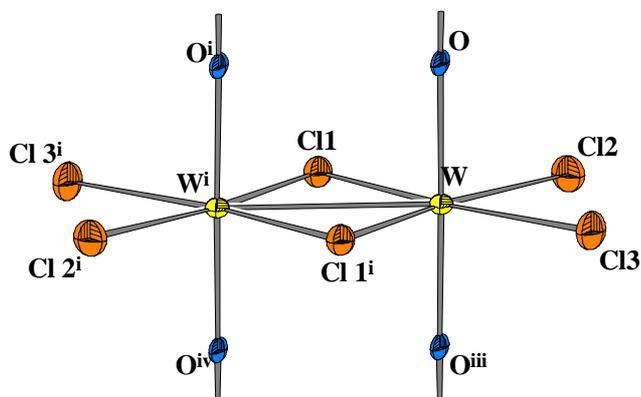


Abbildung 3-22: Kantenverknüpftes $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_2\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederpaar in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei 123 K. Symmetrieeerzeugte Atome sind durch hochgestellte Indices gekennzeichnet (siehe Tabelle 3-25). Die Auslenkungsellipsoide entsprechen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

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

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

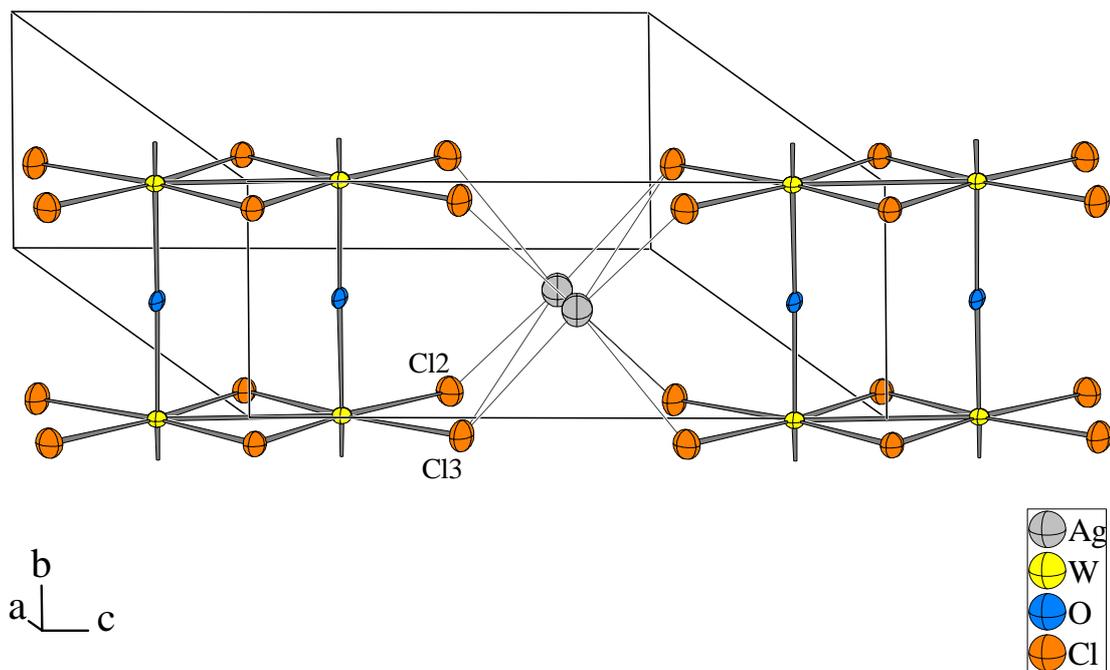


Abbildung 3-23: Ansicht zweier ${}^1_2[W_2O_2Cl_6]^-$ -Stränge und deren Verknüpfung durch das Silberion in der Struktur von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ bei 123 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%, wobei das Silberion nur über seine harmonischen Komponenten U_{ij} dargestellt ist. Orientierung und Maßstab der Abbildung sind identisch mit Abbildung 3-2.

