

Synthesen, Strukturen und Eigenschaften von Chlorid- und Oxidchloridverbindungen des Niobs

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von
Markus Ströbele

Tag der mündlichen Prüfung:	14. Dezember 2001
Dekan:	Prof. Dr. H. Probst
Referent:	Prof. Dr. H.-J. Meyer
Korreferent:	Prof. Dr. J. Strähle

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 1997 bis Dezember 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer

danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, die angenehmen Arbeitsbedingungen, die ständige Gesprächsbereitschaft und die bei den durchgeführten Arbeiten gewährten weitreichenden Freiheiten.

Mein Dank gilt weiterhin

Prof. Abdessadek Lachgar, Wake Forest University, NC für die gewährte Gastfreundschaft und die fachliche Unterstützung während meines USA-Aufenthaltes.

Dr. Jochen Glaser für seine Hilfe bei Fragen zu Pulververfeinerung und Magnetismus.

Björn Blaschkowski für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bernd Sailer für die Unterstützung bei der Anfertigung der magnetischen Messungen.

Frau Katharina Gibson für die Überwindung organisatorischer Hürden und die guten russisch-deutschen Übersetzungen.

Dem gesamten AK Meyer für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Herrn H.-J. Kolb für das Anfertigen der DTA-Untersuchungen und die gute Zusammenarbeit bei der Bedienung des Einkristalldiffraktometers.

Herrn Michael Holzapfel für seine unverzichtbare Hilfe bei der Anfertigung der Cyclovoltammogramme.

- und allen anderen, die mir geholfen haben und hier nicht genannt sind.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung</i>	1
2	<i>Allgemeiner Teil</i>	4
2.1	Verwendete Edukte	4
2.2	Verwendete Geräte	5
2.3	Computerprogramme/Datenbanken	6
3	<i>Experimenteller Teil</i>	7
3.1	Nb₃Cl₈	7
3.1.1	Synthese	7
3.1.2	Charakterisierung	8
3.1.3	Ergebnisse und Diskussion	10
3.2	LiNb₆Cl₁₉	12
3.2.1	Synthese	12
3.2.2	Charakterisierung	13
3.2.3	Strukturbeschreibung	16
3.2.4	Magnetische Messungen	20
3.2.5	Elektronische Strukturen von Nb ₃ Cl ₈ und LiNb ₆ Cl ₁₉	21
3.2.6	Reversible Lithiumeinlagerung in LiNb ₆ Cl ₁₉	25
3.2.7	Ergebnisse und Diskussion	26
3.3	Metallorganische Derivate mit [Nb₆Cl₁₈]-Ionen	32
3.3.1	Synthesen	32
3.3.2	Strukturbeschreibung	32
3.3.3	[Li(12-Krone-4) ₂][Li(12-Krone-4)(OH ₂) ₂][Nb ₆ Cl ₁₈]	34
3.3.4	[Li(15-Krone-5) ₂ (OH ₂) ₃][Nb ₆ Cl ₁₈]	37
3.3.5	[(18-Krone-6) ₂ (O ₂ H ₅) ₃][Nb ₆ Cl ₁₈]	38
3.3.6	Kristallstrukturanalysen	40
3.3.7	Magnetische Messungen	42
3.4	RbNb₄Cl₁₁	45
3.4.1	Synthese	45
3.4.2	Charakterisierung	45
3.4.3	Strukturbeschreibung	50
3.4.4	Elektronische Struktur	53
3.4.5	Magnetische Messung	55
3.5	Verbindungen des Typs A_xNbCl₆ (x = 2, 3)	56
3.5.1	Synthese der A ₃ NbCl ₆ -Verbindungen (A = K, Rb, Cs)	56

3.5.2	Synthese der A_2NbCl_6 -Verbindungen ($A = Na, K, Rb, Cs$)	57
3.5.3	Charakterisierung von K_3NbCl_6	57
3.5.4	Charakterisierung von Rb_3NbCl_6	60
3.5.5	Charakterisierung von Cs_3NbCl_6	62
3.5.6	Charakterisierung von Na_2NbCl_6	64
3.5.7	Charakterisierung der Verbindungen A_2NbCl_6 ($A = K, Rb, Cs$)	67
3.5.8	DTA/DSC-Untersuchungen	71
3.5.9	Strukturbeschreibung und Diskussion	72
3.6	Oxidhalogenide des Niobs	77
3.6.1	$K_{0,4}Nb_6Cl_{12}O_2$	77
3.6.2	$NbOCl_3$	83
3.7	Das System Mo-Cl	89
3.8	$LiMo_6Cl_{13}$	89
3.8.1	Synthese	89
3.8.2	Charakterisierung	90
3.8.3	Strukturbeschreibung und Ergebnisse	91
4	Zusammenfassung	94
5	Anhang	96
5.1	Abkürzungsverzeichnis	96
5.2	Definitionen von R-Werten und Auslenkungsparametern	97
5.3	Tabellen der Lage- und Auslenkungsparameter	99
6	Publikationsliste	115
7	Literaturverzeichnis	116

1 Einleitung

Niob und Molybdän bilden eine Vielzahl von Metallhalogeniden, darunter auch eine reiche Auswahl von Metallhalogeniden mit Clustern, in denen Metall-Metall-Bindungen vorliegen [1, 2]. Grundkörper dieser Strukturen ist das MeX_6 -Oktaeder, wie es z.B. in den Verbindungen A_2NbCl_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [3, 4] (**Abbildung 1a**) vorliegt. Die Dimerisierung zweier MeX_6 -Oktaeder über eine gemeinsame Kante oder Fläche ergibt Motive, die z.B. aus den Verbindungen NbCl_4 [5] (**Abbildung 1b**) und $\text{Cs}_3\text{Nb}_2\text{Cl}_9$ [6] (**Abbildung 1c**) bekannt sind. Die Kombination von drei Oktaedern ergibt Metalldreiringe wie sie z.B. in den Verbindungen Nb_3Cl_8 [7] (**Abbildung 1d**) oder $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ [8] (**Abbildung 1e**) vorliegen, und die sich wiederum als neue Baueinheiten verwenden lassen. Die Verknüpfung von vier Oktaedern liefert rautenförmige Metallcluster, die sich als Strukturmotiv z.B. in den Verbindungen $\text{CsNb}_4\text{Cl}_{11}$ [9] und $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ (**Abbildung 1f**) finden. Die Kombination von fünf Oktaedern führt zu einer Struktur mit einem quadratisch-pyramidalen Metallcluster, wie in der Verbindung $(\text{but}_4\text{N})_2(\text{Mo}_5\text{Cl}_{13})$ [10] (**Abbildung 1g**). Die Kombination von sechs MeX_6 -Oktaedern führt zu oktaedrischen ($\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ [11] (**Abbildung 1h**) und $\text{LiMo}_6\text{Cl}_{13}$ (**Abbildung 1i**)) oder trigonal-prismatischen ($\text{A}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$ $\text{A} = \text{Tl}, \text{K}, \text{Cs}$ [12] (**Abbildung 1j**)) Metallclustern.

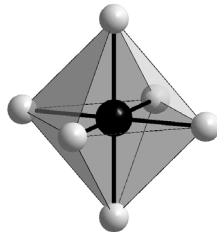
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese neuer Chlorid- und Oxidchlorid-Verbindungen des Niobs und Molybdäns sowie der Aufklärung ihrer Kristallstrukturen. Von besonderem Interesse waren hierbei Lithium-Verbindungen, auch im Hinblick auf ihren etwaigen Einsatz im Batteriesektor. Auch wurden die elektronischen Bedürfnisse der Verbindungen untersucht, da Clusterverbindungen bestimmte Anzahlen von Elektronen in Metall-Metall-bindenden Orbitalen haben. Modifizierungen dieser Elektronenzahlen von Clusterverbindungen sind im Hinblick auf die reversible Einlagerung von Lithium in die Strukturen interessant.

Ausgangspunkte waren zwei verschiedene Synthesemethoden:

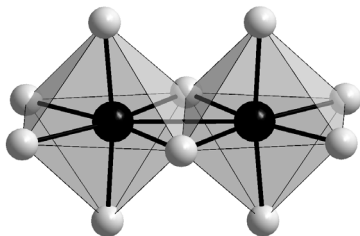
Zum einen die Synthese von Verbindungen über Feststoffreaktion, wobei als Ausgangsverbindungen die entsprechenden Metallhalogenide benutzt wurden. Die Reduktion der Halogenide zu den Clusterverbindungen sollte hierbei möglichst schonend erfolgen.

Der Einbau von Sauerstoff- anstelle von Halogenatomen wurde im Rahmen eines Austauschprojektes mit der Wake-Forest-Universität (USA) mit in die Zielsetzung übernommen.

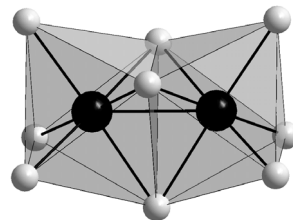
Des weiteren wurden Versuche zur Komplexierung von Lithium-Ionen in Lösung unternommen. Hierbei sollten Kronenether mit unterschiedlicher Ringgröße unter der Annahme verwendet werden, daß die „Fixierung“ der Lithium-Ionen mit zunehmender Ringgröße schwächer und möglicherweise eine Delokalisierung der Lithium-Ionen erreicht wird.



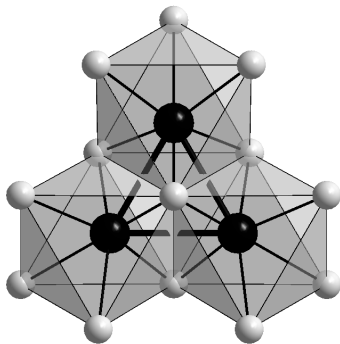
(a)



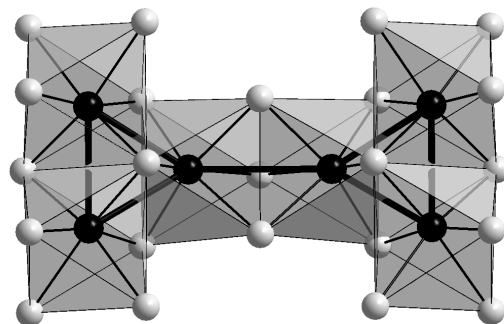
(b)



(c)



(d)



(e)

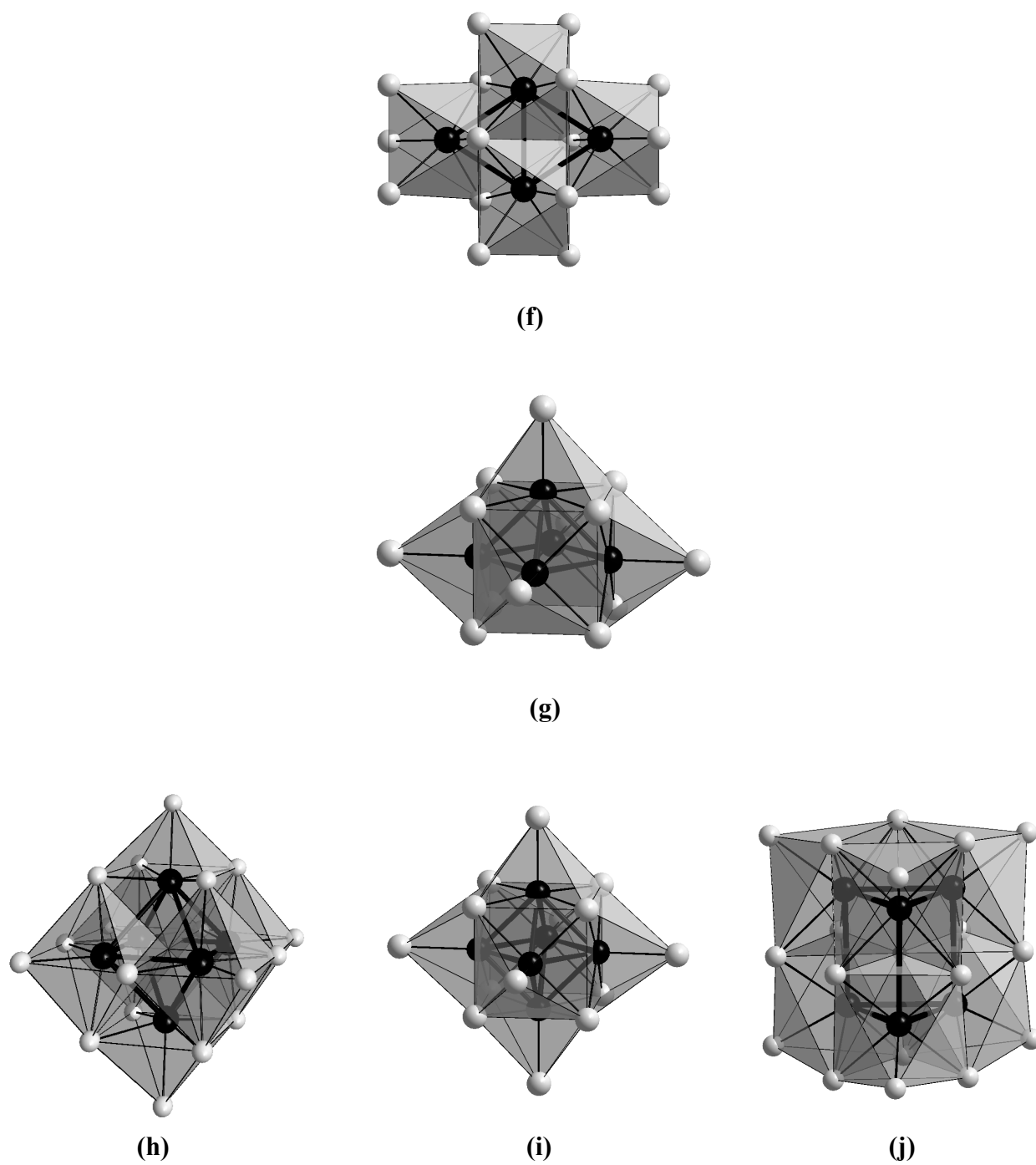


Abbildung 1 Die verschiedenen “Bauformen” für Niob- und Molybdänhalogenidcluster.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Verwendete Edukte

Edukt	Hersteller	Reinheit
12-Krone-4	Merck	99,5 %
15-Krone-5	Merck	99,5 %
18-Krone-6	Merck	99,5 %
2-Propanol (Isopropylalkohol)	Merck	99,7 %
Aceton	Merck	99,99 %
C (Graphit)	Alpha	99,999 %
CsCl	Merck	99,5 %
DBP (Dibutylphthalat)	Merck	> 99 %
Diethylether	Merck	99,5 %
KCl	Merck	99,5 %
Li	Strem	99,99 %
Li_2C_2^*	-	Röntgenrein
LiCl	Merck	99,5 %
Mo, Pulver, 3 – 7 micron	Strem	99,9 %
MoCl_5	Strem	99,6 %
NaCl	Merck	99,5 %
Nb, Pulver, - 60 mesh	Strem	99 + %
Nb_2O_5	Strem	99,99 %
NbCl_5	Strem	99,99 %
PTFE (Polytetrafluorethylen)	BASF	99,9 %
RbCl	Merck	99,5 %
SAB carbon black (Shawinigan Acetylene Black)	BASF	99,9 %

* Li_2C_2 :

Die Darstellung erfolgte durch Reaktion von Li-Metall (Strem, 99,99 %) mit Graphit (Alfa, 99,999 %) bei 900 °C über 12 h in einer Niobampulle.

2.2 Verwendete Geräte

- **Handschuhbox:** Braun LabMaster 130, Fa. M. Braun GmbH, Garching, Argon-Atmosphäre.
- **Stoe IPDS Einkristalldiffraktometer:** MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator sowie Röntgenlichtleiter, Stickstoffkühlmöglichkeit bis 100 K, Hochtemperaturmeßmöglichkeit bis 1100 K.
- **Nonius CAD 4 Einkristalldiffraktometer:** MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Stickstoffkühlmöglichkeit.
- **Siemens P4:** MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Stickstoffkühlmöglichkeit.
- **Stoe STADI P-Pulverdiffraktometer:** theta-theta-Geometrie, Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung, PSD (position sensitive detector), Bühler HDK S2 Reaktionskammer mit Pt-Heizband und Eurotherm-Temperaturregler.
- **Stoe STADI-P-Pulverdiffraktometer:** theta - 2 theta-Geometrie, Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung, Ge-Monochromator, PSD (position sensitive detector).
- **Magnetometer:** SQUID (superconducting quantum interference device), Fa. Quantum Design MPMS. Die Proben wurden unter Argon als Schutzgas in eine Gelatine kapsel gefüllt und unmittelbar nach dem Ausbringen aus der Handschuhbox vermessen.
- **MacPile Galvanostat Potentiostat:** Fa. CNRS Grenoble, Frankreich
- **TG/DTA:** Netsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 409
- **Öfen:** selbstgebaute Keramikröhrenöfen, rechnergestützte Ansteuerung [13]
selbstgebaute Kieselglasöfen, programmierbare Eurothermregler

2.3 Computerprogramme/Datenbanken

PowderCell for Windows, Version 2.3 (1.12.1999):

W. Kraus & G. Nolze, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin.

Diamond, Version 2.1 c (August 1999):

Fa. Crystal Impact GbR, Autor Klaus Brandenburg.

SHELX-97

G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination and Refinement, Univ. Göttingen 1997 [14].

WinPLOTTR (Mai 2000):

Programm zur Verfeinerung von Röntgenpulverdaten nach der Rietveldmethode, T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Leon Brillouin (CEA/CNRS), Gif-sur-Yvette, Frankreich.

FullProf Rietveld Profile Matching and Intensity Refinement Program, PC Version 3.5d, **Okt. 1998**. [15]

WinCAAO

Computer Aided Composition of Atomie Orbitalen for Windows [16]

BICON-CEDiT (August 1997):

Extended-Hückel Band Structure and Crystal Electronic Dipole Induced Transition Calculations, Martin Brändle, Ruedi Rytz and Gion Calzaferri, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, Switzerland.

WinXPow, Version 1.08: Diffraktometersoftware der Fa. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2001.

PDF: Pulverdatenbank des International Centre for Diffraction Data USA, Stand 1998.

MacPile A-3.22: Steuersoftware für MacPile-Geräte, Fa. Biologic, Grenoble

3 Experimenteller Teil

3.1 Nb₃Cl₈

Niobhalogenide der Zusammensetzung Nb₃X₈ sind für X = Cl, Br und I bekannt. Es sind zwei Modifikationen bekannt. Die Tieftemperaturform α -Nb₃X₈ ist für alle Beispiele von X [11], die Hochtemperaturform β -Nb₃X₈ ist nur für X = Br und I [17] belegt. Für α -Nb₃X₈ wird ein Homogenitätsbereich gemäß Nb_{3-x}X₈ mit $0 \leq x \leq 0,44$ angegeben [18]. Die Strukturen beider Modifikationen unterscheiden sich prinzipiell nur durch die Stapelung ihrer X–Nb–X-Schichtpakete. Strukturen von β -Nb₃X₈ enthalten sechs Schichtpakete, die von α -Nb₃X₈ nur zwei Schichtpakete längs ihrer Identitätsperiode. Obwohl diese Unterschiede bekannt sind, wurden von α -Nb₃X₈ bisher keine genauen Strukturdaten veröffentlicht [18]. Einkristalle von Nb₃Cl₈ zeigen ausgeprägtes Schichtenwachstum mit typischen Anisotropiefaktoren zwischen 10² und 10³ und der Tendenz parallel zu den Schichtebenen zu Mehrlingen zu verwachsen.

Die trigonalen Niobcluster in Nb₃X₈ enthalten sieben Elektronen/Cluster. Wie Berechnungen der elektronischen Struktur von Nb₃X₈ zeigen, können aber bis zu acht Elektronen/Cluster bindende Energiezustände besetzen [19]. Über die chemische Interkalation von Natrium in α -Nb₃Cl₈ wurde berichtet [20, 21].

3.1.1 Synthese

Die Verbindung entsteht aus Reaktionsgemengen mit der formelgemäßen Zusammensetzung Nb₃Cl₈ aus Nb-Metallpulver (Strem, 99,99 %) und NbCl₅ (Alfa, 99,99 %, innerhalb einer geschlossenen Glasampulle sublimiert). Das Eduktgemenge wurde in einem Handschuhkasten unter trockenem Argon eingewogen, in Kieselglasampullen eingefüllt und danach unter Vakuum darin eingeschmolzen, wobei die durchschnittliche Ansatzgröße bei 250 mg Eduktgemenge lag. Synthesen erfolgten bei 700 °C mit 2 Tagen Reaktionszeit. Zusätze von LiCl förderten die Kristallisation und lieferten dünne, aber gut ausgeprägte plättchenförmige Einkristalle von (α -)Nb₃Cl₈. Präparate von Nb₃Cl₈ verhalten sich gegen Luft stabil.

Reaktionen mit Lithium-Metall gemäß der Zielzusammensetzung *LiNb₃Cl₈* ergaben bei 700 °C LiCl und Li₂Nb₆Cl₁₆ [22]. Bei Temperaturen zwischen 700 °C und 800 °C entstanden LiNb₆Cl₁₅ [23] und Li₂Nb₆Cl₁₆. Oberhalb von 900 °C bildeten sich Gemische aus LiNb₆Cl₁₅, Nb₆Cl₁₄ und LiCl. Bei der Verwendung unterschiedlicher Mengen von Lithium-Metall entstanden im Temperaturbereich 700 -

800 °C Produktgemenge aus LiCl , $\alpha\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$, $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$, $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{15}$ und $\text{Li}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}$. Mit Hilfe der Indizierungen der Pulverdiagramme konnte nicht geklärt werden, ob bei den hierbei erhaltenen Nb_3Cl_8 -Präparaten eine mit Lithium interkalierte Variante der (α -) Nb_3Cl_8 -Struktur entstanden war, da nicht mit Sicherheit davon auszugehen war, daß dadurch eine signifikante Änderung der Gitterkonstanten resultieren würde. Einkristallstrukturanalysen sollten Informationen über die Präsenz von Lithium-Ionen in den Nb_3Cl_8 -Präparaten liefern.

3.1.2 Charakterisierung

Plättchenförmige Einkristalle von Nb_3Cl_8 wurden unter Argon in Glaskapillaren eingebracht und mit einem Röntgendiffraktometer (IPDS, Stoe) untersucht. Untersuchungen an verschiedenen Einkristallen ergaben keine Hinweise auf die Präsenz von Lithium-Ionen. Die hier präsentierten Angaben stammen aus einer Strukturverfeinerung bei 100 K. Nb_3Cl_8 kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ (Nr. 164) mit $Z = 2$ und $a = b = 672,95(7)$ sowie $c = 1223,2(2)$ pm. Bei Raumtemperatur wurden für einen Einkristall die Gitterkonstanten $a = b = 674,38(8)$, $c = 1229,1(2)$ pm ermittelt. Die Strukturbestimmung und die anisotrope Verfeinerung aller Atome wurden mit den SHELX-Programmsystemen [14] durchgeführt. Die Verfeinerung des Besetzungsfaktors von Niob konvergierte gegen Vollbesetzung der Lage. Daten zur Kristallstrukturbestimmung sind in **Tabelle 1**, Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter in **Tabelle 2**, ausgewählte Bindungslängen in **Tabelle 3** angegeben. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in **Tabelle 42** im Anhang aufgeführt.

Tabelle 1 Daten zur Kristallstrukturanalyse von Nb_3Cl_8 .

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe, Z	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$ (Nr. 164), 2
Gitterkonstanten in pm	$a = b = 672,95(7)$ $c = 1223,2(2)$
Formelgewicht in g/mol	562,33
Röntgenographische Dichte in g/cm^3	3,393
Kristallgröße in mm^3	0,15 x 0,15 x 0,05
Volumen in nm^3	0,47972(9)
Absorptionskoeffizient in mm^{-1}	5,676
Datensammlung	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	$\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 71,073$ pm), Graphit
Meßtemperatur in K	100,0(2)

Meßbereich in °	$3,5 < \Theta < 24,05$
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisation, Lorentz
Anzahl der gemessenen Reflexe	3367
Anzahl der unabhängigen Reflexe	327 [$R_{\text{int}} = 0,0696$]
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\Theta = 24,05^\circ$	98,2 %
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 7, -6 \leq k \leq 7, -14 \leq l \leq 13$
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten, Einschränkungen, Parameter	327, 0, 25
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0268, wR_2 = 0,0638$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0289, wR_2 = 0,0643$
Goodness-of-fit	1,084
Max. Verschiebung	$< 0,0005$
Max. und Min. Restelektronendichte in $e^-/\text{\AA}^3$	1,27 und -1,16

Tabelle 2 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (in $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) für Nb_3Cl_8 .

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Nb	6i	0,5276(1)	0,0552(1)	0,2468(1)	0,0039(3)
Cl(1)	2d	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,0979(2)	0,0044(5)
Cl(2)	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,3565(2)	0,0055(6)
Cl(3)	6i	0,6716(3)	-0,1642(1)	0,1360(1)	0,0060(4)
Cl(4)	6i	0,3358(3)	0,1679(1)	0,3805(1)	0,0063(4)

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen für Nb_3Cl_8 (in pm).

Nb–Nb	280,8(1)
Nb–Cl(1)	243,8(2)
Nb–Cl(2)	263,2(1)
Nb–Cl(3)	252,7(1)
Nb–Cl(4)	242,8(1)

3.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur von Nb_3Cl_8 entspricht einer Defektvariante vom CdI_2 -Typ. Die Chloratome bilden das Motiv einer hexagonal dichten Packung. Jede zweite Oktaederlückenschicht ist zu drei Vierteln mit Niobatomen besetzt. Die Niobatome sind aus den Oktaederschwerpunkten verschoben und bilden trigonale Cluster (**Abbildung 2**).

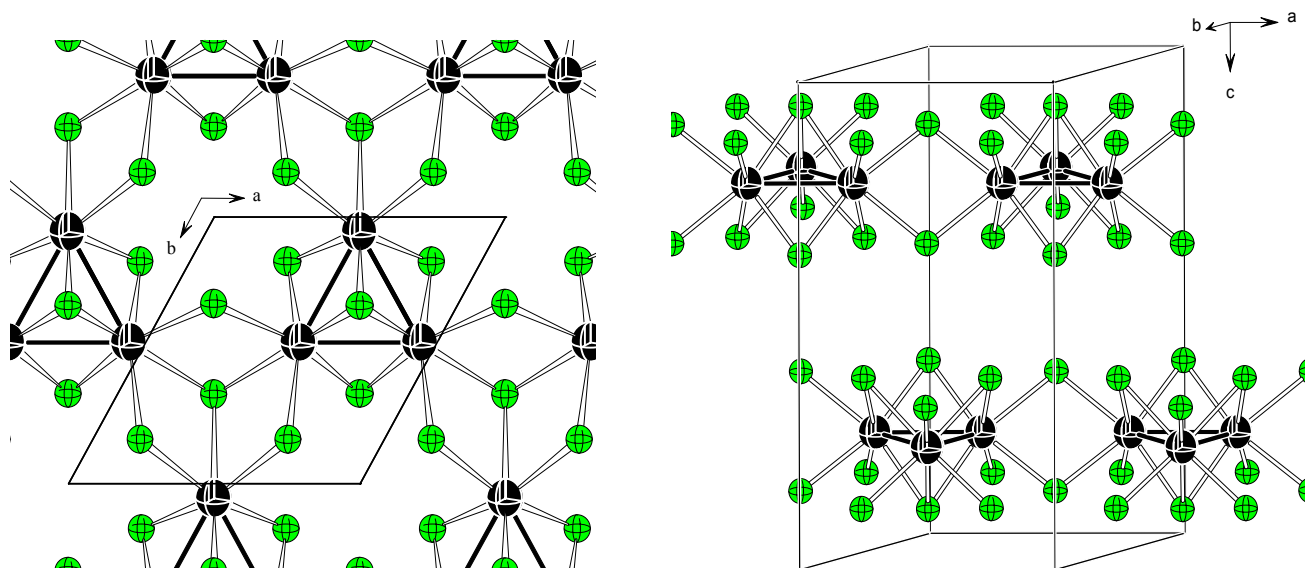


Abbildung 2 Ein Cl–Nb–Cl-Schichtpaket (links) und die Schichtenabfolge (rechts) in der Elementarzelle der Struktur von $\alpha\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$.

Da die vier bindenden Metallzustände von Nb_3Cl_8 mit nur sieben Elektronen/Cluster besetzt sind kommt ein Einbau von Metallatomen in die Struktur in Betracht. Die Verbindung NaNb_3Cl_8 konnte durch chemische Einlagerung erzeugt werden [21].

Versuche zum Einbau von Lithium in Nb_3Cl_8 bei hohen Temperaturen ergaben die schon bekannten Verbindungen $\text{Li}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}$, $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{15}$ und $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$. Unter etwas milderer Reaktionsbedingungen wurde die neue Verbindung $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ dargestellt.

Da die elektronischen und strukturellen Voraussetzungen für den Einbau von Lithium in die Struktur von Nb_3Cl_8 geeignet erschienen, wurde eine elektrochemische Einlagerung bei Zimmertemperatur erprobt. Die Lithium-Einlagerung in die Nb_3Cl_8 -Schichtstruktur (**1**) erfolgte allerdings nicht topotaktisch. Von den Reaktionsprodukten aufgenommene Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigten Reflexe, die keine zuverlässigen Indizierungen erlaubten. Neu auftretende Interferenzen zeigten jedoch durch ihre kleinen 2θ -Winkel d-Werte von 2070 pm an.



Der Spannungsverlauf der fortschreitenden elektrochemischen Li-Einlagerung in Nb_3Cl_8 ist in **Abbildung 3** (unten) gezeigt. Um die einzelnen Einlagerungsstufen deutlich sichtbar zu machen, ist in **Abbildung 3** (oben) die 1. Ableitung der Kurve aufgetragen. Die Plateaus des Potentialverlaufs äußern sich in der 1. Ableitung als Maxima, die Übergänge von Plateau zu Plateau als Minima. An einem solchen Übergang kann eine Einlagerungsstufe als abgeschlossen gelten. Deutlich zu erkennen sind drei Einlagerungsschritte zu je etwa $x = 0,5$ Li pro Formeleinheit Nb_3Cl_8 . Bei 1,75 und 2,0 Li sind noch zwei weitere, weniger ausgeprägte Minima zu erkennen. Der elektronische Stabilitätsbereich der Nb_3Cl_8 -Struktur mit sieben bis neun Elektronen/Cluster läßt sich vor allem durch die metallzentrierten Energiezustände erklären, deren Besetzungsgrad einen geringeren Einfluß auf die Stabilität der Struktur ausübt als die Besetzung der Metall–Halogen-Energiezustände.

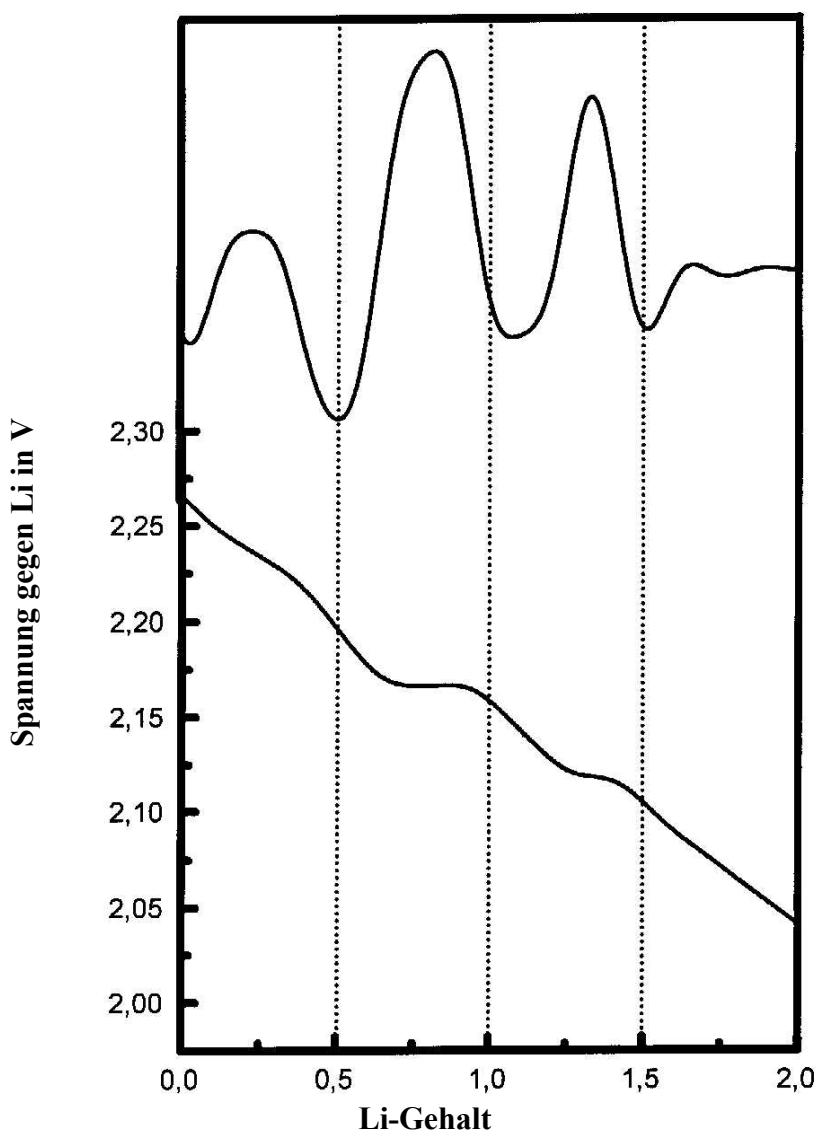


Abbildung 3 Spannungsverlauf bei der Li-Einlagerung in $\alpha\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$ (unten) und 1. Ableitung des Spannungsverlaufs (oben), aufgetragen gegen den Lithium-Gehalt von $\text{Li}_x\text{Nb}_3\text{Cl}_8$.

3.2 LiNb₆Cl₁₉

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von reduzierten Lithiumchloroniobaten und die Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften. Bekannt sind im System Li-Nb-Cl bereits die beiden Lithiumchloroniobate LiNb₆Cl₁₅ [23] und Li₂Nb₆Cl₁₆ [22].

3.2.1 Synthese

Ein Gemenge aus Nb-Pulver, NbCl₅ und Li₂C₂ wurde gemäß der formelgemäßen Zusammensetzung *LiNb₆CCl₁₉* in einer Handschuhbox unter trockenem Argon eingewogen. Das Gemenge wurde in eine Kieselglasampulle eingebracht und darin unter Vakuum eingeschmolzen, die Ampulle anschließend langsam (über sechs Stunden) im Rohrfen auf 530 °C aufgeheizt, bei dieser Temperatur 15 Stunden lang gehalten und danach langsam (über 36 Stunden) auf 300 °C abgekühlt. Im Anschluß wurde der Ofen abgeschaltet. Als Produkt lagen schwarze, stark verwachsene nadelförmige Kristalle der Verbindung LiNb₆Cl₁₉ vor.

Die Ausbeute betrug etwa 90 %, als Nebenprodukt wurde NbCl₄ röntgenographisch identifiziert.

Nach dem Öffnen der Ampulle wurde das Produkt mehrmals umgehend mit Isopropylalkohol gewaschen, um Kohlenstoff und andere Verunreinigungen (LiCl, NbCl₄) zu entfernen. Auf diese Weise wurde auch NbCl₄ herausgelöst, bevor es sich mit Luftsauerstoff zu Nb₂O₅ umsetzen konnte. Kristalle von LiNb₆Cl₁₉ verhielten sich gegen Luft, Wasser und verdünnte Säuren stabil. Da unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen starke (parallele) Verwachsungen der sehr dünnen, nadelförmigen Kristalle auftraten, wurden Darstellungsversuche bei höheren Reaktionstemperaturen erprobt. Dabei wurde festgestellt, daß sich LiNb₆Cl₁₉ oberhalb von 700 °C in Li₂Nb₆Cl₁₆ sowie nicht weiter charakterisierte Nebenprodukte zersetzt. Die alternative Syntheseroute über die Reaktion

$$\text{Nb} + \text{NbCl}_5 + \text{LiCl} \xrightarrow{550\text{ }^\circ\text{C}, 6\text{h}} \text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$$

erbrachte nur Ausbeuten von ca. 30 %.

3.2.2 Charakterisierung

Einkristalle von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ lagen als Nadeln vor und zeigten die starke Tendenz längs zu ihrer Wachstumsrichtung aufzuspalten, ähnlich wie NbCl_4 . Sorgfältig ausgewählte Einkristalle wurden unter Argon in Glaskapillaren eingebracht und mit einem Röntgendiffraktometer (IPDS, Fa. Stoe) untersucht. Die Strukturlösung und Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELX-97 [14]. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0,036$ und $wR_2 = 0,073$ für alle Reflexe und 79 verfeinerte Parameter. Weitere Daten zur Strukturlösung sowie Atomlagen sind in **Tabelle 4** und **Tabelle 5** angegeben, ausgewählte Bindungslängen können **Tabelle 6** entnommen werden. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in **Tabelle 43** im Anhang aufgeführt. Die höchste noch verbleibende Restelektronendichte betrug $1,9 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Eine partielle Besetzung dieser Lage mit Lithium ($\text{Li}(2)$: $4i$, $x = 0,3111(9)$, $y = 0$, $z = 0,206(4)$) kann nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 4 Kristallographische und röntgenographische Daten für $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$.

Raumgruppe, Z	Pmma (Nr. 51), 2
Gitterkonstanten	$a = 2814,6(1) \text{ pm}$ $b = 678,35(5) \text{ pm}$ $c = 641,39(3) \text{ pm}$
Formelgewicht in g/mol	1237,95
Röntgenographische Dichte in g/cm^3	3,357
Kristallgröße in mm^3	$0,1 \times 0,07 \times 0,01$
Volumen in nm^3	1,2246(1)
Absorptionskoeffizient in mm^{-1}	4,780
Datensammlung	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	Mo- K_α ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$), Graphit
Meßtemperatur in K	215,0(2)
Meßbereich in °	$2,89 < \Theta < 25,00$
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisation, Lorentzfaktoren
Anzahl der gemessenen Reflexe	9468
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1136 [$R_{\text{int}} = 0,0681$]
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\Theta = 25,00^\circ$	94,4 %
Indexbereich	$-33 \leq h \leq 33$, $-7 \leq k \leq 7$, $-7 \leq l \leq 7$

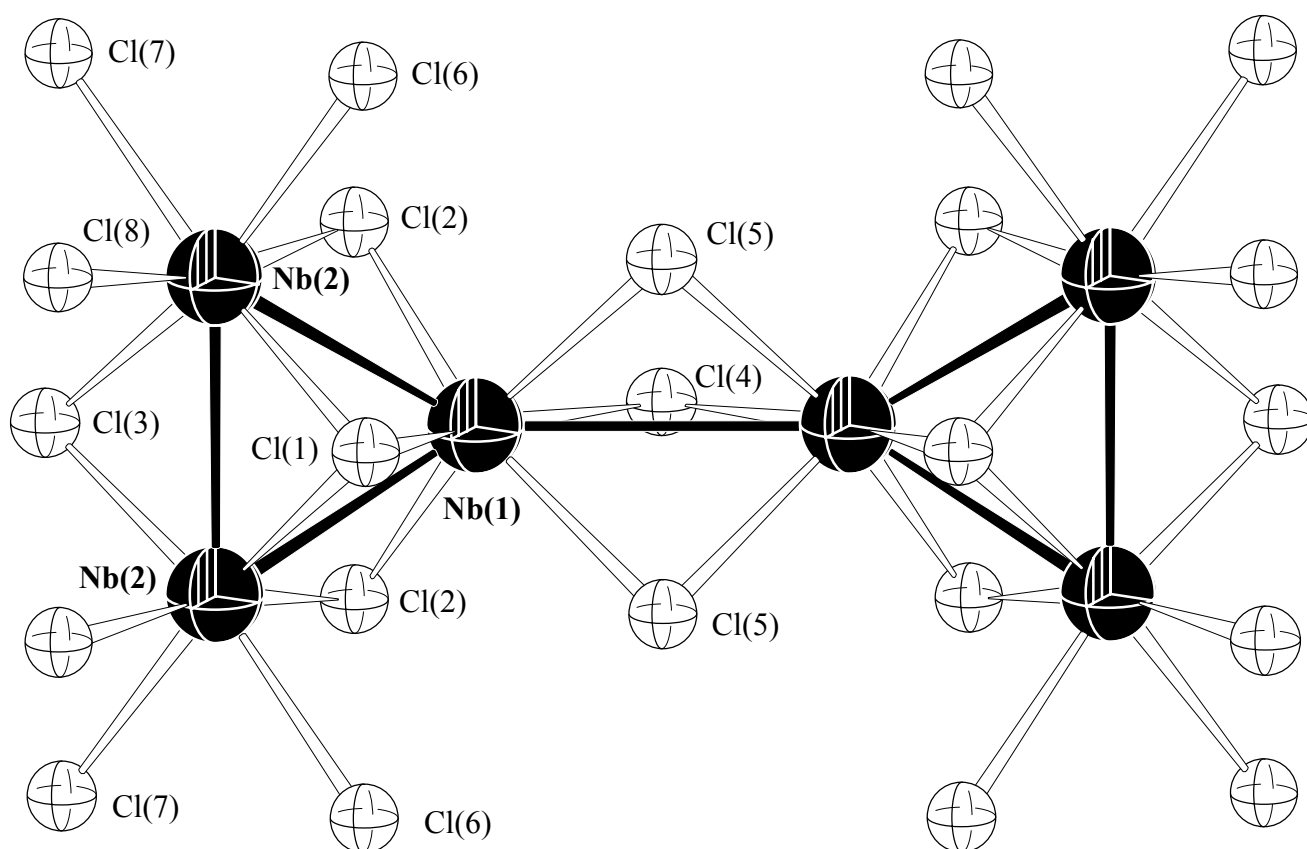
Absorptionskorrektur	X-RED/X-SHAPE, STOE
Transmissionskoeffizientenbereich	0,5441 – 0,8380
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten, Einschränkungen, Parameter	1136, 0, 79
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0284$, $wR_2 = 0,0689$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0359$, $wR_2 = 0,0726$
Goodness-of-fit	1,004
Max. Verschiebung	$< 0,0005$
Höchster Differenzpeak und Loch in $e^-/\text{\AA}^3$	1,86 und -0,57

Tabelle 5 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (in $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) für $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Nb(1)	4j	0,3103(1)	$\frac{1}{2}$	0,2132(1)	0,0147(2)
Nb(2)	8l	0,3943(1)	0,2857(1)	0,3411(1)	0,0140(2)
Cl(1)	4j	0,3455(1)	$\frac{1}{2}$	0,5601(2)	0,0159(4)
Cl(2)	8l	0,3492(1)	0,2461(2)	0,0188(2)	0,0168(3)
Cl(3)	4j	0,4489(1)	$\frac{1}{2}$	0,1612(2)	0,0176(4)
Cl(4)	2f	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	-0,0831(4)	0,0209(5)
Cl(5)	4k	$\frac{1}{4}$	0,2613(2)	0,3605(3)	0,0177(4)
Cl(6)	4i	0,3464(1)	0	0,4849(3)	0,0172(4)
Cl(7)	4i	0,4440(1)	0	0,1870(2)	0,0164(4)
Cl(8)	8l	0,4444(1)	0,2541(2)	0,6402(2)	0,0185(3)
Li(1)	2c	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0,017(7)

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen für $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ in pm.

Nb(1)-Nb(2)	289,3(1)	Nb(1)-Cl(1)	243,5(2)	Nb(2)-Li(1)	369,4(0)
Nb(1)-Nb(1)	339,6(1)	Nb(2)-Cl(1)	244,3(1)	Cl(8)-Li(1)	249,6(1)
Nb(2)-Nb(2)	290,8(1)	Nb(1)-Cl(2)	239,1(1)	Cl(7)-Li(1)	255,3(2)
		Nb(2)-Cl(2)	244,1(1)		
		Nb(2)-Cl(3)	241,1(1)		
		Nb(1)-Cl(4)	254,8(2)		
		Nb(1)-Cl(5)	252,9(1)		
		Nb(2)-Cl(6)	253,5(1)		
		Nb(2)-Cl(7)	258,6(1)		
		Nb(2)-Cl(8)	239,0(1)		

**Abbildung 4** Ansicht eines charakteristischen Fragmentes aus der Struktur von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$.

3.2.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ besteht aus kanten- und flächenverknüpften $[\text{NbCl}_6]$ -Oktaedern. Ihre Anordnung erzeugt das Motiv von parallel zueinander angeordneten Leitern (**Abbildung 5**). Die Lithium-Ionen sind verzerrt oktaedrisch von Chloratomen umgeben und verbrücken die Leitern in der a-b-Ebene zu Schichten. Entlang c sind die Leitern deckungsgleich gestapelt (**Abbildung 6**).

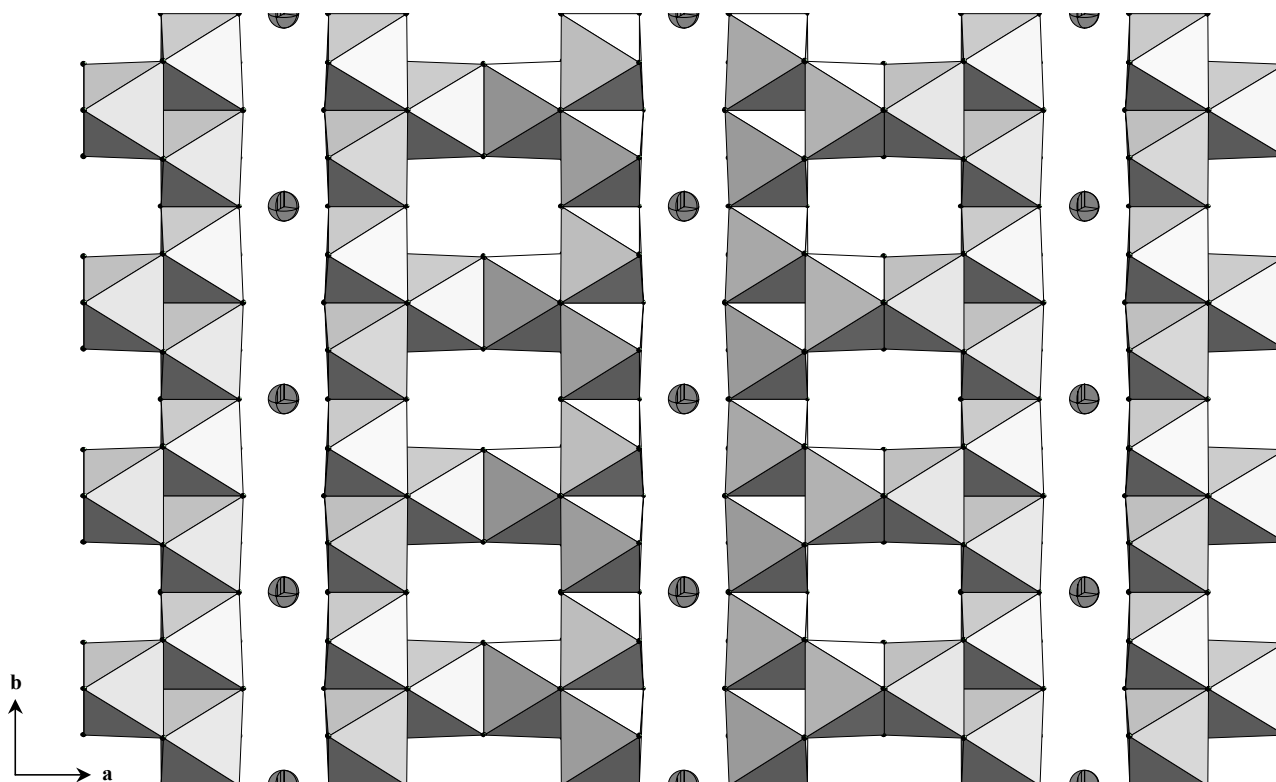


Abbildung 5 Die Struktur von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$, dargestellt aus kanten- und flächenverknüpften $[\text{NbCl}_6]$ -Oktaedern, die Leitern längs b bilden. Zwischen den Leitern liegen Lithium-Ionen (graue Kugeln).

Der Blick auf einen Ausschnitt einer Leiter lässt Strukturfragmente erkennen, die aus anderen Niobchloriden bekannt sind. Für genauere Betrachtungen wird eine Leiter in Stäbe und Sprossen unterteilt. Die Struktur der Leiterstäbe entspricht Einzelsträngen aus der Struktur von NbCl_4 . Die Leitersprossen entsprechen $[\text{Nb}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Fragmenten aus der Struktur von $\text{A}_3\text{Nb}_2\text{Cl}_9$ mit $\text{A} = \text{Rb}$ oder Cs . Kleinste gemeinsame Bausteine in den Strukturen sind verzerrte $[\text{NbCl}_6]$ -Oktaeder.

