

**Synthese und Untersuchung von
Clusterverbindungen der Übergangsmetalle
Mo, W und Nb; Reaktivität bei
Festkörperreaktionen**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von

Andreas Nägele

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Februar 2001

Dekan: Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Meyer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Strähle

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1997 bis Dezember 2000 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Meinem Doktorvater,

Herrn Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer

danke ich für die Überlassung des
Themas, für die weitreichenden Frei-
heiten bei allen durchgeführten Arbeiten
und die stete Diskussionsbereitschaft
während meiner Promotionszeit.

Weiterer Dank gilt natürlich

- Abdessadek Lachgar, Wake Forest University, NC und Londa Borer, California State University, Sacramento für die gewährte Gastfreundschaft und die umfassende fachliche Unterstützung während meiner USA-Aufenthalte.
- Dr. Jochen Glaser für seine stete Bereitschaft zur Diskussion in allen Fragen der Pulververfeinerungen und des Magnetismus sowie für die gewissenhafte Korrektur der Dissertation.
- den Mitarbeitern des AK Meyer für das gute Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit. Insbesondere Katharina Gibson war für viele organisatorische Hürden eine große Hilfe.
- der Mannschaft der Metallwerkstatt um die Herren Leßmann und Braun für die geleisteten feinmechanischen Arbeiten an Vakuumsystemen und an der Reaktionskammer.
- der Kaffeerunde im vierten Stock, welche nicht nur Kaffeerunde, sondern auch der Ausgangspunkt vieler neuer Freundschaften und Aktivitäten außerhalb des Uni-Daseins war.
- nicht zuletzt Martina für die Geduld während nächtelanger Sitzungen vor dem Computer.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit in der Arbeitsgruppe Meyer.

Meinen Eltern

1	Einleitung.....	1
2	Allgemeiner Teil.....	2
2.1	Metallcluster.....	2
2.1.1	[M ₆ X ₈]-Typ.....	3
2.1.2	[M ₆ X ₁₂]-Typ.....	4
3	Experimenteller Teil.....	5
3.1	Verwendete Geräte.....	5
3.2	Computerprogramme, Datenbanken.....	6
3.3	Ausgangsverbindungen.....	7
4	Ergebnisse und Diskussion.....	8
4.1	Mo ₆ Cl ₁₂	8
4.1.1	Synthese.....	8
4.1.2	Charakterisierung.....	8
4.1.3	TG/DTA und in situ Pulverdiffraktometrie von wasserhaltigem Mo ₆ Cl ₁₂	10
4.1.4	Diskussion der Ergebnisse.....	13
4.2	WCl ₄	13
4.2.1	Synthese.....	13
4.2.2	Charakterisierung.....	14
4.2.3	Eigenschaften.....	17
4.3	W ₆ Cl ₁₂	18
4.3.1	Synthese.....	18
4.3.2	Charakterisierung.....	18
4.3.3	TG/DTA von wasserhaltigem W ₆ Cl ₁₂	20
4.3.4	Elektronische Struktur.....	21
4.3.5	Diskussion der Ergebnisse.....	21
4.4	W ₆ Cl ₁₈	22
4.4.1	Synthesen.....	22
4.4.2	Charakterisierung.....	23
4.4.3	TG/DTA von W ₆ Cl ₁₈	27
4.4.4	Vergleich der elektronischen Strukturen von W ₆ Cl ₁₂ und W ₆ Cl ₁₈	29
4.4.5	Diskussion der Ergebnisse.....	31