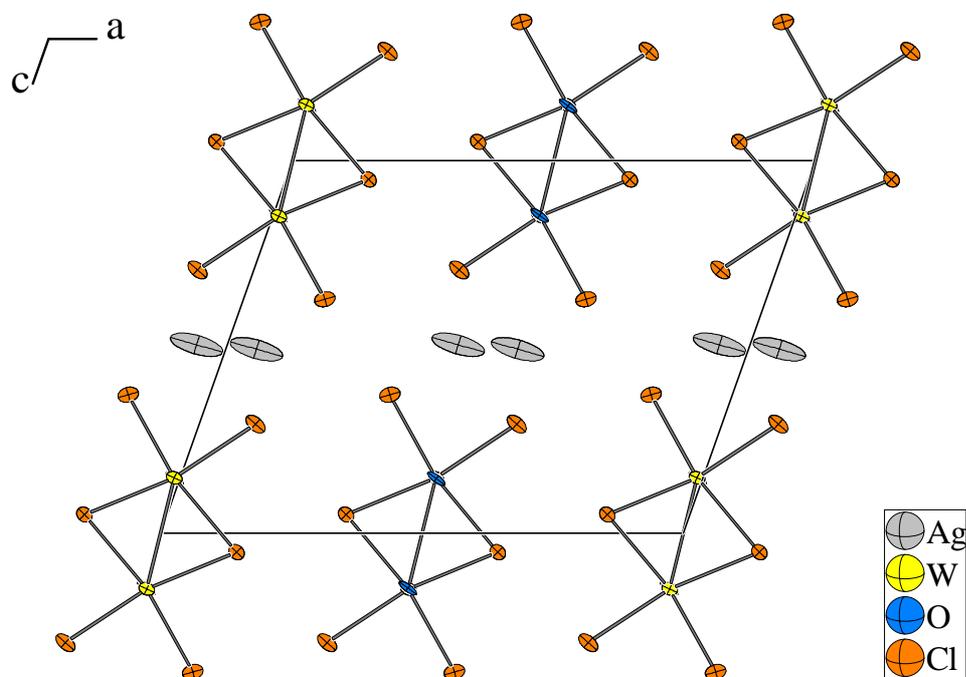


Abbildung 3-24: Elementarzelle von $Ag_{1,0}[W_2O_2Cl_6]$ mit Blickrichtung entlang der b -Achse bei 140 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%, wobei die Auslenkung des Silberions nur über seine harmonischen Komponenten U_{ij} dargestellt ist. Der Maßstab der Abbildung ist identisch mit Abbildung 3-3.

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

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

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

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

ⁱ R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).

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

ⁱⁱⁱ 6,1121(1) Å.