Die über gemeinsame Kanten verknüpften $[\text{NbCl}_2\text{Cl}_{4/2}]$ -Oktaederstränge der NbCl_4 -Struktur enthalten alternierend kurze und lange Nb–Nb-Abstände von 302,9(2) pm und 379,4(2) pm. Die kurzen Abstände kennzeichnen bindend assoziierte Nb–Nb-Paare längs zur Strangrichtung in der Struktur. Eine etwas stärker ausgeprägte Alternanz von Nb–Nb-Abständen lässt sich längs der Leiterstäbe mit den Abständen 290,8(1) pm und 387,6(1) pm in $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ zuordnen (**Abbildung 7**).

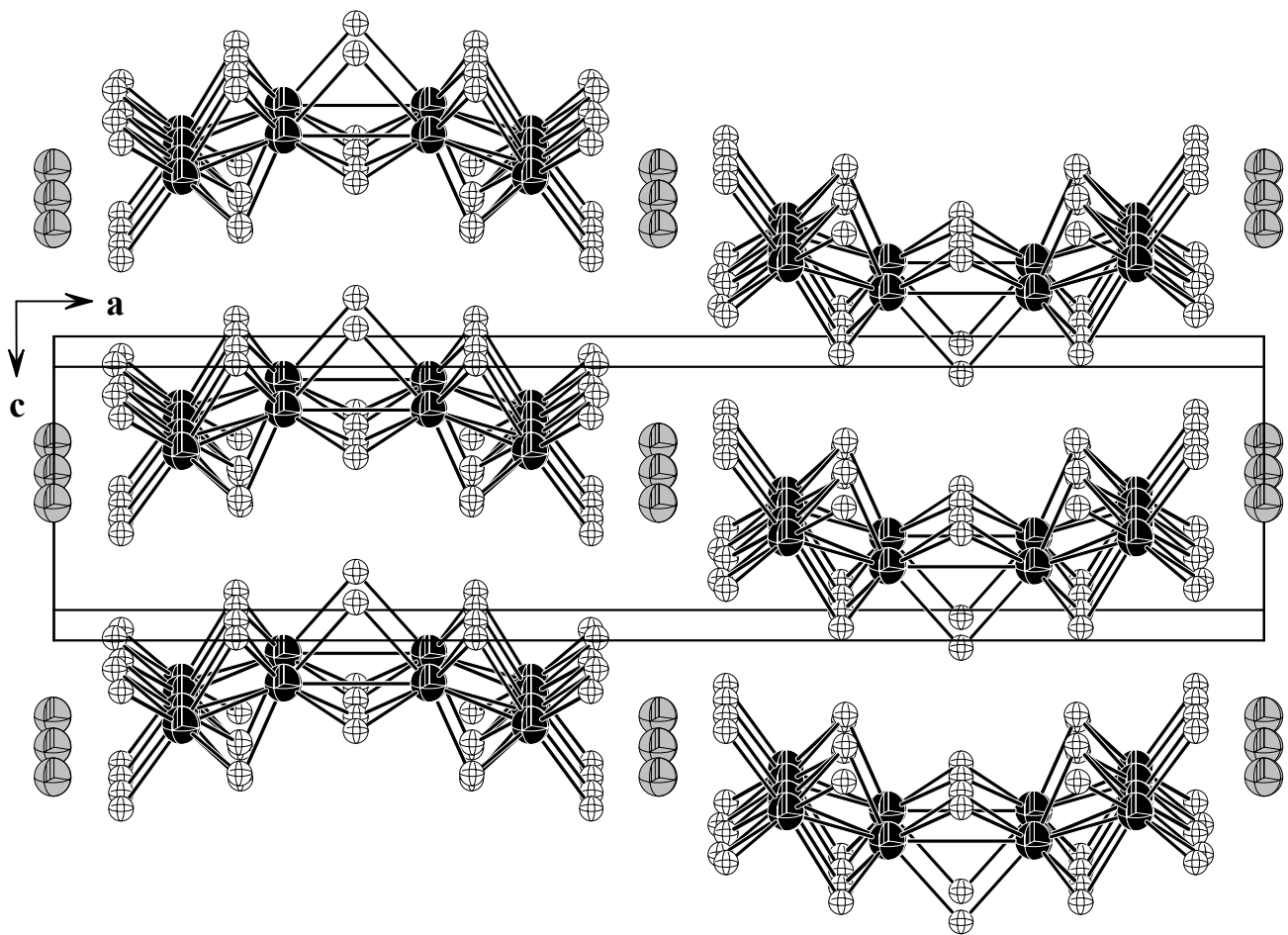


Abbildung 6 Stapelung von Leitern in der Struktur von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ längs c. Niobatome sind schwarz gezeichnet, Chloratome weiß, Lithium-Ionen grau.

Das charakteristische Fragment in der Struktur von $\text{A}_3\text{Nb}_2\text{Cl}_9$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) sind $[\text{NbCl}_3\text{Cl}_{3/2}]$ -Oktaeder, die über eine gemeinsame Fläche zu einem Dimer verknüpft sind (**Abbildung 7**). Dabei tritt ein kurzer Nb–Nb-Abstand von 269,7(1) pm auf. Das analog gebaute Strukturelement, welches die Sprossen der Leiterstruktur von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ kennzeichnet, enthält deutlich längere Nb–Nb-Abstände von 339,6(1) pm.

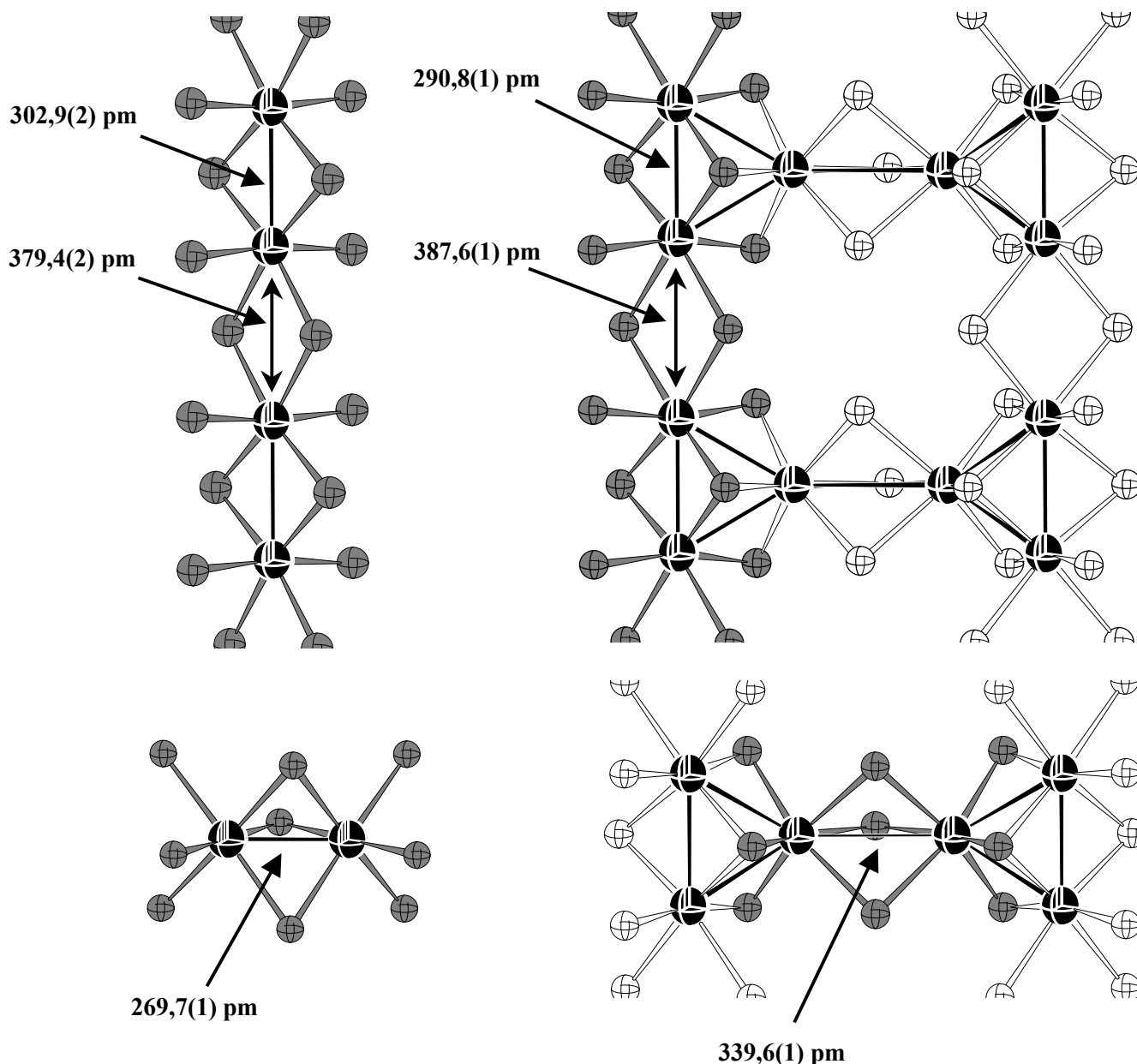


Abbildung 7 Ausschnitte aus einer $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}]^{3-}$ -Leiter mit spezifisch hervorgehobenen Strukturfragmenten (rechts) und Vergleiche mit den Strukturen von NbCl_4 (links, oben) und $[\text{Nb}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ (links, unten). Ausgewählte Nb–Nb–Abstände sind angegeben.

Die Kopplung der Stäbe und Sprossen miteinander erzeugt das Motiv einer Leiter. Dabei entstehen dreieckige Anordnungen aus Niobatomen, die aus der Struktur von Nb_3Cl_8 bekannt sind (**Abbildung 8**). Auch die Koordinationen der Niobatome durch Chloratome und die kurzen Nb–Nb-Kontakte in beiden Strukturen $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ ($d_{\text{Nb-Nb}} \approx 290$ pm) und Nb_3Cl_8 ($d_{\text{Nb-Nb}} \approx 281$ pm) entsprechen einander. Die Struktur von Nb_3Cl_8 besteht aus trigonalen Niobclustern mit sieben Elektronen pro Cluster. Eine Formeleinheit $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ enthält zwei dreieckige Niobcluster mit sechs

Elektronen pro Cluster. Die etwas größeren Nb–Nb-Abstände in den Clustern von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ könnten die Präsenz von nur sechs Bindungselektronen pro Cluster widerspiegeln oder auf andersartige Nb–Nb-Wechselwirkungen zwischen benachbarten trigonalen Clustern bzw. entlang der Stäbe oder der Sprossen zurückzuführen sein.

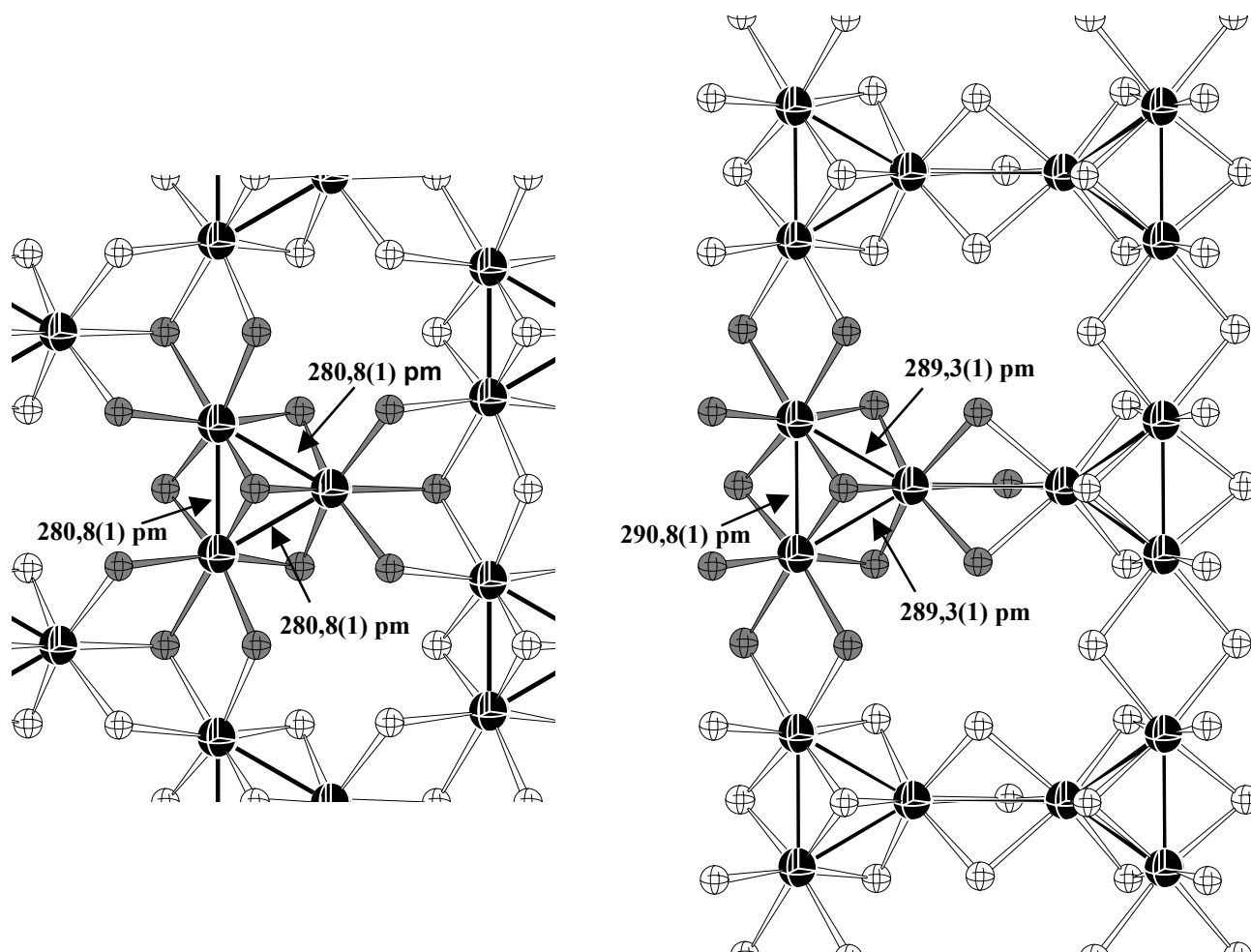


Abbildung 8 Ausschnitt aus einer $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}]$ -Leiter (rechts) und Projektion eines Schichtpakets der Struktur von $\text{Nb}_3\text{Cl}_{13}$ (links). In beiden Strukturausschnitten ist eine $[\text{Nb}_3\text{Cl}_{13}]$ -Einheit mit einem zentralen Niobcluster hervorgehoben. Ausgewählte Nb–Nb-Abstände sind angegeben.

Das Lithium-Ion $\text{Li}(1)$ (2c-Lage) ist von vier Chloratomen im Abstand von 249,6(1) pm und von zwei Chloratomen im Abstand von 255,3(1) pm umgeben, so daß ein gestrecktes Oktaeder resultiert (**Abbildung 9**). Die Freigabe des Besetzungsfaktors von $\text{Li}(1)$ ergab die Zusammensetzung $\text{Li}_{0,81(8)}\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$. Die höchste noch verbliebene Restelektronendichte befindet sich auf einer 4i-Lage ($x = 0,3111(9)$, $y = 0$, $z = 0,206(4)$) und könnte eine weitere, aber nur partiell besetzte Lithiumposition anzeigen. Diese Position für $\text{Li}(2)$ ist verzerrt quadratisch-pyramidal von

Chloratomen (2x Cl(2): 232(2) pm, 2x Cl(5): 266(2) pm, 1x Cl(6): 204(3) pm) mit einem ungewöhnlich kurzen Abstand von Cl(6) umgeben. Eine zuverlässige Verfeinerung der Besetzung dieser Position war nicht möglich. Da aber anhand von cyclovoltammetrischen Versuchen die reversible Einlagerung von bis zu vier Mol Lithium pro Formeleinheit $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ festgestellt wurde, ist von einer Besetzbarkeit dieser Lage mit zwei Li^+ pro Formeleinheit auszugehen.

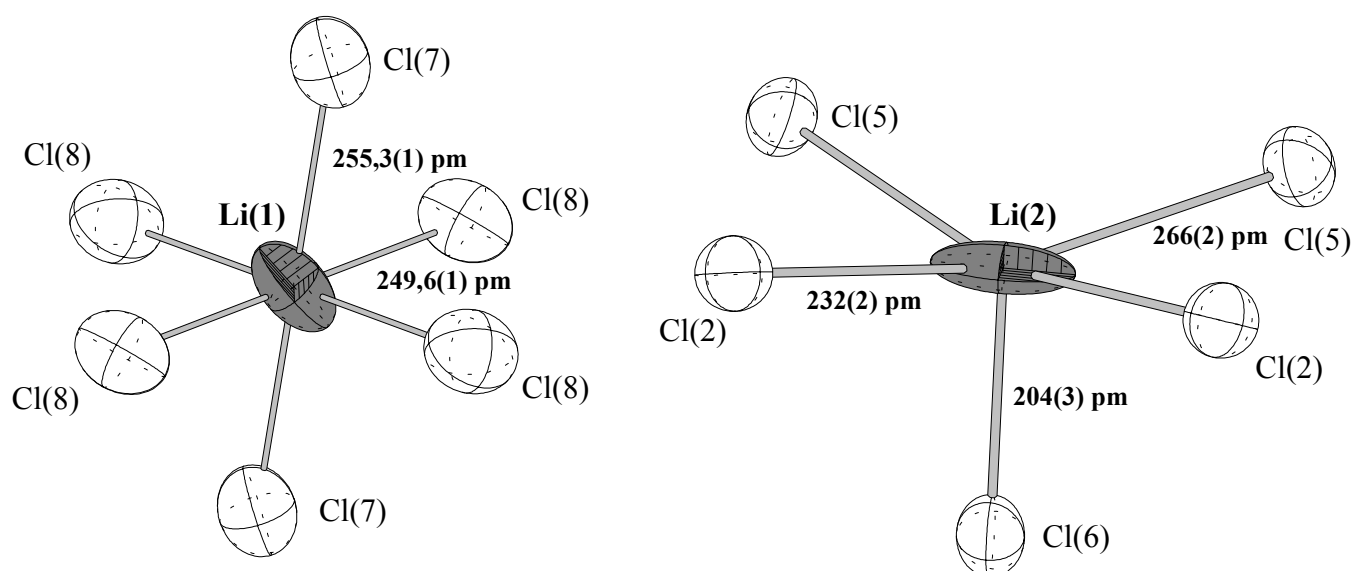


Abbildung 9 Umgebung von Li(1) und der möglichen Position von Li(2) mit Chloratomen (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

3.2.4 Magnetische Messungen

Eine Probe von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ (100,9 mg) wurde unter Schutzgas in eine Gelatine kapsel gefüllt und mit einem SQUID (superconducting quantum interference device; Fa. Quantum Design MPMS) bei 10000 Gauß im Temperaturbereich $10 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Nach Korrektur der diamagnetischen molaren Ionenssuszeptibilitäten [43] konnte aus der Auftragung von $\chi_{\text{mol, kor}} \cdot T$ gegen T (**Abbildung 10**) sowie aus dem positiven Vorzeichen von $\chi_{\text{mol, kor}}$ auf einen temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität geschlossen werden. Dieser wurde durch Extrapolation der Auftragung von $\chi_{\text{mol, kor}}$ gegen T , für $T \rightarrow \infty$ zu $713 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt. Ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus gleicher Größenordnung ist von Metallhalogeniden mit oktaedrischen Metallclustern bekannt [44, 24].

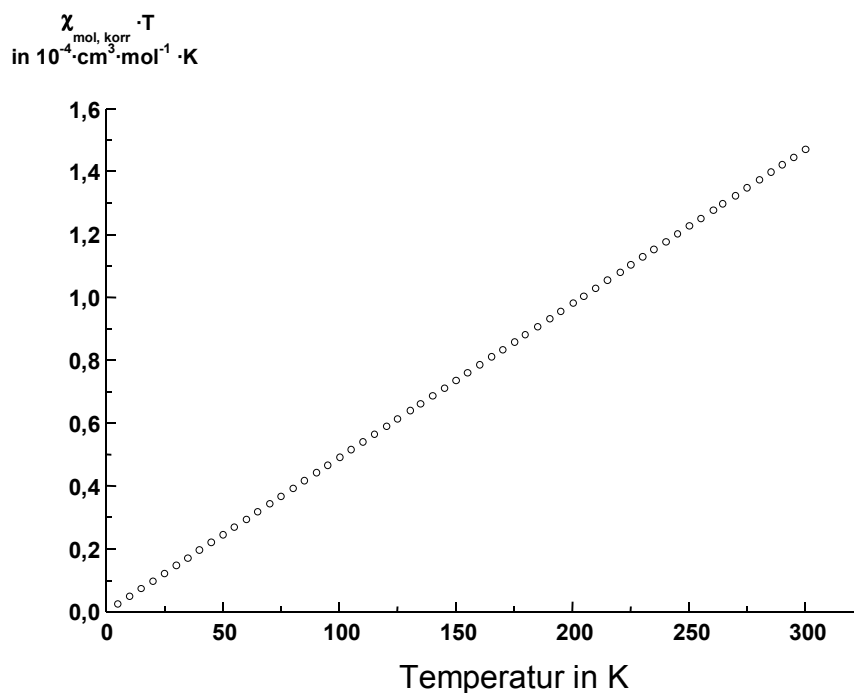


Abbildung 10 Temperaturabhängige paramagnetische Suszeptibilität von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$, aufgetragen als $\chi_{\text{mol, korrig}} \cdot T$ gegen T .

3.2.5 Elektronische Strukturen von Nb_3Cl_8 und $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$

Zur Analyse der Metallbindungen wurden Bandstruktur- [25] sowie Molekülorbitalrechnungen [26] an Nb_3Cl_8 und $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ durchgeführt und die berechneten Zustandsdichten, Überlappungspopulationen und Molekülorbitale miteinander verglichen. Die anhand einer zweidimensionalen Schicht von Nb_3Cl_8 berechnete Zustandsdichte stimmt mit der bereits bekannten überein [21]. Die von uns verwendeten Parameter [27] ergeben lediglich veränderte Absolutwerte der Energie.

Die berechneten Zustandsdichten und Nb–Nb-Überlappungspopulationen von Nb_3Cl_8 und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}]^-$ sind in **Abbildung 11** und **Abbildung 12** gegenüber gestellt. Betrachtet werden die metallzentrierten Energiezustände oberhalb des anionischen Valenzbandes. Die Energiebänder der Metallzustände verlaufen horizontal, d.h. es liegt elektronisch lokalisiertes Verhalten vor, weshalb Betrachtungen von Zustandsdichten und Überlappungspopulationen durch MO-Betrachtungen sinnvoll vertieft und verdeutlicht werden können. Für Nb_3Cl_8 entspricht die Besetzung der metallzentrierten Energiezustände drei gefüllten Energiebändern des unteren Energieblocks in **Abbildung 11** plus einem halbbesetzten Energieband im darüber liegenden Energieblock.

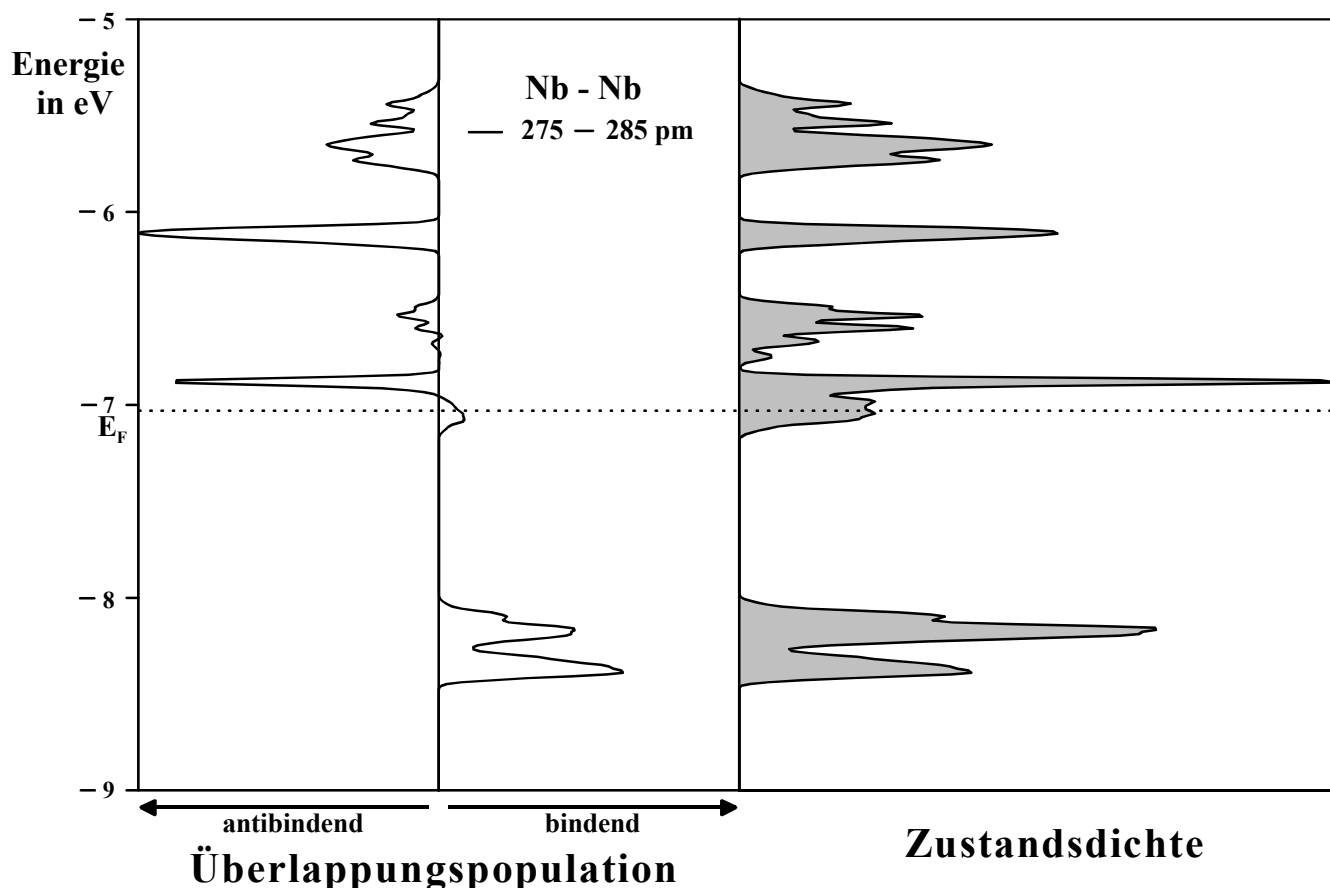
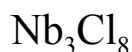


Abbildung 11 Zustandsdichte und Nb–Nb–Überlappungspopulation von Nb_3Cl_8 . Die Fermi-Energie ist als E_F markiert. Der Anteil der Nioborbitale an der Zustandsdichte ist grau gezeichnet.

Dieser Besetzungszustand ist in **Abbildung 11** durch die Fermi-Energie (E_F) markiert. Die daraus berechneten Überlappungspopulationen weisen für Nb_3Cl_8 (wie für Nb_3Br_8 [19]) bindende Energiezustände für bis zu acht Clusterelektronen aus. Bei acht Elektronen pro Cluster liegt demnach das elektronische Gleichgewicht für die Besetzung der Metallzustände. Zahlreiche Clusterverbindungen sind wie Nb_3Cl_8 in der Nähe ihres elektronischen Gleichgewichtes stabil und können Labilitäten für Phasenübergänge und Reduktions- oder Oxidationsempfindlichkeiten zeigen. Aufgrund der Präsenz von nur sieben Clusterelektronen in Nb_3Cl_8 kommt beispielsweise eine Reduktion in Betracht, die für NaNb_3Cl_8 belegt ist [20, 21].

Die für eine unendliche $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}]^-$ -Leiter berechnete Zustandsdichte zeigt die gegenüber Nb_3Cl_8 verdoppelte Anzahl von Energiebändern, was auch durch Aufspaltungen in der Zustandsdichte von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}]^-$ zum Ausdruck kommt. Für jeden der zwei dreieckigen Niobelcluster in $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}]^-$ resultieren sechs Elektronen. Dieser Besetzungszustand ($12e^-$ für zwei Nb_3 -Cluster) ist in

Abbildung 12 durch die Fermi-Energie markiert. Die höher liegenden metallzentrierten Energiezustände sind nichtbindend bzw. antibindend.

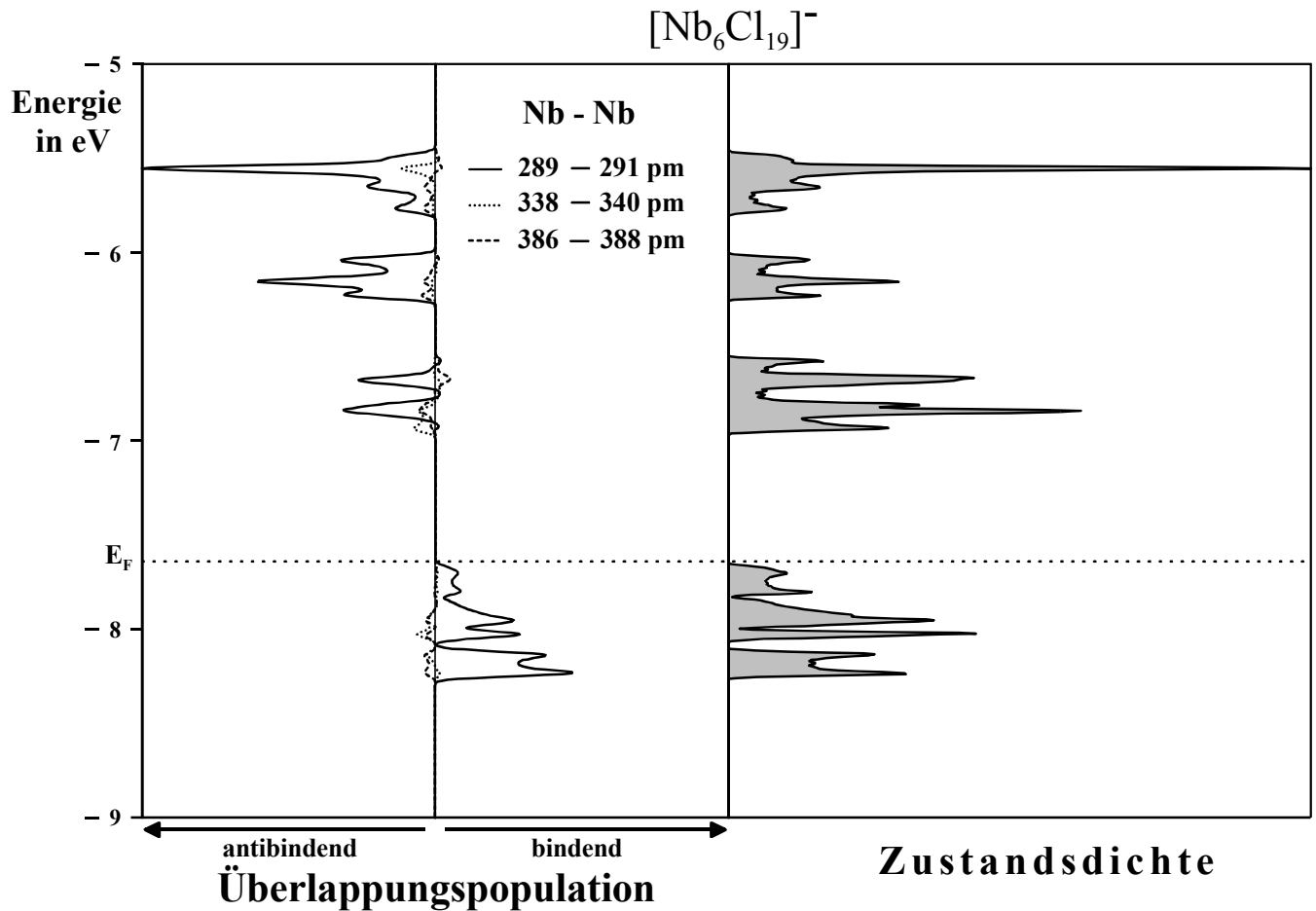


Abbildung 12 Zustandsdichte und Nb–Nb–Überlappungspopulationen von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}]^-$. Die Fermi-Energie ist als E_F markiert. Der Anteil der Nioborbitale an der Zustandsdichte ist grau gezeichnet.

Die unterschiedlichen Aufspaltungen der Energiezustände sind ein Maß für die Abweichungen der elektronischen Verhältnisse von Nb_3Cl_8 und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}]^-$. Hierfür sind zwei Gründe offensichtlich:

1. Wird ein bindendes Elektron aus den Metallzuständen von Nb_3Cl_8 entfernt, so werden die Bindungen über den Kanten der trigonalen Cluster geschwächt, was eine Aufweitung der Nb–Nb-Abstände zur Folge hätte. Die Aufweitung von rund 10 pm bei $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ gegenüber Nb_3Cl_8 würde die Orbitalüberlappungen vermindern. Dies läßt sich auch durch die bei den Berechnungen erhaltenen Werte der Überlappungspopulationen erkennen. Liegt der Wert für die Überlappungspopulation bei Nb_3Cl_8 noch bei 0,25, so reduziert sich dieser Wert für die Überlappung innerhalb eines Nb-Dreiringes in $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ – ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Dreiringen – auf 0,19 und mit Berücksichtigung der

Wechselwirkung zwischen den Dreiringen auf 0,18. Insgesamt reduziert sich die Überlappung also um ca. 25 %, der Niobabstand verlängert sich jedoch nur um ca. 3 %.

2. Durch die kürzeren Abstände zwischen benachbarten Niobclustern in $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ treten gegenüber Nb_3Cl_8 zusätzliche Wechselwirkungen zwischen Niobatomen auf, wodurch veränderte Orbitalmischungen resultieren. Gut ersichtlich ist dies aus dem Vergleich der Molekülorbitale in der Nähe der Fermienergie (**Abbildung 13**). Die Molekülorbitale der Niobcluster beider Verbindungen sind annähernd identisch. Für ein $[\text{Nb}_3\text{Cl}_{13}]^{5-}$ -Fragment aus der Struktur von Nb_3Cl_8 ordnen sich die besetzten Energiezustände mit steigender Energie gemäß der Abfolge $1a_1, 2, 2a_1$. Für zwei Nb_3 -Einheiten in $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{23}]^{5-}$ kommt es zu einer Verdopplung der Anzahl der Molekülorbitale und zusätzlich durch die schwach antibindenden Wechselwirkungen zwischen den Dreiringen zu Aufspaltungen der Energieniveaus.

Durch den Einfluß der nicht gezeigten Orbitalbeiträge von verbrückenden Halogenatomen resultiert für $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{23}]^{5-}$ eine geringfügig veränderte Abfolge der Energiezustände als aufgrund der reinen Metallorbitale zu erwarten wäre.

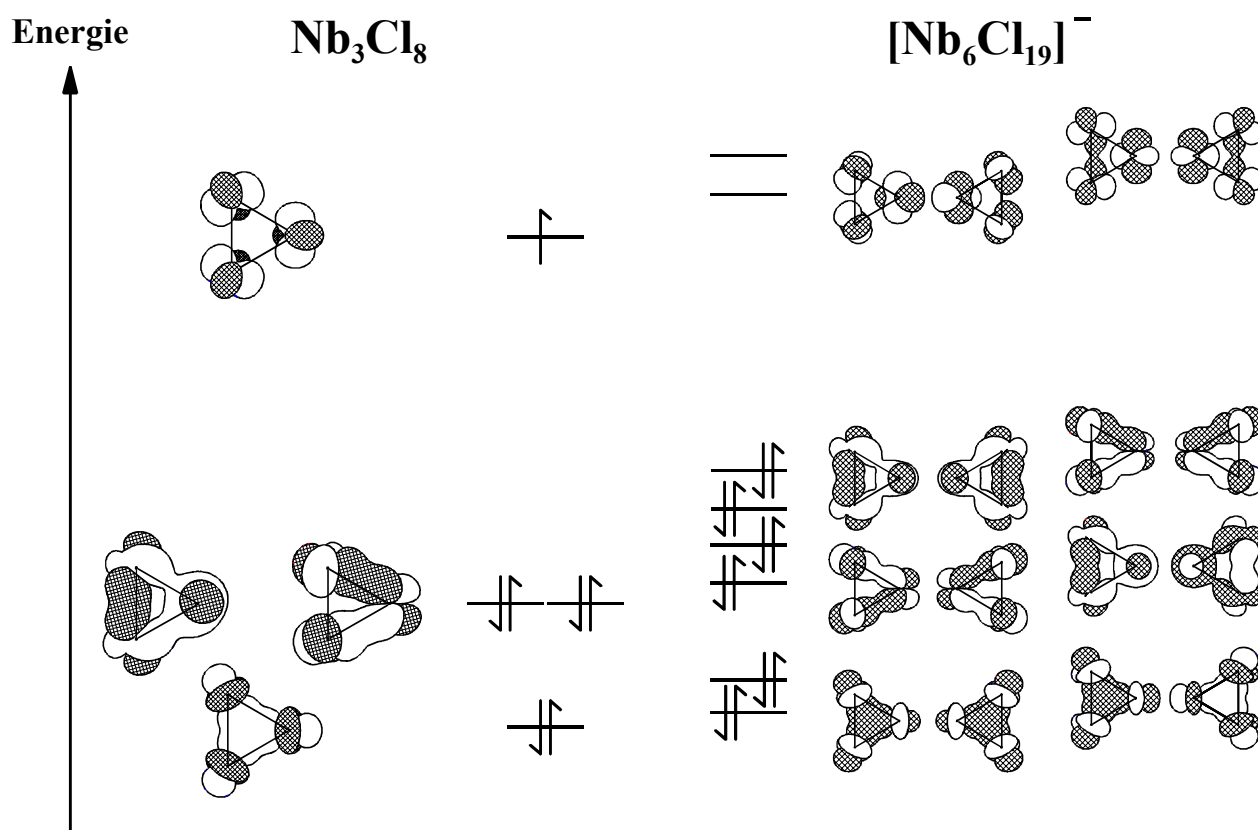


Abbildung 13 Vergleich der Molekülorbitale der dreieckigen Metallcluster einer $[\text{Nb}_3\text{Cl}_{13}]^{5-}$ -Einheit aus Nb_3Cl_8 mit denen einer $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{23}]^{5-}$ -Einheit aus $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$.

3.2.6 Reversible Lithiumeinlagerung in $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$

Die Berechnung der elektronischen Struktur von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ zeigte, daß im Vergleich zu den sieben Elektronen in Nb_3Cl_8 nur sechs Elektronen für den Nb_3 -Cluster und somit zwölf Elektronen pro Formeleinheit $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ in Metall-Metall-Zuständen zur Verfügung stehen. Nachdem Nb_3Cl_8 mit bis zu acht Elektronen stabil ist [19, 7] erschien eine Reduktion von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}]^-$ zu $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}]^{5-}$ möglich.

3.2.6.1 Versuchsdurchführung

$\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ wurde nach der oben beschriebenen Methode aus Nb-Metall (Strem, 99,99 %), NbCl_5 (Strem, 99,99 %) und Li_2C_2 dargestellt.

Für die Herstellung der Elektroden wurde das aktive Material mit PTFE-Pulver (BASF AG) und SAB carbon black (BASF, > 99,9 %) in einer Zusammensetzung von 50 % aktivem Material, 5 % PTFE und 45 % SAB Pulver gemischt. Das Gemisch (17,35 mg aktives Material) wurde auf ein Aluminiumnetz aufgepreßt (10 t/cm², Elektrodenoberfläche 1 cm²). Verwendet wurde eine Glaszelle mit drei Elektroden. Die $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ -Elektrode diente als Arbeits- und Lithiumfolie (jeweils 1 cm²) als Gegen- und Referenzelektrode. Als Elektrolyt wurde eine 1 M Lösung von LiClO_4 in Propylencarbonat verwendet. Der Wassergehalt des Elektrolyten lag unter 5 ppm (bestimmt durch Karl-Fischer-Titration). Die Lithiumeinlagerung wurde elektrochemisch durch Cyclovoltammetrie mit langsamem Spannungsvorschub durchgeführt. Bis zu 3,73 Mol Lithium pro Formeleinheit konnten mit hohem Reversibilitätsgrad zu einer Grenzzusammensetzung nahe $\text{Li}_5\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$ eingelagert werden.

Die Cyclovoltammetrie wurde auf einem MacPile Galvanostat Potentiostat (CNRS Grenoble, Frankreich), gesteuert durch die MacPile A-3.22 Software von Bio-Logic (Claix, Frankreich) durchgeführt. Es wurde eine Scanrate von 90 mV/h gewählt und der Versuch wurde in einem Spannungsbereich zwischen 3,5 und 1 V gegen Li/Li^+ über zwei volle Cyclen durchgeführt. Eine Vergleichsmessung einer Mischung von PTFE und SAB-Pulver ohne aktives Material bei den gleichen Bedingungen wurde zur Bestimmung des Untergrundes (Elektrolytreduktion sowie beginnende Lithiumeinlagerung in den Kohlenstoff) der Messung verwendet. Das Resultat wurde zur Korrektur der Meßdaten des aktiven Materials verwendet, um die exakte Berechnung der Lade- und Entladekapazität zu ermöglichen.

3.2.7 Ergebnisse und Diskussion

$\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ ist für eine reversible Lithiuminterkalation geeignet.

Nebeneffekte durch die verwendete Menge Kohlenstoff (SAB carbon black) wurden bei der Berechnung der elektrochemischen Kapazität durch eine Vergleichsmessung berücksichtigt (**Abbildung 15**).

Im Laufe der Lithiumeinlagerung waren drei gut aufgelöste Peaks bei 2,43 V, 2,22 V und 2,04 V gegen Li/Li^+ erkennbar. Eine schmale Schulter des dritten Peaks ist bei 1,98 V zu sehen.

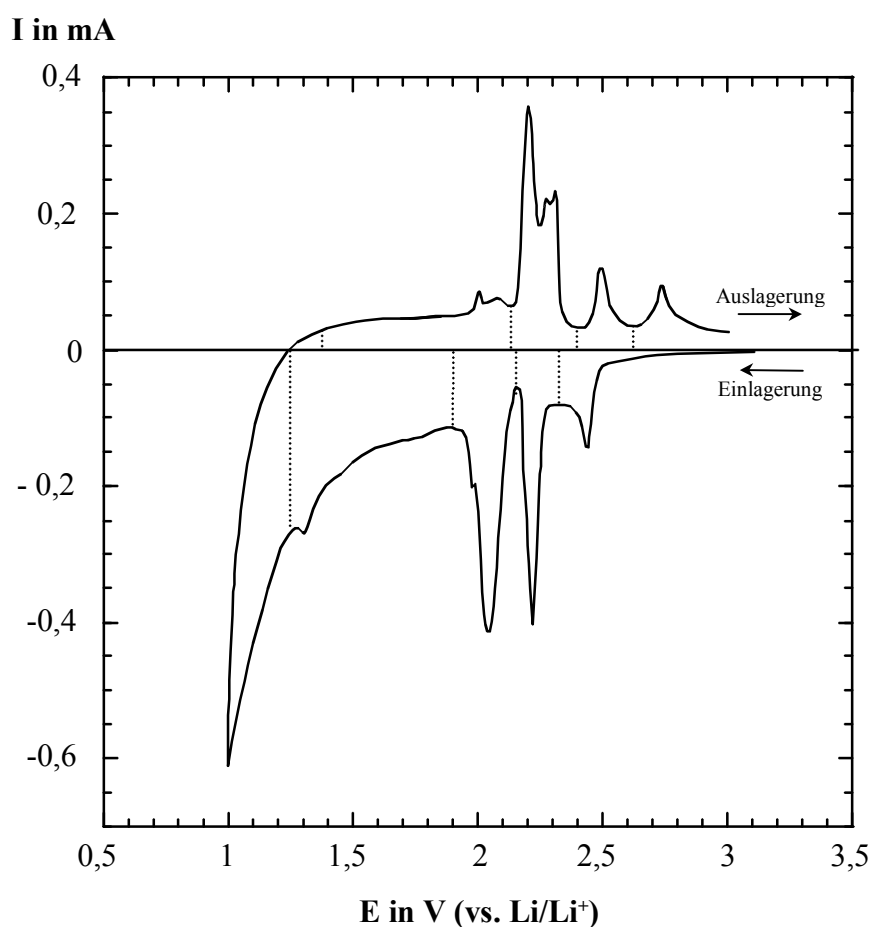


Abbildung 14 Darstellung des ersten Lade- und Entladezyklusses von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$.

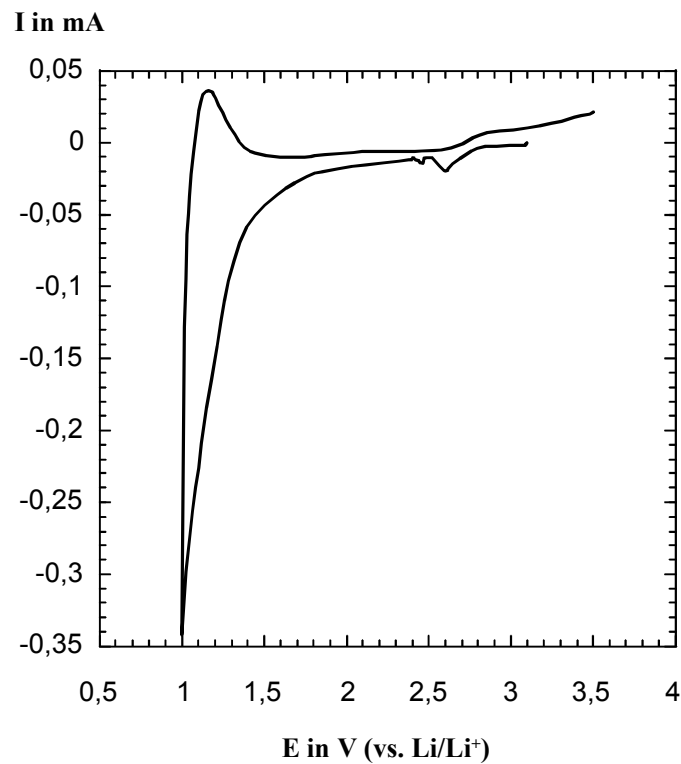


Abbildung 15 Reduktion/Oxidation der als Binder benutzten Carbon Black/PTFE-Mischung.

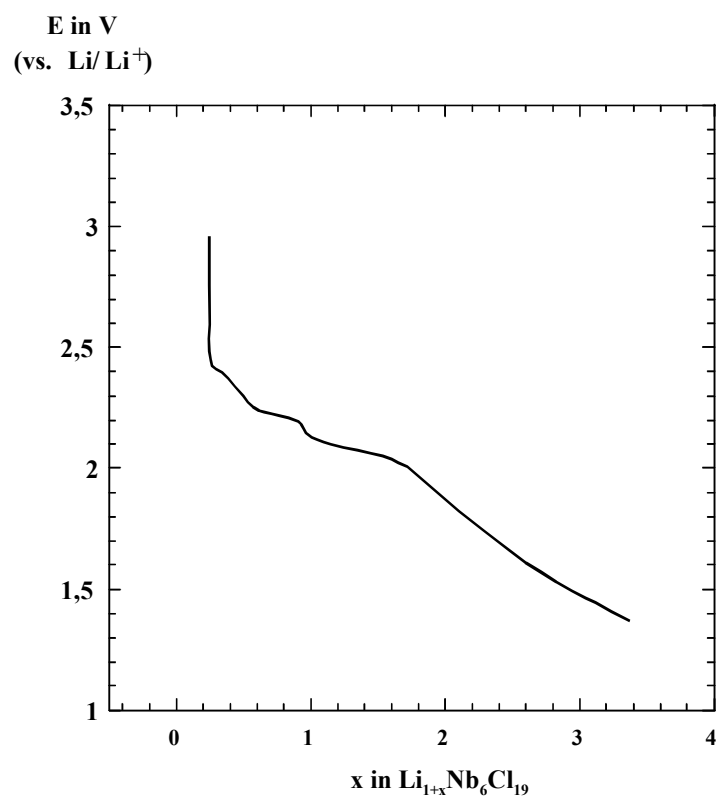


Abbildung 16 Spannung gegen eingelagerte Lithiummenge (berechnet aus **Abbildung 14**).

Die zu den Plateaus oder Pseudoplateaus in der Spannung gegen Zusammensetzungskurve (**Abbildung 16**) gehörenden Peaks deuten auf das Vorhandensein von zwei Phasenregionen hin. Für niedrige Potentialwerte ist keine weitere Strukturierung sichtbar, was eine kontinuierliche, einphasige Lithiumeinlagerung in diesem Spannungsbereich anzeigt.

In der anschließenden Lithiumauslagerung ergeben sich drei Hauptpeakmuster: Eine Gruppe von drei deutlich unterscheidbaren Peaks bei 2,2 bis 2,3 V und zwei Peaks bei 2,49 und 2,73 V, jeweils gegen Li/Li^+ . Schwächere Signale zeigen sich bei Spannungen unter 2,2 V, sind aber sehr schmal und in einem Bereich kontinuierlich niedriger Intensität.