4.5	Magnetische Eigenschaften von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, W_6Cl_{12} und W_6Cl_{18}	33
4.6	Bromierung von W_6Cl_{12}	40
4.6.1	Synthese	40
4.6.2	Charakterisierung	41
4.6.3	Betrachtung der strukturellen Änderungen bei der Bromierung von W_6Cl_{12}	45
4.6.4	Diskussion der Ergebnisse	50
4.7	Precursoren für Metallcarbide	51
4.8	$\text{ANb}_6\text{Cl}_{15}$ (A = K, Rb, Cs)	53
4.8.1	Synthese	53
4.8.2	Charakterisierung	53
4.8.3	Beschreibung der Strukturen	53
4.8.4	Diskussion der Ergebnisse	64
4.9	$\text{ATiNb}_6\text{Cl}_{18}$ (A = K, Rb)	65
4.9.1	Synthese	65
4.9.2	Charakterisierung	66
4.9.3	Beschreibung der Strukturen	69
4.10	NH_4CaCl_3	72
4.10.1	Synthese	72
4.10.2	Charakterisierung	74
4.10.3	TG/DTA, Zersetzung	77
5	Zusammenfassung	79
6	Anhang	82
6.1	Abkürzungsverzeichnis	82
6.2	Definitionen von R-Werten und Auslenkungsparametern	83
6.3	Tabellen der Orts- und Auslenkungsparameter	85
6.4	Berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Mo}_6\text{Br}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	93
7	Publikationsliste und Posterbeiträge	94
8	Literaturverzeichnis	95

1 Einleitung

Festkörperchemische Methoden nehmen auch im industriellen Bereich eine zunehmend wichtiger werdende Stellung ein. Streng genommen fallen unter den Begriff 'Festkörperchemische Methoden' nur Reaktionen zwischen Verbindungen mit festem Aggregatzustand. Da dies jedoch im Laboralltag nicht praktikabel ist, werden im allgemeinen Reaktionen zwischen Verbindungen als fest-fest, fest-flüssig und fest-gasförmig, je Aggregatzustand der Reaktanden, bezeichnet. Die Produkte sind Feststoffe.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Synthese, zum Reaktionsablauf und zur Struktur verschiedener metallreicher Übergangsmetallhalogenverbindungen. Weiterhin werden die chemischen Vorgänge bei Festkörperreaktionen und die strukturellen Änderungen untersucht und hierbei auftretende reaktive Zwischenprodukte charakterisiert, um neue Erkenntnisse über die Abläufe solcher Reaktionen zu gewinnen.

Von einigen Übergangsmetallclusterverbindungen sind Spezies mit eingelagertem Kohlenstoff bekannt, deren Struktur das Muster der jeweiligen Metallcarbide schon enthält. Die Suche nach Synthesemöglichkeiten solcher Verbindungen, die als Precursoren zur Darstellung von Übergangsmetallcarbiden unter milden Bedingungen geeignet erschienen, war ein weiterer Bestandteil der durchgeführten Untersuchungen.

Ausgangsverbindungen waren meist Halogenverbindungen der Übergangsmetalle Nb, Mo und W. Viele dieser Verbindungen sind in der einen oder der anderen Oxidationsstufe der Metalle Clusterverbindungen und zudem Feststoffe. Zur Synthese und Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen sowie zur Untersuchung deren Bildung und Zersetzung kamen daher fast ausschließlich festkörperchemische Methoden zur Anwendung. Untersuchungen zur Struktur wurden mit röntgenographischen, zur Bildung und Zersetzung zusätzlich mit thermoanalytischen Methoden durchgeführt. Zum besseren Verständnis der Eigenschaften dieser Verbindungen wurden Berechnungen der elektronischen Struktur sowie magnetische Messungen durchgeführt.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Metallcluster

Zahlreiche Metalle (z.B. Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re) bilden Metallcluster oder Verbindungen mit Metall–Metall-Bindungen. Gemeinsame Eigenschaften dieser Metalle sind ihre hohen Schmelzpunkte und Sublimationsenthalpien. Die häufigste Anordnung sind oktaedrische Metallcluster (**Tab. 1**), die in zwei verschiedene Typen, die $[M_6X_8]$ - und $[M_6X_{12}]$ -Clustertypen, eingeteilt werden können. Liganden sind hierbei Halogenatome (das einzige bekannte Metallfluorid mit oktaedrischem Metallcluster ist Nb_6F_{15} [1]); aber auch S, O oder Se können als Liganden auftreten [2, 3, 4, 5]. Die Bezeichnung der Liganden erfolgt nach der Art ihrer Koordination am Cluster: innere Liganden (Index ⁱ) überbrücken die Flächen oder Kanten der Oktaeder; äußere Liganden (Index ^a) liegen über den Ecken der Oktaeder. Die Art der Verknüpfung der einzelnen Cluster im Festkörper wird dementsprechend mit ⁱ⁻ⁱ, ^{i-a} bzw. ^{a-a} bezeichnet, wobei die ⁱ⁻ⁱ-Verknüpfung sehr selten vorkommt [6]. Metallcluster vom $[M_6X_8]$ -Typ benötigen 24, Verbindungen vom $[M_6X_{12}]$ -Typ 16 Elektronen pro Cluster, um alle bindenden Metall–Metall-Energiezustände vollständig zu besetzen. Daher läßt sich schon durch Berechnung der Clusterelektronen eine Vorentscheidung über den zu erwartenden Clustertyp bei verschiedenen Verbindungen treffen. Allerdings sind durchaus auch Clusterverbindungen stabil, deren Metall–Metall-Energiezustände weniger oder mehr als vollständig besetzt sind.