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

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

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

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

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

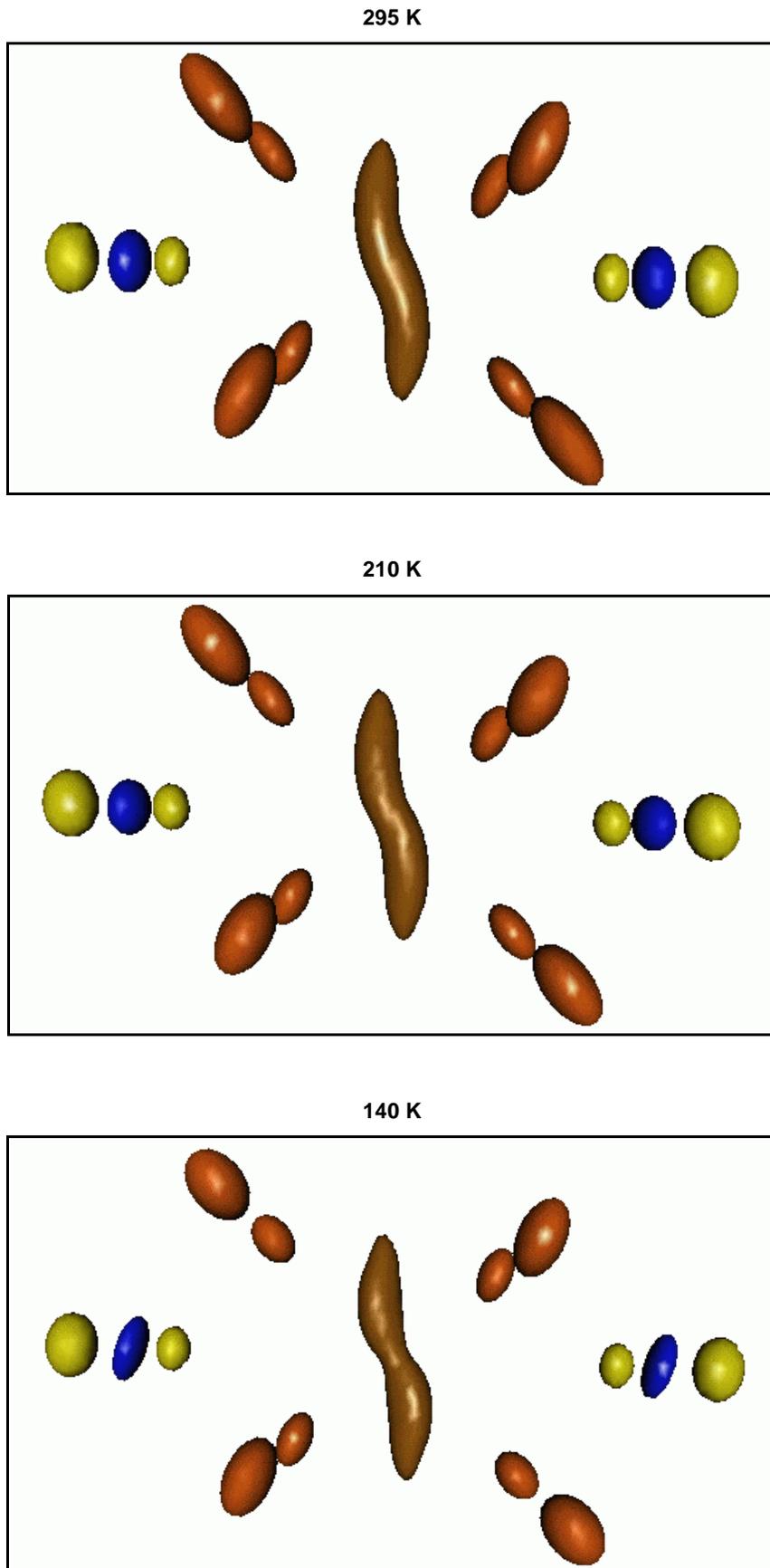


Abbildung 3-25: Perspektivische Darstellung der anharmonischen Auslenkung des Silberatoms (braun) in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ mit den umgebenden Chlor-, Wolfram- und Sauerstoffatomen (orange, gelb bzw. blau gezeichnet). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beträgt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