Der Unterschied zwischen den Spannungswerten der unterschiedlichen Peaks bei der Lithiumein- und auslagerung ist auf Nichtgleichgewichtsbedingungen zurückzuführen, die zu einer Polarisierung der Elektroden führt.

Für die Berechnung der Menge des eingelagerten Lithiums wurde das Voltammogramm in unterschiedliche Bereiche, je nach Peakzugehörigkeit, aufgeteilt (**Tabelle 7**).

Tabelle 7 Berechnete Kapazitäten und Zusammensetzungen für die Lithium-Ein- und -Auslagerung in $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$.

Peakbereich	Peakwert	Mol Li^+ pro Mol $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$	formale Zusammensetzung
Interkalation			
3,0 – 2,32 V	2,43 V	0,5	$\text{Li}_{1,5}\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$
2,32 – 2,15 V	2,22 V	0,72	$\text{Li}_{2,22}\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$
2,15 – 1,9 V	2,04 V	1,3	$\text{Li}_{3,52}\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$
1,9 – 1,2 V	-	1,2	$\text{Li}_{4,72}\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$
Deinterkalation			
< 2,12 V	-	0,98	$\text{Li}_{3,74}\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$
2,12 – 2,4 V	2,2 – 2,3 V Gruppe	1,29	$\text{Li}_{2,45}\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$
2,4 – 2,62 V	2,49 V	0,12	$\text{Li}_{2,33}\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$
2,62 – 3 V	2,73 V	0,5	$\text{Li}_{1,8}\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$

Das Muster der Einlagerungskurve findet sich auch angenähert in der Auslagerungskurve unter Berücksichtigung der Anzahl und Position der Peaks. Dies deutet an, daß die strukturellen Veränderungen während beider Prozesse sich ähnlich sind. Die Menge an Lithium, die eingelagert

werden kann, wurde zu 3,73 pro Mol berechnet, einem Wert, der dicht bei den theoretisch erwarteten vier Mol Lithium liegt, die aufgrund der elektronischen Struktur zu erwarten waren. Die Tatsache, daß Stromverlust infolge der Anwesenheit von Carbon Black nicht zu vernachlässigen ist, aber auch nicht in einer sehr exakten Weise von der Kapazität infolge der Lithiumeinlagerung in das aktive Material getrennt werden kann, könnte der Grund für die Differenz zwischen dem theoretischen und experimentellen Ergebnis sein.

Die Interkalation ist bis zu einem relativ hohen Grad reversibel, mehr als 84 % des interkalierten Lithiums können wieder ausgelagert werden. Die Strukturierung der Interkalations/Deinterkalationskurve hat sich im zweiten Zyklus verändert (**Abbildung 17**): Die Positionen sind leicht verschoben und die relativen Intensitäten der Peaks bei der Interkalation sind verändert, der generelle Charakter der Kurve bleibt aber erhalten. Bei der Deinterkalation ist die Form und Position der Peaks annähernd unverändert und nur eine geringe Abnahme der Peakintensität ist festzustellen.

Das Resultat zeigt, daß das Material einen hohen Grad an struktureller Integrität im Laufe des kontinuierlichen Lithiumein- und Auslagerungsprozesses beibehält.

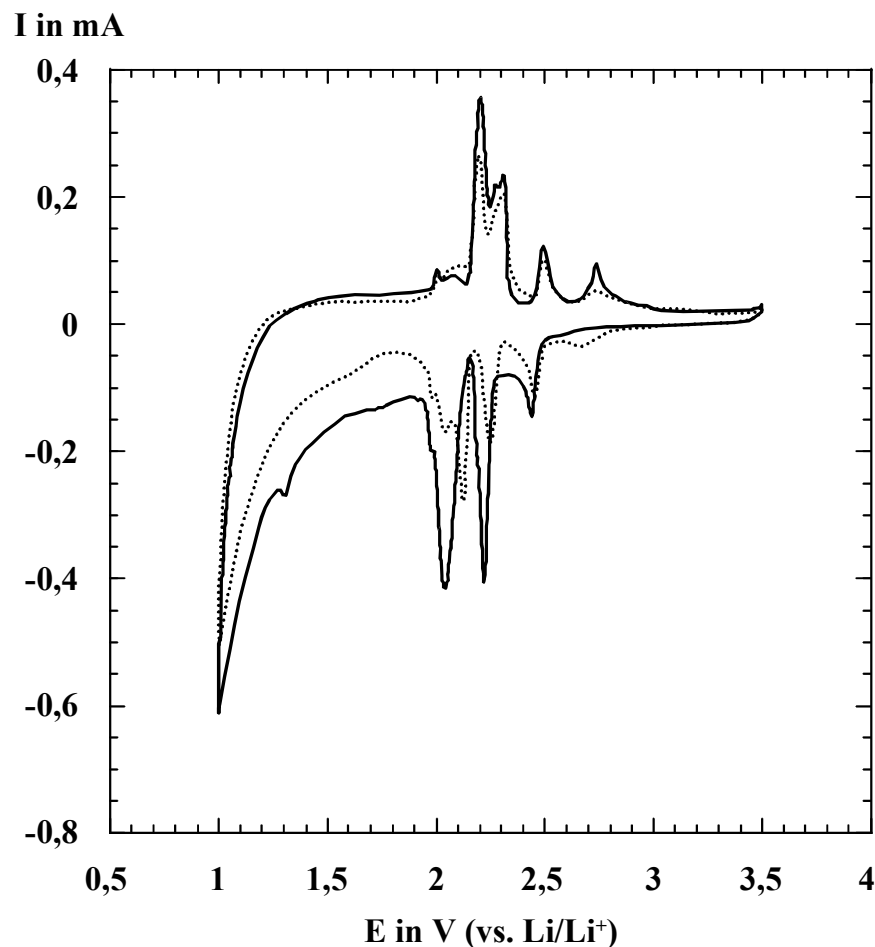


Abbildung 17 Vergleich des ersten und zweiten Ein- und Auslagerungszyklusses.

3.2.7.1 Pulverdiffraktometrie

Für die Herstellung dieser Elektroden wurde das aktive Material mit PTFE-Pulver (BASF, 99,9 %) und SAB carbon black (BASF, > 99,9 %) in einer Zusammensetzung von 67 % aktivem Material, 19,7 % Binder (Dibutylphthalat und Aceton) und 13,3 % SAB Pulver gemischt. Das Gemisch (42,7 mg aktives Material) wurde auf ein Aluminiumnetz laminiert und das Dibutylphthalat mit Diethylether herausgelöst. Verwendet wurde eine Glaszelle mit drei Elektroden. Die $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ -Elektrode diente als Arbeits- und Lithiumfolie, auflaminiert auf ein Cu-Netz, als Gegen- und Referenzelektrode. Als Elektrolyt wurde eine 1 M Lösung von LiClO_4 in einer Mischung aus Ethylencarbonat mit Dimethylcarbonat (1:1) Die Lithiumeinlagerung wurde elektrochemisch durch Cyclovoltammetrie mit langsamem Spannungsvorschub durchgeführt.

Synchron zur Lithiumeinlagerung wurden Pulverdiffraktogramme aufgezeichnet ($\lambda_{\text{Synchrotron}} = 30,9638 \text{ pm}$, $0 \leq \theta \leq 10^\circ$, Meßdauer 8 min pro Aufnahme). In **Abbildung 18** ist ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme von $\text{Li}_x\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$ für $x = 1$ und 5, und in **Abbildung 19** eine Auftragung von bei der Inter- und Deinterkalation von Lithium in $\text{Li}_x\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$ in situ aufgezeichneten Pulverdiffraktogrammen gezeigt.

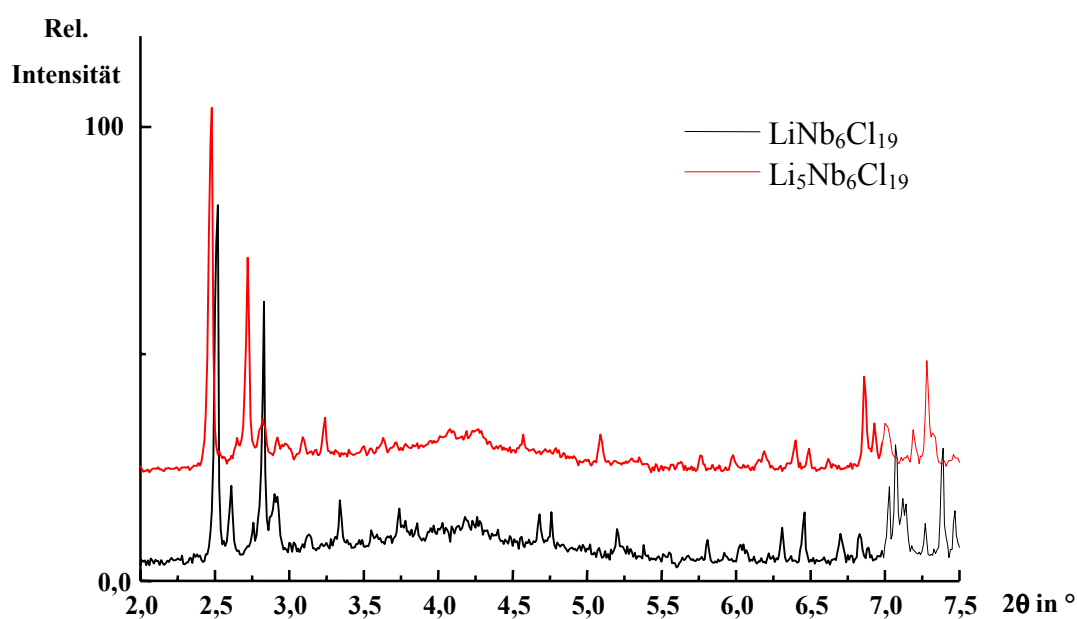


Abbildung 18 Vergleich der Pulverdiffraktogramme von $\text{Li}_x\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$ für $x = 1$ und 5.

Zur besseren Übersicht ist nur der Winkelbereich $2 \leq 2\theta \leq 7,5^\circ$ gezeigt.

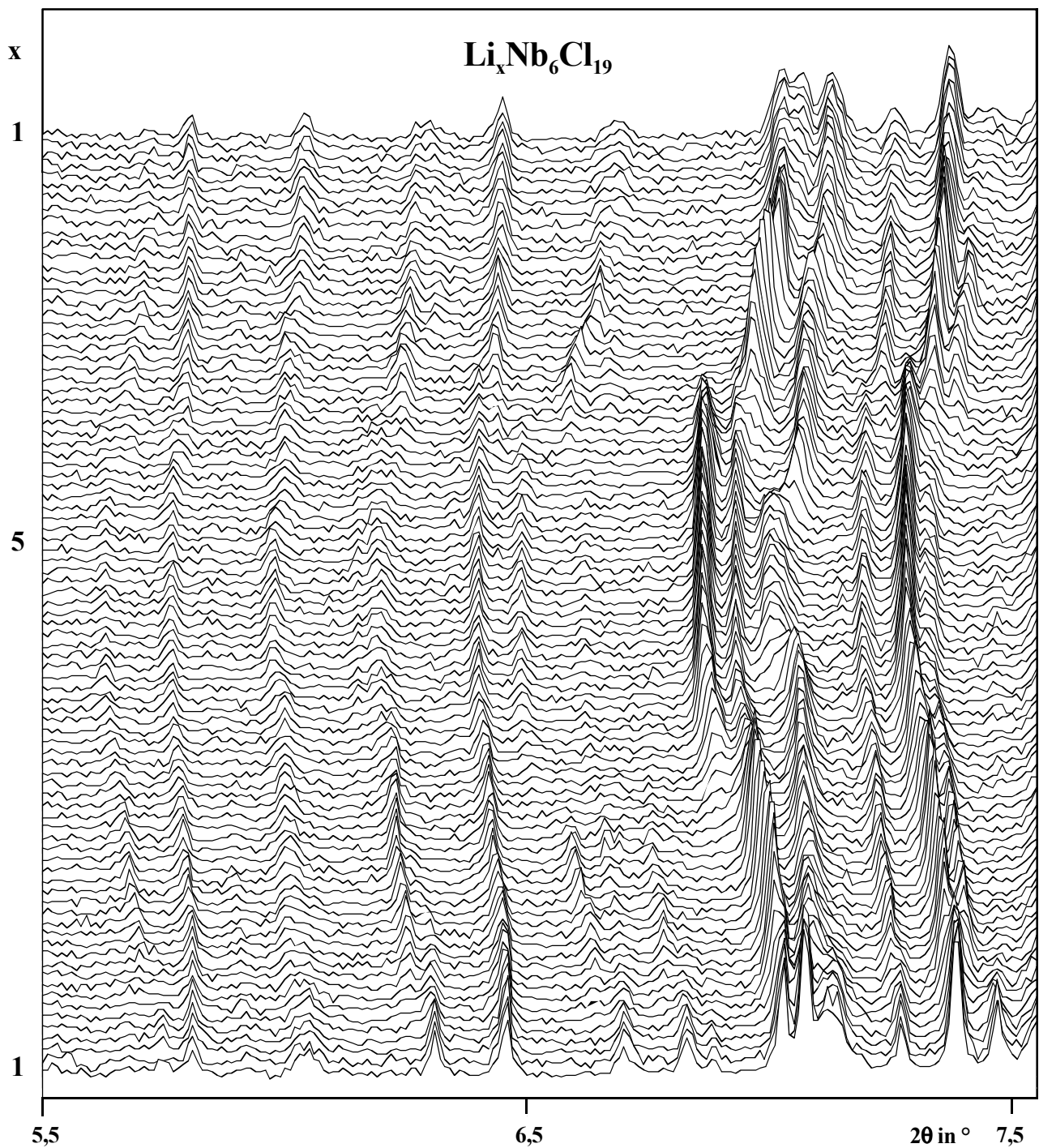


Abbildung 19 Veränderung der Reflexmuster im Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_x\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$ bei der Inter- und Deinterkalation von Lithium.

Zur besseren Übersicht ist nur der Winkelbereich $5,5 \leq 2\theta \leq 7,5^\circ$ gezeigt.

3.3 Metallorganische Derivate mit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ -Ionen

Ausgehend von $\text{Li}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}$ wurden Versuche unternommen, die Lithium-Ionen durch unterschiedliche große Makrocyclen mit 4, 5 und 6 Sauerstoffatomen in nichtwässriger Lösung zu komplexieren. Dabei entstanden drei Verbindungen über die in diesem Abschnitt berichtet wird. Die in den Strukturen dieser Verbindungen auftretenden $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$ -Anionen [28, 29] und durch Kronenether komplexierte Lithium-Ionen sind aus anderen Verbindungen bekannt [30, 31, 32, 33].

3.3.1 Synthesen

200 mg $\text{Li}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}$ [23] werden unter Argon in 200 ml Aceton (Merck, reinst) gelöst. Hierbei findet durch das Lösungsmittel eine schonende Oxidation der im Festkörper vorliegenden $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ -Einheit zum in Lösung vorliegenden $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$ -Ion statt. Zu der braungelben Stammlösung wird innerhalb von 15 Minuten unter Argon eine Lösung von 0,4 ml des entsprechenden Kronenethers in 10 ml Aceton zugetropft. Nach Zugabe der Makrocyclen fällt ein weißer röntgenamorpher Niederschlag aus, der nicht weiter charakterisiert wurde. Die Lösungen werden nach 12 h vom anfallenden Niederschlag getrennt und das Filtrat bei Raumtemperatur im Vakuum auf die Hälfte eingeeengt. Nach 24 h bei 4 °C erhält man Kristalle von drei verschiedenen Verbindungen.

3.3.2 Strukturbeschreibung

Alle drei Verbindungen enthalten die in **Abbildung 20** dargestellte $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6]$ -Einheit. Die Niobatome bilden eine leicht verzerrt oktaedrische Anordnung, mit Nb-Nb-Abständen zwischen 298,7(1) und 301,1(1) pm (**Tabelle 8**). Über jeder Oktaederkante und zusätzlich über den Ecken des Oktaeders befinden sich Chloratome, wobei der Abstand der Metallatome zu den sechs äußeren Liganden im Mittel um ca. 8 pm länger ist als der Abstand der Niobatome zu den zwölf inneren Liganden.

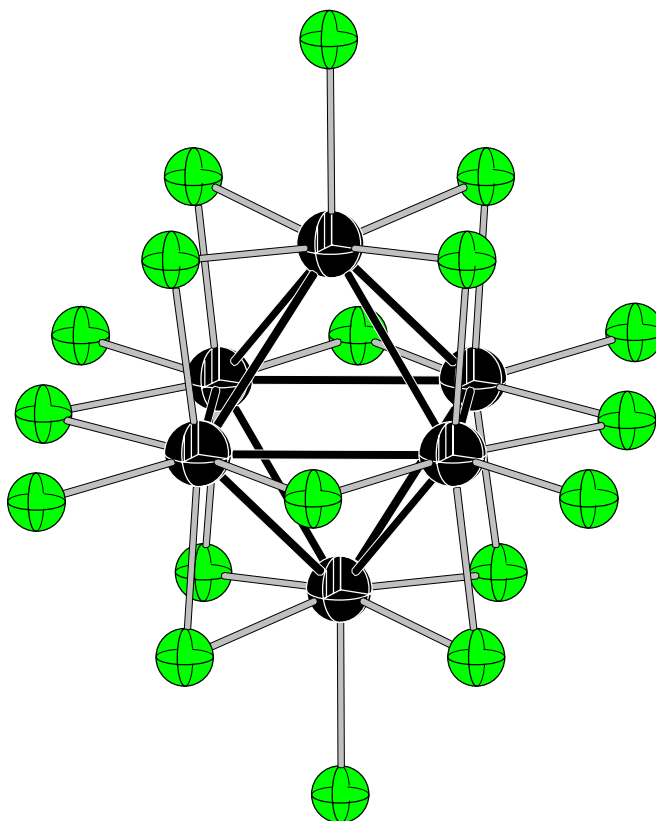


Abbildung 20 Die $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ -Einheit mit zwölf inneren und sechs äußeren Chloratomen.

Allgemein besitzen Cluster vom $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]$ -Typ maximal 16 Elektronen in Metall-Metall-bindenden Zuständen. Ein typischer Vertreter für eine Clusterverbindung mit 16 Elektronen ist z.B. $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ [34]. Mit der Oxidation des $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ -Ions zum $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$ -Ion geht eine Verlängerung der Niob-Niob-Abstände von 292 pm in $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ auf durchschnittlich 299 pm im $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$ -Ion der hier beschriebenen Kronenetherverbindungen einher. Eine weitere Oxidation zum $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Ion – wie in der Verbindung $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ [29] – verlängert die Niob-Niob-Abstände um weitere 3 pm. Vergleicht man die Bindungslängen der hier beschriebenen drei Verbindungen mit den bekannten Verbindungen $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, so ist speziell die Verlängerung der Niob-Niob-Abstände des $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^x$ -Ions mit x von 4 über 3 nach 2 augenfällig.

Diese Tatsache entspricht der Erwartung, da die Oxidation der Entfernung eines oder zweier Elektronen aus einem bindenden Energiezustand entspricht. Eine dadurch resultierende Ausdehnung des Clusters hat verkürzte Nb-Cl-Abstände, die sich besonders auf die äußeren Chloratome auswirken, zur Folge (**Tabelle 8**).

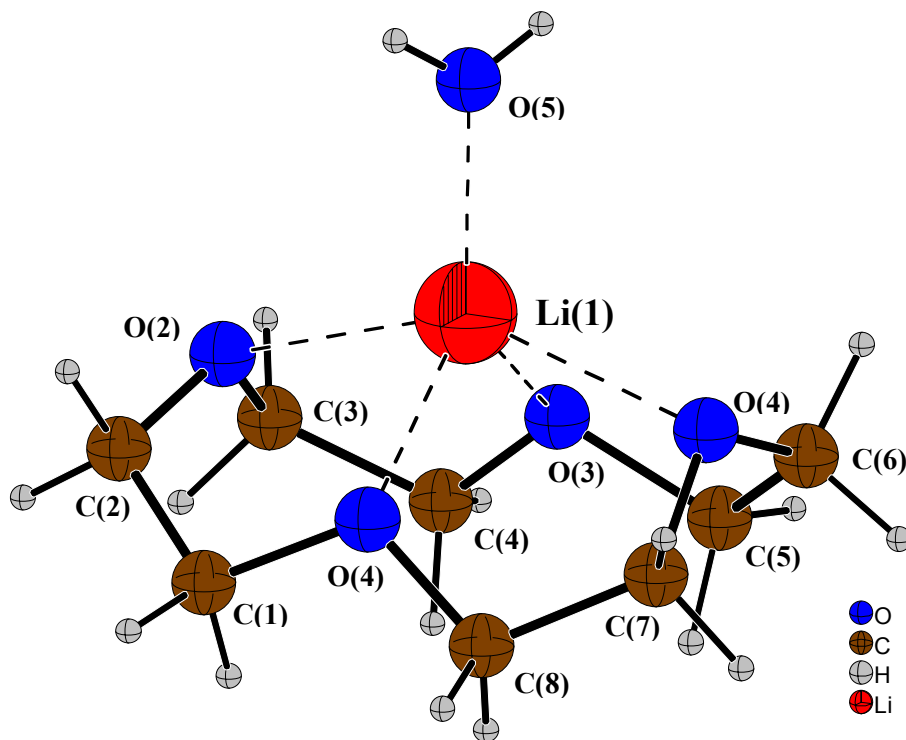
Tabelle 8 Mittlere Atomabstände (in pm) für einige ausgewählte Verbindungen mit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ -Einheiten.

Verbindung	Nb - Nb- Abstand	Nb - Cl ⁽ⁱ⁾ - Abstand	Nb - Cl ^(a) - Abstand
$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$	292	248	261
$[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2][\text{Li}(\text{12-Krone-4})(\text{OH}_2)]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$	299,2	244,6	253,1
$[\text{Li}(\text{15-Krone-5})_2\text{OH}_2]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$	299,3	244,3	251,6
$[(\text{18-Krone-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$	300,3	244,4	252,7
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ [28]	297	243	252
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ [29]	302	242	246

3.3.3 $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2][\text{Li}(\text{12-Krone-4})(\text{OH}_2)]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$

$[\text{Li}(\text{12-K-4})_2][\text{Li}(\text{12-K-4})(\text{OH}_2)]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ist ein Beispiel für einen hierarchischen Li_3Bi -Strukturtyp. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$ -Ionen bilden eine verzerrt kubisch dichteste Packung, in der $[\text{Li}(\text{12-K-4})(\text{OH}_2)]^+$ -Ionen alle Tetraederlücken und $[\text{Li}(\text{12-K-4})_2]^+$ -Ionen alle Oktaederlücken besetzen. Dem $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$ -Ion stehen also zwei unterschiedlich koordinierte Lithium-Ionen gegenüber.

$\text{Li}(1)$ ist von den vier Sauerstoffatomen eines 12-K-4-Ethers sowie dem Sauerstoffatom eines Wassermoleküles ($\text{O}(5)$) in Form einer verzerrt tetragonalen Pyramide umgeben (**Abbildung 21**).

**Abbildung 21** Die Umgebung von Li^+ in $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})(\text{OH}_2)]^+$.

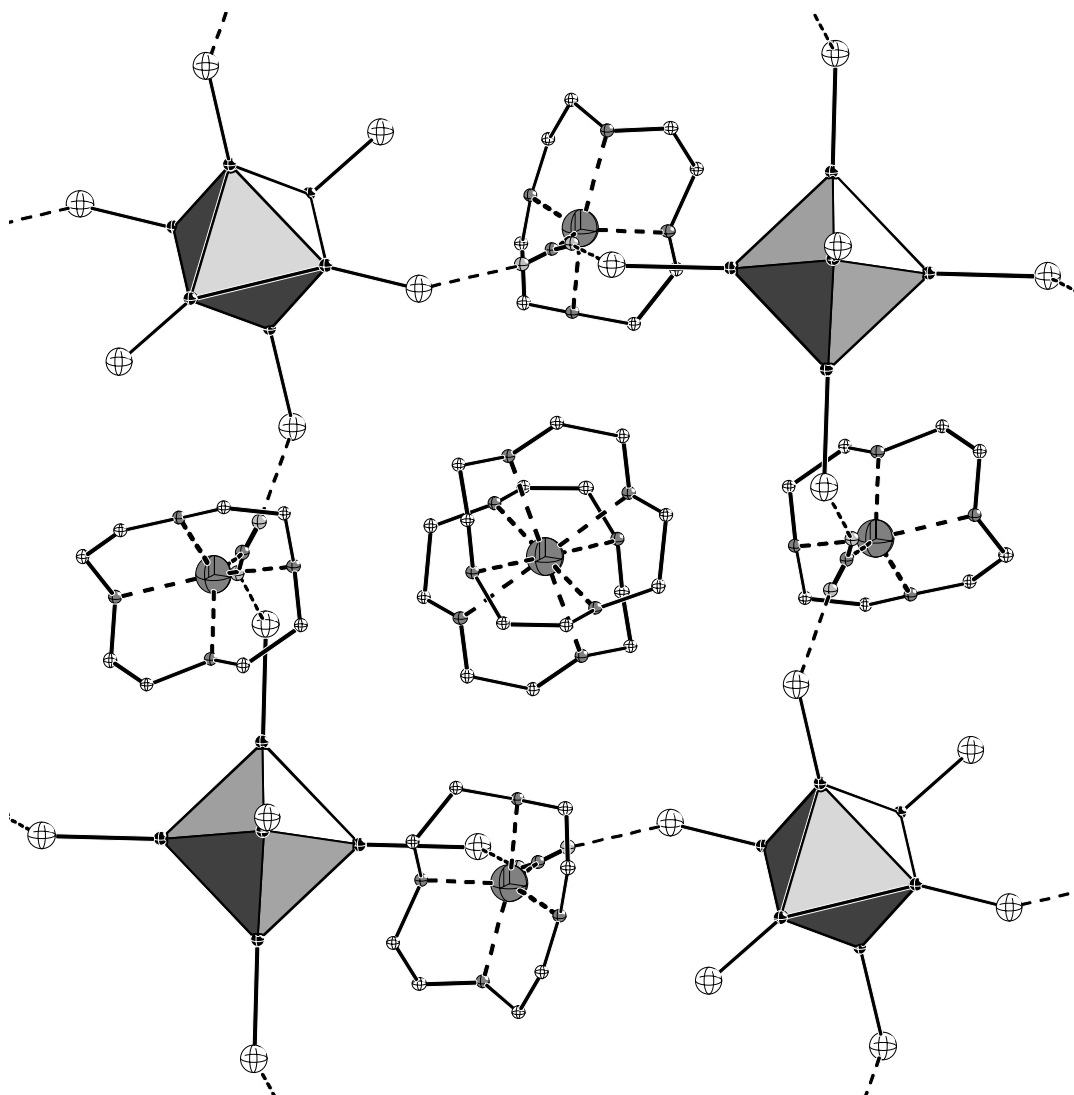


Abbildung 22 Zweidimensionale Netzstruktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und H_2O in der Struktur von $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{OH}_2)]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$. Innere Chloratome der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ -Einheiten sind zur besseren Übersicht nicht gezeichnet.

Der $\text{Li}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ -Abstand in $[\text{Li}(12\text{-K-4})_2][\text{Li}(12\text{-K-4})(\text{OH}_2)]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ist mit 188(1) pm (189,9(5) pm in $[\text{Li}(15\text{-K-5})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ [39]) deutlich kürzer als der durchschnittliche Abstand von 210 pm des Li-Atoms zu den Kronenethersauerstoffatomen. Die Atomabstände von Li(1) zu den Sauerstoffatomen der Kronenetherringe liegen im Bereich von 201(1)–218(1) pm. Diese entsprechen dem aus anderen Verbindungen mit einem $[\text{Li}(12\text{-K-4})]^+$ -Ion bekannten Abstandsbereich [32].

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$ -Ionen und Wassermoleküle bilden eine zweidimensionale Anordnung (**Abbildung 22**). Die $\text{O}\cdots\text{Cl}^{(a)}$ -Abstände liegen mit 325,4(3) und 325,7(3) pm in einem für $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ Wechselwirkungen typischen Bereich [35, 36]. Analoge Abstände (320,4(4) und 324,7(4) pm) wurden für $[\text{Li}(15\text{-K-5})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ berichtet.

Li(2) besitzt, wie aus **Abbildung 23** ersichtlich, eine 8-fache Koordination durch die Sauerstoffatome zweier 12-K-4 in Form eines verzerrt quadratischen Prismas. Ein ähnliches $[\text{Li}(\text{12-K-4})_2]^+$ -Ion ist bereits aus den Verbindungen $[\text{Li}(\text{12-K-4})_2][\text{ReCl}_5(\text{CH}_3\text{CN})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ [37], $[\text{Li}(\text{12-K-4})_2][\text{SbPh}_2]\cdot\frac{1}{3}\text{THF}$ [38] sowie $[\text{Li}(\text{12-K-4})_2][\text{Sb}_3\text{Ph}_4]\cdot\text{THF}$ [38] bekannt.

Die durchschnittliche Li-O-Bindungslänge im $[\text{Li}(\text{12-K-4})_2]^+$ -Ion beträgt 235 pm gegenüber durchschnittlich 237 pm in $[\text{Li}(\text{12-K-4})_2][\text{SbPh}_2]\cdot\frac{1}{3}\text{THF}$ und 238 pm in $[\text{Li}(\text{12-K-4})_2][\text{Sb}_3\text{Ph}_4]\cdot\text{THF}$. Die beiden Kronenetherringe des $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ -Ions sind fehlgeordnet.

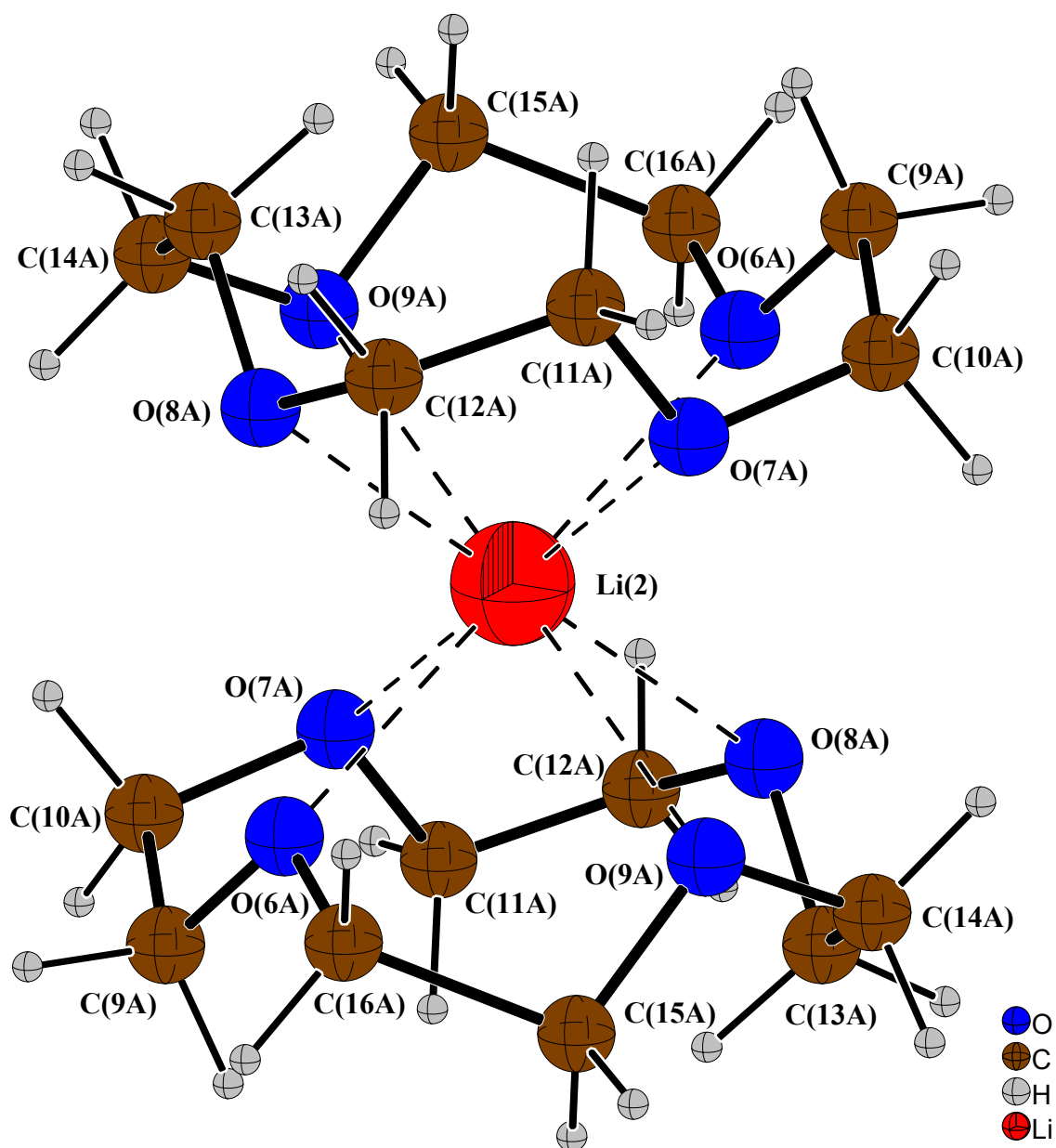


Abbildung 23 Ansicht von $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]^+$. Die Fehlordnung innerhalb der Kronenether wurde zur besseren Übersicht nicht gezeichnet.

3.3.4 $[\text{Li}(\text{15-Krone-5})_2(\text{OH}_2)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$

$[\text{Li}(\text{15-K-5})_2(\text{OH}_2)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ kristallisiert in einem hierarchischen anti- ReO_3 -Typ, in dem $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$ -Ionen die Rheniumposition und $[\text{Li}(\text{15-K-5})_2(\text{OH}_2)]^+$ -Ionen Sauerstoffpositionen besetzen.

Das Sauerstoffatom des Wassermoleküls liegt im Inversionszentrum ($9e$ -Lage) zwischen zwei Kronenetherringen (**Abbildung 24**). Dieses verbindet die beiden zu je 50 % besetzten Li-Positionen innerhalb der Ringebene des 15-K-5-Ethers zu einer Hantel. Der Winkel Li-O-Li beträgt 180° , der Li-O(H_2O)-Abstand 170(2) pm. Durch Freigabe des Besetzungsfaktors der Lithiumlage wurde eine Besetzung von 44(5) % ermittelt.

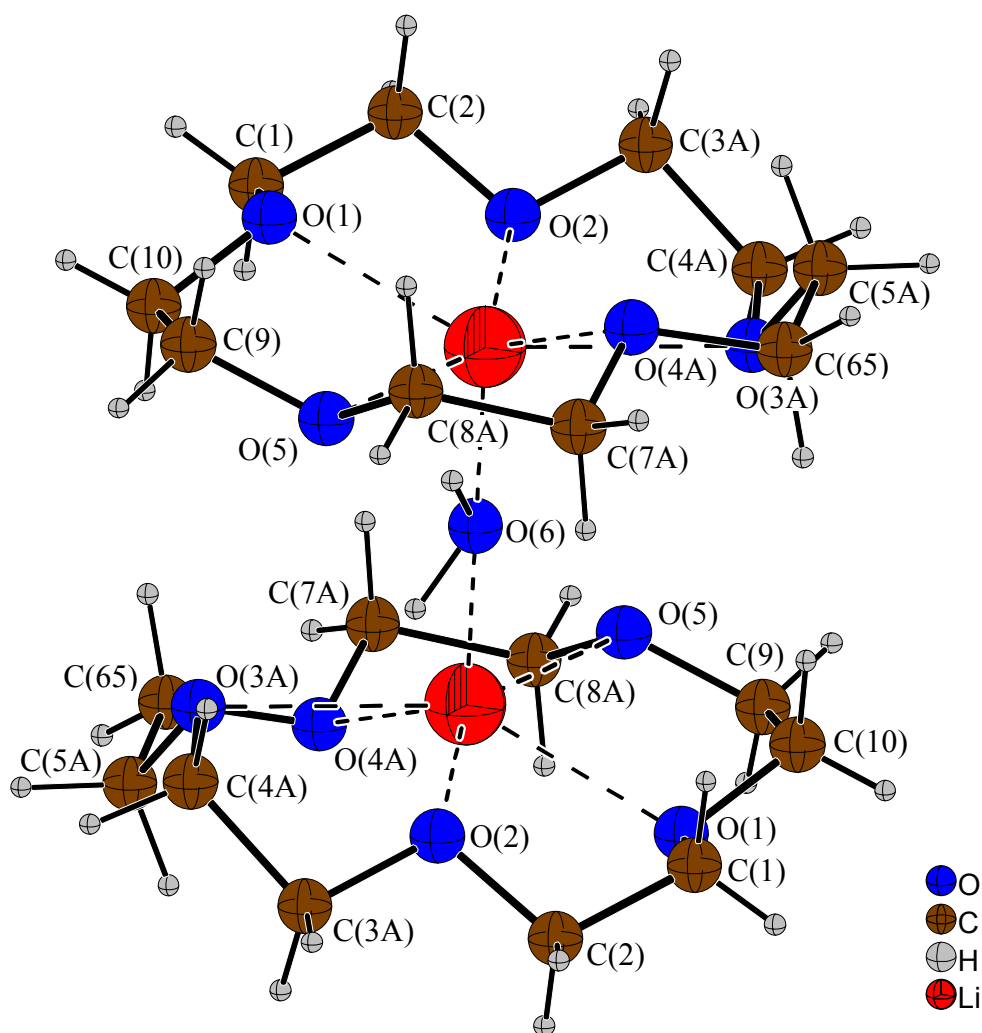


Abbildung 24 Ansicht von $[\text{Li}(\text{15-K-5})_2(\text{OH}_2)]^+$. Die Lithiumpositionen sind nur zu etwa 50 % besetzt. Die Fehlordnung der Kronenether ist nicht gezeigt.

Das Lithium-Ion ist in Form einer verzerrten pentagonalen Pyramide von fünf Sauerstoffatomen des Kronenethers sowie dem Sauerstoffatom eines Wassermoleküls umgeben. Das Sauerstoffatom des Wassermoleküls in der Koordinationssphäre des Lithium-Ions verbrückt zwei dieser pentagonalen Pyramiden zu einem zentrierten pentagonalen Antiprisma, so daß sich ein sandwichartiges Molekül-Ion ergibt (**Abbildung 24**). Die Lithium-Kronenethersauerstoff-Abstände liegen hierbei im Bereich von 221(2) – 257(2) pm. Diese Anordnung ist bereits aus der Verbindung $\{[\text{Li}(\text{15-Krone-5})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\}_2$ [39] bekannt, wobei die Li-O-Abstände in $\{[\text{Li}(\text{15-Krone-5})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\}_2$ in einem Bereich von 216,5(5) – 254,2(6) pm liegen.

Wie zu erwarten ist nehmen die Li-O-Abstände mit steigender Ringgröße zu. Liegt der durchschnittliche Lithium-Sauerstoff-Abstand beim 12-K-4-Ether noch bei 210 pm, so verlängert sich dieser beim 15-K-5-Ether bereits auf durchschnittlich 232 pm.

3.3.5 $[(\text{18-Krone-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$

$[(\text{18-K-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ kristallisiert analog zu $[\text{Li}(\text{15-K-5})_2(\text{OH}_2)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ im hierarchischen anti- ReO_3 -Typ mit Besetzung der Sauerstoffpositionen durch $[(\text{18-K-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)]^+$ -Ionen. Analog zum $[\text{Li}(\text{15-K-5})_2(\text{OH}_2)]^+$ -Ion liegt auch beim $[(\text{18-K-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)]^+$ -Ion eine sandwichartige Anordnung zweier Kronenetherringe vor (**Abbildung 25**).

Aus der Einkristallstrukturverfeinerung ergab sich keine Restelektronendichte an einer für Lithium-Ionen sinnvollen Position. Die höchsten Restelektronendichten innerhalb der sandwichartigen Anordnung besitzen einen Abstand zu den Sauerstoffatomen der Kronenetherringe von durchschnittlich 304(2) pm für Ring 1, 309(2) pm für Ring 2 und 307(2) pm für Ring 3. Dieser Abstand ist – im Vergleich zu den Lithium-Kronenethersauerstoff-Abständen der beiden hier beschriebenen Verbindungen (durchschnittlich 222 pm für $[\text{Li}(\text{12-K-4})_2][\text{Li}(\text{12-K-4})(\text{OH}_2)]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und 241 pm für $[\text{Li}(\text{15-K-5})_2(\text{OH}_2)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$) – wesentlich länger und spricht gegen eine Besetzung dieser Position mit Lithium-Ionen. Eine Besetzung dieser Positionen mit Sauerstoff und anschließende Freigabe der Besetzungsfaktoren ergab eine Vollbesetzung dieser Lagen.

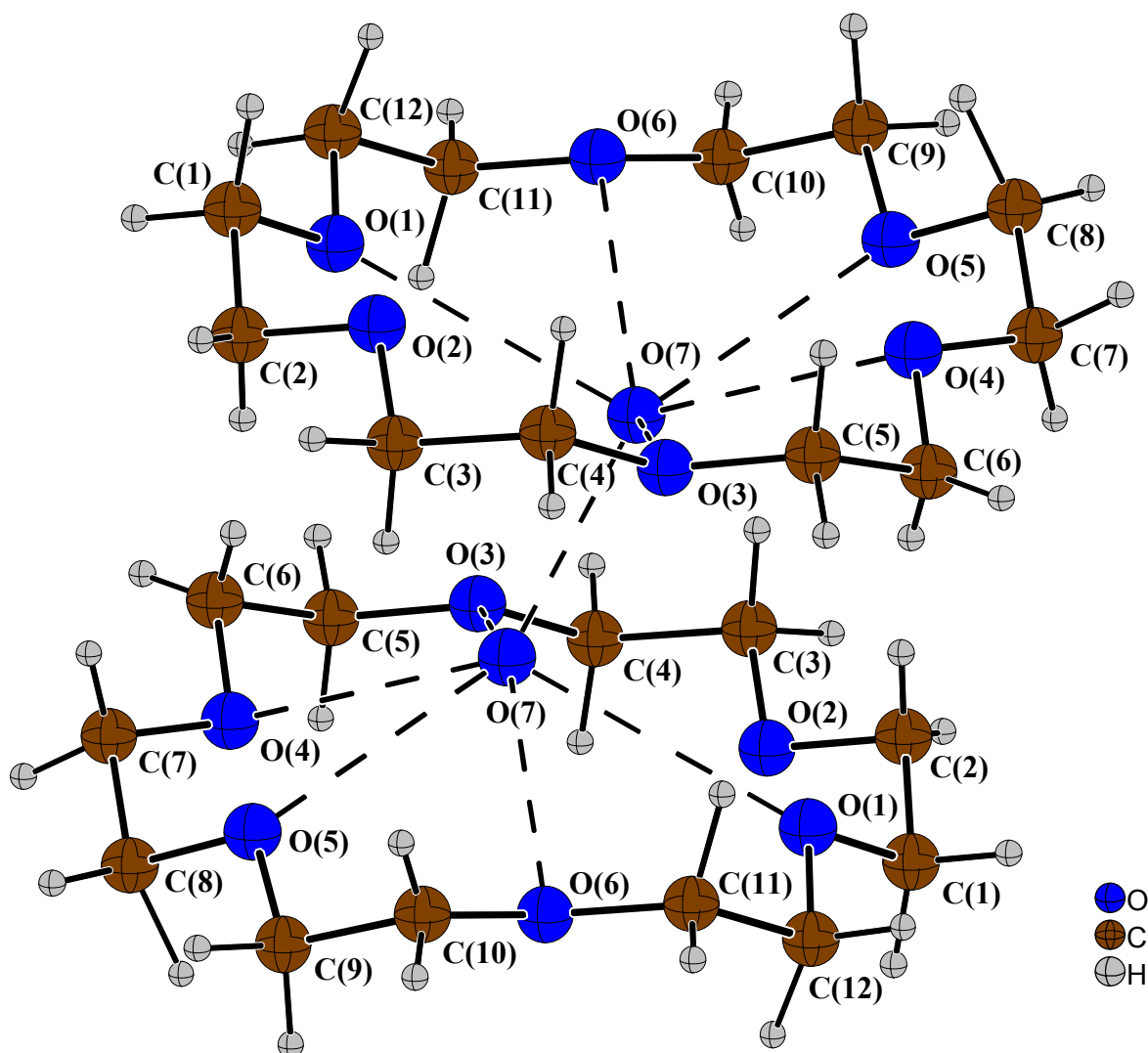


Abbildung 25 Ansicht von $[(18\text{-Krone-6})(\text{O}_2\text{H}_5)]^+$.

Der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle ist mit durchschnittlich 240 pm wesentlich kürzer als der durchschnittliche O-O-Abstand in Eis mit 270 pm. Dies deutet auf eine starke O-H $\cdots$ O- Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen hin. In der Literatur [40] wird der typische O-O-Abstand für ein $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Ion mit 241 - 245 pm angegeben. Beispiele für Verbindungen mit $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Ionen sind $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{SbCl}_6]$ [41] (O-O-Abstand von 240,0(3) pm) und $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{AuCl}_4]\cdot(\text{benzo-15-K-5})_2$ [42] (O-O-Abstand von 242,0(6) pm).

3.3.6 Kristallstrukturanalysen

Geeignete Einkristalle wurden unter Argon in Glaskapillaren eingebracht. Ein Intensitätsdatensatz wurde auf einem Röntgendiffraktometer (IPDS, Fa. Stoe) unter Benutzung von MoK_α -Strahlung aufgenommen. Die Intensitätsdaten wurden einer Lorentz-, Polarisations- und Untergrundkorrektur unterzogen. Die Strukturlösung und Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELX-97 [14]. Alle Atome – mit Ausnahme der Wasserstoffatome – wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffpositionen wurden – sofern sich die Positionen nicht aus den Restelektronendichtekarten ergaben – durch den HFIX-Befehl [14] mit fixiertem Abstand und vom Zentralatom abhängigen Temperaturfaktoren erzeugt.

$[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{OH}_2)]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ kristallisiert in Form von dunkelbraunen tetragonal prismatischen Kristallen.

$[\text{Li}(15\text{-Krone-5})_2(\text{OH}_2)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ lag in Form dunkelbrauner rhomboedrischer Kristalle vor. Einkristalle von $[(18\text{-Krone-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ lagen in Form von braunen, annähernd rhomboedrischen Kristallen vor.

Die **Tabellen 44, 47 und 50** im Anhang enthalten die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen und -verfeinerungen, in den **Tabellen 45, 48 und 51** sind die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren, in den **Tabellen 46, 49 und 52** die anisotropen Auslenkungsparameter der drei Verbindungen aufgeführt.

Die **Tabellen 9, 10 und 11** enthalten einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, Union Road, UK-CB2 1 EZ, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC 166275 für $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{OH}_2)]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, CCDC 165146 für $[\text{Li}(15\text{-Krone-5})_2(\text{OH}_2)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ sowie CCDC 166276 für $[(18\text{-Krone-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ angefordert werden.

Tabelle 9 Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (°) für
[Li(12-Krone-4)₂][Li(12-Krone-4)(OH₂)₂][Nb₆Cl₁₈].

Li(1)-O(1)	201(1)	O(1)-Li(1)-O(5)	128,7(6)
Li(1)-O(2)	218(1)	O(2)-Li(1)-O(5)	106,9(5)
Li(1)-O(3)	202(1)	O(3)-Li(1)-O(5)	128,1(6)
Li(1)-O(4)	218(1)	O(4)-Li(1)-O(5)	107,1(5)
Li(1)-O(5)	188(1)	O(1)-Li(1)-O(3)	103,2(5)
		O(2)-Li(1)-O(4)	146,0(5)
Li(2)- O(6A)	238(3)		
Li(2)- O(7A)	215(2)	O(6A)-Li(2)-O(8A)	109(1)
Li(2)- O(8A)	238(2)	O(7A)-Li(2)-O(9A)	109,1(7)
Li(2)- O(9A)	248(2)		
Li(2)- O(6B)	243(4)		
Li(2)- O(7B)	247(3)	O(6B)-Li(2)-O(8B)	113(1)
Li(2)- O(8B)	235(2)	O(7B)-Li(2)-O(9B)	109,5(7)
Li(2)- O(9B)	217(2)		

Tabelle 10 Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (°) für
[Li(15-Krone-5)₂(OH₂)₃][Nb₆Cl₁₈].