Tab. 1 Metallhalogenide mit oktaedrischen Metallclustern.

Verbindung	Verknüpfung	Elektronen/ Cluster	Lit.
Nb_6I_{11}	$[Nb_6I_8^i]I_{6/2}^{a-a}$	19	[7]
M_6X_{12} (M = Mo, W; X = Cl, Br, I)	$[Mo_6X_8^i]X_2^aX_{4/2}^{a-a}$	24	[8, 9, 10]
Nb_6Cl_{14}	$[Nb_6Cl_{12}^i]Cl_{4/2}^{a-a}$	16	[11]
W_6Br_{14}	$[W_6Br_8^i]Br_6^a$	22	[12]
Nb_6F_{15}	$[Nb_6F_{12}^i]F_{6/2}^{a-a}$	15	[1]
$W_6Br_{14} \cdot Br_2$	$[W_6Br_8^i]Br_4^a(Br_4)_{2/2}^{a-a}$	22	[13]
W_6X_{18} (X = Cl, Br)	$[W_6X_{12}^i]X_6^a$	18	[14, 15]

2.1.1 $[M_6X_8]$ -Typ

Im $[M_6X_8]$ -Typ (**Abb. 1**) liegen acht Liganden X^i über den Flächen des Metall-Oktaeders. Zusätzlich liegen bis zu sechs weitere Liganden X^a über den Ecken des Oktaeders. Der $[M_6X_8]$ -Typ wird in der Regel von kleineren Metallen mit größeren Liganden gebildet, wobei die Verbindungen elektronenreich mit max. 24 bindenden Elektronen/Cluster für die M–M-Bindungen sind. Die $[M_6X_8]$ -Einheiten können in Strukturen über innere oder äußere Liganden verbrückt sein.

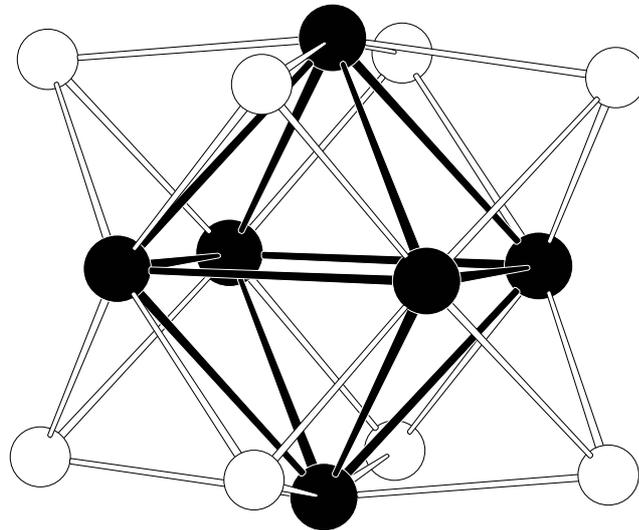


Abb. 1 $[M_6X_8]$ -Typ: Metallatome sind schwarz, innere Liganden weiß gekennzeichnet.