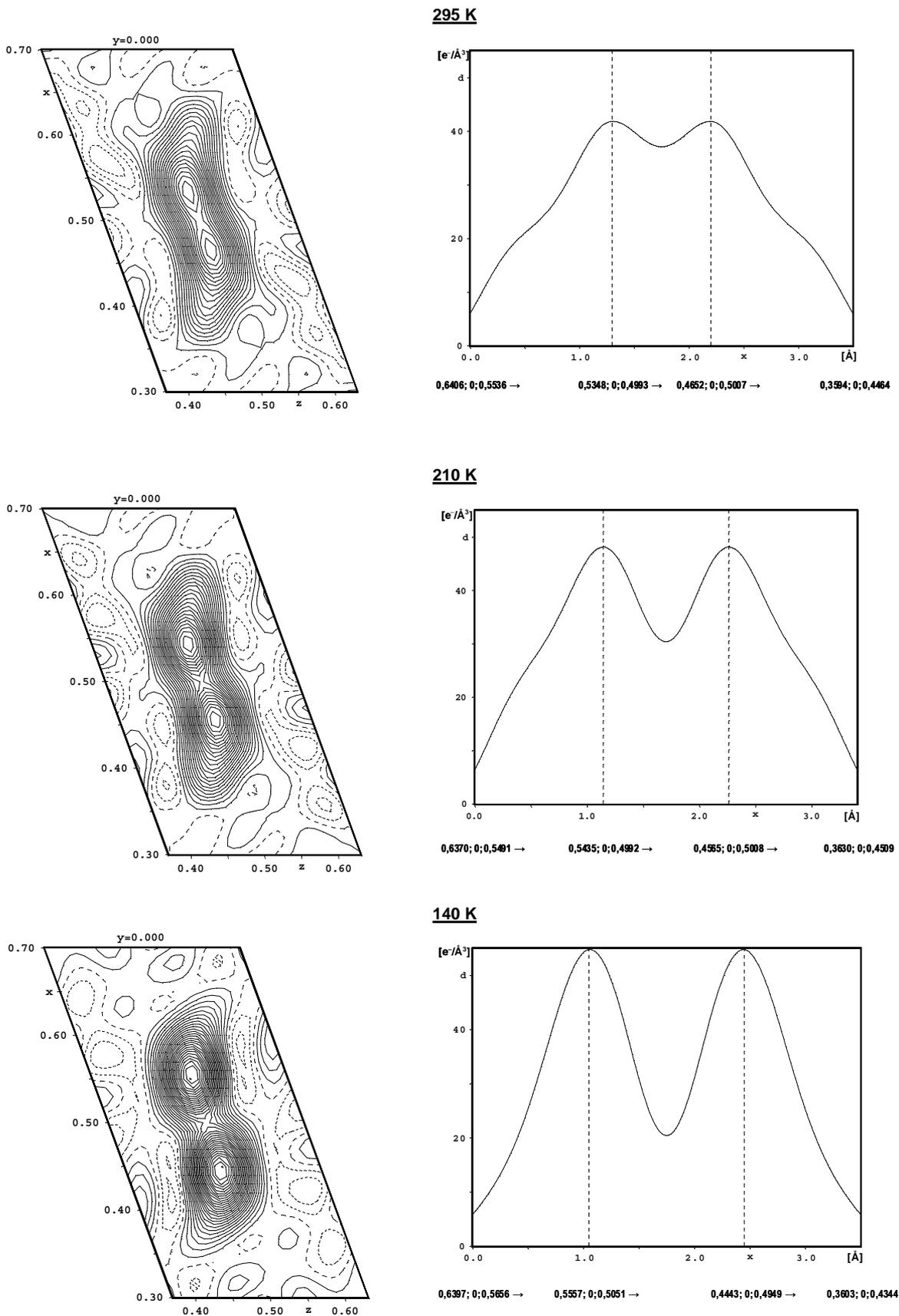


Abbildung 3-26: Konturliniendarstellung der Elektronendichte (Fourierkoeffizienten F_O) des Silberatoms in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ (jeweils links, Achsenbeschriftungen beziehen sich auf Kristallkoordinatensystem, Konturlinien entsprechen $2 e/\text{\AA}^3$)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

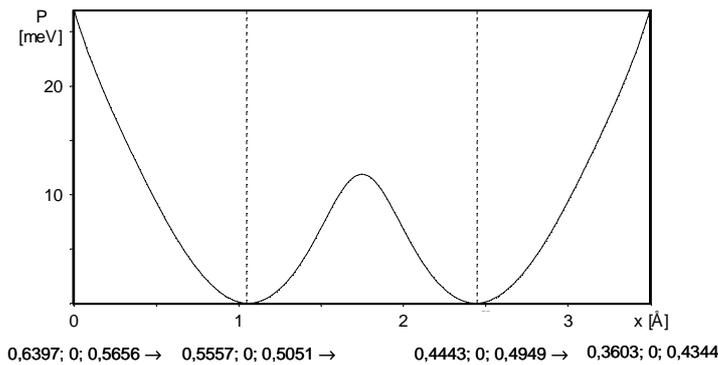


Abbildung 3-27: Potentialkurve [meV] des Silberatoms in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei 140 K entlang der angegebenen Koordinaten.