Li(1) - O(1)	227(2)	O(6)-Li(1)-O(1)	114,8(8)
Li(1) - O(2)	220(3)	O(6)-Li(1)-O(2)	104,6(9)
Li(1) - O(3A)	257(3)	O(6)-Li(1)-O(3A)	87(1)
Li(1) - O(3B)	227(2)	O(6)-Li(1)-O(3B)	117(1)
Li(1) - O(4A)	221(3)	O(6)-Li(1)-O(4A)	111(2)
Li(1) - O(4B)	296(4)	O(6)-Li(1)-O(4B)	111(1)
Li(1) - O(5)	237(3)	O(6)-Li(1)-O(5)	87(1)
Li(1) - O(6)	170(2)	O(1)-Li(1)-O(3A)	127,3(10)
		O(1)-Li(1)-O(3B)	140,8(9)
Li(1) – Li(1)	340(3)	O(1)-Li(1)-O(4A)	121,8(9)
		O(1)-Li(1)-O(4B)	106,2(8)
		O(2)-Li(1)-O(5)	148(1)
		O(2)-Li(1)-O(4A)	124(1)
		O(2)-Li(1)-O(4B)	138(1)
		Li(1)-O(6)-Li(1)	180(1)

Tabelle 11 Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (°) für
 $[(18\text{-Krone-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$.

Ring 1		Ring 2		Ring 3	
O(7) – O(1)	306(1)	O(14) – O(8)	278(1)	O(21) – O(15)	276(2)
O(7) – O(2)	333(3)	O(14) – O(9)	321(2)	O(21) – O(16)	318(3)
O(7) – O(3)	302(2)	O(14) – O(10)	302(3)	O(21) – O(17)	294(3)
O(7) – O(4)	295(3)	O(14) – O(11)	284(2)	O(21) – O(18)	282(2)
O(7) – O(5)	291(2)	O(14) – O(12)	352(2)	O(21) – O(19)	349(3)
O(7) – O(6)	297(2)	O(14) – O(13)	315(2)	O(21) – O(20)	323(2)
O(7) – O(7)	240(2)	O(14) – O(14)	241(2)	O(21) – O(21)	239(2)
O(1)-O(7)-O(4)	134,2(4)	O(8)-O(14)-O(11)	149,6(4)	O(15)-O(21)-O(18)	138,5(5)
O(2)-O(7)-O(5)	130,9(4)	O(9)-O(14)-O(12)	109,8(3)	O(16)-O(21)-O(19)	115,3(4)
O(3)-O(7)-O(6)	139,3(4)	O(10)-O(14)-O(13)	127,4(4)	O(17)-O(21)-O(20)	133,3(5)

3.3.7 Magnetische Messungen

Proben der drei Verbindungen (Probemengen 96,1 – 130 mg) wurden unter Schutzgas in Gelatinekapseln gefüllt und mit einem SQUID-Magnetometer der Fa. Quantum Design MPMS bei 1000 Gauß im Temperaturbereich $10\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht.

Die Berechnung von χ_{TUP} erfolgte unter der Annahme, daß sich die Gesamtsuszeptibilität $\chi_{\text{ges.}}$ wie folgt zusammensetzt:

$$\chi_{\text{ges.}} = \chi_{\text{Dia.}} + \chi_{\text{Para.}} + \chi_{\text{TUP}} \quad (1)$$

Der diamagnetische Anteil der Gesamtsuszeptibilität setzt sich hierbei nach Gleichung (2) aus den molaren Suszeptibilitäten der Kronenetherringe, der einzelnen Ionen sowie des Metalloktaeders zusammen.

$$\chi_{\text{Dia.}} = \chi_{\text{Dia. Ring}} + \chi_{\text{Dia. Cl}^-} + \chi_{\text{Dia. Nb}^{3+}} + \chi_{\text{Dia. Li}^+} + \chi_{\text{Dia. H}_2\text{O}} + \chi_{\text{Dia. Cluster}} \quad (2)$$

Diamagnetische Korrekturwerte für die Kronenetherringe und die einzelnen Ionen wurden der Literatur [43] entnommen.

Tabelle 12 Diamagnetische Korrekturwerte.

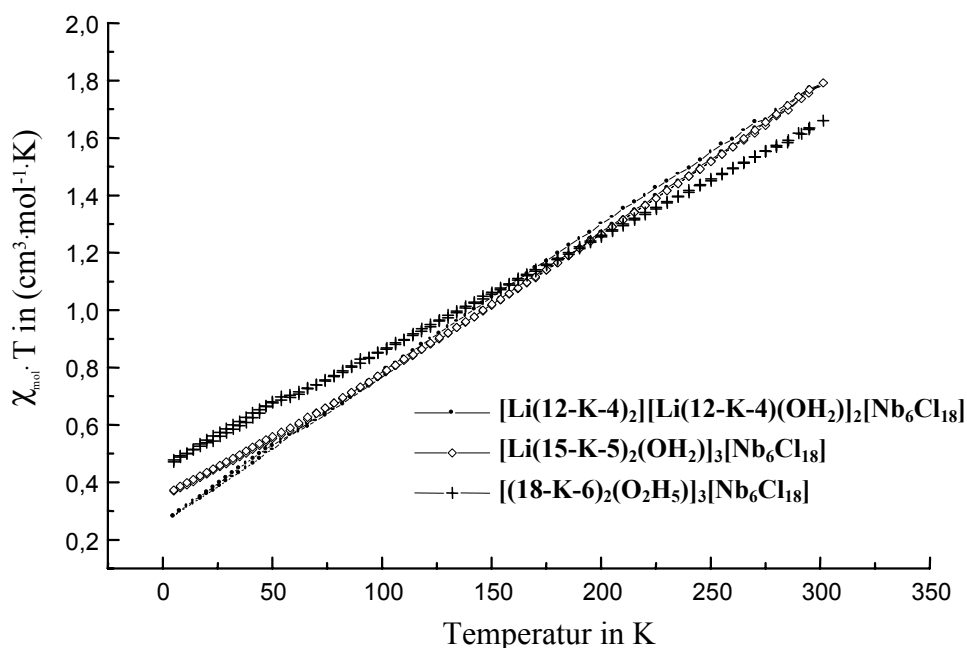
	$-\chi_{\text{dia}} / 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$		$-\chi_{\text{dia}} / 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Nb ³⁺	24	Cluster	190,1
Cl ⁻	26	12-Krone 4	104,4
Li ⁺	0,6	15-Krone-5	130,5
H ₂ O	13	18-Krone-6	156,6

Als diamagnetischer Korrekturwert für die oktaedrischen Metallcluster wurde der nach [44, 45] mit Gleichung (3) und den Werten $\bar{r} = 2,116 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ($\bar{r}$ = mittlerer Radius des Nb₆-Clusters) sowie i = Anzahl der Metallclusterelektronen = 15 errechnete Wert von $\chi_{\text{Dia. Cluster}} = -190,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ verwendet (**Tabelle 12**).

$$\chi_{\text{Dia. Cluster}} = -2,83 \cdot 10^{10} \cdot \sum_i \bar{r}_i^2 \quad (3)$$

Die Bestimmung von χ_{TUP} erfolgte durch lineare Anpassung der Auftragung von $1/(\chi_{\text{Dia.}} - \chi_{\text{Para.}} - \chi_{\text{TUP}})$ gegen T.

Wie sich aus **Abbildung 26** ersehen läßt, liefert temperaturunabhängiger Paramagnetismus bei allen drei Verbindungen einen relativ großen Anteil zu χ_{mol} . Dies entspricht dem bereits von J. G. Converse und R. E. McCarley für Verbindungen mit der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3+}$ -Einheit beschriebenen magnetischen Verhalten [44].

**Abbildung 26** Auftragung von $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ gegen die Temperatur.

Alle drei Substanzen sind – wie man dies für Verbindungen mit der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ -Einheit erwarten würde – paramagnetisch und zeigen magnetische Momente in der Nähe des spin-only-Wertes von 1,73 B.M. für ein ungepaartes Elektron (**Abbildung 27**). Als Vergleich wurden in **Tabelle 13** die Verbindungen $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ [28], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ und $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_5(\text{DMSO})]\cdot\text{DMSO}$ [46] herangezogen.

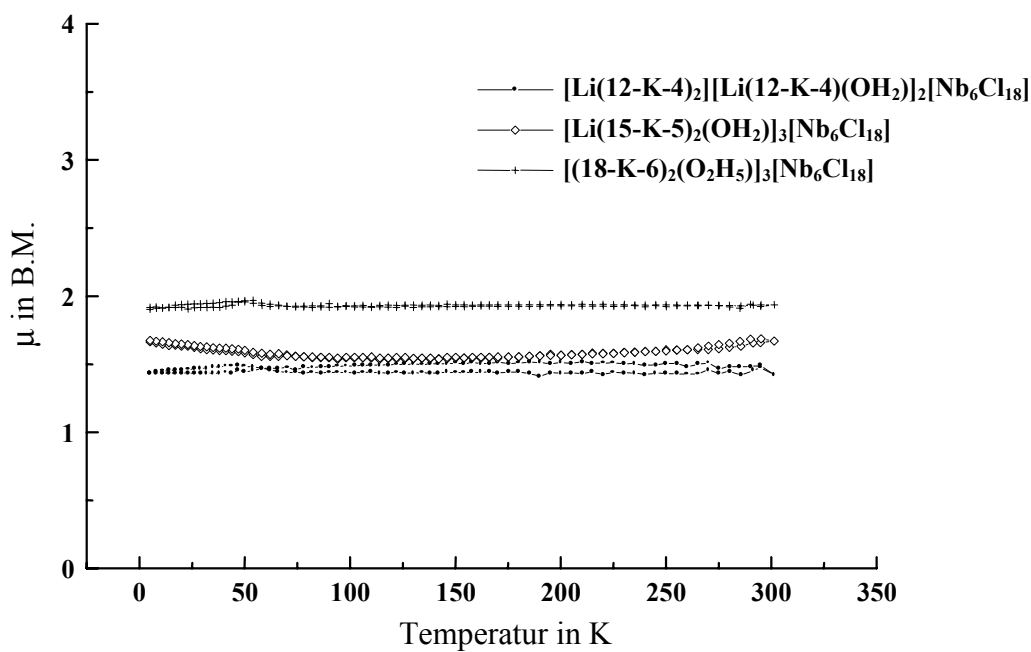


Abbildung 27 Auftragung von μ gegen T .

Tabelle 13 Anteil der temperaturunabhängigen Suszeptibilität χ_{TUP} zum magnetischen Gesamtmoment und das experimentell ermittelte magnetische Moment $\mu_{\text{exp.}}$ für ausgewählte paramagnetische Verbindungen mit der $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})^{\text{i}}$ -Einheit.

Verbindung	χ_{TUP} in $(10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{exp.}}$ in B.M.
$[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Li}(12\text{-Krone-4})\text{OH}_2]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$	507	1,45(3)
$[\text{Li}(15\text{-Krone-5})_2(\text{OH}_2)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$	479	1,58(4)
$[(18\text{-Krone-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$	396	1,93(1)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ [28]	652	1,65
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ [46]	594	1,46
$((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_5(\text{DMSO})]\cdot\text{DMSO}$ [46]	646	1,50

3.4 RbNb₄Cl₁₁

Untersuchungen im System Rb-Nb-Cl haben zur Entdeckung der Verbindungen RbNbCl₆ [47], Rb₂NbCl₆ [48, 49, 50, 51], Rb₃NbCl₆ [diese Arbeit], RbNb₆Cl₁₅ [52] und Rb₄Nb₆Cl₁₈ [53] geführt. RbNb₄Cl₁₁ kristallisiert nach Literaturangaben isotyp zu CsNb₄Cl₁₁ [9]. Einkristall- und magnetische Untersuchungen an RbNb₄Cl₁₁ lagen bisher nicht vor. Die Kristallstruktur enthält Motive aus den drei bekannten Strukturen Cs₃Nb₂Cl₉ [6], Nb₃Cl₈ [7] und NbCl₄ [5].

3.4.1 Synthese

Ein Gemenge aus Nb-Pulver (Strem, 99,9 %), NbCl₅ (Strem, 99,99 %) und RbCl (Merck, 99,5 %) wurde gemäß der Zusammensetzung RbNb₄Cl₁₁ in einem Handschuhkasten unter trockenem Argon eingewogen. Das Gemenge wurde in eine Kieselglasampulle eingebracht und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wurde über 12 Stunden im Rohrofen bis auf 575 °C erhitzt und 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde langsam (über 24 Stunden) auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Produkt lagen schwarze Kristallplättchen von RbNb₄Cl₁₁ zu etwa 75 % Ausbeute sowie Rb₂NbCl₆ als Nebenprodukt und nicht umgesetztes RbCl vor.

3.4.2 Charakterisierung

Einkristalldiffraktometrie

Kristalle von RbNb₄Cl₁₁ lagen als Plättchen vor und wiesen häufig stapelförmige Verwachsungen auf. Sorgfältig ausgewählte Einkristalle wurden unter Argon in Glaskapillaren eingebracht und mit einem Röntgendiffraktometer (STOE, IPDS) untersucht. RbNb₄Cl₁₁ kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe Pmma (Nr. 51), $a = 1621,1(1)$ pm, $b = 690,22(4)$ pm, $c = 657,93(3)$ pm, $Z = 2$. Die Strukturlösung und Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELX-97 [14]. Die Verfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0,0257$, $wR_2 = 0,0470$ für alle Reflexe und 47 verfeinerte Parameter. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Die höchste Restelektronendichte betrug $1,74 \text{ e}/\text{\AA}^3$ und war 72 pm von der Lage des Rubidium-Ions entfernt. Ergebnisse und Daten zur Einkristallstrukturanalyse sind in **Tabelle 14** zusammengestellt. Atomlagen, isotrope Auslenkungsparameter und ausgewählte Bindungslängen sind in den **Tabellen 15** und **16** angegeben. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in **Tabelle 53** im Anhang aufgeführt.

Tabelle 14 Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$.

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe, Z	Pmma (Nr. 51), 2
Gitterkonstanten	a = 1621,1(1) pm b = 690,22(4) pm c = 657,93(3) pm
Formelgewicht in g/mol	847,06
Röntgenographische Dichte in g/cm ³	3,821
Kristallgröße in mm ³	0,2 x 0,1 x 0,015
Volumen in nm ³	0,73616(7)
Absorptionskoeffizient in mm ⁻¹	8,280
Datensammlung	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	MoK $_{\alpha}$ (λ = 71,073 pm), Graphit
Meßtemperatur in K	298(2)
Meßbereich in °	$3,99 \leq \theta \leq 27,87$
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Untergrund
Gemessene Reflexe	12278
Symmetrieunabhängige Reflexe	982 [$R_{\text{int}} = 0,0496$]
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\theta = 27,87^\circ$	99,5 %
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21$, $-9 \leq k \leq 9$, $-8 \leq l \leq 8$
Absorptionskorrektur	X-Red, X-Shape
Min., Max. Transmissionskoeffizient	0,3682, 0,8434
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten, Einschränkungen, Parameter	982, 0, 47
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0206$, $wR_2 = 0,0456$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0257$, $wR_2 = 0,0470$
Goodness-of-fit	1,050
Max. Verschiebung	< 0,0005
Höchste Restelektronendichte in e/Å ³	1,739 (72 pm von Rb)

Tabelle 15 Lageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter (in $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) der Atome in $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$.

	x	y	z	U_{eq}
Nb(1)	0,3577(1)	0	0,3770(1)	0,0120(1)
Nb(2)	$\frac{1}{2}$	0,2152(1)	$\frac{1}{2}$	0,0110(1)
Cl(1)	0,4151(1)	0	0,7195(1)	0,0136(2)
Cl(2)	0,4205(1)	0,2544(1)	0,1784(1)	0,0164(2)
Cl(3)	0,5834(1)	$\frac{1}{2}$	0,3550(2)	0,0161(2)
Cl(4)	$\frac{1}{4}$	0	0,0835(2)	0,0174(3)
Cl(5)	$\frac{1}{4}$	-0,2354(2)	0,5191(2)	0,0176(2)
Rb	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2}$	0,9887(1)	0,0366(2)

Tabelle 16 Ausgewählte Bindungslängen bzw. Abstände (in pm) und Bindungswinkel (in $^\circ$) von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$.

Nb(1)-Nb(1)	489,1(1)	Nb(1)-Nb(2)-Nb(1)	117,45(2)
Nb(1)-Nb(2)	286,09(4)	Nb(2)-Nb(1)-Nb(2)	62,55(2)
Nb(2)-Nb(2)	297,03(7)		
Nb(1)-Cl(1)	243,8(1)	Nb(1)-Cl(1)-Nb(2)	71,02(2)
Nb(1)-Cl(2)	241,44(7)	Nb(1)-Cl(2)-Nb(2)	71,32(2)
Nb(1)-Cl(4)	260,3(1)	Nb(2)-Cl(1)-Nb(2)	73,32(3)
Nb(1)-Cl(5)	256,12(8)	Nb(1)-Cl(4)-Nb(1)	84,21(4)
Nb(2)-Cl(1)	248,74(7)	Nb(1)-Cl(5)-Nb(1)	85,91(3)
Nb(2)-Cl(2)	249,21(7)	Nb(2)-Cl(3)-Nb(2)	99,82(3)
Nb(2)-Cl(3)	256,98(7)		
		Nb(1)-Nb(2)-Nb(2)-Nb(1)	180,00
Rb-Cl(2)	347,45(8)		
Rb-Cl(3)	352,2(1)		
Rb-Cl(4)	350,70(4)		
Rb-Cl(5)	358,9(1)		

Pulverdiffraktometrie

Das Diffraktogramm von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ (Winkelbereich $10 \leq 2\theta \leq 130^\circ$, Aufnahmezeit 15 h) wurde orthorhombisch mit $a = 1621,08(6)$, $b = 690,06(2)$ und $c = 657,80(3)$ pm indiziert. Die Indizierung der Linien des Pulverdiffraktogramms erfolgte mit dem Programm TREOR [54], die Verfeinerung der Kristallstruktur ausgehend von den Lageparametern der Einkristallstrukturanalyse mit dem Programm WinPlotr [55] in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 51).

Abbildung 28 zeigt das graphische Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung.

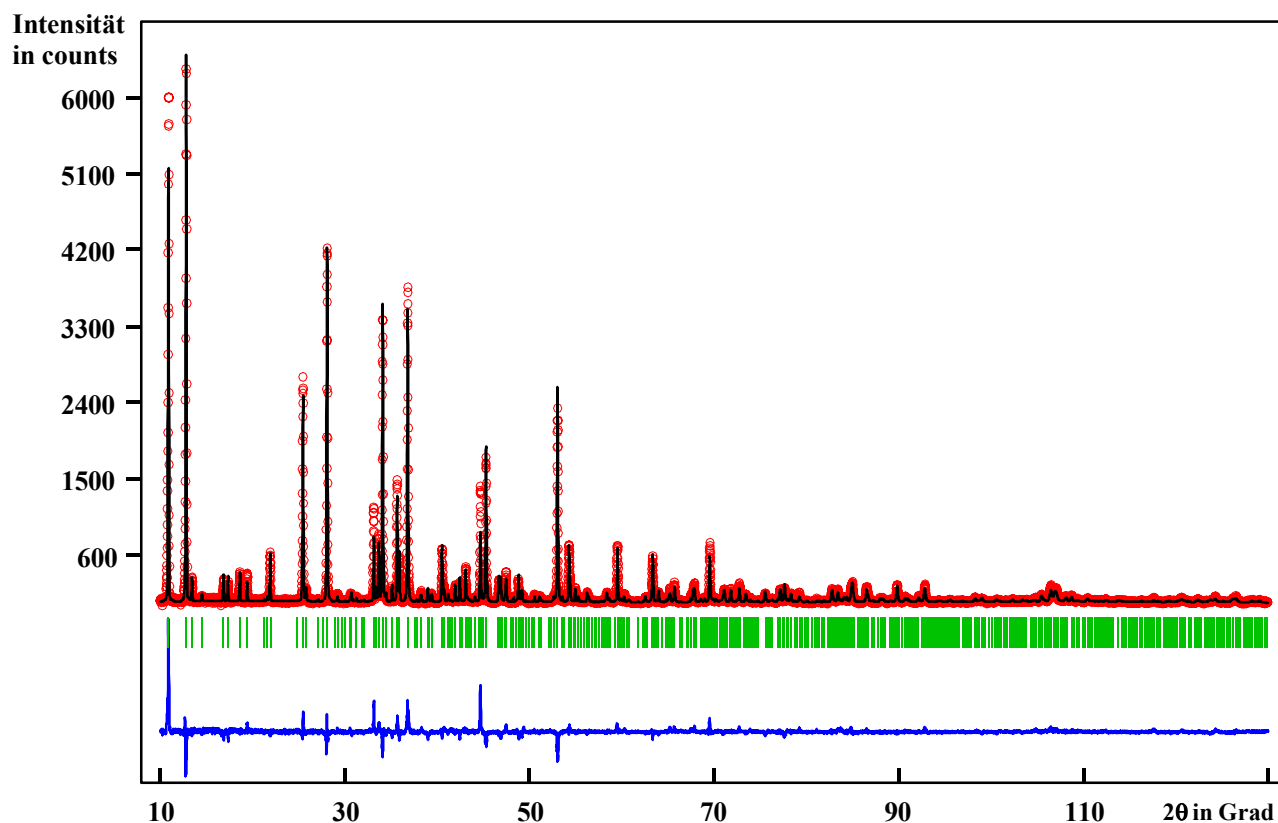


Abbildung 28 Gemessenes (○) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (—) von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Reflexlagen von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ wieder.

Tabelle 17 Kristallographische und röntgenographische Daten der Pulververfeinerung von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$.

Raumgruppe, Z	Pmma (Nr. 51), 2
Gitterkonstanten	a = 1621,08(6) pm b = 690,06(2) pm c = 657,80(3) pm
Formelgewicht	847,06
Datensammlung	STOE-STADI P
Strahlung	Cu-K α (λ = 154,0598 pm)
Meßtemperatur in K	298(2)
Winkelbereich	$10 < 2\Theta < 130,00$
Belichtungszeit in h	12
Zahl der unabhängigen Reflexe	429
Zahl der verfeinerten Parameter	43
R _{Bragg}	14,0 %
R _{wp}	17,4 %
R _{exp}	9,69 %
R _p	13,4 %
χ^2	3,61

Tabelle 18 Lageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter (in $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) der Atome in $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ als Ergebnis der Pulververfeinerung.

	x	y	z	U _{eq}
Nb(1)	0,36031(9)	0	0,3786(8)	0,0212(7)
Nb(2)	$\frac{1}{2}$	0,2174(2)	$\frac{1}{2}$	0,0113(5)
Cl(1)	0,4230(3)	0	0,704(2)	0,028(2)
Cl(2)	0,4211(2)	0,2620(4)	0,172(1)	0,018(1)
Cl(3)	0,5783(2)	$\frac{1}{2}$	0,355(2)	0,008(3)
Cl(4)	$\frac{1}{4}$	0	0,115(3)	0,022(3)
Cl(5)	$\frac{1}{4}$	-0,2418(5)	0,527(2)	0,022(2)
Rb	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2}$	0,989(2)	0,040(1)

3.4.3 Strukturbeschreibung

Rubidium-Ionen und Chloratome bilden eine Kugelpackung mit der Stapelfolge (hcc)₂ längs [100]. Eine Drittel der zwischen den Schichten gebildeten Oktaederlücken wird von Niobatomen besetzt, durch deren Verteilung NbCl₆-Oktaeder mit gemeinsamen Kanten und Flächen vorliegen. Jeweils vier benachbarte Niobatome sind aus den Oktaederzentren aufeinander zu gerückt, so daß planare, rautenförmige Nb₄-Cluster resultieren (**Abbildung 29**). Die kürzesten Nb–Nb-Abstände betragen 286,09(4) und 297,03(7) pm (in CsNb₄Cl₁₁ betragen diese Abstände 284(1) und 295(1) pm, in CsNb₄Br₁₁ 296(1) und 305(1) pm).

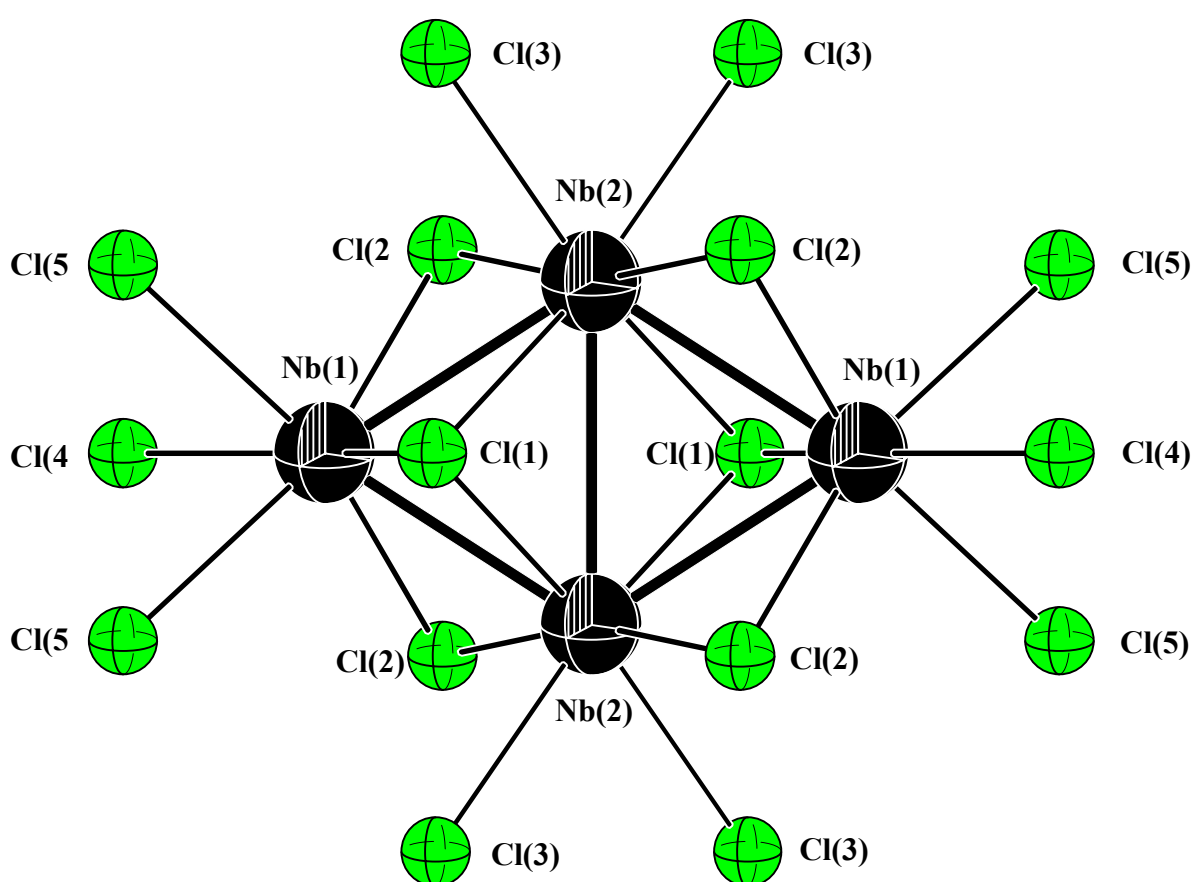


Abbildung 29 Ansicht einer [Nb₄Cl₁₆]-Einheit.

Die [Nb₄Cl₆ⁱ]-Einheiten sind über zehn Cl^{a-a}-Brücken miteinander zu zweidimensional unendlichen Schichten verbunden (**Abbildung 30**). Die einzelnen Schichten sind parallel c deckungsgleich gestapelt (**Abbildung 31**). Zwischen diesen Schichten befinden sich antikuboktaedrisch von 12 Chloratomen umgebene Rubidium-Ionen (**Abbildung 32**).

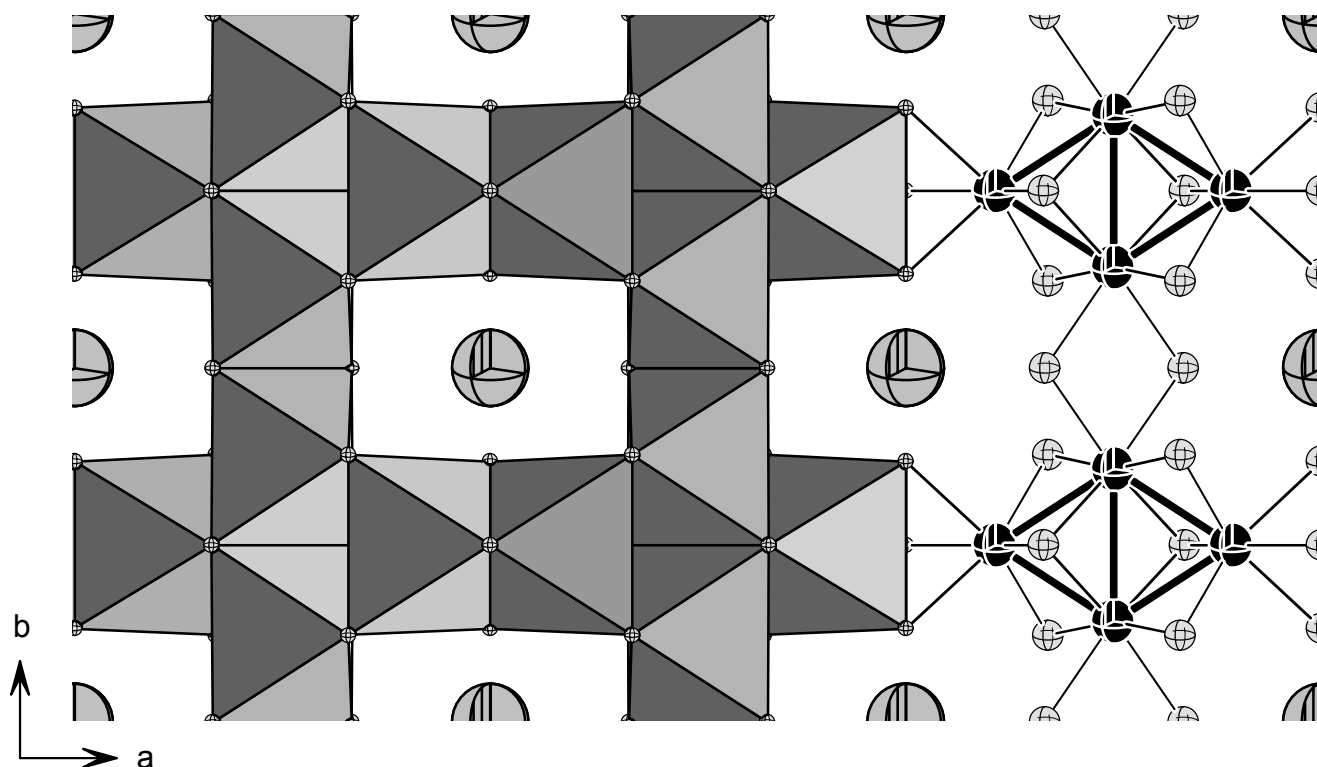


Abbildung 30 Die zweidimensionale Netzstruktur von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$, dargestellt als Polyedermodell aus kanten- und flächenverknüpften $[\text{NbCl}_6]$ -Oktaedern und als Atommodell mit schwarz hervorgehobenen Nb_4 -Clustern. Über und unter den Maschen des Netzes liegen Rubidium-Ionen (grosse graue Kugeln).

Die über gemeinsame Kanten verknüpften $[\text{NbCl}_2\text{Cl}_{4/2}]$ -Oktaederstränge längs der b-Achse (vgl. **Abbildung 30**) entsprechen dem aus NbCl_4 bekannten Strukturmotiv mit alternierend kurzen und langen Nb–Nb-Abständen. Diese betragen 297,0(1) und 393,2(1) pm in $\text{Rb}_3\text{Nb}_2\text{Cl}_9$ sowie NbCl_4 302,9(2) pm und 379,4(2) pm in NbCl_4 . Quer zur Kantenverknüpfung treten in $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ längs zur a-Achse flächenverknüpfte $[\text{Nb}_2\text{Cl}_9]$ -Doppeloktaeder auf (vgl. **Abbildung 30**), die dem charakteristischen Fragment der Struktur von $\text{Cs}_3\text{Nb}_2\text{Cl}_9$ entsprechen. Kann dieser Abstand in $\text{Cs}_3\text{Nb}_2\text{Cl}_9$ mit 269,6(1) pm als Doppelbindung betrachtet werden, so bestehen in $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ mit einem Abstand von 349,0(1) pm nur schwache Wechselwirkungen.

Die Kombination dieser zwei Verknüpfungsmodi kann wie in der Struktur von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ eindimensionale leiterförmige Motive mit dreieckigen Metallclustern, oder wie in $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ zu einer Netzstruktur mit rautenförmigen Metallclustern führen. Die rautenförmige Anordnung der Niobatome lässt sich gedanklich in zwei Niobdreiecke mit gemeinsamer Kante aufspalten. Ein solches Motiv ist aus den Strukturen von Nb_3Cl_8 und $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ bekannt. Die Koordinationen der Niobatome durch Chloratome und die kurzen Nb–Nb-Kontakte in den drei Strukturen $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$

($d_{\text{Nb-Nb}} \approx 290 \text{ pm}$), $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ ($d_{\text{Nb-Nb}} \approx 286 \text{ pm}$) und Nb_3Cl_8 ($d_{\text{Nb-Nb}} \approx 281 \text{ pm}$) entsprechen einander.

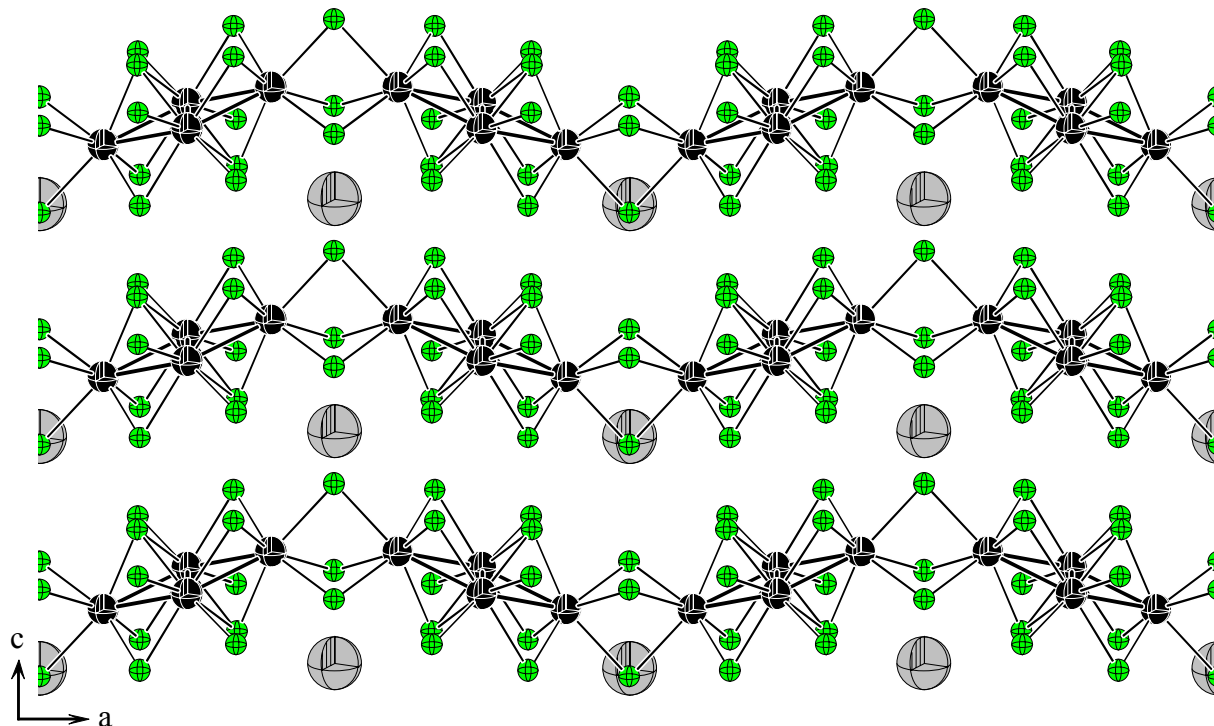


Abbildung 31 Stapelung von Netzsichten in der Struktur von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ längs c. Niobatome sind schwarz gezeichnet, Chloratome grün und Rubidium-Ionen grau.

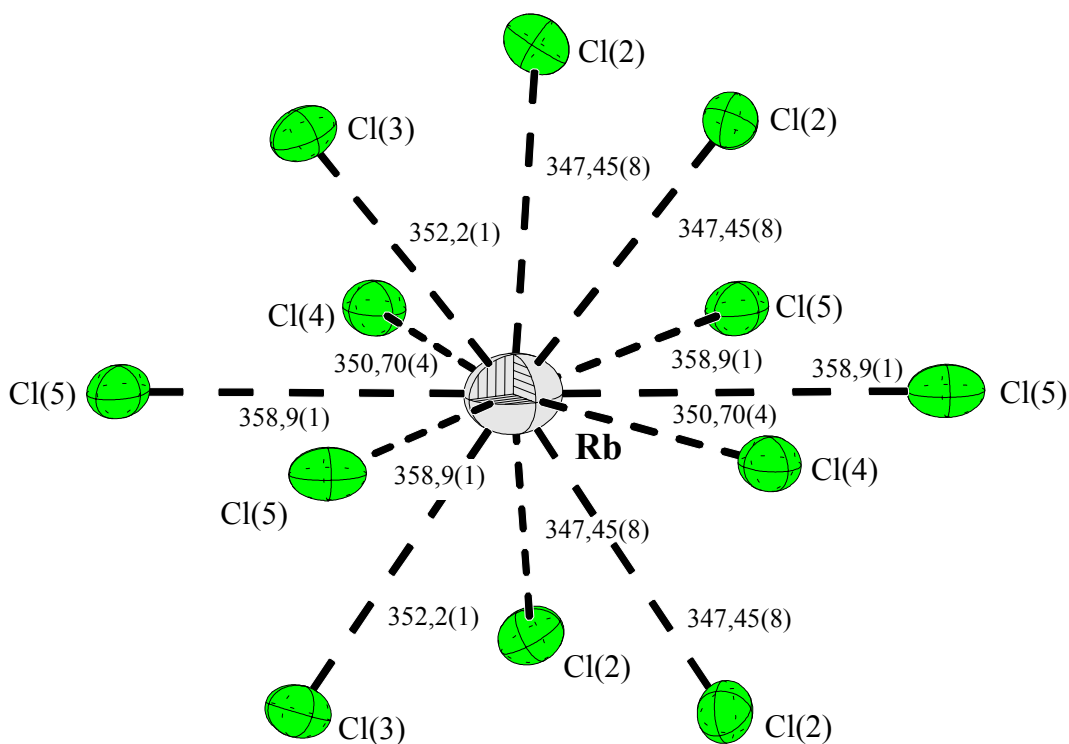


Abbildung 32 Die Umgebung der Rubidium-Ionen in $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ (thermische Ellipsoide mit 75 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet, Bindungslängen in pm).

3.4.4 Elektronische Struktur

Zur Analyse der Niob–Niob-Wechselwirkungen wurden Bandstrukturechnungen [25] an der Struktur von $[\text{Nb}_4\text{Cl}_{11}]^-$ und Molekülorbital-Rechnungen [26] an einem $[\text{Nb}_4\text{Cl}_{16}]^{6-}$ -Fragment unter Verwendung der Strukturdaten von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ durchgeführt. Im Mittelpunkt der Betrachtungen standen die metallzentrierten Energiezustände oberhalb des anionischen Valenzbandes. Anhand von Abstandskriterien resultieren aus der Einkristallstrukturanalyse fünf kurze Nb–Nb-Abstände pro Nb_4 -Raute. Mit zehn Elektronen von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ können fünf Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen vorliegen.

In verwandten Strukturen mit dreieckigen Niobcluster erscheint eine Zuordnung von Elektronen für Nb–Nb-Bindungen nicht immer treffend. Für die trigonalen Niobcluster in der Struktur von Nb_3Cl_8 stehen sieben Elektronen pro Cluster zur Verfügung. Zwei dreieckige Niobcluster einer Formeleinheit $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ enthalten jeweils sechs Elektronen pro Cluster.

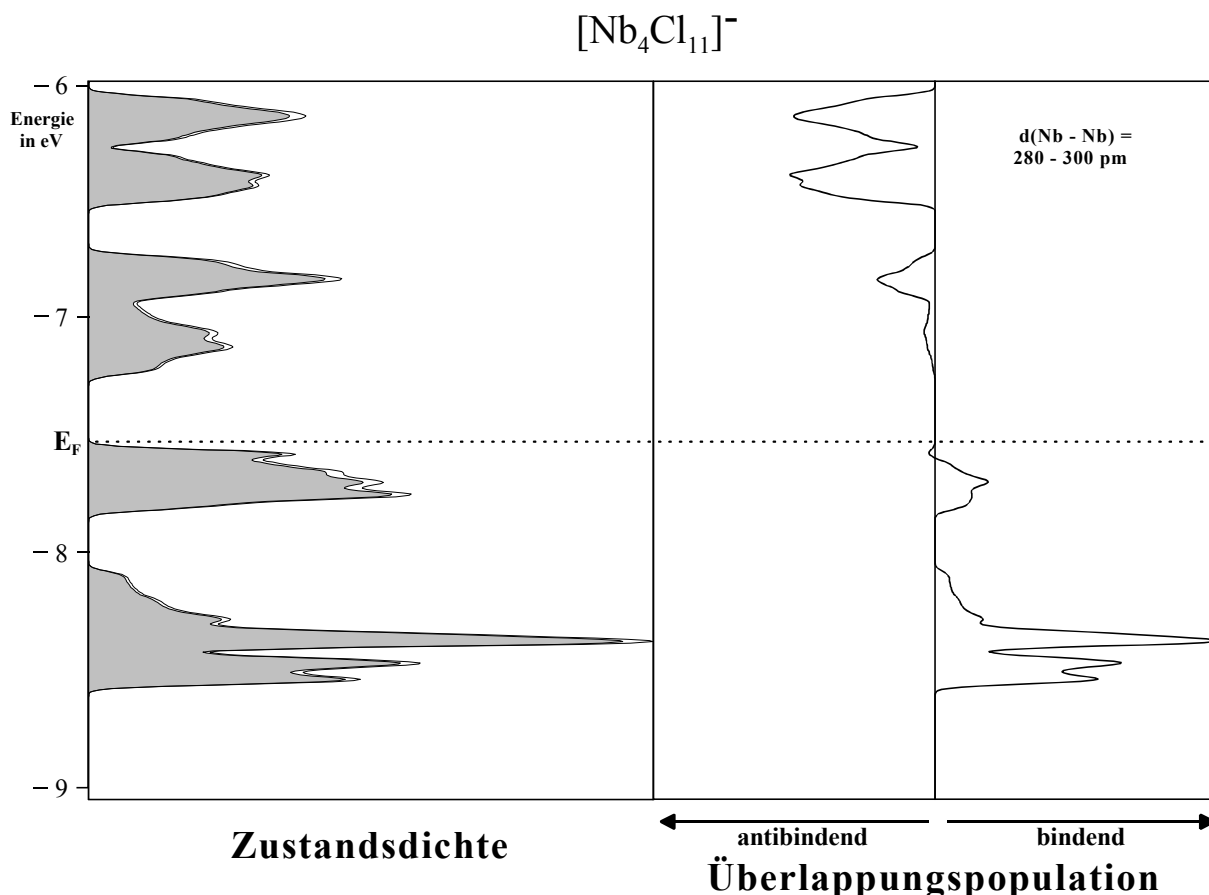


Abbildung 33 Zustandsdichte und Nb–Nb-Überlappungspopulation von $[\text{Nb}_4\text{Cl}_{11}]^-$. Die Fermi-Energie ist als E_F markiert. Der Anteil der Niob-Orbitale an der Zustandsdichte ist grau gezeichnet.

Der Besetzungszustand der Nb(4d)-zentrierten Energiebänder mit zehn Elektronen pro Formeleinheit ist in **Abbildung 33** durch die Fermi-Energie markiert. Die bei höherer Energie liegenden Energiezustände sind, wie die projizierte Überlappungspopulation (COOP) zeigt, nichtbindend bzw. antibindend.

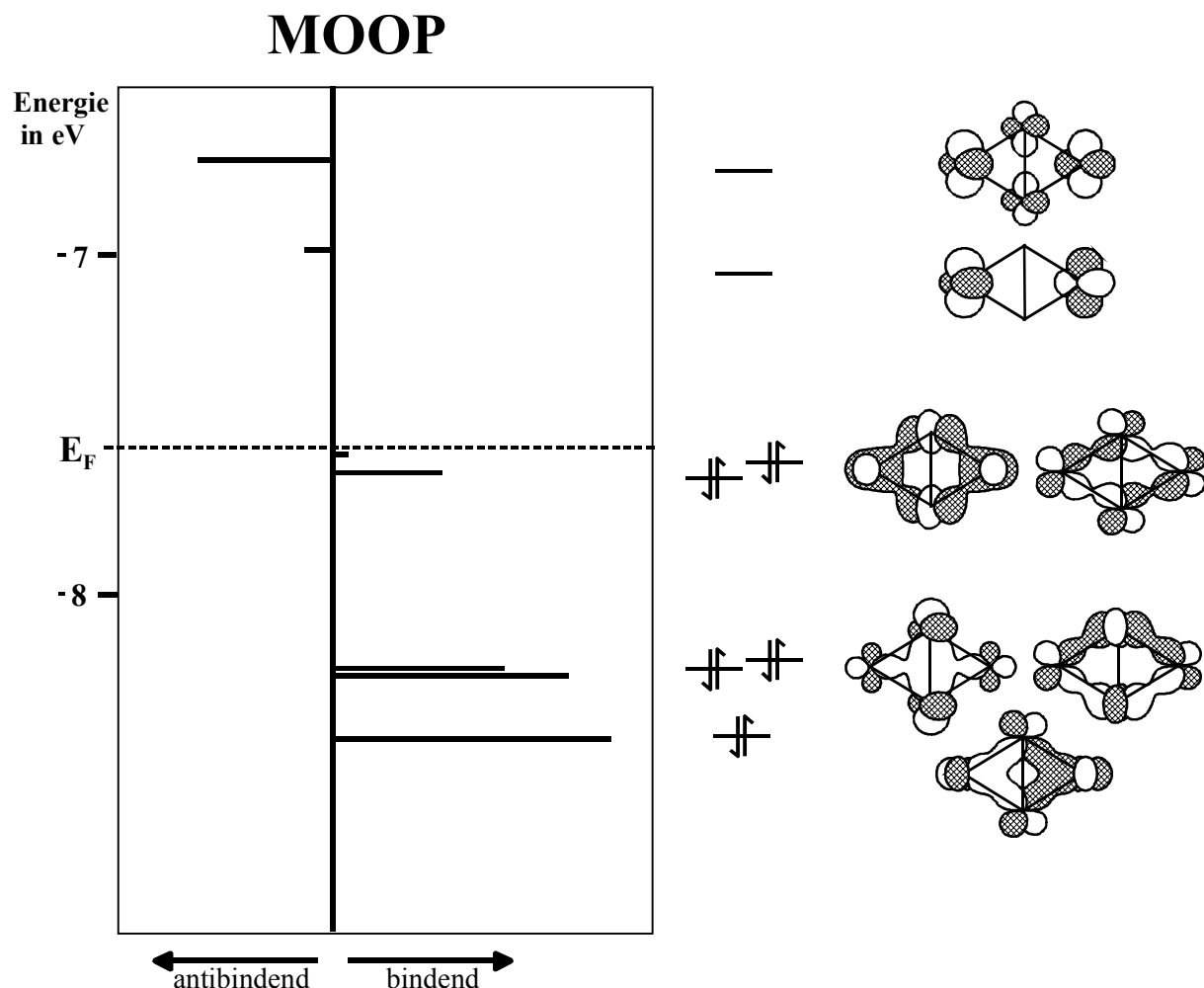


Abbildung 34 MOOP von $[\text{Nb}_4\text{Cl}_{16}]^{6-}$ (links) und Ansicht der Molekülorbitale in der Umgebung der Fermi-Energie (rechts).

Die Resultate von MO-Berechnungen einer einzelnen $[\text{Nb}_4\text{Cl}_{16}]^{6-}$ -Einheit in **Abbildung 34** zeigen die Energieniveaus und die Molekülorbitale der Metallatome. Auch hier zeigen die Molekülorbital Überlappungspopulationen (MOOP) das Fermi-Niveau zwischen bindenden und antibindenden Energiezuständen. Bei genauerer Betrachtung kann das HOMO als schwach bindend oder nichtbindend und das LUMO als schwach antibindend bezeichnet werden. Daraus könnte abgeleitet werden, dass die $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ -Struktur elektronisch modifizierbar ist, wie dies im Einklang mit den berechneten Überlappungspopulationen für $(\text{Li}_x)\text{Nb}_3\text{Cl}_8$ [7] und $\text{Li}_{1(+x)}\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}$ [8, 56] experimentell bestätigt wurde. Die Konsequenzen einer Oxidation (z.B. durch eine Substitution von Cl^- durch S^{2-})

und einer Reduktion (z.B. durch Einbau eines zusätzlichen Metallatoms) für die Nb–Nb-Bindungen von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ lassen sich aus den in **Abbildung 34** gezeigten Molekülorbitalen abschätzen. Bei einer Oxidation resultiert durch die Entfernung von Elektronen aus dem HOMO eine Schwächung von Nb–Nb-Bindungen. Die Besetzung des antibindenden LUMO's ruft bei einer Reduktion keine erhebliche Bindungsschwächung der antibindenden Kombination Nb(1)–Nb(1) im Cluster hervor, da die Orbitale zu weit voneinander entfernt sind. Energetisch günstig wäre in diesem Fall eine strukturelle Reorganisation, die zur Bildung von Nb–Nb-Bindungen zwischen benachbarten Clustern führen würde. Solche Bindungen zwischen rautenförmigen Clustern sind aus der Struktur ReS_2 [57] bekannt. Für die Re–Re-Bindungen der zu Stängen verknüpften Re_4S_8 -Cluster stehen zwölf Cluster-Elektronen zur Verfügung.