2.1.2 $[M_6X_{12}]$ -Typ

Im $[M_6X_{12}]$ -Typ (**Abb. 2**) liegen zwölf Liganden X^i über den Kanten des Metall-Oktaeders. Zusätzlich können bis zu sechs weitere Liganden X^a über den Ecken des Oktaeders koordiniert werden. Der $[M_6X_{12}]$ -Typ wird in der Regel von größeren Metallatomen mit kleineren Liganden gebildet, wobei die Verbindungen im Vergleich zum $[M_6X_8]$ -Typ mit max. 16 bindenden Elektronen für die M–M-Bindungen elektronenarm sind. Für den $[M_6X_{12}]$ -Typ sind aber auch Verbindungen bekannt, die mit 18 Elektronen einen Elektronenüberschuß aufweisen (W_6X_{18} , $X = Cl, Br$ [14, 15, 32]). Auch hier können die $[M_6X_{12}]$ -Einheiten in Strukturen über innere oder äußere Liganden verbrückt sein.

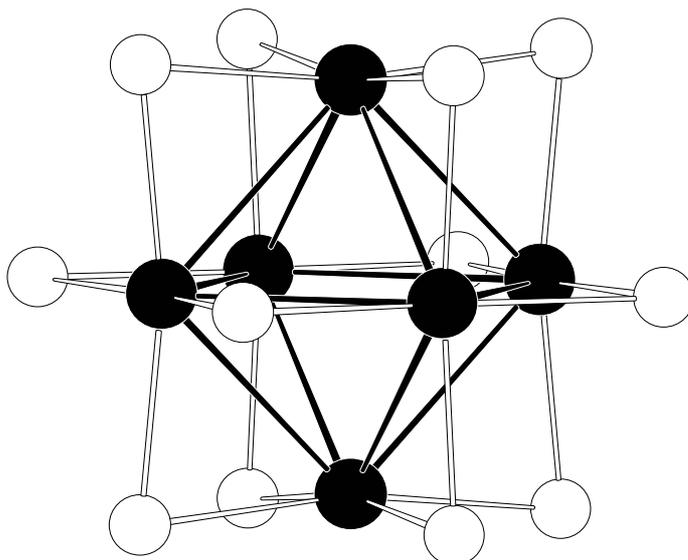


Abb. 2 $[M_6X_{12}]$ -Cluster-Typ: Metallatome sind schwarz, innere Liganden weiß gekennzeichnet.

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Geräte

- **Glove Box:** Braun Labmaster 130, Fa. Braun, Garching, Ar-Atmosphäre.

- **Diffraktometer:**

Theta-Theta-Geometrie; Reaktionskammer: Stoe StadiP-Diffraktometer in Reflexion, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Ge-Monochromator, PSD (position sensitive detector), Bühler HDK S2 Reaktionskammer mit Pt-Heizband und Eurotherm-Temperaturregler; Routinemessungen wurden im Winkelbereich von $10^\circ < 2\Theta < 60^\circ$ bei 15 min. Meßzeit aufgezeichnet.

Theta-2 Theta-Geometrie: Stoe StadiP-Diffraktometer in Transmission, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Ge-Monochromator, PSD (position sensitive detector); Routinemessungen wurden im Winkelbereich von $10^\circ < 2\Theta < 60^\circ$ bei 30 min. Meßzeit durchgeführt.

Pulverdiffraktometer des Instituts für Kristallographie: eigenkonstruiertes Diffraktometer mit He-Kühlmöglichkeit, 2 Szintillationszähler, verschiedene Geometrien realisierbar [16, 17].

Einkristalldiffraktometer: Stoe IPDS Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Stickstoff-Kühlmöglichkeit.

Siemens Vierkreisdiffraktometer P4, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Stickstoffkühlmöglichkeit.

Magnetometer: Sämtliche magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID (superconducting quantum interference device) der Fa. Quantum Design MPMS bei 5000 Gauss, 0,5 Tesla, gemessen. Die Proben wurden unter Schutzgas (Argon) in Gelatinekapseln gefüllt und unmittelbar nach dem Ausbringen aus der Handschuhbox vermessen.

- **TG/DTA:** Netsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429.
- **Öfen:** selbstgebaute Röhrenöfen, rechnergestützte Ansteuerung [18].
- **Autoklaven:** Andreas Hofer GmbH, Mülheim/Ruhr, 5 cm^3 , 500 bar, max. 500°C ; Parr Instruments Comp., Moline, IL, USA, 200 bar, max. 300°C .