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

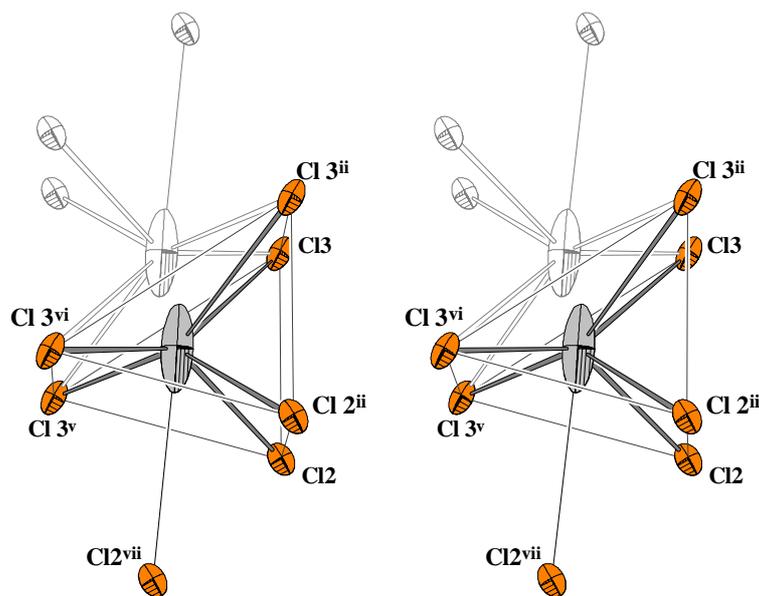


Abbildung 3-28: Stereoskopische Ansicht der Koordination des Maximums der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ag^+ -Ions durch die Chloratome in der Struktur von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bei 140 K. Die Auslenkungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.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

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

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

Atom	Symmetrieoperation		Abstand [\AA]	Beitrag VS
Cl(3)	$0,5+x, -0,5+y, z$	$0,5-x, -0,5+y, 1-z$	2,785	$4 \times 0,153$
	$0,5+x, 0,5+y, z$	$0,5-x, 0,5+y, 1-z$		
Cl(2)	$0,5-x, -0,5+y, 1-z$	$0,5+x, -0,5+y, z$	3,286	$4 \times 0,039$
	$0,5-x, 0,5+y, 1-z$	$0,5+x, 0,5+y, z$		
Cl(2)	$1-x, y, 1-z$		4,185	0,003
O	$0,5-x, -0,5+y, 1-z$	$0,5+x, -0,5+y, z$	3,523	$2 \times 0,010$
			Summe	0,792
			(Abweichung) =	(-0,208)

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

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

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

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

^{iv} *KPLOT*, Programm zur Handhabung von Kristallstrukturen, R. Hundt, Universität Bonn, 1979 – 2005.