3.4.5 Magnetische Messung

Eine Probe von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ (43,5 mg, ausgewählte Kristalle) wurde unter Schutzgas in eine Gelatine kapsel gefüllt und mit einem SQUID (superconducting quantum interference device, Fa. Quantum Design MPMS) bei 5000 Gauß im Temperaturbereich $5 \text{ K} \leq T \leq 257 \text{ K}$ auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Nach Korrektur der diamagnetischen molaren Ionenssuszeptibilitäten [43] konnte aus der Auftragung von $\chi_{\text{mol, kor}} \cdot T$ gegen T (**Abbildung 35**) sowie aus dem positiven Vorzeichen von $\chi_{\text{mol, kor}}$ auf einen temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität geschlossen werden. Dieser wurde durch Extrapolation der Auftragung von $\chi_{\text{mol, kor}}$ gegen T , für $T \rightarrow \infty$ zu $-6,46 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt und liegt damit in derselben Größenordnung wie in den Verbindungen $\text{CsNb}_4\text{Cl}_{11}$ ($-2,83 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) und $\text{CsNb}_4\text{Br}_{11}$ ($-3,84 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

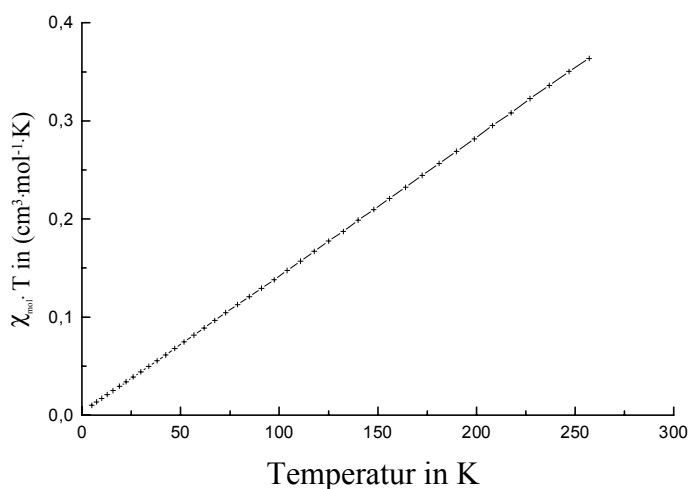


Abbildung 35 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität, aufgetragen als $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ gegen T .

3.5 Verbindungen des Typs $A_x\text{NbCl}_6$ ($x = 2, 3$)

Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte im Zusammenhang mit Arbeiten zu Reproduktionsversuchen der Verbindungen $A_2\text{NbCl}_4$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) [3, 4].

Hierbei wurde festgestellt, daß die in der Literatur angegebenen Daten relativ unvollständig sind. Über die Struktur der Verbindung Na_2NbCl_6 finden sich in der Literatur [49] keine näheren Angaben. Für die Verbindung K_2NbCl_6 finden sich zwei Literaturstellen aus den Jahren 1964 [48] und 1965 [51], die Gitterkonstanten werden mit $a = 996,0(8)$ respektive $997(1)$ pm, die Raumgruppe mit $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ angegeben. Für Rb_2NbCl_6 wird zwar übereinstimmend die Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ angegeben, die Angaben der Gitterkonstanten reichen jedoch von $1004,6(3)$ [51, 48] über $1010(1)$ [51] bis zu $1025(-)$ pm [50]. Für Cs_2NbCl_6 sind die Angaben zu den Gitterkonstanten mit $1031(-)$ [50] und $1031,9(3)$ pm [51] im Rahmen der Fehlertoleranz, es finden sich jedoch keine Angaben zu Atomlagen oder Atomabständen.

Von den drei Verbindungen K_3NbCl_6 , Rb_3NbCl_6 und Cs_3NbCl_6 wurde bisher nur die Existenz der Kaliumverbindung in der Literatur beschrieben [58].

Um diese besser identifizieren zu können – keine dieser Verbindungen findet sich bisher in der verwendeten Einkristall- oder Pulverdatenbank – wurde versucht, die Verbindungen möglichst phasenrein darzustellen und zu charakterisieren.

3.5.1 Synthese der $A_3\text{NbCl}_6$ -Verbindungen ($A = \text{K, Rb, Cs}$)

Eine Mischung aus Nb-Pulver (Strem, 99,99 %), NbCl_5 (Strem, 99,99 %) und ACl (Merck, 99,9 %) ($A = \text{K, Rb, Cs}$) wurde in formelgemäßer Zusammensetzung (Standardmenge 250 mg) unter Argon in eine Kieselglasampulle eingebracht und unter Vakuum abgeschmolzen. Anschließend wurde in 5,5 h auf 600°C (für $A = \text{K}$), 625°C (für $A = \text{Rb}$) und 655°C (für $A = \text{Cs}$) aufgeheizt, bei dieser Temperatur 12 h gehalten und innerhalb von 15 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ausbeute betrug ca. 90 % neben $A_2\text{NbCl}_6$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) und nicht umgesetzten ACl ($A = \text{K, Rb, Cs}$). Als Reaktionsprodukt werden transparente rubinrote Kristalle der Verbindungen erhalten, die aber meist verzwillingt waren.

3.5.2 Synthese der A_2NbCl_6 -Verbindungen ($A = Na, K, Rb, Cs$)

Ein Gemenge aus Nb-Pulver, $NbCl_5$ und dem entsprechenden Alkalichlorid wurde gemäß der formelgemäßen Zusammensetzung A_2NbCl_6 in einer Handschuhbox unter trockenem Argon eingewogen. Das Gemenge wurde in eine Kieselglasampulle eingebracht und darin unter Vakuum eingeschmolzen. Die Ampulle wurde langsam (über sechs Stunden) im Rohrofen auf 600 °C aufgeheizt, bei dieser Temperatur 15 Stunden lang gehalten und danach langsam (über 36 Stunden) auf 300 °C abgekühlt. Die Verbindungen bilden violette Kristallpulver, wobei sich die Farbe von rosa (Na_2NbCl_6) nach tiefviolett (Cs_2NbCl_6) ändert.

3.5.3 Charakterisierung von K_3NbCl_6

Ein Röntgenpulverdiffraktogramm von K_3NbCl_6 (Winkelbereich $13^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, 36 Stunden Belichtungszeit) wurde monoklin mit $a = 1222,27(4)$, $b = 757,20(2)$, $c = 1273,83(4)$ pm und $\beta = 108,722(1)^\circ$ indiziert. Die Verbindung kristallisiert isotyp zu K_3MoCl_6 [59].

Die Atomlagen und Gitterparameter der Verbindung K_3MoCl_6 wurden als Startparameter für die Verfeinerung der Kristallstruktur mit dem Programm FullProf [55] in der Raumgruppe $P 2_1/a$ (Nr. 14) verwendet. **Abbildung 36** zeigt einen Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Röntgenpulverdiffraktogramm. Neben K_3NbCl_6 zeigt das Diffraktogramm noch Linien der als Nebenprodukt entstehenden Verbindung K_2NbCl_6 sowie Reflexe von nicht umgesetztem KCl. Beide Verbindungen wurden bei der Verfeinerung berücksichtigt.

Weitere kristallographische und röntgenographische Daten der Verfeinerung sind in **Tabelle 19** angegeben, Lageparameter sowie isotrope Auslenkungsparameter können **Tabelle 20** entnommen werden. In **Tabelle 21** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

Tabelle 19 Kristallographische und röntgenographische Daten für K_3NbCl_6 .

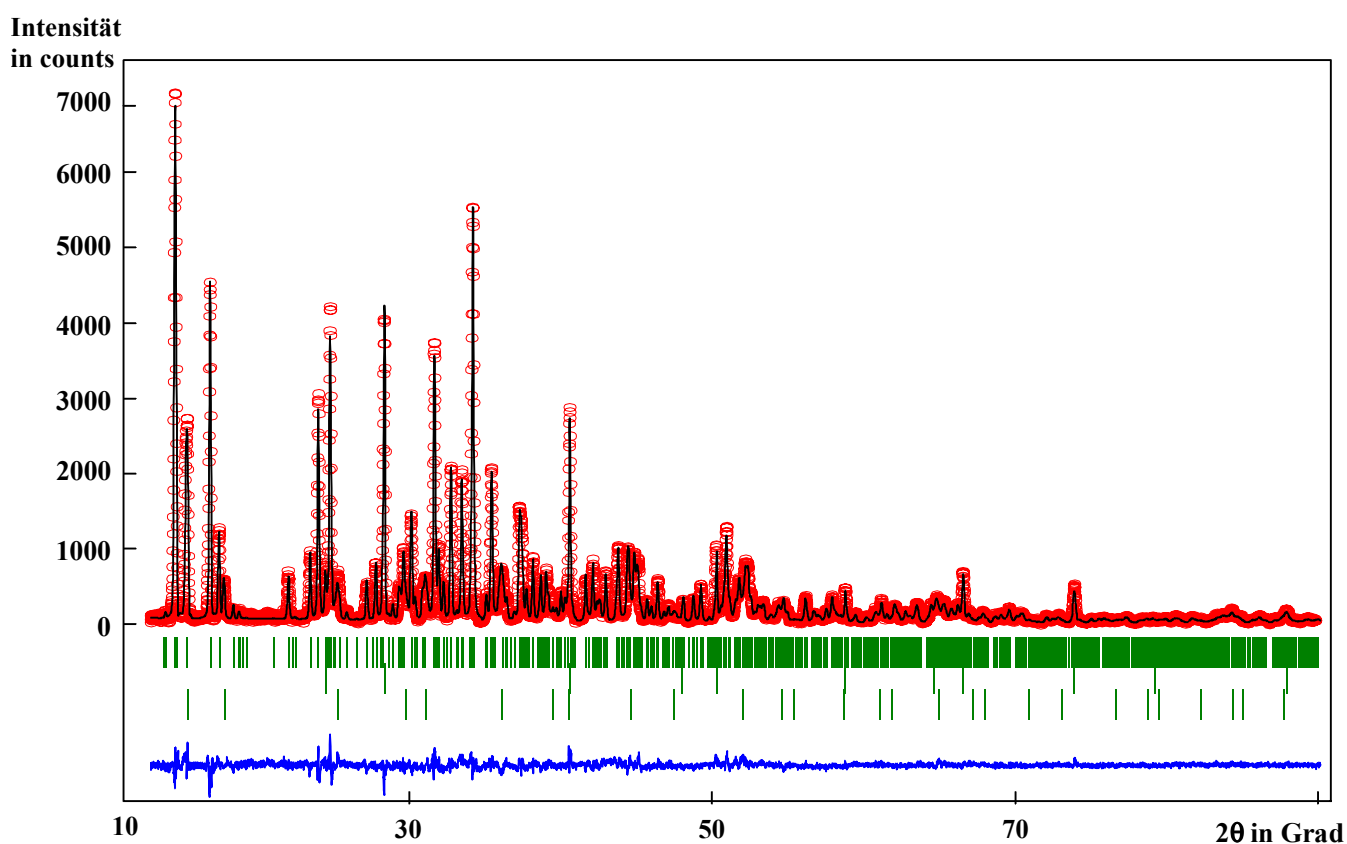
Raumgruppe, Z	P 2 ₁ /a (Nr. 14), 4
Gitterkonstanten	a = 1222,27(4) pm
	b = 757,20(2) pm $\beta = 108,722(1)^\circ$
	c = 1273,83(4) pm
Formelgewicht in g/mol	422,9
Röntgenographische Dichte in g/cm ³	2,516
Datensammlung	STOE-STADI P
Strahlung	Cu-K α ($\lambda = 154,0598$ pm)
Meßtemperatur in K	298(2)
Winkelbereich	$13 < 2\Theta < 130,00$
Belichtungszeit in h	36
Zahl der unabhängigen Reflexe	341
Zahl der verfeinerten Parameter	52
R _{Bragg}	5,36 %
R _{wp}	17,5 %
R _{exp}	6,74 %
R _p	12,6 %
χ^2	4,48

Tabelle 20 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (pm²·10⁻⁴) für K_3NbCl_6 .

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{eq}
K(1)	4e	0,1372(6)	0,032(1)	0,4048(5)	0,042(2)
K(2)	4e	0,3883(5)	0,0623(7)	0,1761(4)	0,020(2)
K(3)	4e	0,2392(5)	0,5591(8)	0,1878(4)	0,033(2)
Nb(1)	2a	0	0	0	0,008(1)
Nb(2)	2b	½	0	½	0,020(1)
Cl(1)	4e	0,1040(6)	0,2037(9)	0,1504(5)	0,020(3)
Cl(2)	4e	0,9935(6)	0,7906(8)	0,1463(6)	0,027(2)
Cl(3)	4e	0,1910(6)	0,8623(7)	0,0003(6)	0,023(2)
Cl(4)	4e	0,4079(6)	0,2790(8)	0,3960(6)	0,028(3)
Cl(5)	4e	0,3530(6)	0,8173(8)	0,3683(6)	0,022(3)
Cl(6)	4e	0,1243(6)	0,510(1)	0,3825(5)	0,019(2)

Tabelle 21 Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °) für K_3NbCl_6 .

Bindungslängen			Bindungswinkel	
Nb(1) – Cl(1)	247,1(7)		Cl(1) – Nb(1) – Cl(2)	92,9(2)
	– Cl(2)	246,8(7)	Cl(1) – Nb(1) – Cl(3)	90,6(2)
	– Cl(3)	255,6(7)	Cl(2) – Nb(1) – Cl(3)	90,7(2)
Nb(2) – Cl(4)	255,5(7)		Cl(4) – Nb(1) – Cl(5)	90,4(2)
	– Cl(5)	245,4(6)	Cl(4) – Nb(1) – Cl(6)	92,0(2)
	– Cl(6)	245,2(7)	Cl(5) – Nb(1) – Cl(6)	91,5(2)

**Abbildung 36** Vergleich des gemessenen (o) mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm (—) von K_3NbCl_6 . Die senkrechten Linien geben die Bragg-Positionen der drei Verbindungen K_3NbCl_6 , KCl und K_2NbCl_6 (von oben nach unten) an. Die untere Linie zeigt die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Pulverdiffraktogramm. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur der Bereich von 10 – 90° in 2θ gezeigt.

3.5.4 Charakterisierung von Rb_3NbCl_6

Das Diffraktogramm von Rb_3NbCl_6 (Winkelbereich $13^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, 36 Stunden Belichtungszeit) wurde monoklin mit $a = 2533,54(6)$, $b = 773,73(2)$, $c = 1250,01(3)$ pm und $\beta = 99,891(1)^\circ$ indiziert. Die Verbindung kristallisiert isotyp zu Cs_3NbCl_6 [diese Arbeit].

Die Atomlagen und Gitterparameter aus der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung Cs_3NbCl_6 wurden als Startparameter für die Verfeinerung der Kristallstruktur mit dem Programm FullProf [55] in der Raumgruppe C 2/c (Nr. 15) verwendet.

Abbildung 37 zeigt einen Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Röntgenpulverdiffraktogramm. Neben Rb_3NbCl_6 zeigt das Pulverdiffraktogramm noch Linien von nicht umgesetztem RbCl .

Weitere kristallographische und röntgenographische Daten der Verfeinerung sind in **Tabelle 22** angegeben, Lageparameter sowie isotrope Auslenkungsparameter können **Tabelle 23** entnommen werden. In **Tabelle 24** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

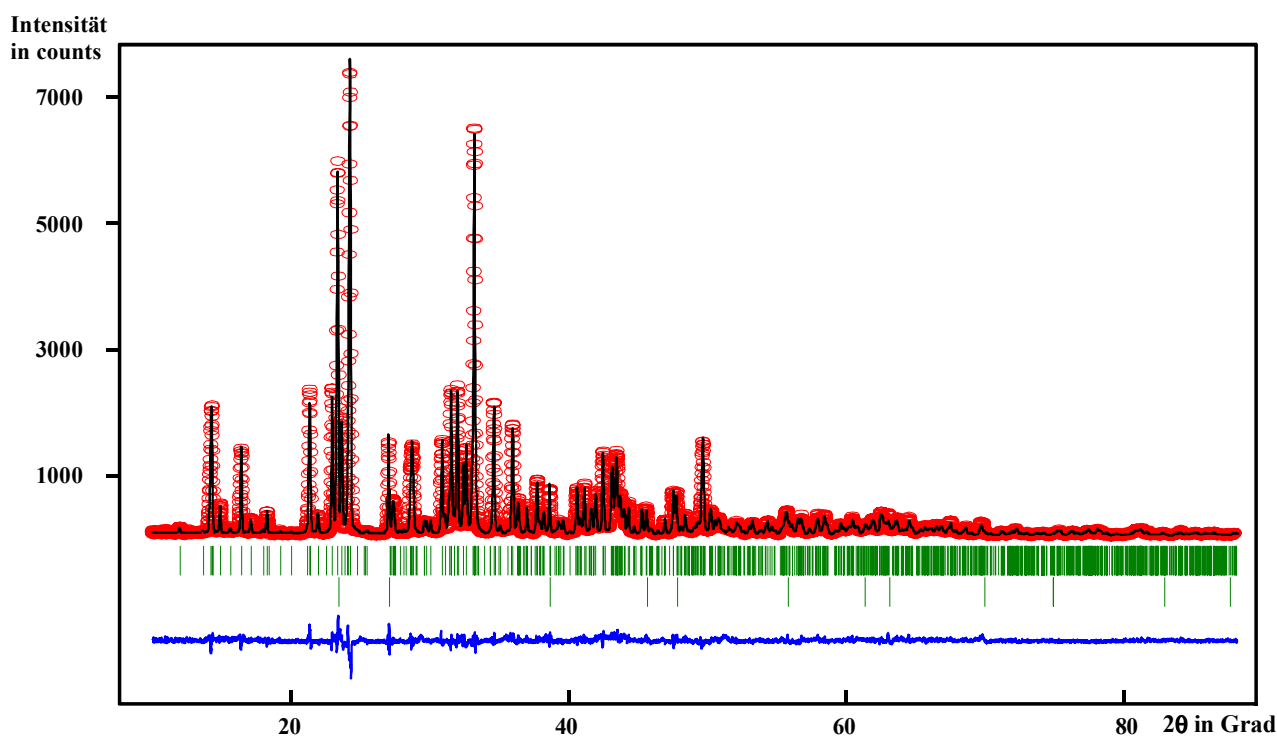


Abbildung 37 Gemessenes (o) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (—) von Rb_3NbCl_6 . Die senkrechten Linien geben die Bragg-Positionen der beiden Verbindungen Rb_3NbCl_6 und RbCl (von oben nach unten) an. Die untere Linie zeigt die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Pulverdiffraktogramm. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur der Winkelbereich von $10 - 90^\circ$ in 2θ gezeigt.

Tabelle 22 Kristallographische und röntgenographische Daten für Rb_3NbCl_6 .

Raumgruppe, Z	C 2/c (Nr. 15), 8
Gitterkonstanten	a = 2533,54(6) pm
	b = 773,73(2) pm $\beta = 99,891(1)^\circ$
	c = 1250,01(3) pm
Formelgewicht in g/mol	562,41
Röntgenographische Dichte in g/cm ³	3,095
Datensammlung	STOE-STADI P
Strahlung	Cu-K α ($\lambda = 154,0598$ pm)
Meßtemperatur in K	298(2)
Winkelbereich	$10 < 2\Theta < 135,00$
Belichtungszeit in h	36
Zahl der unabhängigen Reflexe	595
Zahl der verfeinerten Parameter	70
R _{Bragg}	6,39 %
R _{wp}	18,1 %
R _{exp}	7,82 %
R _p	13,2 %
χ^2	3,64

Tabelle 23 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (pm²·10⁻⁴) für Rb_3NbCl_6 .

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{eq}
Rb(1)	8f	0,3369(1)	0,1891(4)	0,6985(3)	0,029(1)
Rb(2)	8f	0,1535(1)	0,1836(4)	0,6467(3)	0,024(1)
Rb(3)	8f	0,4506(1)	0,2545(4)	0,0672(3)	0,041(1)
Nb(1)	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0,013(1)
Nb(2)	4e	$\frac{1}{2}$	0,2170(5)	$\frac{3}{4}$	0,019(1)
Cl(1)	8f	0,3162(3)	0,041(1)	0,9646(7)	0,038(3)
Cl(2)	8f	0,2503(3)	0,3860(8)	0,8182(6)	0,023(2)
Cl(3)	8f	0,3253(3)	0,5567(9)	0,5802(6)	0,035(3)
Cl(4)	8f	0,4438(3)	0,2252(9)	0,5699(6)	0,022(2)
Cl(5)	8f	0,4426(3)	0,4386(9)	0,8150(6)	0,017(2)
Cl(6)	8f	0,4432(3)	-0,021(1)	0,8035(6)	0,031(3)

Tabelle 24 Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (°) für Rb_3NbCl_6 .

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Nb(1) – Cl(1)	242,8(8)	Cl(1) – Nb(1) – Cl(2)	90,3(3)
Nb(1) – Cl(2)	250,5(7)	Cl(1) – Nb(1) – Cl(3)	91,8(3)
Nb(1) – Cl(3)	249,4(7)	Cl(2) – Nb(1) – Cl(3)	89,5(3)
Nb(1) – Cl(4)	244,9(7)	Cl(4) – Nb(1) – Cl(5)	87,8(2)
Nb(1) – Cl(5)	247,3(8)	Cl(4) – Nb(1) – Cl(6)	92,5(2)
Nb(1) – Cl(6)	249,6(6)	Cl(5) – Nb(1) – Cl(6)	91,4(3)

3.5.5 Charakterisierung von Cs_3NbCl_6

Einkristallstrukturanalyse:

Ein geeigneter Einkristall wurde in einem Handschuhkasten unter Argonschutzgas in eine Glaskapillare eingebracht und mit einem Röntgendiffraktometer (IPDS, Fa. Stoe) untersucht. Die Strukturlösung und Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELX-97 [14]. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0,0415$ und $wR_2 = 0,0588$ für alle Reflexe und 93 verfeinerte Parameter. Weitere Daten zur Strukturlösung sind in **Tabelle 26**, Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter in **Tabelle 27** angegeben, ausgewählte Bindungslängen können **Tabelle 25** entnommen werden. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in **Tabelle 54** im Anhang angegeben.

Tabelle 25 Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (°) für Cs_3NbCl_6 .

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Nb(1) – Cl(1)	249,6(2)	Cl(1) – Nb(1) – Cl(2)	90,33(6)
– Cl(2)	248,0(2)	Cl(1) – Nb(1) – Cl(3)	90,79(6)
– Cl(3)	250,0(2)	Cl(2) – Nb(1) – Cl(3)	93,14(7)
Nb(2) – Cl(4)	247,1(2)	Cl(4) – Nb(1) – Cl(5)	90,15(6)
– Cl(5)	250,2(2)	Cl(4) – Nb(1) – Cl(6)	90,54(6)
– Cl(6)	251,5(2)	Cl(5) – Nb(1) – Cl(6)	92,07(6)

Tabelle 26 Kristallographische und röntgenographische Daten für Cs₃NbCl₆.

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe, Z	C 2/c (Nr. 15), 8
Gitterkonstanten	a = 2639,2(6) pm b = 800,0(2) pm $\beta = 100,136(4)^\circ$ c = 1280,2(4) pm
Formelgewicht in g/mol	704,34
Röntgenographische Dichte in g/cm ³	3,517
Kristallgröße in mm ³	0,04 x 0,04 x 0,16
Volumen in nm ³	2,661(1)
Absorptionskoeffizient in mm ⁻¹	10,144
Datensammlung	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	Mo-K α ($\lambda = 71,073$ pm), Graphit
Meßtemperatur in K	298(2)
Meßbereich in °	$3,04 < \Theta < 25,35$
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisation, Lorentz
Absorptionskorrektur	X-RED/X-SHAPE, STOE
Transmissionskoeffizientenbereich	0,6029 – 0,7830
Anzahl der gemessenen Reflexe	9289
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2384 [$R_{\text{int}} = 0,0350$]
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\Theta = 25,35^\circ$	97,2 %
Indexbereich	$-31 \leq h \leq 31, -9 \leq k \leq 9, -15 \leq l \leq 15$
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten, Einschränkungen, Parameter	2384, 0, 93
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0271, wR_2 = 0,0558$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0415, wR_2 = 0,0588$
Goodness-of-fit	0,919
Max. Verschiebung	$< 0,0005$
Max. und Min. Restelektronendichte in e ⁻ /Å ³	1,075 und -0,632

Tabelle 27 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) für Cs_3NbCl_6 .

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Cs(1)	8f	0,3368(1)	0,1917(1)	0,6985(1)	0,0391(1)
Cs(2)	8f	0,1525(1)	0,1853(1)	0,6462(1)	0,0371(1)
Cs(3)	8f	0,4495(1)	0,2520(1)	0,0665(1)	0,0521(2)
Nb(1)	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0,0263(2)
Nb(2)	4e	$\frac{1}{2}$	0,2214(1)	$\frac{3}{4}$	0,0266(2)
Cl(1)	8f	$\frac{1}{4}$	0,3812(2)	0,8231(1)	0,0353(3)
Cl(2)	8f	0,3145(1)	0,0433(2)	0,9623(2)	0,0533(5)
Cl(3)	8f	0,3244(1)	0,5684(2)	0,5765(2)	0,0490(5)
Cl(4)	8f	0,4444(1)	0,2249(2)	0,5733(1)	0,0428(4)
Cl(5)	8f	0,4461(1)	0,4452(2)	0,8120(2)	0,0424(4)
Cl(6)	8f	0,4459(1)	-0,0062(2)	0,8099(2)	0,0403(4)

3.5.6 Charakterisierung von Na_2NbCl_6

Ein Pulverdiffraktogramm von Na_2NbCl_6 (Winkelbereich $13^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, 12 Stunden, STADI-P, Fa. STOE) konnte monoklin mit $a = 964,27(2)$ pm, $b = 698,55(2)$ pm und $c = 662,98(2)$ pm sowie $\beta = 93,100(1)$ indiziert werden. Die Verbindung kristallisiert in einer monoklinen Verzerrungsvariante des K_2PtCl_6 -Typs.

Die Indizierung der Linien erfolgte mit dem Programm Dicvol [60], für die anschließende Verfeinerung der Kristallstruktur in der Raumgruppe $P 2_1/n$ (Nr. 14) wurde das Programm FullProf [15] verwendet. Die Atomlagen der isotyp kristallisierenden Verbindung K_2SnBr_6 [61] wurden hierbei als Startparameter verwendet. Weitere kristallographische und röntgenographische Daten der Verfeinerung sind in **Tabelle 28** angegeben, Lageparameter sowie anisotrope Auslenkungsparameter können **Tabelle 29** entnommen werden. **Abbildung 38** zeigt einen Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Pulverdiffraktogramm sowie eine Differenzkurve und die Lage der Bragg-Reflexe von Na_2NbCl_6 .

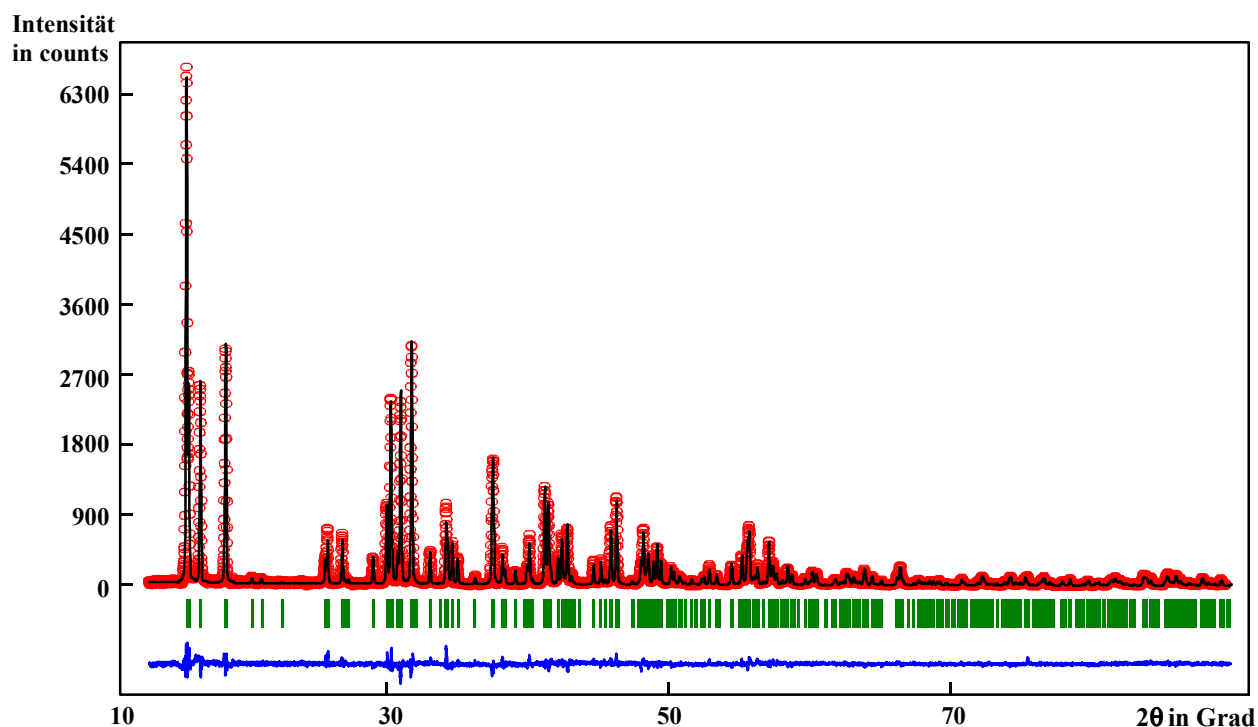


Abbildung 38 Gemessenes (○) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (—) von Na_2NbCl_6 mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Reflexlagen von Na_2NbCl_6 an. Der besseren Übersichtlichkeit wegen ist nur der Winkelbereich $13 < 2\theta < 90^\circ$ gezeigt.

Tabelle 28 Kristallographische und röntgenographische Daten für Na_2NbCl_6 .

Raumgruppe, Z	P 2 ₁ /n (Nr. 14), 2	
Elementarzellgrößen	a = 964,27(2) pm	
	b = 698,55(2) pm	β = 93,100(1) °
	c = 662,98(2) pm	
Formelgewicht in g/mol	351,6	
Röntgenographische Dichte in g/cm ³	2,619	
Datensammlung	STOE-STADI P	
Strahlung	Cu-K _α (λ = 154,0598 pm)	
Meßtemperatur in K	298(2)	
Winkelbereich	13 < 2Θ < 120,00	
Belichtungszeit in h	12	
Zahl der unabhängigen Reflexe	366	
Zahl der verfeinerten Parameter	63	

R_{Bragg}	6,59 %
R_{wp}	14,7 %
R_{exp}	9,26 %
R_{p}	10,4 %
χ^2	2,51

Tabelle 29 Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter (in $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) für Na_2NbCl_6 .

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
Nb	2a	0	0	0
Cl(1)	4e	0,2347(3)	0,0325(4)	0,1345(5)
Cl(2)	4e	0,0615(3)	0,1774(4)	-0,2946(4)
Cl(3)	4e	0,0595(3)	-0,2915(4)	-0,1621(4)
Na	4e	0,2691(5)	0,4015(6)	-0,0320(7)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na	0,075(5)	0,050(5)	0,060(4)	-0,010(3)	0,006(3)	-0,002(2)
Nb	0,018(1)	0,025(1)	0,024(1)	0,0003(1)	0,004(1)	-0,001(1)
Cl(1)	0,030(2)	0,035(2)	0,053(2)	-0,010(2)	-0,013(2)	-0,002(2)
Cl(2)	0,040(3)	0,037(2)	0,016(2)	0,003(2)	0,004(2)	-0,000(2)
Cl(3)	0,026(3)	0,032(2)	0,042(2)	0,014(2)	0,009(2)	-0,002(2)

3.5.7 Charakterisierung der Verbindungen A_2NbCl_6 ($A = K, Rb, Cs$)

Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen A_2NbCl_6 ($A = K, Rb, Cs$) konnten kubisch mit $a = 995,28(2)$ pm für K_2NbCl_6 , $a = 1007,24(2)$ pm für Rb_2NbCl_6 und $a = 1032,74(3)$ pm für Cs_2NbCl_6 indiziert werden. Die Verbindungen kristallisieren isotyp zu Cs_2NbCl_6 [diese Arbeit].

Die Atomlagen und Gitterparameter aus der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung Cs_2NbCl_6 wurden als Startparameter für die Verfeinerungen der Kristallstruktur mit dem Programm FullProf [55] in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) verwendet. Die **Abbildungen 39 – 41** zeigen einen Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Röntgenpulverdiffraktogrammen der drei Verbindungen. Weitere kristallographische und röntgenographische Daten der Verfeinerungen sind in **Tabelle 30** angegeben, Lageparameter sowie anisotrope Auslenkungsparameter können **Tabelle 31** entnommen werden.

Tabelle 30 Kristallographische und röntgenographische Daten für die Verbindungen A_2NbCl_6 ($A = K, Rb, Cs$)

Verbindung	K_2NbCl_6	Rb_2NbCl_6	Cs_2NbCl_6
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225), 4		
Gitterkonstanten	$a = 995,28(2)$ pm	$a = 1007,24(2)$ pm	$a = 1032,74(3)$ pm
Formelgewicht in g/mol	384,11	476,91	571,71
Röntgenographische Dichte in g/cm^3	2,588	3,100	3,387
Datensammlung	STOE-STADI P		
Strahlung, Meßtemperatur in K	Cu- K_α ($\lambda = 154,0598$ pm), 298(2)		
Winkelbereich	$10 < 2\Theta < 135,00$	$10 < 2\Theta < 136,80$	$13 < 2\Theta < 136,00$
Belichtungszeit in h	12		
Zahl der unabhängigen Reflexe	48	53	59
Zahl der verfeinerten Parameter	24	24	23
R_{Bragg}	5,60 %	5,60 %	6,09 %
R_{wp}	23,8 %	20,5 %	23,9 %
R_{exp}	12,06 %	10,48 %	7,98 %
R_p	19,8 %	15,8 %	20,0 %
χ^2	3,46	4,66	4,77

Tabelle 31 Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) für die Verbindungen A_2NbCl_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Verbindung	K_2NbCl_6	Rb_2NbCl_6	Cs_2NbCl_6 (Pulver)	Cs_2NbCl_6 (Einkristall)
x^a	0,2381(2)	0,2377(2)	0,2327(3)	0,2339(1)
$U_{11}^{b,d} (\text{A})$	0,073(2)	0,038(2)	0,027(2)	0,0402(2)
$U_{11}^{b,d} (\text{Nb})$	0,0341(5)	0,0216(5)	0,0189(5)	0,0310(2)
$U_{11} (\text{Cl})$	0,038(2)	0,012(2)	0,009(2)	0,0304(5)
$U_{22}^{c,d} (\text{Cl})$	0,097(2)	0,046(2)	0,041(2)	0,0433(4)

^aLagen für die Verbindungen A_2NbCl_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) :

A : 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$); Nb: 4a (0,0,0); Cl: 24e (x,0,0)

^b $U_{11} = U_{22} = U_{33}$; ^c $U_{22} = U_{33}$; ^d $U_{12}, U_{13}, U_{23} = 0$

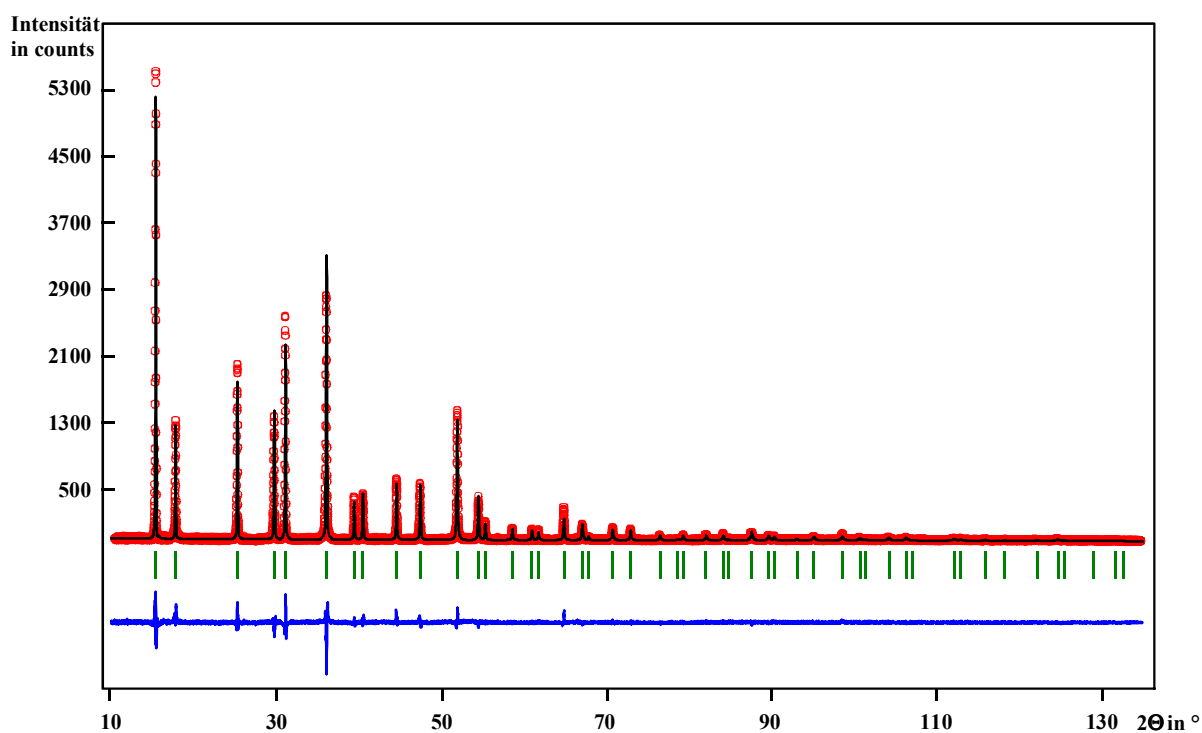


Abbildung 39 Gemessenes (○) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (—) von K_2NbCl_6 mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Bragg-Positionen von K_2NbCl_6 an.

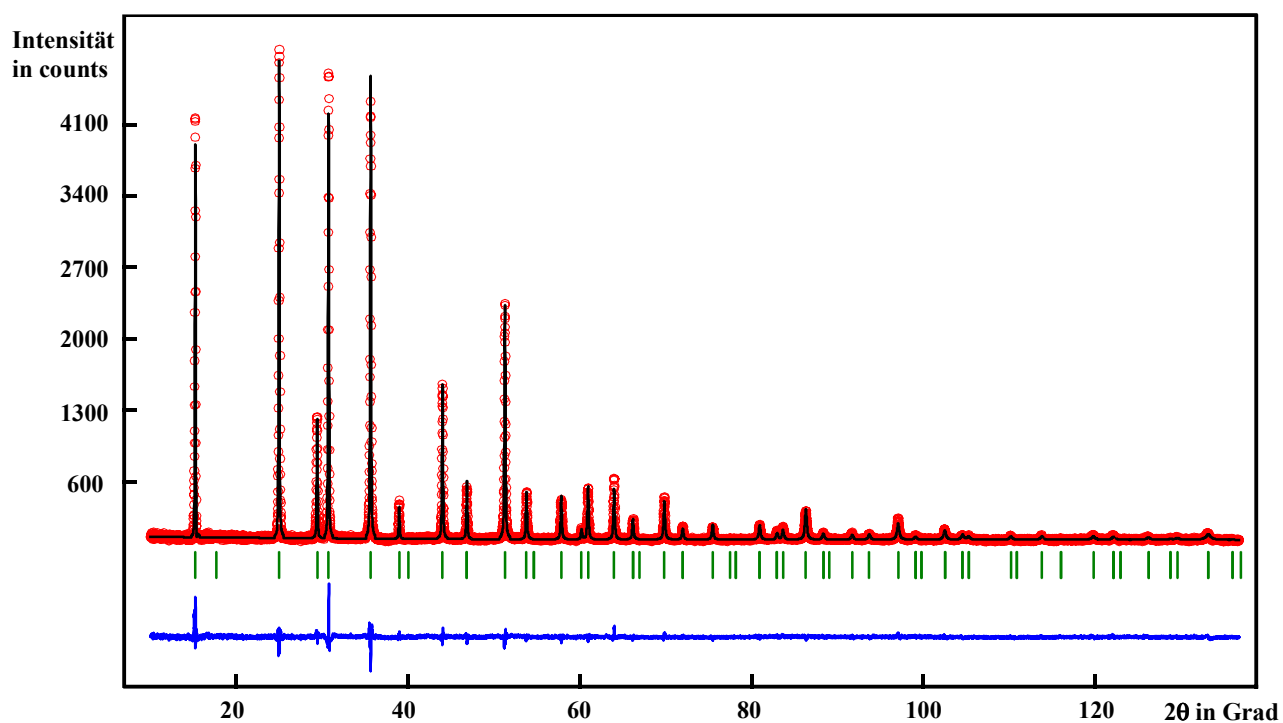


Abbildung 40 Gemessenes (○) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (—) von Rb_2NbCl_6 mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Bragg-Positionen von Rb_2NbCl_6 an.

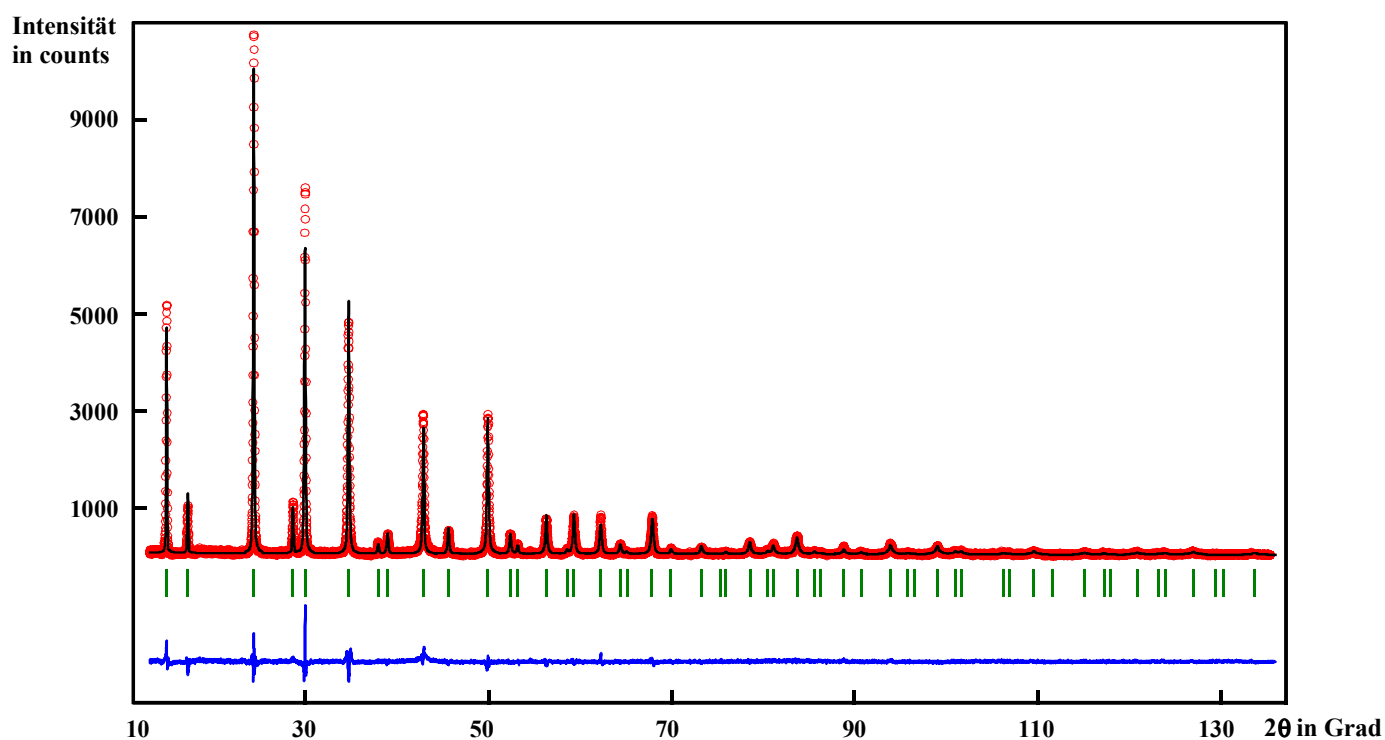


Abbildung 41 Gemessenes (○) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (—) von Cs_2NbCl_6 mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Bragg-Positionen von Cs_2NbCl_6 an.

3.5.7.1 Einkristallstrukturanalyse von Cs_2NbCl_6

Ein geeigneter Einkristall von Cs_2NbCl_6 wurde in einer Handschuhbox unter Argon in eine Glaskapillare eingebracht und mit einem Röntgendiffraktometer (IPDS, Fa. Stoe) untersucht. Die Strukturlösung und Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELX-97 [14]. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0,0173$ und $wR_2 = 0,0394$ für alle 117 Reflexe und 7 verfeinerte Parameter. Weitere Daten zur Strukturlösung sind in **Tabelle 32**, Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter in **Tabelle 31** angegeben.

Tabelle 32 Kristallographische und röntgenographische Daten für Cs_2NbCl_6 (Einkristallmessung).

Kristallsystem	Kubisch
Raumgruppe, Z	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 225), 4
Gitterkonstanten	$a = b = c = 1038,65(8) \text{ pm}$
Formelgewicht in g/mol	571,43
Röntgenographische Dichte in g/cm^3	3,387
Kristallgröße in mm^3	$0,22 \times 0,22 \times 0,2$
Volumen in nm^3	1,1205(2)
Absorptionskoeffizient in mm^{-1}	8,838
Datensammlung	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	$\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$), Graphit
Meßtemperatur in K	293(2)
Meßbereich in °	$5,55 < \Theta < 30,80$
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisation, Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	X-RED/X-SHAPE, STOE
Transmissionskoeffizientenbereich	0,1942 – 0,3501
Anzahl der gemessenen Reflexe	6111
Anzahl der unabhängigen Reflexe	117 [$R_{\text{int}} = 0,0447$]
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\Theta = 30,80^\circ$	95,9 %
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -14 \leq l \leq 14$
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten, Einschränkungen, Parameter	117, 0, 7
Extinktionskoeffizient	0,00006(10)

R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0152$, $wR_2 = 0,0390$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0173$, $wR_2 = 0,0394$
Goodness-of-fit	1,158
Max. Verschiebung	$< 0,0005$
Max. und Min. Restelektronendichte in $e^-/\text{\AA}^3$	1,357 und -0,624

3.5.8 DTA/DSC-Untersuchungen

63,7 mg K_3NbCl_6 (60,8 mg Rb_3NbCl_6 , 30,0 mg Cs_3NbCl_6) wurden in einem Handschuhkasten unter Argon in einen Kupfertiegel eingebracht und dieser durch doppeltes Falzen geschlossen. Die Probe wurde anschließend unter N_2 in einer DTA/DSC-Apparatur in einem Temperaturzyklus (Heizrate 5 K/min) vermessen.

Die DTA-Kurve (Cs_3NbCl_6 : DSC-Kurve) zeigt pro Temperaturzyklus einen endo- und einen exothermen Effekt. Beim Aufheizen wird für K_3NbCl_6 bei 395 °C (Rb_3NbCl_6 : 418 °C, Cs_3NbCl_6 : 228 °C) ein Phasenübergang von der monoklinen TT-Phase in die HT-Phase beobachtet.