3.2 Computerprogramme, Datenbanken

- **PowderCell for Windows Version 2.0 beta:** W. Kraus und G. Nolze, Fed. Inst. f. Materials and Research, Berlin.
- **WINPLOTR:** Programm zur Verfeinerung von Röntgenpulverdaten nach der Rietveldmethode, Version vom Juli 1999, T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Lab. Léon Brillouin (CEA-CNRS), Gif-sur-Yvette, Frankreich.
- **Diamond:** Klaus Brandenburg, Informationssystem für Kristallstrukturen, Version 1.2, Sept. 1997.
- **ShelX:** G. M. Sheldrick, „SHELXTL-PLUS“: Program for Crystal Structure Determination and Refinement, Univ. Göttingen (1993).
- **WinXPow:** Diffraktometersoftware der Fa. Stoe + Cie GmbH, Darmstadt, Version 1.04, 1998.
- **WINCACAO, MOAN:** Computer Aided Calculation of Atomic Orbitals, Molecular Orbital Analysis [19, 20].
- **ICSD:** International Crystal Structure Database, Dr. M. Bernd, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Juni 1997.
- **PDF:** Pulverdatenbank des International Centre of Diffraction Data, 1998.

3.3 Ausgangsverbindungen

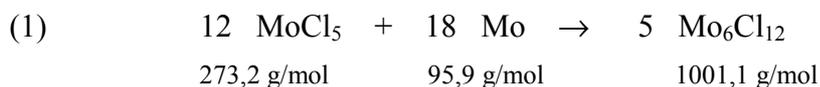
- W Strem, 12 micron, 99,9 %
- WCl_6 Strem, 99,9 %
- Mo Strem, 3-7 micron, 99,9 %
- MoCl_5 Strem, 99,6 %
- Al Strem, shot 5-7 mm, 99,999 %
- Nb Strem, -60 mesh, 99,6 %
- NbCl_5 Strem, 99 + %
- Ti Strem, -325 mesh, 99 %
- TiCl_4 Merck, 98,9 %, wurde vor Gebrauch frisch destilliert
- CaCO_3 Strem, 99,95 %
- ACl (A = K, Rb, Cs) Merck, p.a., min 95 %
- NH_4Cl Merck, p.a.
- CaCO_3 Riedel de Haën, 99,7%
- C Strem, 99,999 %
- CaC_2 wurde nach $\text{Ca} + 2 \text{C} \xrightarrow[20 \text{ h}]{\text{Ta-Ampulle, } 925 \text{ }^\circ\text{C}}$ CaC_2 hergestellt
- Li_2C_2 wurde nach $2 \text{Li} + 2 \text{C} \xrightarrow[20 \text{ h}]{\text{Ta-Ampulle, } 850 \text{ }^\circ\text{C}}$ Li_2C_2 hergestellt
- Cl_2 BASF, 99,5 %
- CCl_4 BASF, HPLC-grade, frisch destilliert
- CH_2Cl_2 BASF, HPLC-grade, frisch destilliert
- C_6Cl_6 Aldrich, 99 %

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Mo₆Cl₁₂

Mo₆Cl₁₂ diente als Referenzsubstanz für die Interpretation der magnetischen Eigenschaften von Metallhalogeniden. Die Darstellung erfolgte nach Literaturangaben [8]. Bei den Experimenten fiel auch das Hydrat Mo₆Cl₁₂ · 2 H₂O an, welches ebenfalls untersucht wurde.

4.1.1 Synthese



Unter Schutzgas wurden in eine Quarzglasampulle 1,07 g (3,92 mmol) MoCl₅ und 0,56 g (5,88 mmol) Mo-Pulver gegeben. Die Ampulle wurde am Vakuum abgeschmolzen und im Röhrenofen mit 20 K/h auf 800 °C erhitzt. Mit derselben Rate wurde nach drei Tagen Reaktionszeit auf RT abgekühlt. Das erhaltene gelblich-olivfarbene Pulver wurde in wasserfreiem Ethanol bei 50 °C aufgelöst, die gelbe Lösung abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Zur Entfernung der restlichen Wasserspuren wurde das gelbe Pulver bei 350 °C am Vakuum getrocknet. Ausbeute ca. 1,36 g (84 %).