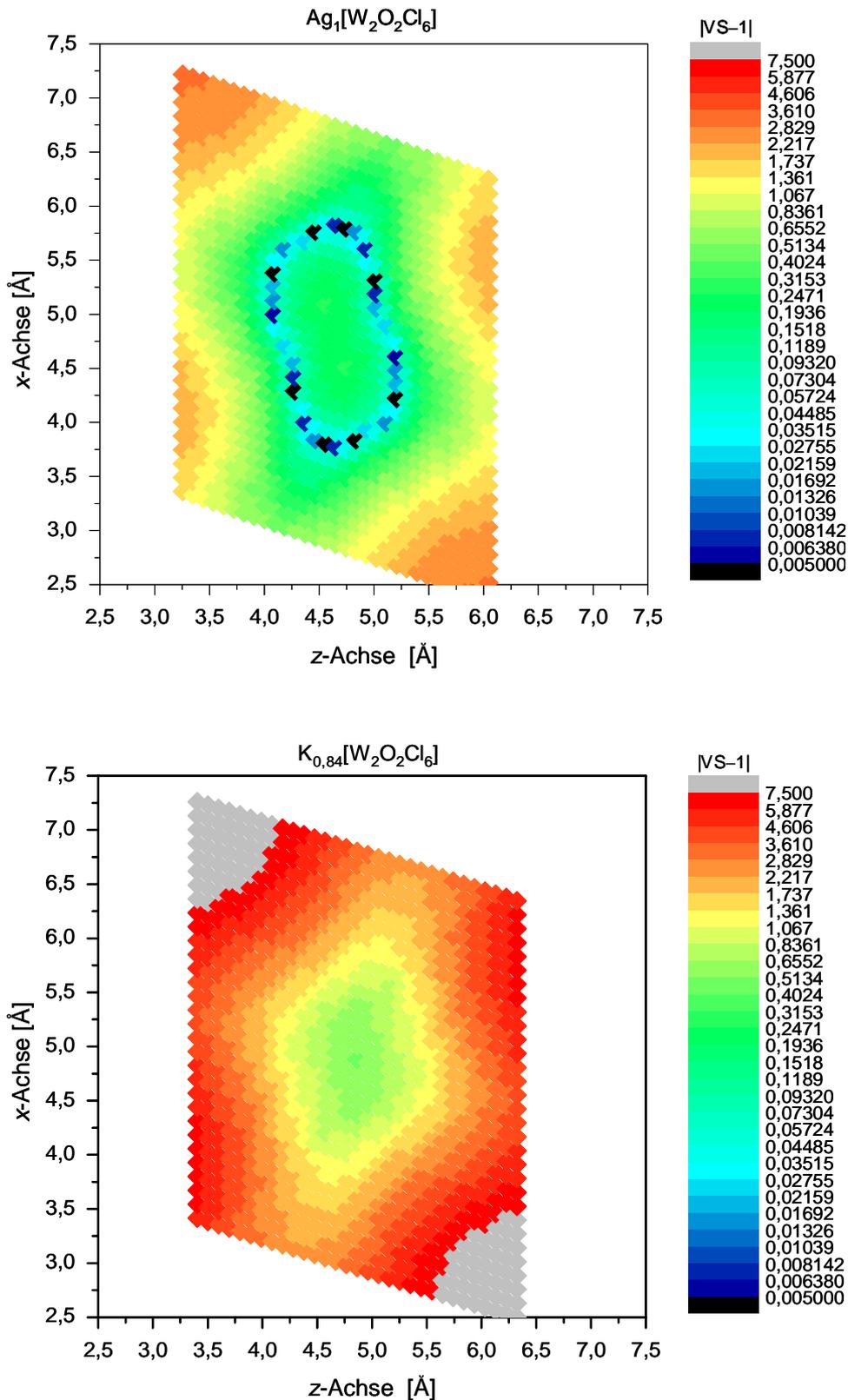


Abbildung 3-29: Valenzsummenkarten der (010) -Ebene der Umgebung der Kationen in den Strukturen von $\text{Ag}_{1,0}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ bzw. $\text{K}_{0,84}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ (Zur Berechnung siehe Text). Der Wertebereich der Datenpunkte beträgt in Einheiten des Kristallkoordinatensystems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

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

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

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

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

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

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

^{iv} M. Jansen, *Angew. Chem.*, **99**, 1136-1149 (1987).

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

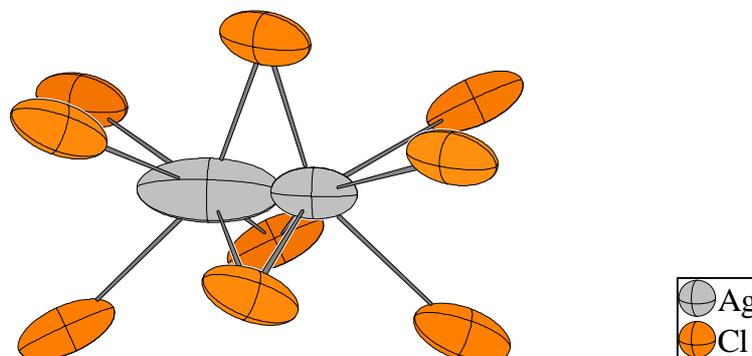


Abbildung 3-30: Ausschnitt aus der Struktur von Ag_3YCl_6 ⁱ. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

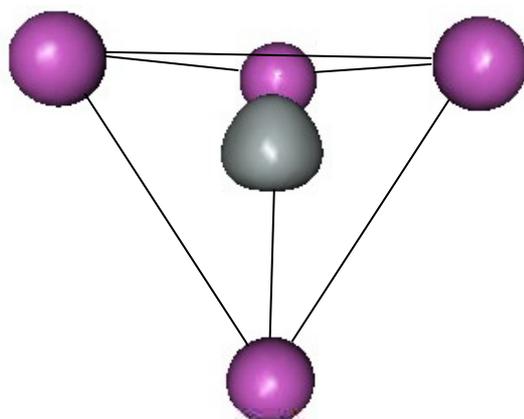


Abbildung 3-31: Auslenkungstensor 3. Ordnung des Silberatoms (grau) in der Struktur von $\beta\text{-AgI}$ (294 K) mit koordinierenden Iodatomen (violett)ⁱⁱ. Die Auslenkungsellipsoide umfassen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

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

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

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

ⁱⁱⁱ R. Glaum, P. Brinkmann, *Staatsexamensarbeit P. Brinkmann*, Universität Bonn (2005).