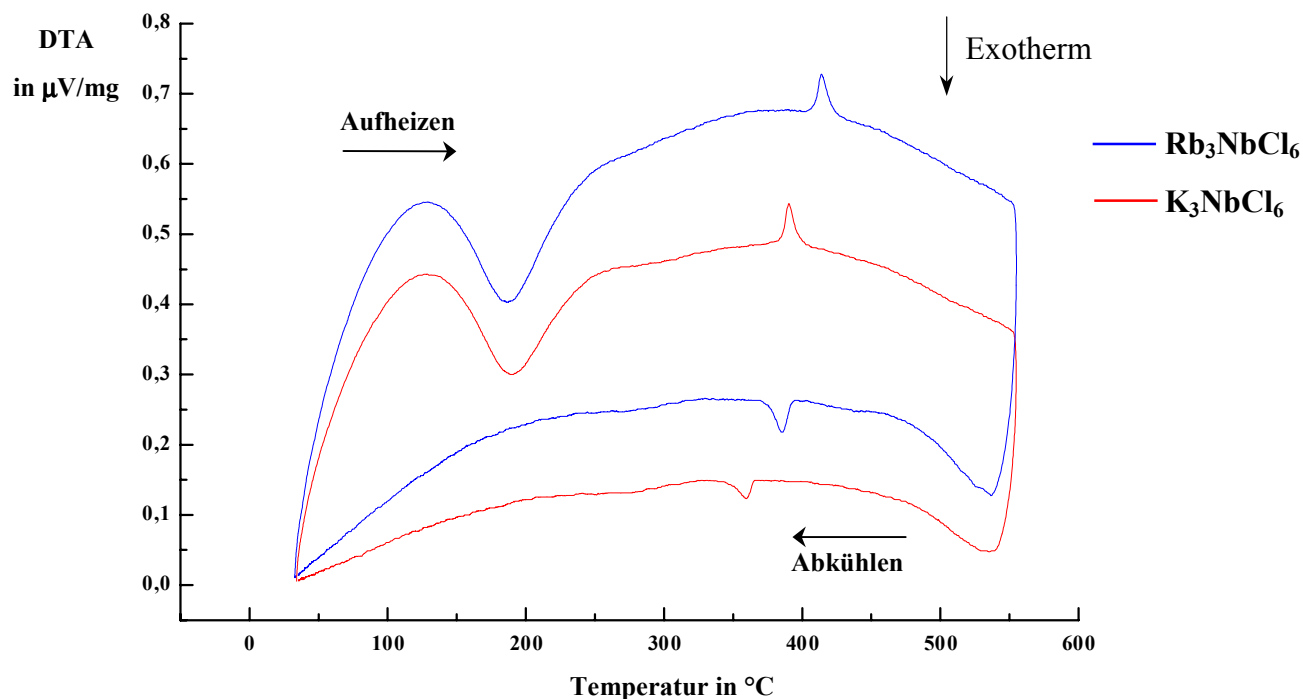


Abbildung 42 DTA-Diagramm der beiden Verbindungen K_3NbCl_6 und Rb_3NbCl_6 .

Die Effekte bei ca. 180 °C sind apparativ bedingt.

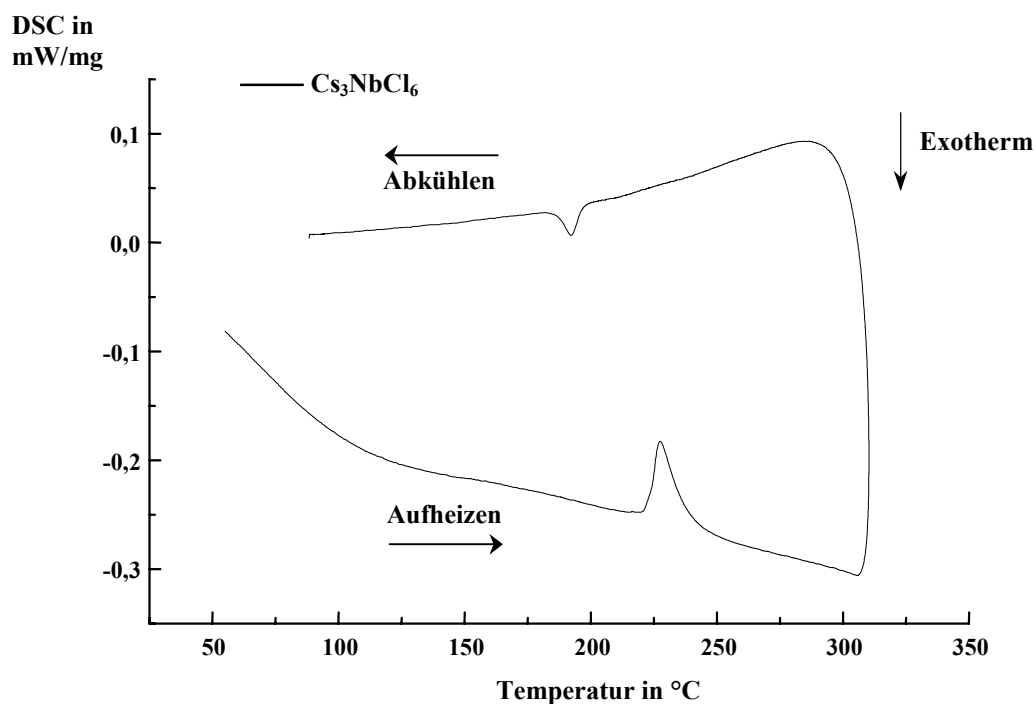


Abbildung 43 DSC-Diagramm der Verbindung Cs_3NbCl_6 .

3.5.9 Strukturbeschreibung und Diskussion

Der Verbindungstyp der A_3MeX_6 -Verbindungen ist sehr verbreitet. In der Literatur finden sich z.B. die Verbindungen K_3MoCl_6 [59], A_3TiCl_6 , ($\text{A} = \text{Na}$ (defekter Kryolith-Typ), $\text{A} = \text{K}$ (K_3MoCl_6 -Typ)) [62], A_3YCl_6 ($\text{A} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [63] sowie eine große Anzahl von Verbindungen A_3SEX_6 mit anderen Selten-Erd-Elementen [64].

An vielen dieser Verbindungen wurden Strukturbestimmungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und dabei Phasenumwandlungen festgestellt. Zumeist erfolgte hierbei bei erhöhter Temperatur die Umwandlung in den kubischen Elpasolith-Typ. Eine Phasenumwandlung konnte auch bei den hier beschriebenen drei Verbindungen A_3NbCl_6 beobachtet werden. Es ist also davon auszugehen, daß auch die Hochtemperaturform dieser Verbindungen im Elpasolith-Typ kristallisiert.

Sowohl A_2NbCl_6 als auch A_3NbCl_6 -Strukturen lassen sich vom Perowskit-Strukturtyp ableiten. Verachtfacht man die Elementarzelle des Perowskits durch Verdoppeln aller drei Kanten, so besteht die Möglichkeit, gleichwertige Positionen mit verschiedenen Atomen zu besetzen. Auf diese Weise kann aus dem Perowskit-Typs zunächst der Elpasolith-Typ (K_2NaAlF_6) (**Abbildung 46**) abgeleitet werden.

In K_2NaAlF_6 besetzen Na und Al je zur Hälfte Positionen, die den Ti-Positionen im CaTiO_3 entsprechen (**Tabelle 33**). Durch Leerstellen auf den Na-Positionen von K_2NaAlF_6 läßt sich die Struktur von A_2NbCl_6 (K_2PtCl_6 -Typ) mit $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ableiten, und durch die Besetzung dieser

Positionen mit einem A-Ion resultiert A_3NbCl_6 (**Abbildung 47**). Die unterschiedliche Umgebung der A-Ionen dieser Struktur sind in **Abbildung 44** gezeigt.

In den Verbindungen A_2NbCl_6 ($A = K, Rb, Cs$) sind die Alkali-Ionen kuboktaedrisch ($KZ = 12$) umgeben, in Na_2NbCl_6 wird das Natrium-Ion in Form eines quadratischen Antiprismas ($KZ = 8$) von Chlorid-Ionen umgeben. Der Nb-Cl-Abstand vergrößert sich von 236,9(2) pm für K_2NbCl_6 auf durchschnittlich 239,77(3) pm in Na_2NbCl_6 .

Die Vergrößerung der Gitterkonstanten mit dem Ionenradius und die Symmetrieerhöhung von Na_2NbCl_6 (RG $P2_1/n$) nach Cs_2NbCl_6 (RG $Fm\bar{3}m$) lässt sich auch aus dem in **Abbildung 45** abgebildeten Vergleich der Pulddiffraktogramme erkennen.

Na_2NbCl_6 kristallisiert in einer verzerrten Variante des K_2PtCl_6 -Typs. Die HT-Form von Na_2NbCl_6 ist nicht bekannt. Die gemittelten Nb-Cl-Bindungslängen variieren zwischen 236,9(2) pm für K_2NbCl_6 über 239,4(2) pm in Rb_2NbCl_6 und 239,77(3) pm in Na_2NbCl_6 bis zu 242,8(6) pm bei Cs_2NbCl_6 (Bindungslängen jeweils aus den Daten der Pulververfeinerung entnommen).

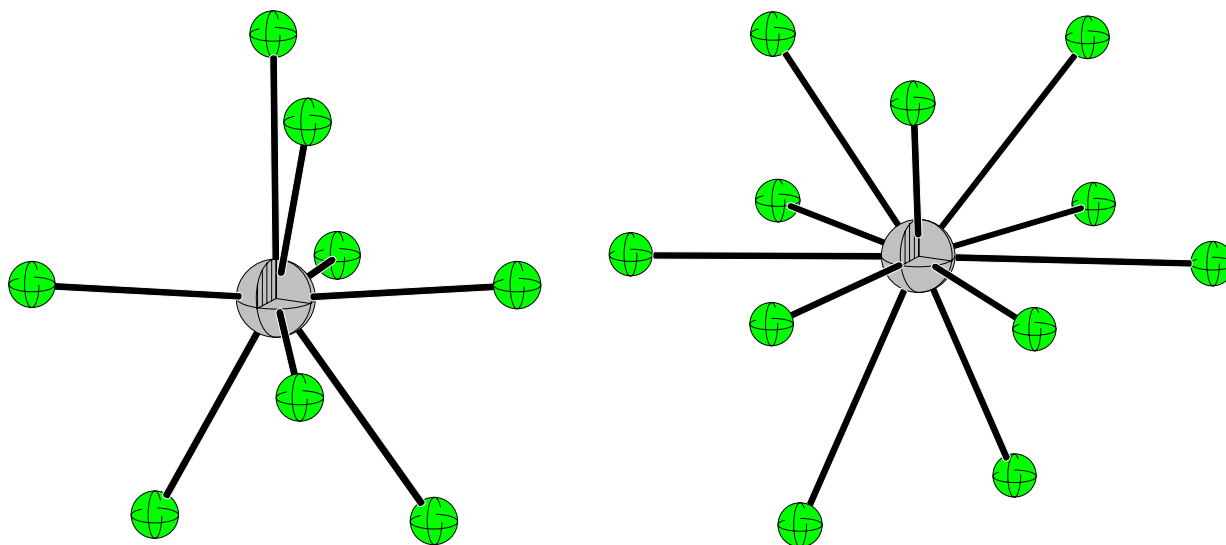


Abbildung 44 Unterschiedliche Umgebung der Alkali-Ionen in A_3NbCl_6 ($A = K, Rb, Cs$).

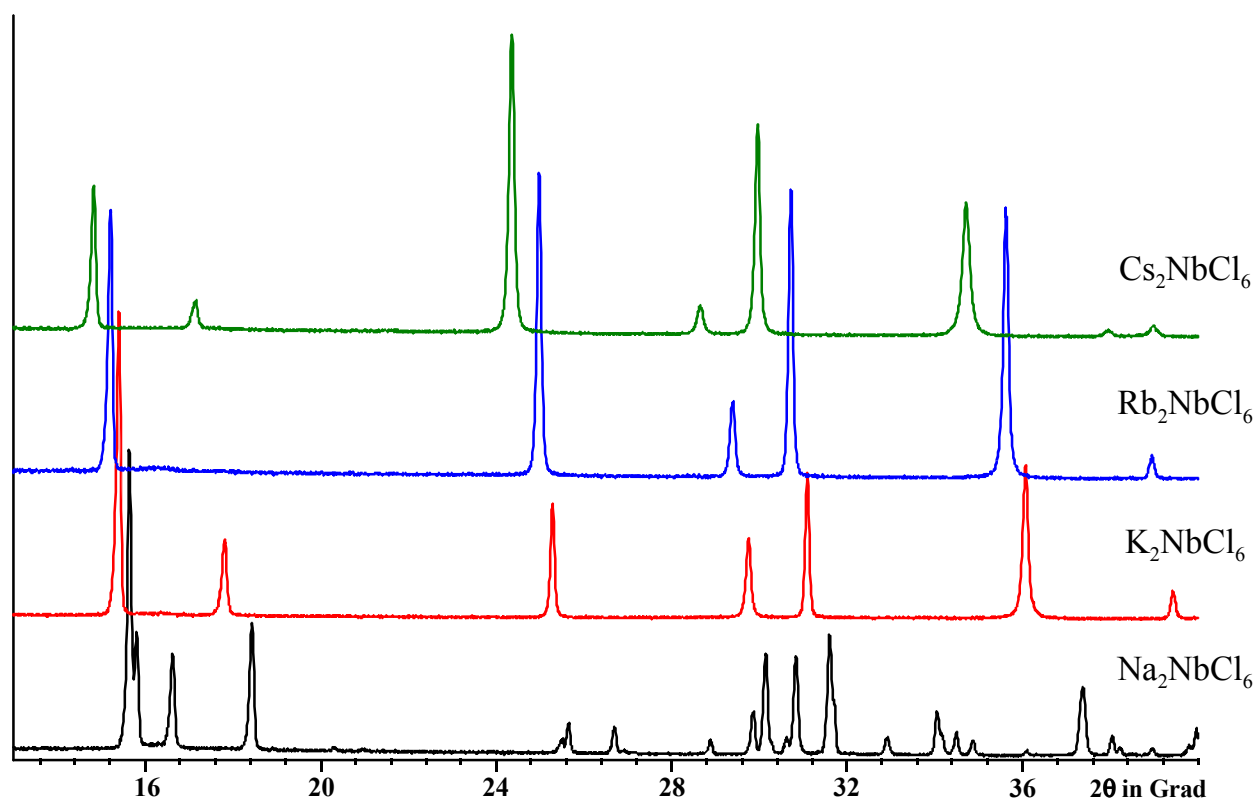


Abbildung 45 Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen A_2NbCl_6 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

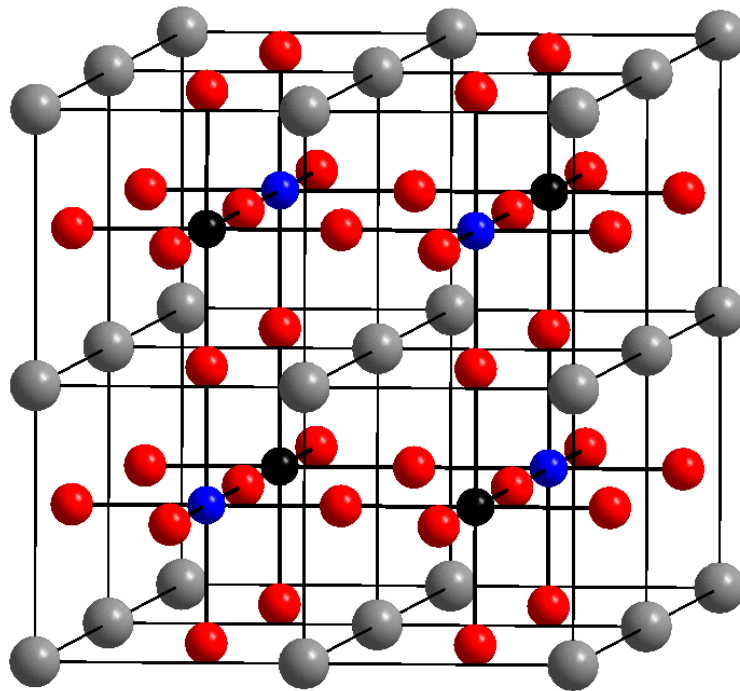
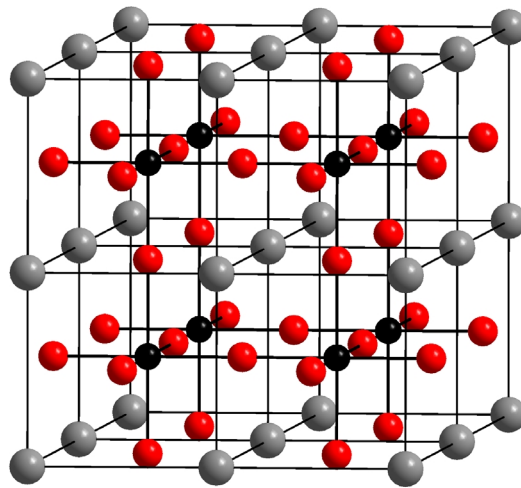


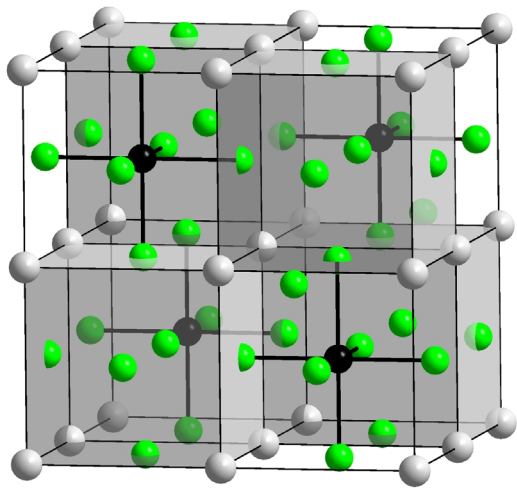
Abbildung 46 Achtfache Elementarzelle des Perowskits, die die Möglichkeit der Besetzung der Titan-Positionen durch zwei unterschiedliche Atomsorten andeutet.

Tabelle 33 Überstrukturen des Perowskit-Typs.

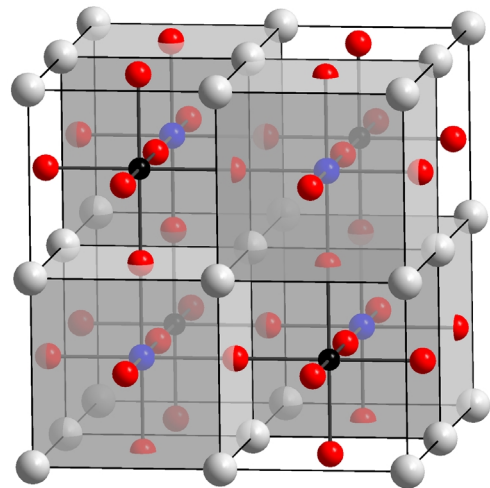
Strukturtyp	Beispiel				
Perowskit	CaTiO_3	Ca	O	Ti	Ti
Elpasolith	K_2NaAlF_6	K	F	Na	Al
K_2PtCl_6	K_2NbCl_6	K	Cl		Nb
A_3NbCl_6	Cs_3NbCl_6	Cs	Cl	Cs	Nb



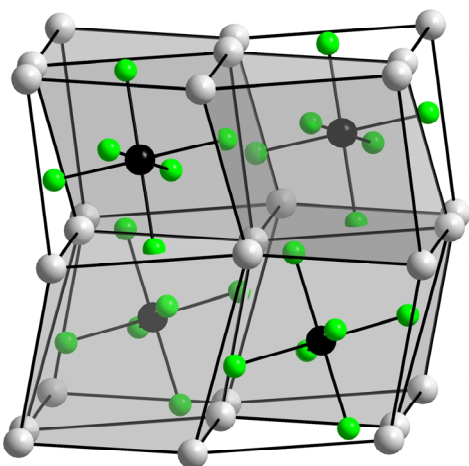
Perowskit



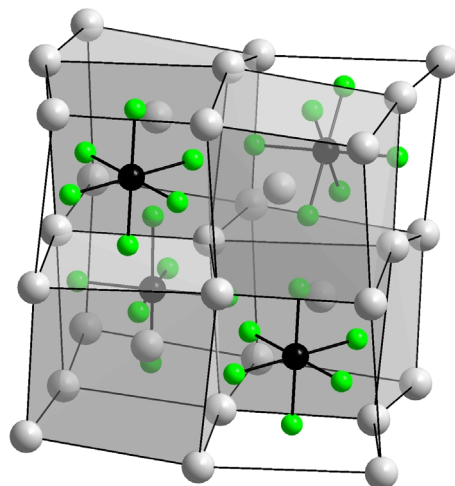
A_2NbCl_6 (A = K, Rb, Cs)



Elpasolith (K_2NaAlF_6)



Na_2NbCl_6



A_3NbCl_6 (A = Rb, Cs)

Abbildung 47 Strukturelle Verwandtschaft von A_2NbCl_6 und A_3NbCl_6 mit dem Perowskit-Typ.

3.6 Oxidhalogenide des Niobs

In der Literatur finden sich Strukturangaben zu den ternären Nioboxidchloriden NbOCl_2 , $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ [65, 66, 67, 68], NbO_2Cl [69], $\text{Nb}_3\text{Cl}_5\text{O}_2$ [70], zu quaternären Oxidchloriden, wie z.B. $\text{A}_x\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{In}, \text{Tl}$) [71] und zu multinären Verbindungen wie $\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}\text{O}_6$ [72], $[\text{Ti}_5(\text{Ti}_2\text{Cl}_9)][(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_4)_3(\text{Ti}_3\text{Cl}_4)_2]$ [73] und $\text{Cs}_2\text{Ti}_3(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12,5}\text{O}_4)_2\text{Cl}_2$ [74].

3.6.1 $\text{K}_{0,4}\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2$

Eine der bekanntesten Serien von Clusterverbindungen sind die als Chevrel-Phasen [75, 76] bekannten Molybdänchalkogenide mit der allgemeinen Formel $\text{A}_x\text{Mo}_6\text{L}_8$ ($\text{A} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Cu}, \text{Li}, \text{La}, \text{Eu}, \text{etc.}; \text{L} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Die Struktur dieser Verbindungen basiert auf einem dreidimensionalen Netzwerk von $(\text{Mo}_6\text{L}_8)^i\text{L}_6^a$ -Clustern, die über gemeinsame innere und äußere Liganden miteinander verbunden sind. Derartige Verknüpfungen werden auch in Verbindungen der Reihe $\text{A}_x\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{In}, \text{Tl}$) [71] gefunden, von denen hier ein neuer Vertreter mit $\text{A} = \text{K}$ vorgestellt wird.

3.6.1.1 Synthese

Nb -Pulver (Alfa, 99,8 %), NbCl_5 (Alfa, 99,9 %), Nb_2O_5 (Alfa, 99,5 %) und KCl wurden in der formelgemäßen Zusammensetzung $\text{KNb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2$ in einem Handschuhkasten unter Argon innig vermennt, das Gemenge in eine Kieselglasampulle eingebracht und darin unter Vakuum eingeschmolzen. Die Ampulle wurde innerhalb von 12 h auf 750 °C erhitzt, bei dieser Temperatur 96 h gehalten und anschließend über 96 h auf 500 °C abgekühlt. Anschließend wurde der Ofen abgeschaltet.

Als Produkt entstanden schwarze Kristalle von $\text{K}_{0,4}\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2$ in einer Ausbeute von 60 – 70 %. Die Nebenprodukte wurden anhand von Pulverdiffraktogrammen als Nb_3Cl_8 , NbOCl_2 , $\text{Nb}_3\text{Cl}_5\text{O}_2$, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ und K_2NbCl_6 identifiziert.

3.6.1.2 Charakterisierung

Ein quaderförmiger Kristall wurde unter Argon in eine Glaskapillare eingebracht. Ein Intensitätsdatensatz wurde mit einem Röntgendiffraktometer (IPDS, Fa. Stoe) bei 200 K aufgenommen. $\text{K}_{0,4}\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2$ kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 682,51(4)$, $b = 1167,93(9)$ und $c = 1239,97(9)$ pm, $\beta = 101,204(7)^\circ$ und $Z = 2$. Die Lagen der Niob- und Chloratome ergaben sich direkt aus der Strukturlösung mit dem Programm SHELXS [14], die Sauerstoff- und Kaliumpositionen aus der Fourier-Differenzelektronendichtekarte. Die Strukturlösung und Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELX-97 [14]. Die Verfeinerungen konvergierten mit den Gütefaktoren $R_1 = 0,026$ und $wR_2 = 0,0469$ für alle Reflexe und 101 verfeinerte Parameter. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Weitere Daten zur Einkristallanalyse sind in **Tabelle 34**, Atomlagen, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren in **Tabelle 35**, ausgewählte Bindungslängen in **Tabelle 36** angegeben. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in **Tabelle 55** im Anhang aufgeführt.

Tabelle 34 Parameter der Kristallstrukturbestimmung für $\text{K}_{0,4}\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2$.

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe, Z	$\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14), 2
Gitterkonstanten	$a = 682,51(4)$ pm $b = 1167,93(9)$ pm $\beta = 101,204(7)^\circ$ $c = 1239,97(9)$ pm
Formelgewicht in g/mol	1030,53
Röntgenographische Dichte in g/cm^3	3,610
Kristallgröße in mm^3	0,2 x 0,2 x 0,2
Volumen in nm^3	0,9696(1)
Absorptionskoeffizient in mm^{-1}	5,287
Datensammlung	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	Mo- K_α ($\lambda = 71,073$ pm), Graphit
Meßtemperatur in K	200,0(2)
Meßbereich für die Datensammlung	$4,13 \leq \theta \leq 32,74^\circ$
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisation, Lorentz
Anzahl der gemessenen Reflexe	24735

Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3252 [$R_{\text{int}} = 0,0383$]
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\theta = 32,74^\circ$	90,7 %
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10, -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 18$
Absorptionskorrektur	X-RED, X-SHAPE
Transmissionskoeffizientenbereich	0,4613 – 0,5459
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten, Einschränkungen, Parameter	3252, 0, 101
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0197, wR_2 = 0,0457$
R-Werte (Alle Daten)	$R_1 = 0,0260, wR_2 = 0,0469$
Goodness-of-fit	0,986
Max. Verschiebung	$< 0,0005$
Max. und Min. Restelektronendichte in $e^-/\text{\AA}^3$	0,710 (72 pm von Nb3) und -0,677

Tabelle 35 Atomlagen, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter (in $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) von $\text{K}_{0,4}\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2$.

	x	y	z	SOF	U_{eq}
Nb(1)	0,0565(1)	0,5834(1)	0,1547(1)	1,0	0,00844(5)
Nb(2)	0,1608(1)	0,3565(1)	0,0705(1)	1,0	0,00797(5)
Nb(3)	0,2702(1)	0,5575(1)	-0,0296(1)	1,0	0,00779(5)
Cl(1)	-0,1355(1)	0,2561(1)	0,1188(1)	1,0	0,0127(1)
Cl(2)	-0,1223(1)	0,7622(1)	0,0965(1)	1,0	0,0132(1)
Cl(3)	-0,2392(1)	0,5115(1)	0,2196(1)	1,0	0,0125(1)
Cl(4)	0,3678(1)	0,6759(1)	0,1342(1)	1,0	0,0125(1)
Cl(5)	0,2483(1)	0,4293(1)	0,2590(1)	1,0	0,0137(1)
Cl(6)	0,1250(1)	0,6796(1)	0,3492(1)	1,0	0,0137(1)
O(1)	0,4146(3)	0,4187(1)	0,0400(1)	1,0	0,0097(3)
K(1)	-0,075(1)	0,5472(5)	0,5167(6)	0,200(5)	0,081(3)

Tabelle 36 Ausgewählte Atomabstände (in pm) und Winkel (in °) für $K_{0,4}Nb_6Cl_{12}O_2$.

Nb(1)-Nb(2)	298,46(3); 297,98(4)	K(1)-K(1)	161(1)
Nb(1)-Nb(3)	295,59(3); 295,64(3)	K(1)-Cl(1)	337,5(6)
Nb(2)-Nb(3)	282,32(3); 305,57(3)	K(1)-Cl(2)	402,4(5); 378,0(6)
Nb(1)-Cl(2)	245,49(6)	K(1)-Cl(3)	361,1(8); 366,0(8)
Nb(1)-Cl(3)	246,11(6)	K(1)-Cl(4)	359,9(7)
Nb(1)-Cl(4)	244,02(6)	K(1)-Cl(5)	324,0(6)
Nb(1)-Cl(5)	244,35(6)	K(1)-Cl(6)	310,9(5); 318,1(5)
Nb(1)-Cl(6)	261,87(6)		
Nb(2)-Cl(1)	250,85(6)		
Nb(2)-Cl(2)	246,34(6)	Nb(2)-O(1)-Nb(3)	90,22(7)
Nb(2)-Cl(5)	244,84(6)		
Nb(2)-Cl(6)	261,45(6)	Nb(1)-Cl(2)-Nb(2)	74,58(2)
Nb(3)-Cl(1)	253,19(6)	Nb(1)-Cl(4)-Nb(3)	74,55(2)
Nb(3)-Cl(3)	245,94(6)	Nb(1)-Cl(5)-Nb(2)	75,19(2)
Nb(3)-Cl(4)	244,02(6)	Nb(2)-Cl(1)-Nb(3)	74,63(2)
		Nb(2)-Cl(6)-Nb(1)	132,54(2)
Nb(2)-O(1)	198,1(2)	Nb(3)-Cl(3)-Nb(1)	73,86(2)
Nb(3)-O(1)	200,4(2); 219,8(2)		

3.6.1.3 Strukturbeschreibung

Strukturgrundlage ist die $(Nb_6Cl_{10}^iO_2^i)Cl_4^aO_2^a$ -Einheit (**Abbildung 48**). Sie basiert auf einem Nb_6 -Cluster, bei dem alle Kanten durch Chlor- oder Sauerstoffatome überbrückt sind (innere Liganden, L^i) und sich sechs zusätzliche Liganden in terminalen Positionen über den Spitzen des Oktaeders befinden (äußere Liganden, L^a). Die Sauerstoffatome befinden sich auf zwei sich gegenüber liegenden inneren Positionen des Nb_6 -Oktaeders sowie auf zwei trans-ständigen äußeren Positionen. Die verbleibenden inneren und äußeren Positionen sind von Chloratomen besetzt. Diese Ligandenverteilung führt zu einer angenäherten C_{2h} -Symmetrie.

Die Atomabstände und Winkel innerhalb der Niobcluster der Serie $ANb_6Cl_{12}O_2$ ($A = K, Rb, Cs, In, Tl$) unterscheiden sich nur wenig, wobei kleinere Abweichungen durch unterschiedliche Meßtemperaturen der Datensätze erklärbar sind. Der Nb-Nb-Abstand für eine mit einem Sauerstoffatom überbrückte Kante des Nb_6 -Oktaeders reicht von 279,98(6) pm für die Caesium- über 280,42(6) pm bei der Indium- zu 282,32(3) pm für die hier beschriebenen Kalium-Verbindung, der Mittelwert für die mit einem Chloratom überbrückten Kanten von durchschnittlich 295,34(6) bis 298,65(3) pm in $K_{0,4}Nb_6Cl_{12}O_2$. Diese Abstände liegen im Bereich des Mittelwertes der Nb-Nb-Abstände von 15-Elektronen-Clustern wie z.B. $LuNb_6Cl_{18}$ (295,6(1) pm) [77] oder

$[(C_2H_5)_4N]_3[Nb_6Cl_{18}]$ (297 pm) oder der 14-Elektronen-Cluster $Ti_2Nb_6Cl_{14}O_4$ [78] (297,8(1) pm), $Cs_2Ti_3(Nb_6Cl_{12.5}O_4)_2Cl_2$ [74] (298,4(1) pm) und $Cs_2Ti_4Nb_6Cl_{18}O_6$ [72] mit 297,9(1) pm. Im Vergleich dazu ist der Nb-Nb-Abstand bei Clustern mit 16 Elektronen in Metall-Metall-bindenden Zuständen kürzer, wie z.B. in $InNb_6Cl_{15}$ [79] mit 291,79(9) pm, $CsTiNb_6Cl_{18}$ [80] mit 291,53(5) pm oder $K_4Nb_6Cl_{18}$ mit 292 pm.

Die Cluster sind so miteinander verbunden, daß ein dreidimensionales Netzwerk entsteht (**Abbildung 48**). In a-Richtung sind benachbarte Cluster über eine O^{i-a} und eine O^{a-i} -Bindung zweier gemeinsamer Sauerstoffatome verbunden. Diese entspricht den Verbrückungen in $Ti_2Nb_6O_{12}$ [81] und den Chevrel-Phasen. Dieser Verknüpfungstyp führt zu kurzen Nb-Nb-Abständen zwischen benachbarten Clustern von 336,0(5) pm. Entlang der anderen Richtungen sind die benachbarten Cluster über terminale Chloratome verbrückt, was zu Nb-Nb-Abständen zwischen einzelnen Clustern von 479,1(9) pm führt.

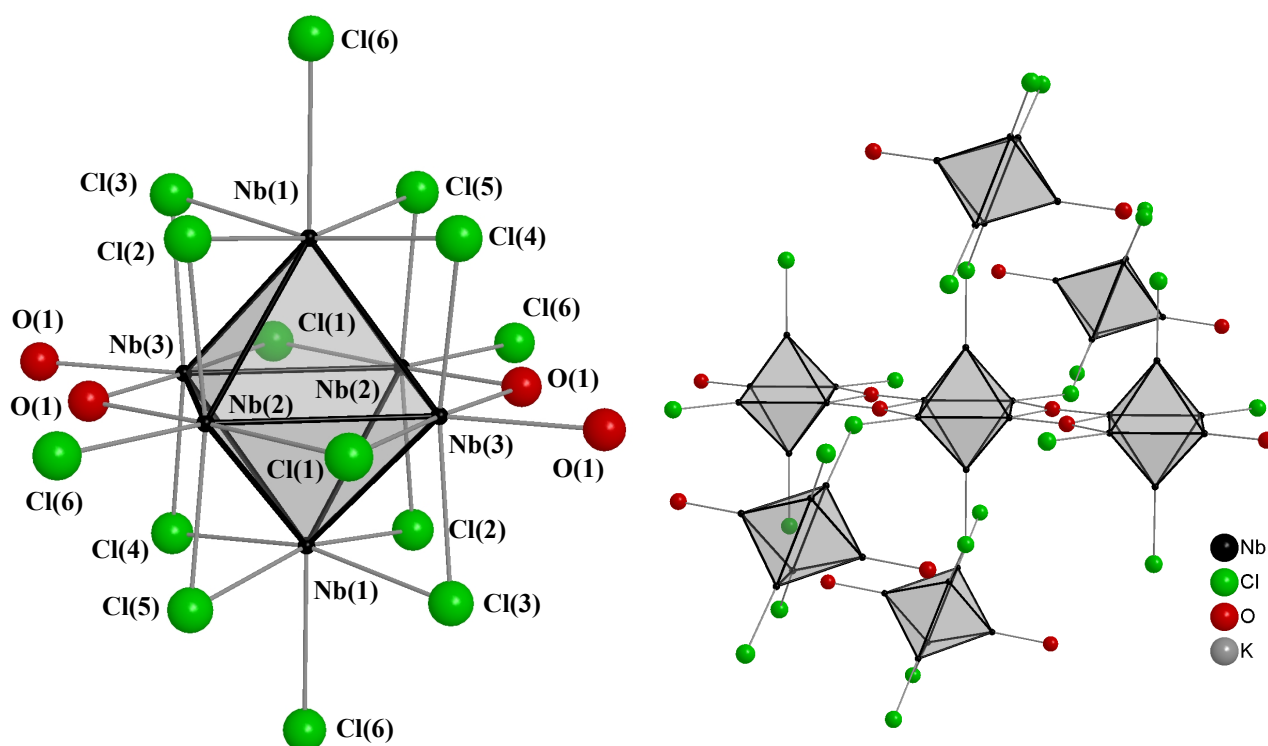


Abbildung 48 Ansicht einer $(Nb_6Cl_{10}^iO_2)Cl_4^aO_2^a$ -Einheit (links) und der dreidimensionalen Verbrückung dieser Einheiten (rechts, zur besseren Übersicht sind Atome der inneren Koordination nicht gezeichnet).

Die Bindungen in a-Richtung und in der bc-Ebene erlauben es, Ketten von sauerstoffverbrückten Clustern zu beschreiben, die über terminale Chloratome zu einem Netzwerk verbunden sind. Das Netzwerk der Cluster erzeugt Kanäle in a-Richtung. Die Kalium-Ionen in $\text{K}_{0,4}\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2$ besetzen eine Splitlage (4e, zu 20 % besetzt) in Kanälen der Struktur längs der a-Richtung (**Abbildung 49**). Da die kürzesten Abstände äquivalenter Positionen nur 161(1) pm betragen, kommt nur eine alternative Besetzung mit K^+ in Betracht. Die K-Positionen sind von zwei $\text{Cl}^{\text{a-a}}$ und sieben Cl^{i} -Liganden mit einem Abstand von 310,9(5) bis zu 378,0(6) pm umgeben (**Abbildung 50**).

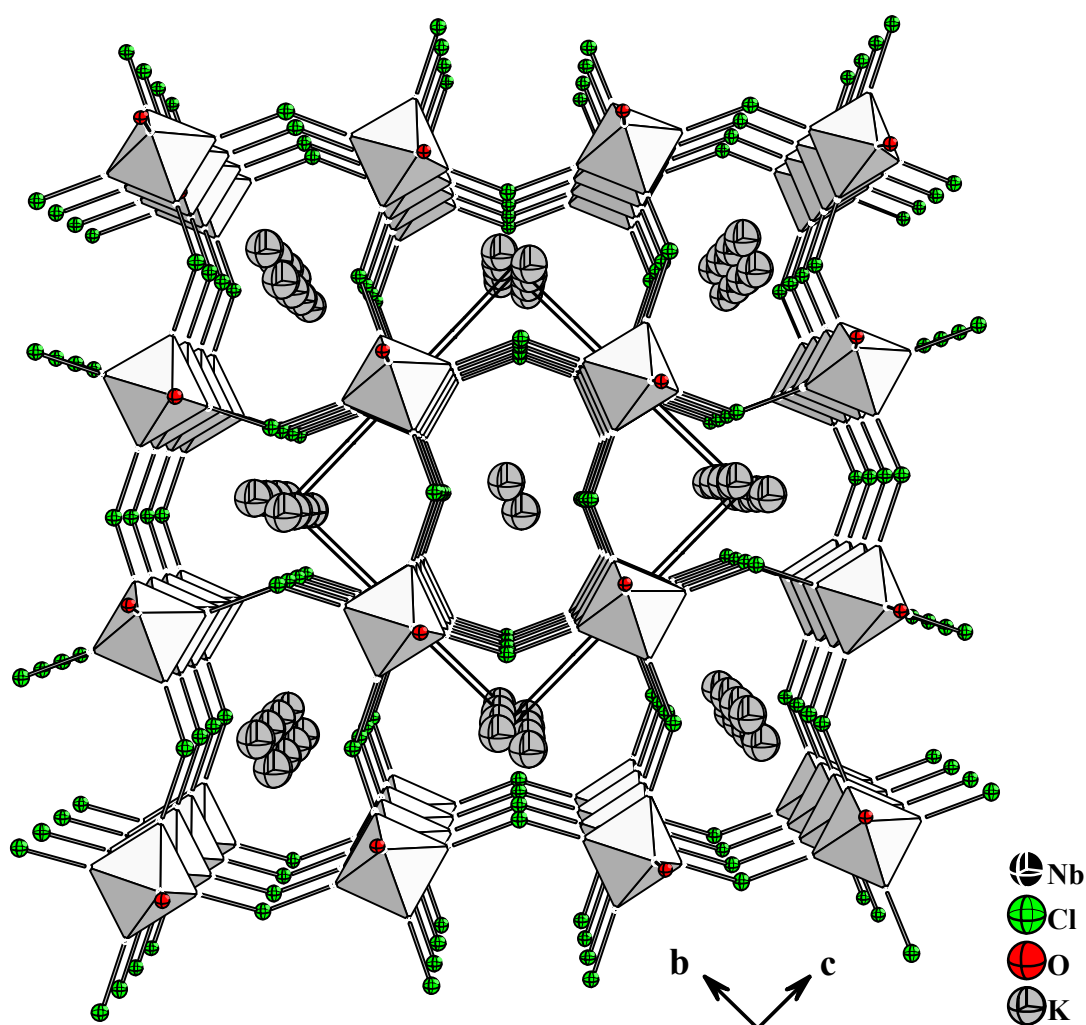


Abbildung 49 Perspektivische Ansicht der $\text{K}_{0,4}\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2$ -Struktur in a-Richtung.

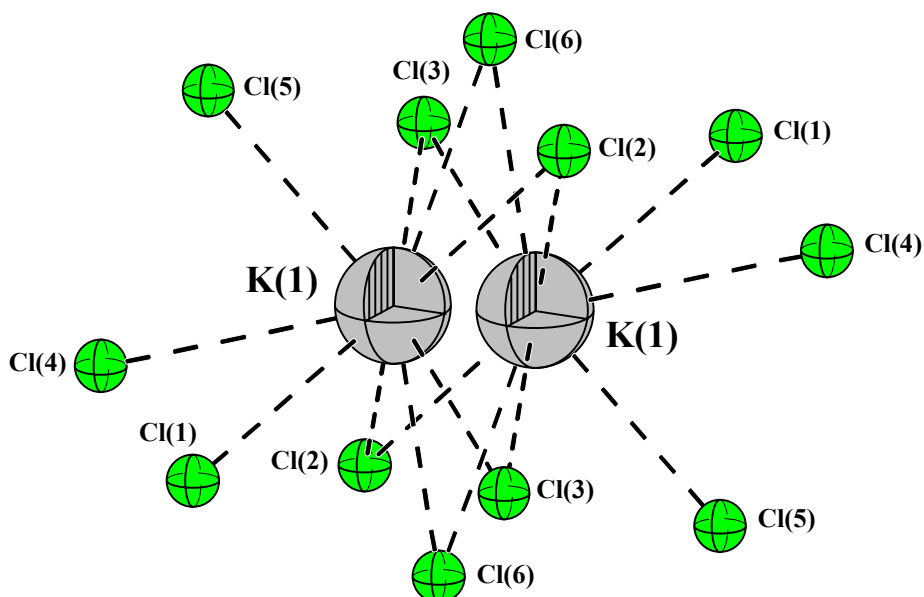


Abbildung 50 Umgebung der Kalium-Ionen in $K_{0,4}Nb_6Cl_{12}O_2$.

3.6.2 $NbOCl_3$

Im Rahmen der Synthese der neuen Lithiumchloroniobate $LiNb_6Cl_{15}$ [23], Li_2NbCl_{16} [22] und $LiNb_6Cl_{19}$ [8] wurden routinemäßig auch Nebenprodukte der Reaktionen untersucht. Eine in Form transparenter Nadeln erhaltene Substanz erwies sich hierbei als $NbOCl_3$, welches gemäß unserer Untersuchungen nicht wie in der Literatur von Sands, Zalkin und Elson [82] angegeben in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136) sondern in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ kristallisiert.

Die Strukturdaten von $NbOCl_3$ mit der Raumgruppe $P4_2/mnm$ wurden von anderen Autoren [83] als Startmodell für die Strukturbestimmung von $MoOBr_3$ in verwendet, wobei zwischen den in Betracht gezogenen Raumgruppen $P4_2nm$, $P\bar{4}n2$ und $P4_2/mnm$ keine eindeutige Zuordnung getroffen werden konnte.

Für die in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ kristallisierende Verbindung WOI_3 wurden W-W-Bindungen sowie lineare W-O-W-Brücken gefunden [84].

Interpretationen der Ramanspektren von $NbOCl_3$ deuteten auf unsymmetrische Nb-O-Nb-Verbrückungen im Festkörper sowie molekulares $NbOCl_3$ in der Gasphase hin [85] und stellen die von Sands et al. beschriebene Kristallstruktur in Frage. Eine neue Kristallstrukturbestimmung von $NbOCl_3$ mit verfeinerten Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparametern wird hier präsentiert.

3.6.2.1 Synthese

Nadelförmige transparente Kristalle wurden durch Erhitzen von NbCl_5 und Nb_2O_5 erhalten. Dazu wurde ein Gemenge aus NbCl_5 (Strem, 99,99 %) und Nb_2O_5 (Alfa, 99,9 %) in der formelgemäßen Zusammensetzung NbOCl_3 in einem Handschuhkasten unter Argon eingewogen. Das Gemenge wurde anschließend in eine Kieselglasampulle eingebracht und unter Vakuum eingeschmolzen. Die Ampulle wurde innerhalb von 2 h auf 260 °C geheizt, bei dieser Temperatur 2 h gehalten und anschließend innerhalb von 5 h auf RT abgekühlt. Die Ausbeute betrug etwa 90 % neben nicht umgesetzten Ausgangsstoffen. Kristallpulver von NbOCl_3 sind an Luft unbeständig und werden rasch hydrolysiert.

3.6.2.2 Charakterisierung

Ein geeigneter Einkristall wurde unter Argon in eine Glaskapillare eingebracht. Mit einem Einkristalldiffraktometer (IPDS, Fa. STOE) wurde ein Intensitätsdatensatz aufgenommen. Aus den systematisch ausgelöschten Beugungsreflexen der Reflexklasse $0k0$ mit $k = 2n + 1$ ergaben sich die möglichen Raumgruppen $P4_212$ (Nr. 90) und $P\bar{4}_21m$ (Nr. 113). Von 7203 gemessenen Reflexen widersprachen 280 Reflexe mit $I > 3 \sigma(I)$ der Auslöschungsregel $0kl$: $k + l = 2n + 1$ für die Raumgruppe $P4_2/mnm$. Die Strukturlösung gelang in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{4}_21m$. Eine Überprüfung der Kristallstruktur mit dem Programm MISSYM [86, 87] ergab keinen Hinweis auf zusätzliche Symmetrieelemente.

Die Lagen der Niob- und Chloratome ergaben sich aus der Strukturlösung mittels Direkter Methoden, die Position des O^{2-} aus der Differenz-Fourier-Synthese des Programmsystems SHELX-97 [14].

Der Flack-Parameter konvergierte zu 0,42(17) und erlaubte keine Bestimmung der absoluten Struktur. Die Verfeinerung als meroedrischer Inversionszwilling konvergierte bei Verwendung anisotroper Auslenkungsfaktoren gegen $R_1 = 0,0229$ und $wR_2 = 0,0459$. Parameter zur Kristallstrukturbestimmung sind in **Tabelle 37**, Atomlagen sowie isotrope Auslenkungsparameter in **Tabelle 38** und anisotrope Auslenkungsparameter in **Tabelle 39** aufgelistet.

Zur Bestätigung der Raumgruppe wurde eine Probe von NbOCl_3 mit einem Pulverdiffraktometer im Bereich $10 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ untersucht. Die Indizierung von 118 Reflexen mit dem Programm TREOR [54] ergab ein tetragonales Kristallsystem; die Gitterkonstanten wurden anschließend mit dem Programm WinPLOTR [55] zu $a = b = 1086,27(3)$ und $c = 393,51(1)$ pm verfeinert. Das dem Modell von Sands et al. entsprechende Pulverdiffraktogramm von NbOCl_3 wurde mit dem Programm PowderCell [88] erzeugt und mit dem von uns gemessenen Diffraktogramm verglichen

(**Abbildung 51**). Im gemessenen Diffraktogramm wurden acht tetragonale Reflexe indiziert (001, 401, 102, 302, 702, 403, 104, 304), die in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ systematisch ausgelöscht sind. Eine Rietveldverfeinerung führte infolge der starken Orientierung der Probe nur zu schlechten Ergebnissen.

Tabelle 37 Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $NbOCl_3$.

Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe, Z	$P\bar{4}_21m$ (Nr. 113), 4
Gitterkonstanten	$a = b = 1089,59(6)$ pm; $c = 394,79(2)$ pm
Formelgewicht in g/mol	215,26
Röntgenographische Dichte in g/cm ³	3,051
Kristallgröße in mm ³	0,015 x 0,015 x 0,5
Volumen in nm ³	0,46870(4)
Absorptionskoeffizient in mm ⁻¹	4,093
Datensammlung	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	MoK α ($\lambda = 71,073$ pm), Graphit
Meßtemperatur in K	298(2)
Meßbereich	$4,18 \leq \theta \leq 27,08^\circ$
Datenkorrekturen	Lorentz, Polarisierung, Untergrund
Anzahl der gemessenen Reflexe	7203
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	553 [$R_{int} = 0,0480$]
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\theta = 27,08^\circ$	99,4 %
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -5 \leq l \leq 5$
Absorptionskorrektur	X-Red, X-Shape
Transmissionskoeffizientenbereich	0,5750 – 0,7946
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten, Einschränkungen, Parameter	553, 0, 29
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0202, wR_2 = 0,0452$
R-Werte (Alle Daten)	$R_1 = 0,0229, wR_2 = 0,0459$
Goodness-of-fit	1,102
Höchste Restelektronendichte in e ⁻ /Å ³	1,591 (80 pm von Nb)
Volumenverhältnis der Zwillingsanteile	58 : 42

Pulverdiffraktometer	STOE-STADI P
Meßbereich	$5 \leq \theta \leq 60^\circ$
Strahlung, Monochromator	CuK_α ($\lambda = 154,0598 \text{ pm}$), Germanium
Gitterkonstanten	$a = b = 1086,36(6) \text{ pm}$ $c = 393,65(2) \text{ pm}$

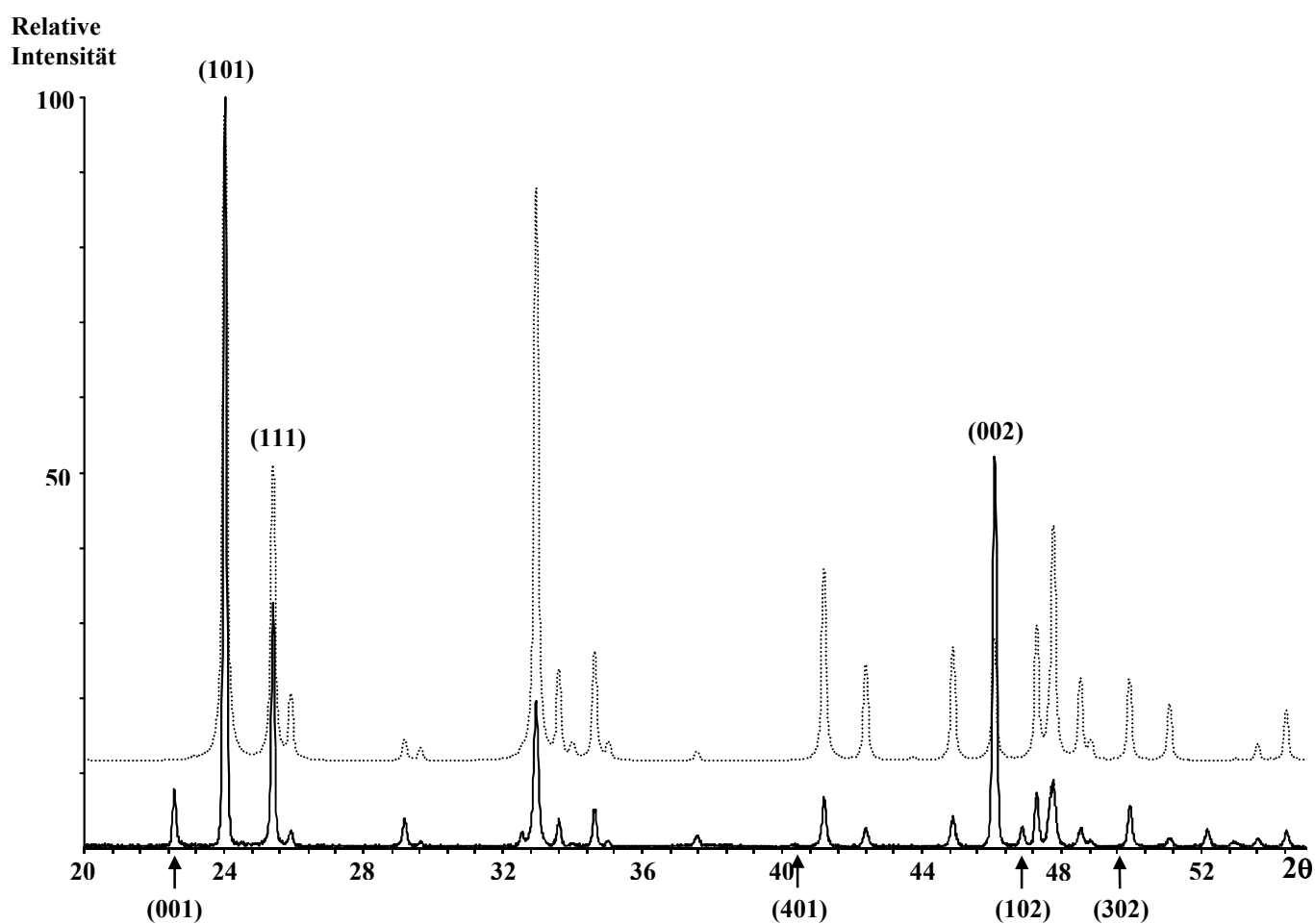


Abbildung 51 Gemessenes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von NbOCl_3 (durchgezogene Linie) und simuliertes Diffraktogramm nach der Struktur von Sands et al. (gepunktete Linie). Zur besseren Übersichtlichkeit wurde der Winkelbereich der Zeichnung auf $20^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ eingeschränkt.

Tabelle 38 Lageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter (in $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) der Atome in NbOCl_3 .

	x	y	z	U_{eq}
Nb	0,3731(1)	0,8731(1)	0,6925(1)	0,0178(1)
Cl(1)	0,6042(1)	0,8959(1)	0,7650(3)	0,0219(2)
Cl(2)	0,3948(1)	0,6667(1)	0,7543(3)	0,0309(2)
O	0,3835(2)	0,8835(2)	0,2490(8)	0,0256(6)

Tabelle 39 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) der Atome in NbOCl_3 .

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb	0,0203(1)	0,0203(1)	0,0127(2)	-0,0001(1)	-0,0001(1)	-0,0046(2)
Cl(1)	0,0194(3)	0,0194(3)	0,0269(6)	0,0005(3)	-0,0005(3)	-0,0011(3)
Cl(2)	0,0381(5)	0,0215(4)	0,0330(6)	0,0010(3)	0,0001(4)	-0,0021(3)
O	0,0290(9)	0,0290(9)	0,019(2)	0,001(1)	0,001(1)	-0,004(2)

3.6.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Sands et al. [82] ist jedes Niobatom verzerrt oktaedrisch von vier Chlor- und zwei trans-ständigen Sauerstoffatomen umgeben, wobei je zwei solcher Oktaeder über gemeinsame Chloratome zu einer dimeren Einheit verbunden sind. Diese Einheiten sind längs [001] über gemeinsame Sauerstoffatome zu eindimensionalen $\text{Nb}_2\text{Cl}_6\text{O}_2$ -Strängen angeordnet (**Abbildung 52**). In der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ liegen die $\text{Nb}_2\text{Cl}_6\text{O}_2$ -Stränge auf 2_1 -Schraubenachsen und ihre relative Anordnung zueinander wird von vierzähligen Drehinversionsachsen geprägt (**Abbildung 53**).

Die Unterschiede der zwei Strukturmodelle sind in **Abbildung 52** hervorgehoben. Die zentrosymmetrische Struktur nach Sands et al. ist durch die Spiegelebenen in den $[\text{Nb}_2\text{Cl}_6]$ -Ebenen und gleich lange Nb–O-Abstände charakterisiert. In der nicht zentrosymmetrischen Struktur sind Nb und Cl in entgegengesetzte Richtungen aus diesen Ebenen verschoben. Dadurch resultieren unterschiedliche lange Nb–O-Abstände von 175,8(3) und 220,3(3) pm. Die resultierende Struktur ist – mit Ausnahme der Verbrückung der Oktaeder über Chloratome – vergleichbar mit derjenigen von WOCl_4 [89]. Alternierend lange Übergangsmetall–Sauerstoff-Abstände werden auch für die Verbindung $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ (Nb–O: 174,4(6) sowie 208,8(6) pm) [90], $[\text{C}_4\text{Cl}(\text{Ph})_4][\text{Nb}_2\text{OCl}_9]$ [91] sowie MoOBr_3 (165(1) und 231(1) pm) [83] angegeben.

Die Lage der Nb–O-Streckschwingung im IR-Spektrum von NbOCl_3 [92] (770 cm^{-1}) deutet das Vorhandensein unendlicher Ketten aus gewinkelten Nb–O–Nb-Brücken, das Ramanspektrum [85]

alternierend lange Nb–O-Abstände an. Diese spektroskopischen Ergebnisse stehen mit dem Befund der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe im Einklang.

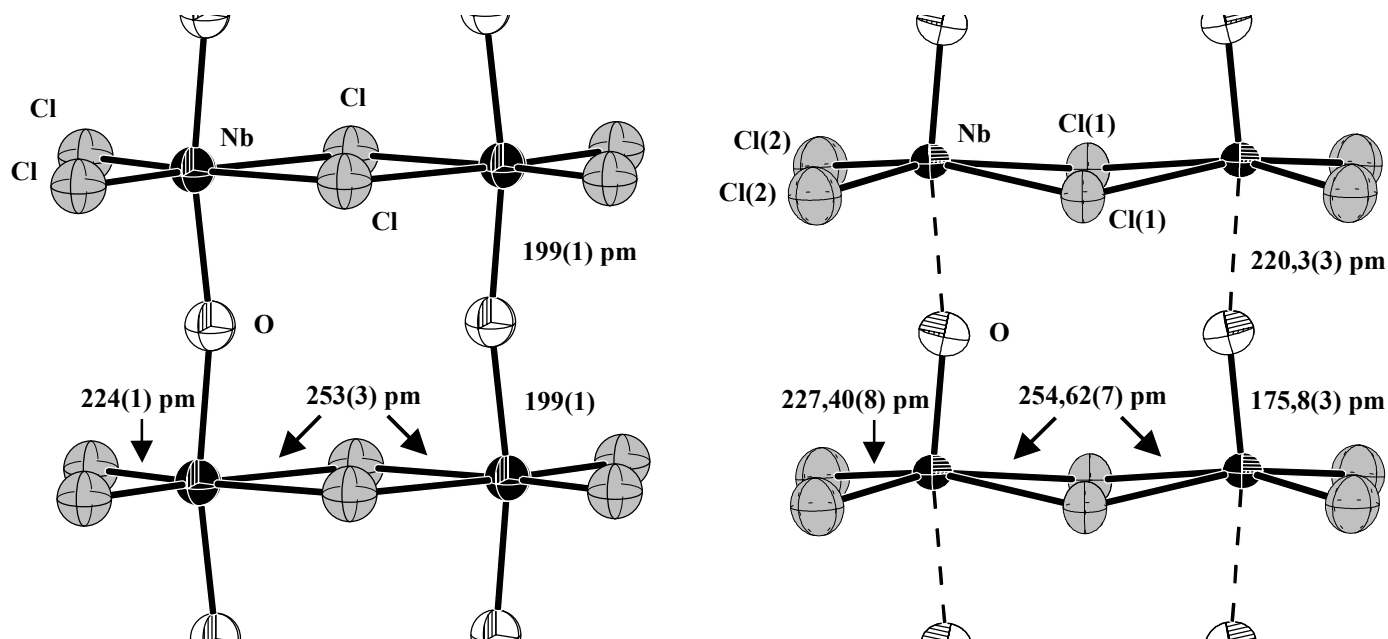


Abbildung 52 Ansicht jeweils zweier $\text{Nb}_2\text{Cl}_6\text{O}_2$ -Einheiten. Links mit den Daten von Sands et al., rechts mit unseren Daten (Ellipsoide mit 75 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet).

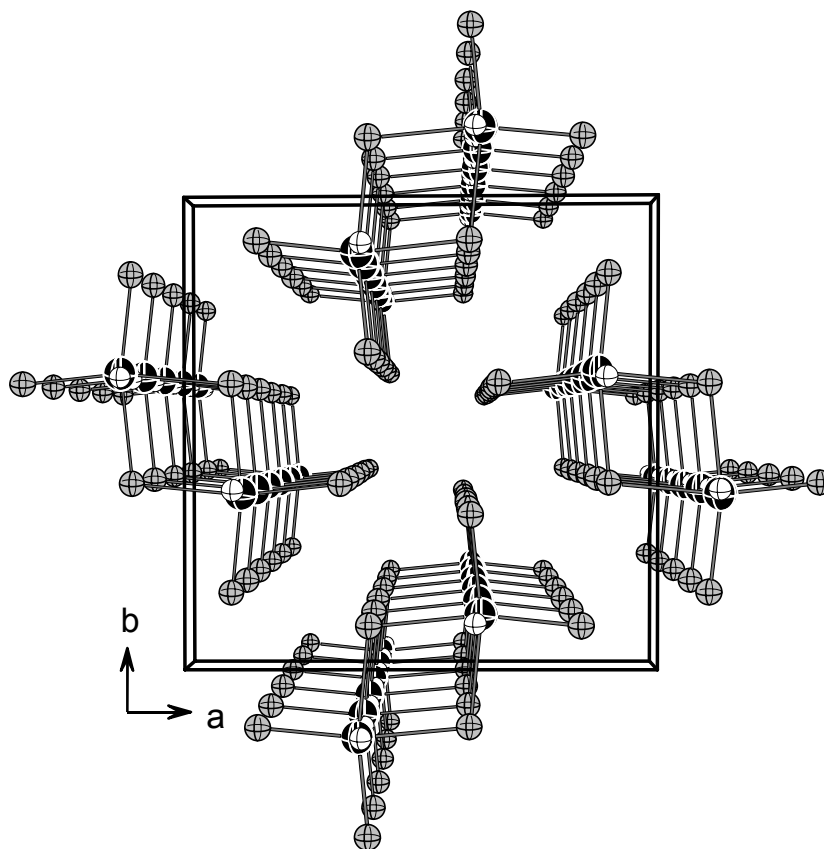


Abbildung 53 Blick entlang der Strangrichtung von NbOCl_3 .

3.7 Das System Mo-Cl

Das charakteristische Motiv von Molybdän(II)halogeniden ist die Baugruppe $\text{Mo}_6\text{X}_8^{\text{i}}$ mit dem oktaedrischen Molybdäncluster. Acht (innere) Halogenatome liegen über den Dreiecksflächen des Molybdänclusters und bilden eine würfelförmige Anordnung. In Kristallstrukturen ist die Baugruppe $\text{Mo}_6\text{X}_8^{\text{i}}$ von sechs weiteren (äußeren) Halogenatomen (X^{a}) umgeben. Sind diese Halogenatome endständig an die Ecken des Molybdänoktaeders gebunden, so resultiert $[\text{Mo}_6\text{X}_8^{\text{i}}\text{X}_6^{\text{a}}]^{2-}$. Verbrückende Funktionen äußerer Halogenatome sind für die Zusammensetzungen $[\text{Mo}_6\text{X}_8^{\text{i}}\text{X}_5^{\text{a}}]^-$ und $\text{Mo}_6\text{X}_8^{\text{i}}\text{X}_4$ belegt. Letztere entspricht binären Molybdänhalogeniden MoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [93, 94] mit dem Vernetzungsmuster $\text{Mo}_6\text{X}_8^{\text{i}}\text{X}_2^{\text{a}}\text{X}_{4/2}^{\text{a-a}}$. Vier äußere Halogenatome verbrücken jeweils zwei Cluster und sind jedem Cluster nur zur Hälfte zuzurechnen ($\text{X}_{4/2}^{\text{a-a}}$). Es resultiert eine Struktur mit schichtartigem Aufbau. Dieser einfachen Systematik folgend, sind für Strukturen mit $[\text{Mo}_6\text{X}_{13}]^-$ zwei verbrückende Halogenatome gemäß der Schreibweise $[\text{Mo}_6\text{X}_8^{\text{i}}\text{X}_4^{\text{a}}\text{X}_{2/2}^{\text{a-a}}]^-$ und für $[\text{Mo}_6\text{X}_8^{\text{i}}\text{X}_6^{\text{a}}]^{2-}$ unverbrückte Baugruppen zu erwarten und auch strukturell belegt.

3.8 $\text{LiMo}_6\text{Cl}_{13}$

In der Vergangenheit wurden ternäre Molybdän(II)chloride vom Typ $\text{A}^{(+)}\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}$ ($\text{A} = \text{Na}$) [95], $\text{A}^{(+)}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ ($\text{A} = \text{NH}_4, \text{Cu}, \text{Tl}$) [96], [97], [98], $\text{A}^{(2+)}\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ ($\text{A} = \text{Hg}, \text{Pb}$) [99], [100] und $(\text{BiCl})\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ [101] strukturell charakterisiert. Einige weitere Verbindungen, wie z.B. $\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ und $\text{AgMo}_6\text{Cl}_{13}$ wurden erwähnt [102], aber strukturell noch nicht näher identifiziert.

3.8.1 Synthese

Ein Gemenge aus LiCl , Mo -Pulver und MoCl_5 wurde gemäß der Zusammensetzung $\text{LiMo}_6\text{Cl}_{13}$ eingewogen. Rund 200 mg des Eduktgemenges wurde unter Schutzgas in eine Kieselglasampulle eingebracht, darin unter Vakuum eingeschmolzen und anschließend zur Reaktion gebracht. Dazu wurde auf 800 °C erhitzt, 20 Tage lang bei dieser Temperatur gehalten und anschließend innerhalb von drei Tagen auf Raumtemperatur abgekühlt. $\text{LiMo}_6\text{Cl}_{13}$ wird in Form von gelb-orangefarbenen, hygroskopischen Kristallen erhalten.

3.8.2 Charakterisierung

Eine Intensitätsdatensammlung (IPDS-Röntgendiffraktometer, Stoe) wurde an einem stäbchenförmigen Einkristall ($0,2 \times 0,2 \times 0,1 \text{ mm}^3$, eingeschmolzen in eine Glaskapillare) mit monochromatischer MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71,069 \text{ pm}$) bei RT im Winkelbereich $2,6 < \theta < 28,1^\circ$ durchgeführt. Für die Strukturlösung und -verfeinerung dienten die Programmsysteme SHELXS-86 und SHELX-97 [14]. Eine Absorptionskorrektur erfolgte über die Vermessung der Kristallflächen und Optimierung der Kristallgestalt mit dem Programmpaket X-Shape/X-Red (Fa. Stoe).

Die Strukturverfeinerungen konvergierten mit den Gütefaktoren $R_1 = 0,030$ (0,051) und $wR_2 = 0,062$ (0,069) für $I > 2\sigma(I)$ (alle gemessenen Reflexe) und 181 verfeinerten Parametern. Die Restelektronendichte betrug $0,94 \text{ e/\AA}^3$ (183 pm von Cl12). Daten zur Kristallstrukturbestimmung sind in **Tabelle 40**, ausgewählte Bindungslängen in **Tabelle 41** aufgeführt. Die Atomlagen sowie isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter sind in den **Tabelle 56** und **Tabelle 57** im Anhang aufgeführt.

Tabelle 40 Kristallographische und röntgenographische Daten für $\text{LiMo}_6\text{Cl}_{13}$.

Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe, Z	$P\bar{1}$ (Nr. 2), 2	
Gitterkonstanten	$a = 869,8(1) \text{ pm}$	$\alpha = 95,50(2)^\circ$
	$b = 888,2(1) \text{ pm}$	$\beta = 102,75(2)^\circ$
	$c = 1369,3(2) \text{ pm}$	$\gamma = 113,85(2)^\circ$
Formelgewicht in g/mol	1043,43	
Röntgenographische Dichte in g/cm^3	3,754	
Kristallgröße in mm^3	$0,1 \times 0,04 \times 0,02$	
Volumen in nm^3	0,9232(2)	
Absorptionskoeffizient in mm^{-1}	5,810	
Datensammlung	STOE-IPDS	
Strahlung, Monochromator	Mo-K_α ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$), Graphit	
Meßtemperatur in K	293,0(2)	
Meßbereich in $^\circ$	$2,56 < \theta < 28,07$	
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisation, Lorentz	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8505	
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	4004 [$R_{\text{int}} = 0,0457$]	

Vollständigkeit des Datensatzes bis $\theta = 28,07^\circ$	89,2 %
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -10 \leq k \leq 10, -18 \leq l \leq 18$
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten, Einschränkungen, Parameter	4004, 0, 181
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0298, wR_2 = 0,0624$
R-Werte (Alle Daten)	$R_1 = 0,0508, wR_2 = 0,0685$
Goodness-of-fit	0,918
Max. Verschiebung	$< 0,0005$
Max. und Min. Restelektronendichte in $e^-/\text{\AA}^3$	0,937 und -1,591

Tabelle 41 Ausgewählte Abstände (in pm) in der Struktur von $\text{Li}[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]$.

	von – bis	Mittelwert
Mo – Mo	259,6(1) – 262,3(1)	260,7
Mo – Cl ⁱ	242,9(2) – 248,3(2)	246,2
Mo – Cl ^a	242,2(2) – 244,4(2)	243,4
Mo – Cl ^{a-a}	254(2) – 256(1)	255
Li – Cl	238(1) – 249(1)	244

3.8.3 Strukturbeschreibung und Ergebnisse

Die Struktur von $\text{LiMo}_6\text{Cl}_{13}$ enthält die Baugruppe Mo_6Cl_8^i , umgeben von sechs äußeren Cl-Atomen. Von diesen verbrücken zwei in trans-Anordnung zueinander stehende, äußere Cl-Atome die Cluster zu Strängen und sind jedem Cluster deshalb nur zur Hälfte zuzurechnen ($\text{Cl}_{2/2}^{a-a}$). Die Chlorbrücken bilden mit den Molybdänatomen den Winkel $\text{Mo}-\text{Cl}^{(a-a)}-\text{Mo}$ von $126,15(7)^\circ$ und erzeugen Zick-zack-Stränge. Die Verknüpfung $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i\text{Cl}_4^a\text{Cl}_{2/2}^{a-a}]$ wurde bereits für die isotyp kristallisierende Verbindung $\text{NaMo}_6\text{Cl}_{13}$ [95] vorgestellt und ist in **Abbildung 54** gezeigt.

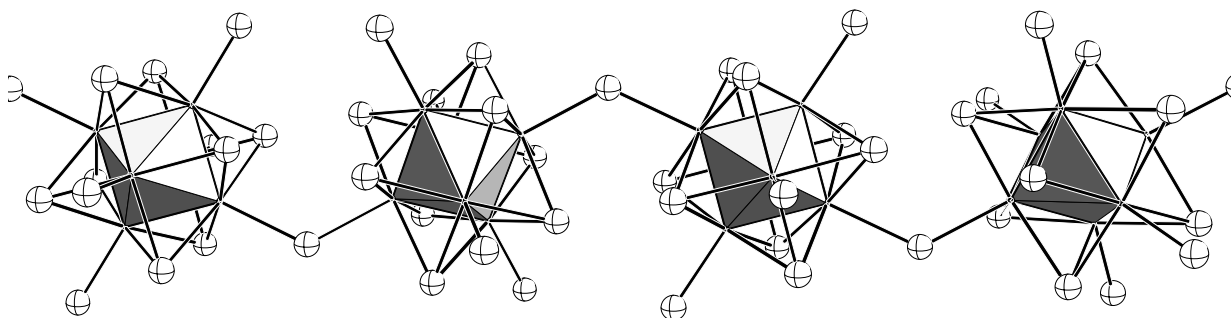


Abbildung 54 Ansicht der Verbrückung der $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ -Einheiten in $\text{LiMo}_6\text{Cl}_{13}$.

Zwei kristallographisch unterschiedliche Cluster ($Z = 2$) liegen auf Inversionszentren der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Anordnung der Cluster bildet das Motiv einer verzerrt flächenzentrierten Anordnung. Die geringfügigen Unterschiede der Mo-Mo-Abstände, zwischen 259,6(1) pm und 262,3(1) pm, in den elektronenpräzisen Clustern (24 Elektronen/Cluster) können als Kompromiß zwischen Kovalenzkräften und Packungseffekten betrachtet werden. Die Lithium-Ionen sind von vier (äußeren) Cl-Atomen umgeben, von denen jedes zu einem anderen Cluster gehört. Die Anordnung dieser Cl-Atome bildet ein verzerrtes Tetraeder mit Li-Cl-Abständen zwischen 238(1) pm und 249(1) pm. Zwei weiter vom Lithium-Ion entfernte Cl-Atome erzeugen zusammen mit den erstgenannten Cl-Atomen eine stark verzerrte oktaedrische Anordnung (**Abbildung 55**).

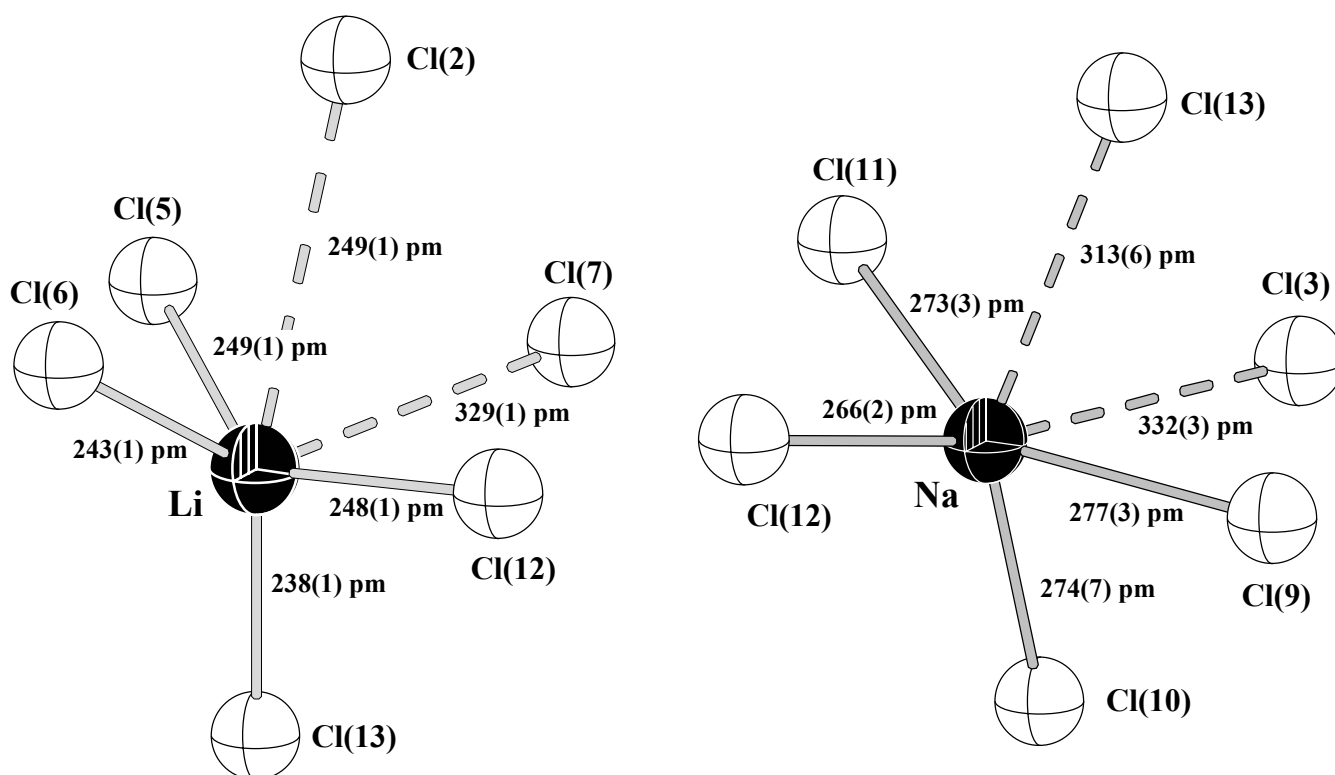


Abbildung 55 Umgebung der Alkali-Ionen in der Struktur von $\text{A}^{(+)}\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$).

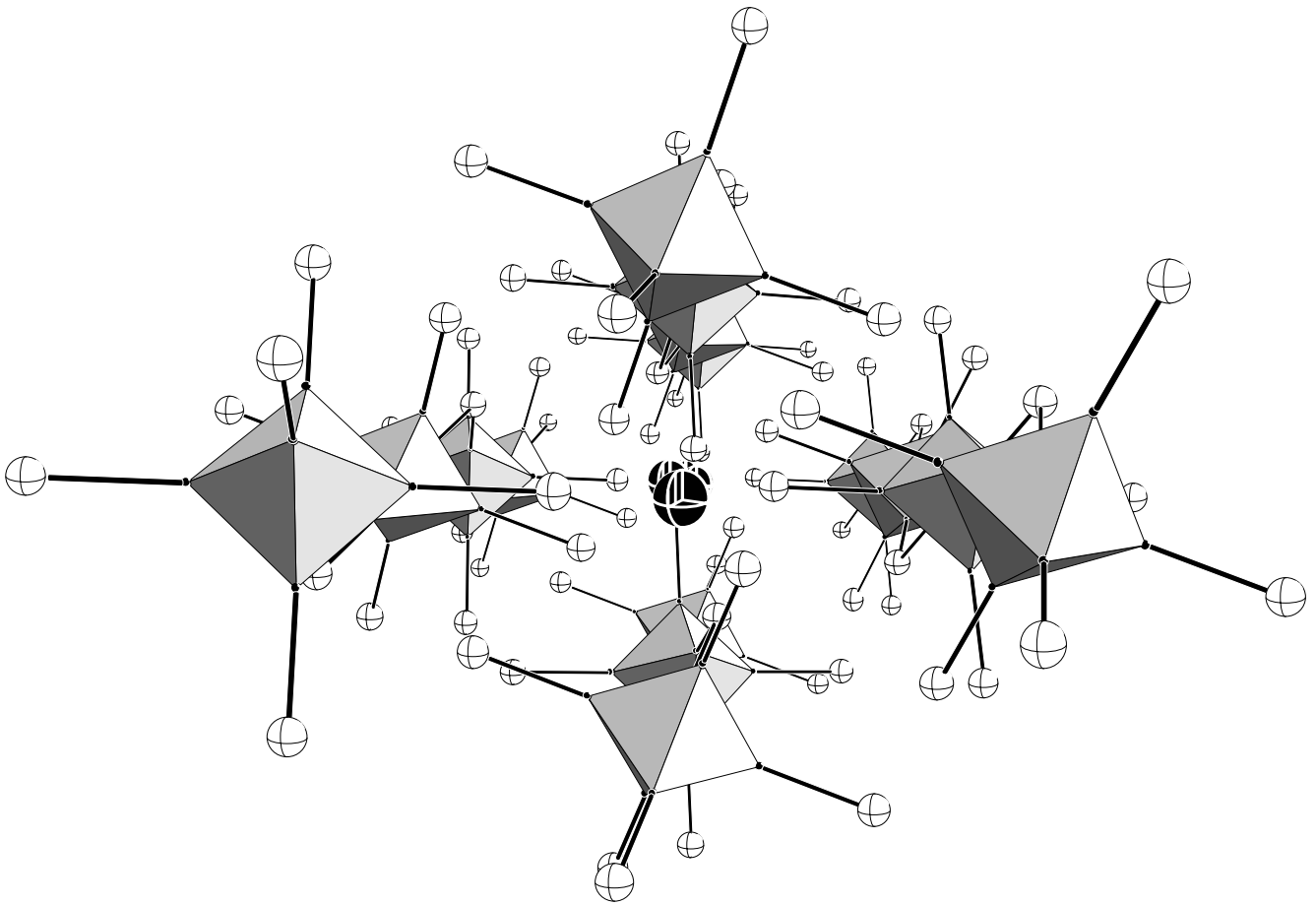


Abbildung 56 Blick entlang der Strangrichtung in $\text{LiMo}_6\text{Cl}_{13}$. Innere Chloratome sind nicht gezeichnet um die Übersichtlichkeit zu verbessern.

Die Lithium-Ionen sind in Kanälen parallel zur Richtung der eindimensional verbrückten Clusterstränge angeordnet. Die verfeinerten Auslenkungsparameter suggerieren lokalisiertes Verhalten bei Raumtemperatur, im Gegensatz zur Mobilität der Lithium-Ionen in $\text{Li}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}]$ [23].

4 Zusammenfassung

Die Struktur der Verbindung Nb_3Cl_8 wurde mittels Einkristallmethoden aufgeklärt. Die Berechnung der elektronischen Bedürfnisse der Struktur ergaben, daß Nb_3Cl_8 mit sechs bis acht Elektronen pro Nb_3 -Cluster in Metall-Metall-bindenden Zuständen stabil ist. Die theoretisch ermittelte Möglichkeit wurde durch cyclovoltammetrische Messungen bestätigt. Der Grad der Lithiumeinlagerung wurde zu $\text{Li}_x\text{Nb}_3\text{Cl}_8$ ($0 < x < 2$) bestimmt.

Mit $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ wurde eine Verbindung mit einem bisher unbekannten Strukturtyp verwirklicht. Die in der Verbindung vorliegende Leiterstruktur aus Nb_3 -Clustern läßt sich als aus den einzelnen Strukturmotiven von NbCl_4 , $\text{Cs}_3\text{Nb}_2\text{Cl}_6$ und Nb_3Cl_8 zusammensetzt beschreiben. Zwischen den einzelnen Leitern befinden sich Lithium-Ionen in oktaedrischen Lücken. Die Freigabe des Besetzungsfaktors für diese Lithium-Lage ergab eine Besetzung von 81(8) %.

Bei der magnetischen Messung wurde ein TUP mit $\chi_{\text{mol}} = 713 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt.

$\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ besitzt sechs Elektronen pro Nb_3 -Cluster. Der Vergleich mit Nb_3Cl_8 zeigte, daß $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ mit bis zu acht Elektronen pro Nb_3 -Cluster stabil sein sollte.

Berechnungen der elektronischen Bedürfnisse ergaben, daß eine Reduktion von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}]^-$ zu $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{19}]^{5-}$ möglich sein sollte. Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung der Verbindung wurde die theoretisch bestimmte Möglichkeit der Reduktion durch die reversible Einlagerung von bis zu vier Mol Lithium pro Mol $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$ experimentell bestätigt.

Mit der Darstellung der drei Verbindungen $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{OH}_2)_2][\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, $[\text{Li}(15\text{-Krone-5})_2(\text{OH}_2)_3][\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und $[(18\text{-Krone-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)_3][\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ gelang die Kombination bekannter Struktureinheiten zu neuen Strukturen. Alle drei Verbindungen zeigen paramagnetisches Verhalten, wobei temperaturunabhängiger Paramagnetismus einen relativ großen Anteil an χ_{mol} liefert.

Von der Verbindung $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$ waren bisher in der Literatur nur Pulverdaten angegeben. Die Struktur konnte mittels Einkristall- und Pulverstrukturanalyse bestimmt werden. Die in der Literatur angegebene Isotypie zu $\text{CsNb}_4\text{Cl}_{11}$ wurde bestätigt. Die magnetischen Messungen ergaben einen TUP mit $\chi_{\text{mol}} = 646 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Berechnungen der elektronischen Struktur zeigen, daß sowohl HOMO als auch LUMO nichtbindenden Charakter aufweisen. Eine elektrochemische Modifizierung der Verbindung sollte also möglich sein.

Die bei Niobhalogeniden bisher unbekannten Verbindungen A_3NbCl_6 ($A = Rb, Cs$) und die in der Literatur erwähnte Verbindung K_3NbCl_6 wurden dargestellt. Die Strukturen der Verbindungen A_3NbCl_6 ($A = K, Rb, Cs$) wurden mittels Pulver- und Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt und das thermische Verhalten durch DTA/DSC-Messungen untersucht. Die Messungen zeigten eine reversible Phasenumwandlung von K_3NbCl_6 bei 395 °C, Rb_3NbCl_6 bei 418 °C und Cs_3NbCl_6 bei 228 °C aus der monoklinen TT-Phase in die HT-Phase, die vermutlich Elpasolith-Struktur hat.

Die Verbindung Na_2NbCl_6 , von der bisher keine Strukturdaten vorlagen, konnte phasenrein dargestellt und die Struktur mittels Pulvermethoden aufgeklärt werden. Für die weiteren Verbindungen der Reihe A_2NbCl_6 ($A = K, Rb, Cs$) konnten die in der Literatur angegebenen Strukturdaten verbessert werden.

Mit der Darstellung der Verbindung $K_{0,4}Nb_6Cl_{12}O_2$ gelang die Synthese einer weiteren Verbindung vom Typ $A_xNb_6Cl_{12}O_2$ ($A = Rb, Cs, In$). Die Verbrückung der einzelnen Cluster in dieser Verbindung über die Sauerstoffatome entspricht derjenigen der Chevrel-Phasen.

$NbOCl_3$ wurde phasenrein dargestellt und die Struktur mittels Einkristall- und Pulvermethoden bestimmt. Die in der Literatur angegebene Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136) wurde korrigiert.

Bei $LiMo_6Cl_{13}$ handelt es sich um eine Verbindung, deren Struktur isotyp zu $NaMo_6Cl_{13}$ ist. In der Verbindung bilden eindimensional über terminale Chloratome verbrückte $[Mo_6Cl_{13}]$ -Einheiten Kanäle, in denen sich die Lithiumionen befinden.

5 Anhang

5.1 Abkürzungsverzeichnis

Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
A	Alkalimetall
abs.	absolut
B.M.	Bohrsche Magnetone
$\chi_{\text{Dia.}}$	Diamagnetischer Anteil der Suszeptibilität
DTA	Differenzthermoanalyse
DSC	Differenz-Scanning-Calorimetrie
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
IR	Infrarotspektroskopie
I	Intensität
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
μ	Magnetisches Moment
d	Netzebenenabstand
PSD	Ortsempfindlicher Detektor (position-sensitive detector)
$\chi_{\text{Para.}}$	Paramagnetischer Anteil der Suszeptibilität
X	Halogenid
HT	Hochtemperatur
RT	Raumtemperatur
θ	Reflexionswinkel Theta
SOF	Besetzungsfaktor
SE	Selten-Erd
χ	Suszeptibilität
χ_{TUP}	Temperaturunabhängiger Anteil der Suszeptibilität
TUP	Temperaturunabhängiger Paramagnetismus
TT	Tieftemperatur

5.2 Definitionen von R-Werten und Auslenkungsparametern

- Einkristallstrukturanalysen (SHELX-97)

Der R-Wert beschreibt den Grad der Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Strukturamplituden. Er ergibt sich als Summe über die Abweichungen von gemessenen und berechneten Strukturamplituden aller Reflexe.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} \quad \text{mit } w = \frac{1}{(o^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP)}$$

$$\text{und } P = \frac{1}{3} \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2$$

a und b werden so angepaßt, daß möglichst eine Gleichverteilung der gewichteten Fehlerquadrate über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird.

$$\text{Goodness of fit (Goof)} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{obs}} - N_{\text{parameter}}}}$$

- Pulvermethoden (FullProf)

Erwarteter R-Wert:
$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{i, \text{obs}}^2}} \quad (N - P + C = \text{Zahl der Freiheitsgrade})$$

Profil R-Wert:
$$R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}})^2}{\sum_i w_i y_{i, \text{obs}}^2}}$$

Bragg'scher R-Wert:
$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_i |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum_i I_{\text{obs}}}$$

Güte der Anpassung:
$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2$$

- Temperaturparameter:
$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

= ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

5.3 Tabellen der Lage- und Auslenkungsparameter

Isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter U sind in $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$, die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Tabelle 42 Anisotrope Auslenkungsparameter für Nb_3Cl_8 .

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb	0,0001(3)	0,0000(4)	0,0116(4)	-0,0000(2)	0,0000(1)	0,0000(2)
Cl(1)	0,0018(7)	0,0018(7)	0,009(1)	0	0	0,0009(4)
Cl(2)	0,0012(8)	0,0012(8)	0,014(1)	0	0	0,0006(4)
Cl(3)	0,0030(8)	0,0014(6)	0,0141(7)	0,0006(3)	0,0012(6)	0,0015(4)
Cl(4)	0,0033(8)	0,022(6)	0,0137(6)	0,0007(3)	0,0014(6)	0,0017(4)

Tabelle 43 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nb(1)	0,0123(3)	0,0143(4)	0,0171(4)	0	0,0001(2)	0
Nb(2)	0,0118(2)	0,0138(3)	0,0158(3)	0,0003(2)	0,0003(2)	0,0004(2)
Cl(1)	0,0144(8)	0,0144(9)	0,0183(9)	0	-0,0001(6)	0
Cl(2)	0,0168(6)	0,0162(7)	0,0170(6)	-0,0021(5)	-0,0010(4)	0,0013(4)
Cl(3)	0,0154(8)	0,0154(9)	0,0219(9)	0	0,0035(6)	0
Cl(4)	0,015(1)	0,028(1)	0,019(1)	0	0	0
Cl(5)	0,0148(8)	0,0145(9)	0,024(1)	0,0036(7)	0	0
Cl(6)	0,0131(8)	0,0131(8)	0,0247(9)	0	0,0018(6)	0
Cl(7)	0,0143(8)	0,0129(8)	0,0217(9)	0	0,0014(6)	0
Cl(8)	0,0173(6)	0,0178(7)	0,0201(7)	-0,0010(5)	-0,0033(4)	0,0023(4)
Li(1)	0,017(9)	0,03(1)	0,04(1)	0	0,002(8)	0

Tabelle 44 Kristallographische und röntgenographische Daten für
 $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2][\text{Li}(\text{12-Krone-4})\text{OH}_2]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$.

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe, Z	$P 2_1/n$ (Nr. 14) [*] , 2
Gitterkonstanten	$a = 1320,94(6)$ pm $b = 1879,1(1)$ pm $\beta = 92,511(6)^\circ$ $c = 1321,26(6)$ pm
Formelgewicht in g/mol	1957,24
Röntgenographische Dichte in g/cm ³	1,984
Kristallgröße in mm ³	0,15 x 0,15 x 0,3
Volumen in nm ³	3,2765(3)
Absorptionskoeffizient in mm ⁻¹	1,806
Datensammlung	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	Mo-K α ($\lambda = 71,073$ pm), Graphit
Meßtemperatur in K	200,0(2)
Meßbereich in °	$2,48 < \Theta < 25,86$
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisation, Lorentz
Anzahl der gemessenen Reflexe	34620
Anzahl der unabhängigen Reflexe	6032 [$R(\text{int}) = 0,0517$]
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\Theta = 25,86^\circ$	95,0 %
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16, -23 \leq k \leq 23, -16 \leq l \leq 16$
Absorptionskorrektur	X-RED/X-SHAPE, STOE
Transmissionskoeffizientenbereich	0,7219 – 0,8051
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten, Einschränkungen, Parameter	6032, 0, 448
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0297, wR_2 = 0,0624$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0564, wR_2 = 0,0676$
Goodness-of-fit	1,008
Max. Verschiebung	$< 0,0005$
Max. und Min. Restelektronendichte in e ⁻ /Å ³	1,089 und -0,422

^{*}Die Standardaufstellung $P 2_1/c$ wurde hier nicht verwendet, da dies zu einem monoklinen Winkel von $133,8^\circ$ führen würde.

Tabelle 45 Atomlagen sowie isotrope Auslenkungsparameter für
 $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Li}(12\text{-Krone-4})\text{OH}_2]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb(1)	0,6204(1)	0,0694(1)	0,5433(1)	0,0252(1)
Nb(2)	0,4567(1)	0,0694(1)	0,3796(1)	0,0252(1)
Nb(3)	0,4037(1)	0,0556(1)	0,5963(1)	0,0247(1)
Cl(1)	0,6875(1)	0,0000(1)	0,6875(1)	0,0336(3)
Cl(2)	0,7496(1)	0,0155(1)	0,4399(1)	0,0311(2)
Cl(3)	0,5908(1)	0,1580(1)	0,4092(1)	0,0324(2)
Cl(4)	0,5274(1)	0,1432(1)	0,6589(1)	0,0321(3)
Cl(5)	0,3410(1)	0,1432(1)	0,4724(1)	0,0323(3)
Cl(6)	0,5602(1)	0,0157(1)	0,2505(1)	0,0311(2)
Cl(7)	0,4040(1)	0,1534(1)	0,2362(1)	0,0376(3)
Cl(8)	0,7638(1)	0,1534(1)	0,5960(1)	0,0375(3)
Cl(9)	0,2892(1)	0,1218(1)	0,7107(1)	0,0348(3)
O(1)	0,6170(4)	0,2964(2)	0,0265(3)	0,069(1)
C(1)	0,5519(8)	0,3604(5)	0,0301(9)	0,104(3)
C(2)	0,540(1)	0,3907(6)	0,936(1)	0,147(6)
O(2)	0,5163(4)	0,3434(3)	0,8615(5)	0,082(2)
C(3)	0,4149(6)	0,3177(6)	0,8477(9)	0,111(4)
C(4)	0,3939(7)	0,2477(5)	0,893(1)	0,121(4)
O(3)	0,4734(3)	0,2038(2)	0,8821(4)	0,068(1)
C(5)	0,4688(9)	0,1393(5)	0,9474(8)	0,106(3)
C(6)	0,563(1)	0,1095(6)	0,960(1)	0,145(6)
O(4)	0,6387(5)	0,1562(3)	0,9834(4)	0,084(2)
C(7)	0,6519(8)	0,1818(6)	0,0844(6)	0,106(3)
C(8)	0,609(1)	0,2523(5)	0,1057(7)	0,131(5)
O(5)	0,7093(4)	0,2501(3)	0,7908(4)	0,051(1)
Li(1)	0,6112(8)	0,2500(5)	0,8894(8)	0,052(2)
C(9A)	0,593(4)	0,344(2)	0,542(3)	0,15(2)
C(10A)	0,664(4)	0,405(2)	0,579(3)	0,15(2)
O(6A)	0,5080(4)	0,375(2)	0,527(4)	0,16(2)
C(11A)	0,7264(8)	0,4759(7)	0,4409(9)	0,115(4)
C(12A)	0,683(2)	0,527(1)	0,379(3)	0,11(1)

O(7A)	0,657(1)	0,470(1)	0,523(2)	0,114(8)
C(13A)	0,557(1)	0,4753(6)	0,2739(8)	0,112(4)
C(14A)	0,449(2)	0,460(2)	0,270(2)	0,12(1)
O(8A)	0,576(1)	0,5269(6)	0,345(1)	0,083(5)
C(15A)	0,445(2)	0,356(2)	0,361(2)	0,091(9)
C(16A)	0,449(4)	0,335(2)	0,480(4)	0,15(2)
O(9A)	0,424(1)	0,432(1)	0,355(2)	0,095(5)
C(9B)	0,527(5)	0,335(3)	0,553(5)	0,15(3)
C(10B)	0,646(3)	0,355(2)	0,557(3)	0,10(1)
O(6B)	0,466(3)	0,373(2)	0,506(4)	0,15(2)
C(11B)	0,733(2)	0,463(2)	0,549(2)	0,087(8)
O(7B)	0,642(2)	0,431(1)	0,578(2)	0,093(7)
C(13B)	0,624(3)	0,528(2)	0,320(2)	0,089(9)
O(8B)	0,653(1)	0,5267(7)	0,425(1)	0,063(5)
C(15B)	0,421(3)	0,399(2)	0,345(5)	0,16(3)
C(16B)	0,454(5)	0,344(2)	0,415(4)	0,14(3)
O(9B)	0,480(1)	0,472(1)	0,341(1)	0,087(8)
Li(2)	0,5000	0,5000	0,5000	0,050(3)

Tabelle 46 Anisotrope Auslenkungsparameter für[Li(12-Krone-4)₂][Li(12-Krone-4)OH₂]₂[Nb₆Cl₁₈].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Nb(1)	0,0250(2)	0,0253(2)	0,0257(2)	-0,0009(2)	0,0056(2)	-0,0021(2)
Nb(2)	0,0257(2)	0,0253(2)	0,0250(2)	0,0021(2)	0,0055(2)	0,0009(2)
Nb(3)	0,0247(2)	0,0251(2)	0,0247(2)	0,0001(2)	0,0062(2)	0,0001(2)
Cl(1)	0,0313(6)	0,0389(5)	0,0303(6)	0,0032(4)	-0,0013(5)	-0,0027(4)
Cl(2)	0,0264(6)	0,0328(5)	0,0346(6)	-0,0033(4)	0,0083(5)	-0,0027(4)
Cl(3)	0,0352(6)	0,0267(4)	0,0359(6)	0,0036(4)	0,0068(5)	-0,0034(4)
Cl(4)	0,0329(6)	0,0303(5)	0,0338(6)	-0,0081(4)	0,0083(5)	-0,0041(4)
Cl(5)	0,0336(6)	0,0307(4)	0,0332(6)	0,0037(4)	0,0089(5)	0,0079(4)
Cl(6)	0,0351(6)	0,0322(5)	0,0266(6)	0,0025(4)	0,0086(5)	0,0029(4)
Cl(7)	0,0406(7)	0,0397(6)	0,0328(6)	0,0105(5)	0,0066(6)	0,0079(5)
Cl(8)	0,0331(7)	0,0390(6)	0,0407(7)	-0,0076(5)	0,0069(6)	-0,0106(5)
Cl(9)	0,0353(7)	0,0352(5)	0,0346(6)	-0,0033(4)	0,0110(6)	0,0035(5)

O(1)	0,089(4)	0,064(3)	0,054(3)	-0,008(2)	0,008(3)	-0,039(3)
C(1)	0,084(7)	0,119(8)	0,111(8)	-0,068(6)	0,033(7)	-0,013(6)
C(2)	0,15(1)	0,110(8)	0,18(1)	-0,067(9)	-0,04(1)	0,064(8)
O(2)	0,059(3)	0,075(3)	0,113(5)	-0,007(3)	0,006(3)	0,012(2)
C(3)	0,050(5)	0,159(9)	0,123(8)	0,064(7)	0,003(6)	0,025(5)
C(4)	0,055(5)	0,122(8)	0,19(1)	-0,081(8)	0,010(7)	-0,006(5)
O(3)	0,055(3)	0,061(3)	0,088(3)	-0,038(2)	0,007(3)	-0,011(2)
C(5)	0,110(8)	0,119(7)	0,091(7)	-0,009(6)	0,036(7)	-0,062(7)
C(6)	0,17(1)	0,110(8)	0,15(1)	0,068(8)	-0,05(1)	-0,061(9)
O(4)	0,117(5)	0,078(3)	0,057(3)	0,011(2)	0,005(3)	-0,009(3)
C(7)	0,111(8)	0,149(9)	0,060(5)	0,032(5)	0,006(5)	0,056(7)
C(8)	0,21(1)	0,124(8)	0,056(5)	-0,004(5)	0,007(7)	-0,093(9)
O(5)	0,052(3)	0,051(2)	0,052(3)	-0,021(2)	0,020(2)	-0,018(2)
Li(1)	0,049(6)	0,058(5)	0,049(6)	0,002(4)	0,017(5)	0,002(4)
C(11A)	0,066(6)	0,16(1)	0,123(9)	-0,056(8)	0,010(7)	0,033(6)
C(13A)	0,119(9)	0,157(9)	0,061(6)	-0,021(6)	0,017(7)	0,040(8)
O(6A)	0,20(4)	0,05(1)	0,23(3)	0,03(2)	0,13(3)	0,04(2)
C(9A)	0,19(5)	0,13(3)	0,13(3)	-0,02(2)	-0,06(3)	0,15(4)
C(10A)	0,23(5)	0,12(3)	0,10(2)	-0,04(2)	-0,05(2)	0,14(3)
O(7A)	0,072(1)	0,16(2)	0,11(1)	-0,09(1)	-0,03(1)	0,06(1)
C(12A)	0,04(1)	0,10(1)	0,19(4)	-0,01(2)	0,07(2)	-0,00(1)
O(8A)	0,08(1)	0,080(6)	0,10(1)	-0,014(6)	0,041(9)	0,020(7)
C(14A)	0,06(1)	0,23(3)	0,06(1)	-0,07(1)	-0,01(1)	0,05(1)
O(9A)	0,058(9)	0,11(1)	0,12(1)	-0,04(1)	0,03(1)	0,02(1)
C(15A)	0,07(1)	0,08(2)	0,12(2)	-0,09(2)	0,00(1)	-0,01(1)
C(16A)	0,18(4)	0,05(2)	0,24(6)	0,04(3)	0,04(4)	-0,01(2)
O(6B)	0,12(3)	0,06(2)	0,28(5)	-0,10(3)	0,12(3)	-0,04(2)
C(9B)	0,21(7)	0,06(2)	0,18(5)	0,03(2)	0,10(5)	0,06(3)
C(10B)	0,02(2)	0,12(2)	0,07(2)	0,03(2)	0,02(2)	0,11(2)
O(7B)	0,13(2)	0,11(2)	0,044(8)	-0,00(1)	0,02(1)	0,07(2)
C(11B)	0,04(1)	0,17(2)	0,05(1)	-0,03(1)	-0,00(1)	0,04(1)
O(8B)	0,05(1)	0,0985(7)	0,061(9)	-0,010(6)	0,031(8)	0,013(7)
C(13B)	0,09(2)	0,12(2)	0,05(1)	0,02(1)	0,05(1)	0,05(2)
O(9B)	0,07(1)	0,13(1)	0,056(9)	-0,047(9)	-0,019(9)	0,07(1)

C(15B)	0,12(3)	0,10(3)	0,27(7)	-0,13(4)	-0,06(3)	0,04(3)
C(16B)	0,20(5)	0,08(3)	0,14(4)	-0,04(3)	-0,10(4)	-0,02(2)
Li(2)	0,045(8)	0,056(7)	0,049(8)	-0,018(6)	0,012(7)	-0,001(6)

Tabelle 47 Kristallographische und röntgenographische Daten für
[Li(15-Krone-5)₂OH₂]₃[Nb₆Cl₁₈].

Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe, Z	$R\bar{3}$ (Nr. 148), 3
Gitterkonstanten	a = 2081,7(1) pm b = 2081,7(1) pm c = 1991,7(1) pm
Formelgewicht in g/mol	2591,99
Röntgenographische Dichte in g/cm ³	1,727
Kristallgröße in mm ³	0,24 x 0,22 x 0,16
Volumen in nm ³	7,4746(9)
Absorptionskoeffizient in mm ⁻¹	1,221
Datensammlung	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	Mo-K _α (λ = 71,073 pm), Graphit
Meßtemperatur in K	200,0(2)
Meßbereich in °	2,48 < Θ < 24,71
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisation, Lorentz
Anzahl der gemessenen Reflexe	11269
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2832 [R _{int} = 0,0537]
Vollständigkeit des Datensatzes bis Θ = 24,71°	99,7 %
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 24, -24 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23
Absorptionskorrektur	X-RED/X-SHAPE, STOE
Transmissionskoeffizientenbereich	0,8262 – 0,9255
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten, Einschränkungen, Parameter	2832, 0, 289
R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0395, wR ₂ = 0,0841
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0,0784, wR ₂ = 0,0936
Goodness-of-fit	1,007
Max. Verschiebung	< 0,0005

Max. und Min. Restelektronendichte in $\text{e}^-/\text{\AA}^3$ 0,834 und -0,858

Tabelle 48 Atomlagen sowie isotrope Auslenkungsparameter für
[Li(15-Krone-5)₂OH₂]₃[Nb₆Cl₁₈].

Atom	x	y	z	U _{eq}
Nb(1)	0,0161(1)	0,0898(1)	0,9385(1)	0,0344(2)
Cl(1)	0,1016(1)	0,0835(1)	0,8584(1)	0,0445(4)
Cl(2)	0,1195(1)	0,1876(1)	0,0008(1)	0,0719(6)
Cl(3)	0,0363(1)	0,1982(1)	0,8674(1)	0,0841(7)
O(1)	-0,2012(2)	0,1984(2)	0,8241(2)	0,052(1)
C(1)	-0,1642(4)	0,1651(4)	0,8563(3)	0,059(2)
C(2)	-0,2142(4)	0,0839(4)	0,8556(3)	0,054(2)
O(2)	-0,2260(3)	0,0597(3)	0,7881(2)	0,061(1)
O(5)	-0,2212(3)	0,2600(3)	0,7123(2)	0,074(2)
C(65)	-0,3703(4)	0,0507(4)	0,6340(3)	0,052(2)
C(3A)	-0,275(1)	-0,018(1)	0,7875(9)	0,048(4)
C(4A)	-0,2786(7)	-0,0364(6)	0,7132(5)	0,055(3)
O(3A)	-0,2920(4)	0,0094(4)	0,6720(4)	0,045(2)
C(5A)	-0,3679(6)	-0,0078(7)	0,6704(5)	0,043(3)
O(4A)	-0,3403(4)	0,1170(5)	0,6741(3)	0,054(3)
C(7A)	-0,325(1)	0,181(1)	0,638(1)	0,062(5)
C(8A)	-0,2946(8)	0,2470(9)	0,6855(6)	0,062(4)
C(3B)	-0,290(2)	-0,011(2)	0,768(1)	0,056(7)
C(4B)	-0,322(1)	-0,015(1)	0,7008(9)	0,049(5)
O(3B)	-0,3456(8)	0,0366(8)	0,6983(5)	0,058(4)
O(4B)	-0,3555(9)	0,165(1)	0,6728(6)	0,065(5)
C(6B)	-0,402(1)	0,095(1)	0,6425(7)	0,056(5)
C(7B)	-0,305(2)	0,218(1)	0,629(1)	0,050(6)
C(8B)	-0,252(1)	0,284(1)	0,666(1)	0,070(6)
C(9)	-0,1986(5)	0,3009(4)	0,7725(3)	0,055(2)
C(10)	-0,1561(4)	0,2750(4)	0,8125(3)	0,054(2)
Li(1)	-0,236(1)	0,140(1)	0,7236(8)	0,054(6)
O(6)	-0,1667	0,1667	0,6667	0,072(2)

Tabelle 49 Anisotrope Auslenkungsparameter für [Li(15-Krone-5)₂OH₂]₃[Nb₆Cl₁₈].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Nb(1)	0,0497(4)	0,0263(3)	0,0290(2)	0,0014(2)	-0,0001(2)	0,0204(3)
Cl(1)	0,0371(8)	0,0489(9)	0,0319(6)	0,0075(5)	0,0067(5)	0,098(7)
Cl(2)	0,106(2)	0,0221(8)	0,0387(7)	-0,0001(6)	-0,0029(7)	-0,047(9)
Cl(3)	0,180(2)	0,049(1)	0,0383(7)	0,0083(6)	-0,0002(9)	0,07(1)
O(1)	0,042(3)	0,053(3)	0,057(2)	-0,001(2)	-0,003(2)	0,021(2)
C(1)	0,051(5)	0,083(6)	0,044(3)	-0,010(3)	-0,004(3)	0,033(4)
C(2)	0,049(4)	0,070(5)	0,048(3)	0,007(3)	0,002(3)	0,035(4)
O(2)	0,057(3)	0,051(3)	0,058(2)	0,002(2)	0,010(2)	0,014(3)
O(5)	0,103(4)	0,089(4)	0,056(2)	-0,021(2)	-0,014(3)	0,068(4)
C(65)	0,043(4)	0,064(5)	0,038(3)	-0,001(3)	-0,001(2)	0,019(4)
C(3A)	0,05(1)	0,047(9)	0,04(1)	0,014(7)	0,000(7)	0,017(7)
C(4A)	0,056(8)	0,040(7)	0,069(7)	0,003(5)	0,004(5)	0,024(6)
O(3A)	0,040(5)	0,043(5)	0,046(4)	0,002(3)	0,007(4)	0,016(4)
C(5A)	0,031(6)	0,041(7)	0,048(6)	-0,007(5)	-0,001(5)	0,011(5)
O(4A)	0,067(6)	0,057(6)	0,041(4)	-0,009(3)	-0,007(3)	0,032(5)
C(7A)	0,09(1)	0,06(1)	0,051(9)	-0,00(1)	-0,013(8)	0,05(1)
C(8A)	0,055(9)	0,08(1)	0,065(8)	0,002(7)	-0,001(7)	0,040(9)
C(3B)	0,07(2)	0,07(2)	0,04(2)	0,01(1)	-0,00(1)	0,04(1)
C(4B)	0,06(1)	0,04(1)	0,05(1)	-0,008(8)	0,01(1)	0,02(1)
O(3B)	0,08(1)	0,07(1)	0,037(6)	-0,004(6)	0,003(5)	0,048(8)
O(4B)	0,09(1)	0,09(1)	0,033(6)	0,003(7)	0,003(6)	0,05(1)
C(6B)	0,05(1)	0,07(1)	0,043(8)	0,006(8)	0,003(7)	0,02(1)
C(7B)	0,07(2)	0,05(1)	0,06(1)	0,00(1)	-0,02(1)	0,04(1)
C(8B)	0,06(2)	0,08(2)	0,08(1)	-0,01(1)	-0,01(1)	0,04(1)
C(9)	0,059(5)	0,042(4)	0,058(4)	-0,009(3)	0,005(3)	0,020(4)
C(10)	0,047(4)	0,047(4)	0,052(3)	-0,010(3)	0,001(3)	0,011(4)
Li(1)	0,06(1)	0,06(1)	0,030(8)	-0,06(9)	-0,006(8)	0,02(1)
O(6)	0,084(7)	0,045(5)	0,091(5)	0,019(4)	0,019(4)	0,037(5)

Tabelle 50 Kristallographische und röntgenographische Daten für
 $[(18\text{-Krone-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$.

Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe, Z	$P\bar{1}$ (Nr. 2), 1	
Gitterkonstanten	$a = 1405,1(1) \text{ pm}$	$\alpha = 98,80(1)^\circ$
	$b = 1461,1(2) \text{ pm}$	$\beta = 98,15(1)^\circ$
	$c = 1492,2(2) \text{ pm}$	$\gamma = 97,41(1)^\circ$
Formelgewicht	2892,55	
Röntgenographische Dichte in g/cm^3	1,622	
Kristallgröße in mm^3	0,3 x 0,3 x 0,2	
Volumen in nm^3	2,9610(6)	
Absorptionskoeffizient in mm^{-1}	1,043	
Datensammlung	STOE-IPDS	
Strahlung, Monochromator	Mo- K_α ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$), Graphit	
Meßtemperatur in K	190,0(2)	
Meßbereich in $^\circ$	$2,80 < \Theta < 25,78$	
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisation, Lorentz	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15507	
Anzahl der unabhängigen Reflexe	10202 [$R_{\text{int}} = 0,0437$]	
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\Theta = 25,78^\circ$	89,7 %	
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -15 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 17$	
Absorptionskorrektur	X-RED/X-SHAPE, STOE	
Transmissionskoeffizientenbereich	0,6965 – 0,7796	
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$	
Daten, Einschränkungen, Parameter	10202, 0, 687	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0548, wR_2 = 0,1293$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1128, wR_2 = 0,1491$	
Goodness-of-fit	1,004	
Max. Verschiebung	$< 0,0005$	
Max. und Min. Restelektronendichte in $\text{e}^-/\text{\AA}^3$	1,019 und -0,497	

Tabelle 51 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für
 $[(18\text{-Krone-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)_3][\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb(1)	0,9765(1)	0,8554(1)	0,0082(1)	0,0382(2)
Nb(2)	0,1530(1)	0,0006(1)	0,0245(1)	0,0389(2)
Nb(3)	0,0005(1)	0,0339(1)	0,1435(1)	0,0375(2)
Cl(1)	0,9727(2)	0,8732(1)	0,1729(1)	0,0467(5)
Cl(2)	0,2012(1)	0,1669(1)	0,0220(2)	0,0489(5)
Cl(3)	0,0304(2)	0,2044(1)	0,1555(1)	0,0459(5)
Cl(4)	0,1474(2)	0,8354(1)	0,0383(1)	0,0483(5)
Cl(5)	0,1755(1)	0,0410(2)	0,1917(1)	0,0472(5)
Cl(6)	0,1737(1)	0,9616(1)	-0,1357(1)	0,0460(5)
Cl(7)	0,9508(2)	0,6834(1)	0,0214(2)	0,0594(6)
Cl(8)	0,0009(2)	0,0713(2)	0,3142(1)	0,0542(5)
Cl(9)	0,3343(2)	0,0002(2)	0,0522(2)	0,0654(7)
O(1)	0,0445(6)	0,3012(5)	0,5669(5)	0,080(2)
C(1)	0,105(1)	0,2491(8)	0,5170(9)	0,084(4)
C(2)	0,123(1)	0,2919(8)	0,4333(9)	0,075(3)
O(2)	0,1843(5)	0,3764(5)	0,4609(5)	0,073(2)
C(3)	0,1966(9)	0,4222(8)	0,3875(8)	0,078(3)
C(4)	0,2601(9)	0,5162(8)	0,4200(8)	0,083(3)
O(3)	0,2097(5)	0,5778(5)	0,4700(5)	0,071(2)
C(5)	0,2682(9)	0,6663(7)	0,5048(8)	0,075(3)
C(6)	0,216(1)	0,7222(9)	0,566(1)	0,079(3)
O(4)	0,2033(6)	0,6770(5)	0,6418(5)	0,077(2)
C(7)	0,172(1)	0,7317(9)	0,7140(9)	0,075(3)
C(8)	0,1636(9)	0,6827(9)	0,7907(8)	0,074(3)
O(5)	0,0832(6)	0,6075(6)	0,7637(5)	0,085(2)
C(9)	0,063(1)	0,556(1)	0,8322(8)	0,085(4)
C(10)	0,993(1)	0,4727(1)	0,797(1)	0,085(4)
O(6)	0,0272(5)	0,4143(6)	0,7309(5)	0,079(2)
C(11)	0,969(1)	0,326(1)	0,698(1)	0,099(5)
C(12)	0,024(1)	0,264(1)	0,645(1)	0,089(4)
O(7)	0,0514(7)	0,5124(7)	0,5734(6)	0,105(3)
O(8)	0,3058(6)	0,5536(8)	0,0701(6)	0,112(4)
C(13)	0,269(1)	0,638(1)	0,042(1)	0,105(5)
C(14)	0,342(1)	0,694(1)	0,002(1)	0,135(7)
O(9)	0,4260(7)	0,7230(6)	0,0607(6)	0,097(3)
C(15)	0,500(1)	0,784(1)	0,031(1)	0,114(5)

C(16)	0,588(1)	0,791(1)	0,098(1)	0,107(5)
O(10)	0,6287(7)	0,7120(7)	0,0974(7)	0,109(3)
C(17)	0,7165(9)	0,7175(9)	0,1600(9)	0,087(4)
C(18)	0,750(1)	0,626(1)	0,147(1)	0,110(5)
O(11)	0,6908(7)	0,5561(7)	0,1805(7)	0,106(3)
C(19)	0,7190(9)	0,552(1)	0,2728(8)	0,087(4)
C(20)	0,650(1)	0,484(1)	0,301(1)	0,109(5)
O(12)	0,5668(6)	0,5154(7)	0,3139(7)	0,106(3)
C(21)	0,492(1)	0,445(1)	0,330(1)	0,122(6)
C(22)	0,419(1)	0,401(1)	0,245(1)	0,113(5)
O(13)	0,3639(7)	0,4645(7)	0,2190(7)	0,100(3)
C(23)	0,284(1)	0,427(1)	0,1432(9)	0,095(4)
C(24)	0,2404(9)	0,508(1)	0,107(1)	0,103(5)
O(14)	0,4988(6)	0,5263(7)	0,0802(6)	0,1048(3)
O(15)	0,2733(6)	0,9817(6)	0,5522(7)	0,093(36)
C(25)	0,187(1)	0,963(1)	0,488(1)	0,109(5)
C(26)	0,212(1)	0,942(1)	0,394(1)	0,101(4)
O(16)	0,2553(8)	0,8685(8)	0,3781(7)	0,115(3)
C(27)	0,292(2)	0,855(1)	0,297(1)	0,139(7)
C(28)	0,356(3)	0,784(2)	0,286(2)	0,20(1)
O(17)	0,439(1)	0,804(1)	0,348(1)	0,158(5)
C(29)	0,485(2)	0,726(1)	0,345(2)	0,17(1)
C(30)	0,571(2)	0,747(1)	0,420(2)	0,18(1)
O(18)	0,544(1)	0,7757(9)	0,501(2)	0,195(8)
C(31)	0,620(1)	0,782(2)	0,580(2)	0,16(1)
C(32)	0,581(1)	0,834(2)	0,668(2)	0,20(1)
O(19)	0,5033(9)	0,7871(8)	0,677(1)	0,143(5)
C(33)	0,470(2)	0,824(2)	0,766(1)	0,143(7)
C(34)	0,447(2)	0,921(2)	0,776(2)	0,165(9)
O(20)	0,3665(8)	0,9200(8)	0,7091(7)	0,111(3)
C(35)	0,343(1)	0,011(1)	0,707(1)	0,116(6)
C(36)	0,256(1)	0,006(1)	0,643(1)	0,107(5)
O(21)	0,4513(6)	0,9359(6)	0,5207(7)	0,106(3)

Tabelle 52 Anisotrope Auslenkungsparameter für [(18-Krone-6)₂(O₂H₅)₃][Nb₆Cl₁₈].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Nb(1)	0,0449(4)	0,0286(4)	0,0419(4)	0,0075(3)	0,0087(3)	0,0054(3)
Nb(2)	0,0391(4)	0,0355(4)	0,0427(4)	0,0075(3)	0,0067(3)	0,0066(3)
Nb(3)	0,0426(4)	0,0316(4)	0,0382(4)	0,0058(3)	0,0073(3)	0,0055(3)
Cl(1)	0,064(1)	0,038(1)	0,043(1)	0,0159(9)	0,014(1)	0,0085(9)
Cl(2)	0,044(1)	0,039(1)	0,061(1)	0,008(1)	0,013(1)	-0,0049(9)
Cl(3)	0,058(1)	0,031(1)	0,047(1)	-0,0011(9)	0,010(1)	0,0060(9)
Cl(4)	0,0542(1)	0,039(1)	0,056(1)	0,0121(9)	0,009(1)	0,0213(9)
Cl(5)	0,0452(1)	0,053(1)	0,039(1)	0,006(1)	-0,0036(9)	0,0067(9)
Cl(6)	0,046(1)	0,048(1)	0,048(1)	0,0090(9)	0,0182(9)	0,0096(9)
Cl(7)	0,083(2)	0,028(1)	0,070(2)	0,013(1)	0,022(1)	0,003(1)
Cl(8)	0,069(1)	0,055(1)	0,037(1)	0,003(1)	0,010(1)	0,010(1)
Cl(9)	0,038(1)	0,082(2)	0,076(2)	0,012(1)	0,005(1)	0,015(1)
O(1)	0,102(5)	0,063(5)	0,071(5)	0,023(4)	0,004(4)	-0,005(4)
C(1)	0,11(1)	0,044(6)	0,080(8)	-0,003(6)	-0,017(8)	0,004(7)
C(2)	0,088(9)	0,053(7)	0,079(8)	0,001(6)	0,008(8)	0,007(6)
O(2)	0,090(5)	0,057(4)	0,067(5)	0,011(4)	0,006(4)	0,003(4)
C(3)	0,100(8)	0,072(7)	0,062(7)	0,002(6)	0,026(6)	0,014(7)
C(4)	0,101(8)	0,084(8)	0,071(7)	0,015(6)	0,037(7)	0,013(7)
O(3)	0,087(5)	0,056(4)	0,073(5)	0,016(4)	0,028(4)	0,008(4)
C(5)	0,104(8)	0,050(6)	0,074(7)	0,027(5)	0,017(7)	0,004(6)
C(6)	0,078(9)	0,065(8)	0,09(1)	0,018(7)	0,009(8)	0,013(7)
O(4)	0,121(6)	0,050(4)	0,070(5)	0,011(4)	0,033(5)	0,026(4)
C(7)	0,067(7)	0,069(7)	0,080(8)	-0,015(7)	-0,004(6)	0,029(7)
C(8)	0,082(8)	0,080(8)	0,060(7)	-0,006(6)	0,009(6)	0,037(7)
O(5)	0,105(6)	0,077(5)	0,073(5)	0,009(5)	0,012(5)	0,023(5)
C(9)	0,097(9)	0,11(1)	0,056(6)	0,012(7)	0,027(6)	0,039(9)
C(10)	0,082(9)	0,12(1)	0,083(9)	0,055(9)	0,036(8)	0,043(9)
O(6)	0,062(4)	0,090(6)	0,083(5)	0,018(5)	0,025(4)	-0,006(4)
C(11)	0,069(8)	0,13(1)	0,10(1)	0,07(1)	-0,002(8)	-0,013(8)
C(12)	0,10(1)	0,073(8)	0,077(8)	0,017(7)	-0,019(8)	-0,024(8)
O(7)	0,119(7)	0,109(7)	0,086(6)	0,037(6)	0,010(5)	-0,007(6)
O(8)	0,062(5)	0,154(9)	0,097(6)	-0,044(7)	0,001(5)	0,015(6)

C(13)	0,083(9)	0,10(1)	0,13(1)	0,005(9)	0,001(9)	0,052(8)
C(14)	0,11(1)	0,19(2)	0,12(1)	0,00(1)	0,00(1)	0,10(1)
O(9)	0,111(7)	0,089(6)	0,092(6)	0,009(5)	0,012(6)	0,032(6)
C(15)	0,16(1)	0,11(1)	0,12(1)	0,07(1)	0,06(1)	0,06(1)
C(16)	0,17(1)	0,068(8)	0,10(1)	0,021(8)	0,04(1)	0,026(9)
O(10)	0,109(7)	0,087(7)	0,126(8)	0,016(6)	0,023(7)	-0,003(6)
C(17)	0,072(7)	0,092(9)	0,094(9)	0,028(8)	0,016(7)	-0,017(7)
C(18)	0,091(9)	0,12(1)	0,13(1)	0,05(1)	0,019(9)	0,014(9)
O(11)	0,101(6)	0,121(8)	0,099(7)	0,040(6)	0,014(6)	0,008(6)
C(19)	0,081(8)	0,11(1)	0,074(8)	0,016(7)	0,014(7)	0,023(7)
C(20)	0,11(1)	0,12(1)	0,13(1)	0,06(1)	0,07(1)	0,056(9)
O(12)	0,097(6)	0,113(7)	0,126(8)	0,040(6)	0,041(6)	0,034(6)
C(21)	0,11(1)	0,14(1)	0,138(1)	0,08(1)	0,04(1)	0,01(1)
C(22)	0,09(1)	0,08(1)	0,16(2)	0,03(1)	0,02(1)	-0,001(8)
O(13)	0,096(6)	0,086(6)	0,116(7)	0,013(6)	0,031(6)	-0,001(5)
C(23)	0,096(9)	0,093(9)	0,074(8)	-0,005(8)	0,011(8)	-0,040(8)
C(24)	0,068(8)	0,10(1)	0,13(1)	-0,00(1)	0,019(8)	-0,004(7)
O(14)	0,070(5)	0,155(9)	0,080(5)	-0,005(6)	0,019(4)	0,003(5)
O(15)	0,091(6)	0,077(5)	0,119(7)	0,022(5)	0,041(6)	0,015(5)
C(25)	0,083(9)	0,09(1)	0,18(2)	0,07(1)	0,03(1)	0,034(8)
C(26)	0,092(9)	0,11(1)	0,11(1)	0,058(9)	0,005(8)	0,019(8)
O(16)	0,143(8)	0,112(8)	0,086(7)	0,015(6)	0,002(6)	0,028(7)
C(27)	0,26(2)	0,09(1)	0,056(9)	0,003(8)	-0,01(1)	0,03(1)
C(28)	0,32(4)	0,17(2)	0,08(1)	-0,05(2)	0,01(2)	-0,04(3)
O(17)	0,16(1)	0,17(1)	0,12(1)	-0,04(1)	0,035(9)	0,02(1)
C(29)	0,19(2)	0,08(1)	0,24(3)	-0,02(1)	0,15(2)	0,01(1)
C(30)	0,17(2)	0,10(1)	0,31(4)	0,05(2)	0,16(3)	0,04(1)
O(18)	0,15(1)	0,13(1)	0,37(3)	0,09(1)	0,15(2)	0,077(9)
C(31)	0,07(1)	0,16(2)	0,30(3)	0,09(2)	0,03(1)	0,05(1)
C(32)	0,09(1)	0,15(2)	0,34(4)	0,14(2)	-0,06(2)	-0,03(1)
O(19)	0,115(8)	0,092(7)	0,19(1)	0,027(9)	-0,066(9)	-0,015(7)
C(33)	0,19(2)	0,14(2)	0,08(1)	0,00(1)	-0,01(1)	0,00(1)
C(34)	0,15(2)	0,17(2)	0,12(2)	-0,02(2)	-0,02(1)	-0,08(2)
O(20)	0,110(7)	0,117(9)	0,089(7)	0,003(6)	0,003(6)	-0,019(7)

C(35)	0,13(1)	0,074(9)	0,14(1)	-0,008(9)	0,08(1)	-0,002(9)
C(36)	0,11(1)	0,081(9)	0,14(1)	0,012(9)	0,08(1)	0,008(8)
O(21)	0,100(6)	0,0814(56)	0,146(8)	0,014(6)	0,057(6)	0,012(5)

Tabelle 53 Anisotrope Auslenkungsparameter für RbNb₄Cl₁₁.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Nb(1)	0,0098(2)	0,0120(2)	0,0141(2)	0	-0,0002(1)	0
Nb(2)	0,0099(2)	0,0099(2)	0,0131(2)	0	0,0002(1)	0
Nb(3)	0,0067(1)	0,0082(1)	0,0085(1)	0,0002(1)	0,0014(1)	-0,0003(1)
Cl(1)	0,0127(4)	0,0144(5)	0,0137(4)	0	0,0016(3)	0
Cl(2)	0,0160(3)	0,0169(3)	0,0163(3)	0,0031(3)	-0,0019(2)	-0,0024(3)
Cl(3)	0,0134(4)	0,0127(4)	0,0221(5)	0	0,0034(3)	0
Cl(4)	0,0133(6)	0,0228(7)	0,0159(6)	0	0	0
Cl(5)	0,0126(4)	0,0153(5)	0,0249(5)	0,0050(4)	0	0
Rb	0,0291(4)	0,0332(4)	0,0475(5)	0	0	0

Tabelle 54 Anisotrope Auslenkungsparameter für Cs₃NbCl₆.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs(1)	0,0343(2)	0,0383(2)	0,0461(3)	-0,0042(2)	0,0107(2)	-0,0035(2)
Cs(2)	0,0369(2)	0,0346(2)	0,0389(3)	0,0039(2)	0,0044(2)	-0,0039(2)
Cs(3)	0,0474(3)	0,0634(3)	0,0471(3)	0,0136(2)	0,0127(2)	0,0112(2)
Nb(1)	0,0265(4)	0,0240(3)	0,0285(4)	-0,0029(3)	0,0049(3)	0,0022(3)
Nb(2)	0,0250(4)	0,0280(4)	0,0267(4)	0	0,0043(3)	0
Cl(1)	0,0381(8)	0,0370(8)	0,0313(9)	0,0029(6)	0,0073(7)	0,0031(6)
Cl(2)	0,069(1)	0,050(1)	0,046(1)	0,0046(8)	0,0210(9)	0,0319(9)
Cl(3)	0,050(1)	0,052(1)	0,043(1)	0,0029(8)	0,0018(8)	0,0195(8)
Cl(4)	0,0320(8)	0,067(1)	0,0280(9)	0,0008(7)	0,0010(6)	-0,0019(7)
Cl(5)	0,0383(9)	0,0413(9)	0,048(1)	-0,0067(8)	0,0099(8)	0,0094(7)
Cl(6)	0,0340(8)	0,0396(8)	0,048(1)	0,0108(7)	0,0101(7)	-0,0031(6)

Tabelle 55 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{K}_{0,4}\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb(1)	0,0076(1)	0,0090(1)	0,0085(1)	-0,0005(1)	0,0012(1)	0(1)
Nb(2)	0,0070(1)	0,0081(1)	0,0088(1)	0,0007(1)	0,0013(1)	0(1)
Nb(3)	0,0067(1)	0,0082(1)	0,0085(1)	0,0002(1)	0,0014(1)	-0,0003(1)
Cl(1)	0,0103(3)	0,0120(2)	0,0159(2)	0,0043(2)	0,0028(2)	-0,0005(2)
Cl(2)	0,0148(3)	0,0109(2)	0,0128(2)	-0,0021(2)	0(2)	0,0022(2)
Cl(3)	0,0103(3)	0,0167(2)	0,0108(2)	-0,0018(2)	0,0030(2)	-0,0013(2)
Cl(4)	0,0105(3)	0,0138(2)	0,0130(2)	-0,0033(2)	0,0022(2)	-0,0019(2)
Cl(5)	0,0160(3)	0,0132(2)	0,0111(2)	0,0002(2)	0,0009(2)	0,0026(2)
Cl(6)	0,0151(3)	0,0140(2)	0,0120(2)	-0,0042(2)	0,0030(2)	-0,0042(2)
O(1)	0,0078(8)	0,0102(6)	0,0110(7)	-0,0001(5)	0,0018(7)	0,0002(5)
K(1)	0,119(7)	0,064(4)	0,074(4)	0,045(3)	0,058(5)	0,017(3)

Tabelle 56 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{LiMo}_6\text{Cl}_{13}$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo1	0,56289(6)	-0,00359(7)	0,37975(3)	0,0077(1)
Mo2	0,39235(7)	-0,23185(7)	0,47089(4)	0,0082(1)
Mo3	0,29414(6)	0,00211(7)	0,43116(4)	0,0076(1)
Cl1	0,4681(2)	0,2177(2)	0,3482(1)	0,0136(3)
Cl2	0,8556(2)	0,2168(2)	0,4790(1)	0,0139(3)
Cl3	0,6566(2)	-0,2182(2)	0,4268(1)	0,0121(3)
Cl4	0,2612(2)	-0,2199(2)	0,2938(1)	0,0139(3)
Cl5	0,0269(2)	0,0159(2)	0,3444(1)	0,0176(3)
Cl6	0,2521(2)	-0,5371(2)	0,4251(1)	0,0212(4)
Cl7	0,6239(2)	-0,0322(2)	0,2063(1)	0,0139(3)
Mo4	0,54855(7)	-0,30520(7)	0,08788(4)	0,0096(1)
Mo5	0,64572(7)	-0,54587(7)	0,10017(4)	0,0104(1)
Mo6	0,31307(7)	-0,61786(7)	0,04758(4)	0,0104(1)

Cl8	0,5021(2)	-0,4724(2)	0,2207(1)	0,0164(3)
Cl9	0,7679(2)	-0,6188(2)	-0,0337(2)	0,0176(3)
Cl10	0,4153(2)	-0,8394(2)	0,0561(1)	0,0167(3)
Cl11	0,8589(2)	-0,2491(2)	0,1297(1)	0,0162(3)
Cl12	0,8397(2)	-0,5878(2)	0,2421(1)	0,0240(4)
Cl13	0,0644(3)	-0,7821(3)	0,1083(1)	0,0294(4)
Li	0,029(2)	-0,734(2)	0,2744(9)	0,027(3)

Tabelle 57 Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{LiMo}_6\text{Cl}_{13}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mo1	0,0088(2)	0,0081(3)	0,0071(2)	0,0010(2)	0,0028(2)	0,0043(2)
Mo2	0,0089(2)	0,0062(3)	0,0089(2)	0,0006(2)	0,0023(2)	0,0030(2)
Mo3	0,0069(2)	0,0083(3)	0,0077(2)	0,0003(2)	0,0014(2)	0,0039(2)
Mo4	0,0121(3)	0,0096(3)	0,0076(2)	-0,0004(2)	0,0017(2)	0,0061(2)
Mo5	0,0124(3)	0,0111(3)	0,0080(2)	0,0008(2)	0,0004(2)	0,0071(2)
Mo6	0,0111(3)	0,0112(3)	0,0087(2)	0,0004(2)	0,0028(2)	0,0050(2)
Cl1	0,0182(8)	0,0134(8)	0,0121(6)	0,0065(5)	0,0045(6)	0,0089(6)
Cl2	0,0099(7)	0,0132(8)	0,0182(7)	0,0033(6)	0,0075(5)	0,0029(6)
Cl3	0,0137(7)	0,0132(8)	0,0112(6)	-0,0001(5)	0,0031(5)	0,0084(6)
Cl4	0,0143(7)	0,0143(8)	0,0110(6)	-0,0016(5)	0,0010(5)	0,0065(6)
Cl5	0,0110(7)	0,0203(9)	0,0196(7)	-0,0002(6)	-0,0018(6)	0,0091(6)
Cl6	0,0210(8)	0,0080(8)	0,0278(8)	0,0015(6)	-0,0001(7)	0,0037(6)
Cl7	0,0197(8)	0,0124(8)	0,0114(6)	0,0015(5)	0,0063(6)	0,0079(6)
Cl8	0,0248(8)	0,0153(8)	0,0086(6)	0,0014(5)	0,0045(6)	0,0089(7)
Cl9	0,0168(8)	0,0222(9)	0,0175(7)	0,0006(6)	0,0045(6)	0,0132(7)
Cl10	0,0242(8)	0,0130(8)	0,0140(7)	0,0041(6)	0,0050(6)	0,0092(7)
Cl11	0,0135(7)	0,0154(8)	0,0140(7)	-0,0023(7)	-0,0003(6)	0,0041(6)
Cl12	0,0229(9)	0,027(1)	0,0214(8)	0,0067(7)	-0,0022(7)	0,0147(8)
Cl13	0,0254(9)	0,030(1)	0,0299(9)	0,0058(7)	0,0175(8)	0,0047(8)
Li	0,032(7)	0,034(8)	0,020(6)	0,004(5)	0,005(5)	0,021(6)

6 Publikationsliste

- 1) Über das Lithiumchloromolybdat $\text{LiMo}_6\text{Cl}_{13}$.
M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1.
- 2) Struktur und elektrochemische Untersuchung von Nb_3Cl_8 .
M. Ströbele, J. Glaser, A. Lachgar, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2002.
- 3) Die Leiterstruktur von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$.
M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2005.
- 4) Reversible Lithium Insertion into $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$.
M. Holzapfel, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, im Druck.
- 5) Synthesen, Kristallstrukturen und magnetische Eigenschaften von $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{OH}_2)]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, $[\text{Li}(15\text{-Krone-5})_2(\text{OH}_2)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und $[(18\text{-Krone-6})_2(\text{O}_2\text{H}_5)]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$.
M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56, 1025.
- 6) Die Netzstruktur von $\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$.
M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, im Druck.
- 7) Neubestimmung der Kristallstruktur von NbOCl_3 .
M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, im Druck.
- 8) A Series of Anisotropic Oxychloride Cluster Compounds $\text{A}_x\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2$ ($\text{A} = \text{K}$, $x = 0,72(2)$; $\text{A} = \text{Rb}$, $x = 0,736(7)$; $\text{A} = \text{Cs}$, $x = 0,938(4)$; $\text{A} = \text{In}$, $x = 0,634(8)$).
E. V. Anokhina, C. S. Day, S. M. Kauzlarich, H. Kim, A. Lachgar, H.-J. Meyer, M. Ströbele, Mike H. Whangbo, *Mat. Chem.*, eingereicht.
- 9) Chemische und cyclovoltammetrische Untersuchung der Redoxreaktionen der Decahalogen-decaborate *closo*- $\text{B}_{10}\text{X}_{10}^{2-}$ und *hypercloso*- $\text{B}_{10}\text{X}_{10}^{\cdot -}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Kristallstrukturanalyse von $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{Br}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 1,8$).
W. Einholz, K. Vaas, C. Wieloch, B. Speiser, T. Wizemann, H.-J. Meyer, M. Ströbele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, im Druck.
- 10) A blue luminescent di-2-pyridylamine cadmium complex with an unexpected arrangement of thiocyanate ligands: a supramolecular layered structure based on hydrogen bonds and π - π stacking interactions.
H. Zhu, M. Ströbele, Z. Yu, Z. Wang, H.-J. Meyer, X. You, *J. Inorg. Chem.* **2001**, 4, 577.
- 11) Preparation, properties, and reactions of metal-containing heterocycles. Part CV. Synthesis and structure of polyoxadiphosphaplatinaferrocenophanes.
E. Lindner, U. Kehr, M. Steinmann, M. Ströbele, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 266.
- 12) A new Family of Two Dimensional Lanthanide(III) Coordination Polymers: Synthesis, Structures and Properties of $[\text{Ln}(\text{SIP})(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ce}$; $\text{SIP} = 5\text{-Sulfoisophthalate}$).
Z. Wang, M. Ströbele, K.-L. Zhang, H.-J. Meyer, X.-Z. You, Z. Yu, in Vorbereitung.

7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Schäfer, H. G. von Schnering, *Angew. Chemie* **1964**, 76, 833.
- [2] G. J. Miller, R. B. King (ed.) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1994**, 3, 1433.
- [3] V. V. Safonov, B. G. Korshunov, T. N. Zimina, Z. N. Shevtsova, *Russ. J. Inorg. Chem* **1966**, 11, 1148.
- [4] T. I. Beresneva, G. P. Gosteva, A. N. Ketov, *Russ. J. Inorg. Chem* **1971**, 16, 209.
- [5] D. R. Taylor, J. C. Calabrese, E. M. Larsen, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 721.
- [6] A. Lachgar, persönliche Mitteilung.
- [7] M. Ströbele, J. Glaser, A. Lachgar, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2002.
- [8] M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2005.
- [9] A. Broll, A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 367, 1.
- [10] H. Miessner, D. V. Korol'kov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 496, 175.
- [11] H. G. von Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Naturwissenschaften* **1961**, 48, 159.
- [12] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2083.
- [13] M. Strecker, Steuerprogramm zur Regelung von Rohröfen, Hannover **1996**.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-86 und SHELX-97: Programme zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen.
- [15] D. B. Wiles, R. A. Young, A. Sakthivel, *J. Applied Cryst.* **1981**, 149, 14.
- [16] *Journal of Chemical Education* **1990**, 67, 399.
- [17] A. Simon, H. G. von Schnering, *J. Less-Common Met.* **1966**, 11, 31.
- [18] F. Hulliger, *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*, Ed.: F. Lévy, Reidel Publ. Comp., Holland, **1976**, S. 319.
- [19] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 81.
- [20] J. R. Kennedy, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2564.
- [21] J. R. Kennedy, P. Adler, R. Dronskowski, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2276.
- [22] B. Baján, G. Balzer, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1723.
- [23] B. Baján, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 791.
- [24] A. Nägele, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 244.
- [25] M. Brändle, R. Rytz, G. Calzaferri, BICON-CEDIT, Bern, **1997**.
- [26] D. M. Proserpio, C. Mealli, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 399.
- [27] Hückel-Parameter für H_{ij} in doppelter ζ -Ausdehnung und Koeffizienten:

- Nb-4d: $H_{ii} = -8,26$ eV, $\zeta_1 = 4,08$, $\zeta_2 = 1,64$, $c_1 = 0,6401$, $c_2 = 0,5510$; Nb-5s: $H_{ii} = -7,92$ eV, $\zeta_1 = 1,89$; Nb-5p: $H_{ii} = -4,15$ eV, $\zeta_1 = 1,85$; Cl-3s: $H_{ii} = -26,30$ eV, $\zeta_1 = 2,183$; Cl-3p: $H_{ii} = -14,20$ eV, $\zeta_1 = 1,733$.
- [28] F.W. Koknat, R.E. McCarley, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 295.
- [29] F.W. Koknat, R.E. MacCarley, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 812.
- [30] G. Kräuter, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **1989**, 44b, 444.
- [31] P. Groth, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1982**, 36, 109.
- [32] P. Groth, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1981**, 35, 463.
- [33] P. Groth, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1981**, 35, 721.
- [34] A. Simon, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 361, 235.
- [35] S. Peter, J. K. Cockcroft, T. Roisnel, H. D. Lutz, *Acta Crystallogr. B* **1996**, 52, 423.
- [36] W. Mikenda, *J. Mol. Struct.* **1986**, 147, 1.
- [37] H. Stenger, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 606, 109.
- [38] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6921.
- [39] R. Boulatov, B. Du, E. A. Meyer, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4554.
- [40] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, p. 739, Pergamon, New York **1984**.
- [41] R. Minkwitz, C. Hirsch, *Acta Crystallogr. C* **1999**, 55, 703.
- [42] K. Johnson, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **1998**, 14, 1479.
- [43] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie Grundlagen und Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim **1973**.
- [44] J. G. Converse, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1361.
- [45] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, p. 14, Interscience Publishers, Inc., New York **1963**.
- [46] R. E. McCarley, T. A. Dougherty, P. B. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 159.
- [47] S. Tsintsius, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1971**, 16, 303.
- [48] B. A. Torp, *Diss., Iowa State Univ.* **1964**, 1.
- [49] E. K. Smirnova, I.V. Vasil'kova, *Vestn. Leningr. Univ. Ser. Fiz. i Khim.* **1965**, 2, 161.
- [50] I. S. Morozov, N. P. Lipatova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1966**, 11, 550.
- [51] E. Wendling, *Bull. Soc. Chim. France* **1967**, 5, 6.
- [52] A. Nägele, C. Day, A. Lachgar, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [53] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 396.

- [54] P. E. Werner, TREOR, Programm zur Indizierung von Pulverdiffraktogrammen, Stockholm **1990**.
- [55] Programm zur Verfeinerung von Röntgenpulverdaten nach der Rietveldmethode, T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Leon Brillouin (CEA/CNRS), Frankreich, **2000**.
- [56] M. Holzapfel, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, im Druck.
- [57] H. H. Murray, S. P. Kelty, R. R. Chianelli, C. S. Day, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4418.
- [58] W. Scheller, J. Renard, *CIBA AG Ltd. Schwz. P.* 446 393, **1960/68**.
- [59] Z. Amilius, B. van Laar, H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr. B* **1969**, 25, 400.
- [60] A. Boultif, D. Louer, Indexing of Powder Diffraction Patterns for low symmetry lattices by the successive dichotomy Method *J. Appl. Cryst.* **1991**, 24, 987.
- [61] T. Higashi, S. Syoyama, K. Osaki, *Acta Crystallogr. B* **1982**, 24, 1968.
- [62] D. Hinz, T. Gloger, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 822.
- [63] H. Mattfeld, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 13.
- [64] G. Meyer, *Prog. Solid State Chem.* **1982**, 14, 141.
- [65] H. Schäfer, E. Sibbing, R. Gerken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 307, 163.
- [66] H. G. Schnering, W. Mertin, *Naturwissenschaften* **1964**, 51, 552.
- [67] D. V. Drobot, E. A. Pisarev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1984**, 29, 2723.
- [68] H. Hillebrecht, P. J. Schmidt, H. W. Rotter, G. Thiele, P. Zoenen, H. Bengel, H.-J. Cantow, S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, *J. Alloys Compds.* **1997**, 246, 70.
- [69] K. Huber, I. Baunok, *Chimia* **1961**, 15, 365.
- [70] G. Fakhili, P. Christiane, *Mater. Res. Bull.* **2000**, 35, 253.
- [71] E. V. Anokhina, C. S. Day, S. M. Kauzlarich, H. Kim, A. Lachgar, H.-J. Meyer, M. Ströbele, M. H. Whangbo, in Vorbereitung.
- [72] E. V. Anokhina, C. S. Day, A. Lachgar, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [73] E. V. Anokhina, C. S. Day, M. W. Essig, A. Lachgar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 1047.
- [74] E. V. Anokhina, C. S. Day, A. Lachgar, *Chem. Comm.* **2000**, 1491.
- [75] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, 3, 515.
- [76] Ø. Fischer, M. B. Maple, (eds.) *Superconductivity in Ternary Compounds, (Top. Curr. Phys. 32)*; Springer Verlag: Berlin, **1982**.
- [77] S. Ihmaïne, C. Perrin, O. Peña, M. Sergent, *J. Less-Common Metals* **1988**, 137, 323.
- [78] E. V. Anokhina, M. W. Essig, A. Lachgar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 522.

- [79] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, A. Lachgar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 908.
- [80] A. Nägele, E. V. Anokhina, J. Sitar, H.-J. Meyer, A. Lachgar, *Z. Naturforsch. B* **2000**, 55, 139.
- [81] E. V. Anokhina, M. W. Essig, C. S. Day, A. Lachgar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6827.
- [82] D. E. Sands, A. Zalkin, R. E. Elson, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 21.
- [83] G. B. Drew, I. B. Tomkins, *Acta Crystallogr.* **1970**, B26, 1161.
- [84] B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 127.
- [85] I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, D. J. Reynolds, G. D. A. Ozin, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1210.
- [86] Y. Le Page, *J. Appl. Cryst.* **1987**, 20, 264.
- [87] Y. Le Page, *J. Appl. Cryst.* **1988**, 21, 963.
- [88] W. Kraus, G. Nolze, PowderCell for Windows, Version 2.3, Federal Institute for Materials and Testing, Berlin **1999**.
- [89] H. Hess, H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 344, 157.
- [90] G. Munninghoff, E. Hellner, M. El Essawi, K. Dehnicke, *Z. Kristallogr.* **1978**, 147, 231.
- [91] E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 502, 45.
- [92] V. Katovic, C. Djordjevic, *Inorg. Chem.* **1970**, 7, 1720.
- [93] H. Schäfer, H. G. v. Schnering, J. Tillak, F. Kuhnen, F. Wöhrle, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 281.
- [94] H. G. v. Schnering, W. May, K. Peters, *Z. Kristallogr.* **1993**, 208, 368.
- [95] S. Böschen, H.-L. Keller, *Z. Kristallogr.* **1991**, 196, 159.
- [96] A. Nägele, K. Gibson, A. Lachgar, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 799.
- [97] A. Peppenhorst, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 663.
- [98] S. Böschen, Diplomarbeit, Univ. Kiel, **1988**.
- [99] H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 385, 75.
- [100] S. Böschen, H.-L. Keller, *Z. Kristallogr.* **1992**, 200, 305.
- [101] J. Beck, M. Hengstmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 433.
- [102] M. Potel, C. Perrin, A. Perrin, M. Sergent, *Mat. Res. Bull.* **1986**, 21, 1239.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfeling, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Koch, D. Krug, N. Kuhn, A. Lachgar, E. Lindner, H.-J. Meyer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Pausewang, H. Pommer, V. Schurig, E. Schweda, F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, K. P. Zeller, C. Ziegler.

Lebenslauf

Markus Ströbele

Geburtsdatum: 1. Oktober 1969

Geburtsort: Hechingen

Eltern: Hermann Ströbele
Elisabeth Ströbele, geb. Staiger

Geschwister: Angelika Ströbele

Familienstand: ledig

Schulbildung: 1976 – 1980 Grundschule in Hechingen
1980 – 1989 Gymnasium Hechingen
Mai 1989: Abitur

Wehrdienst: Oktober 1989 – Oktober 1990

Oktober 1990 – Juli 1997: Chemiestudium an der Universität Tübingen

Oktober 1992: Vordiplomprüfung

Oktober/November 1996: Hauptdiplomprüfung

Januar 1997 – Juli 1997: Anfertigung der Diplomarbeit „Reaktionen metallreicher Niobchloride“

Juli 1997 – Dezember 2001: Anfertigung der Dissertation „Synthesen, Strukturen und Eigenschaften von Chlorid- und Oxidchloridverbindungen des Niobs“.
Beide Arbeiten wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer angefertigt.

Seit Juli 1997: Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