4.1.2 Charakterisierung

Mo₆Cl₁₂ wurde durch Vergleich des aufgezeichneten Röntgenpulverdiffraktogramms (**Abb. 3**) mit dem aus Literaturwerten [8] berechneten Diffraktogramm identifiziert. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch (RG Bbcm, Nr. 64) mit a = 1125,3(3) pm, b = 1127,7(3) pm und c = 1406,8(3) pm [8]. Die Cluster bilden eine kubisch dichteste Packung und sind in Schichten über gewinkelte Chlorbrücken verknüpfter Oktaeder gemäß [Mo₆Cl₈ⁱ]Cl₂^aCl_{4/2}^a (**Abb. 4**) angeordnet. Die Schichten liegen versetzt übereinander und werden durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten.

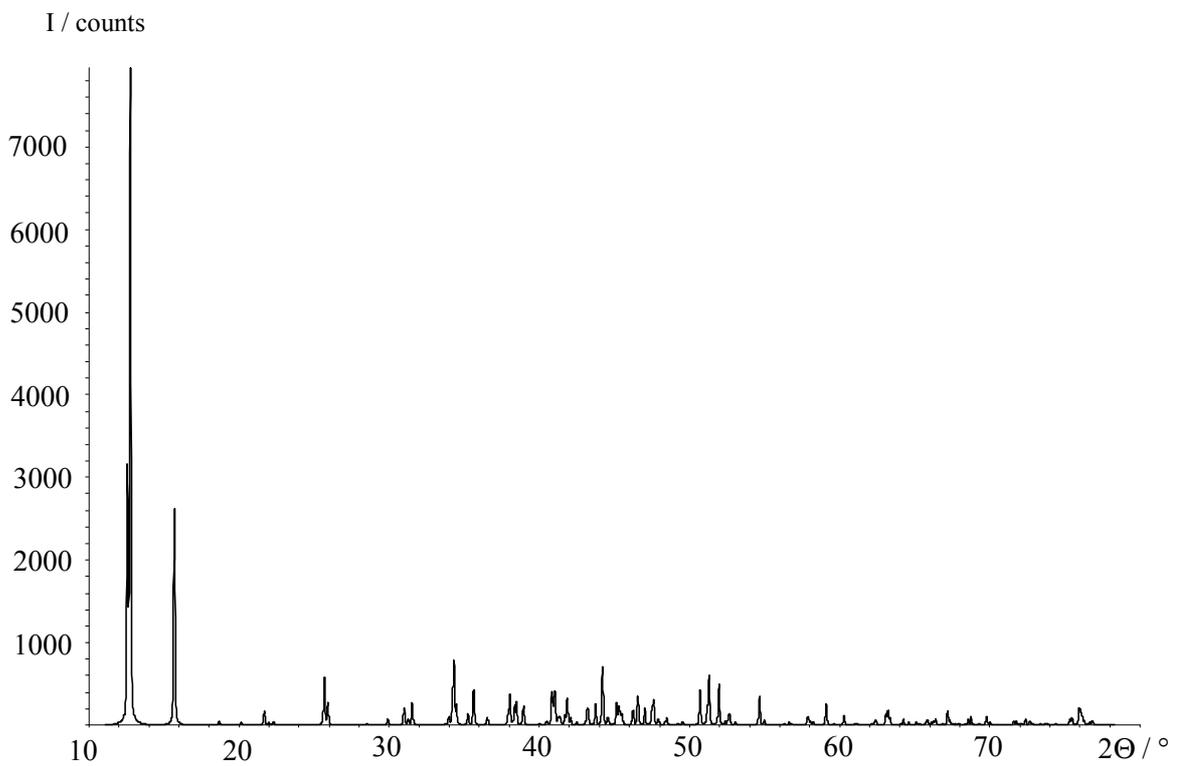
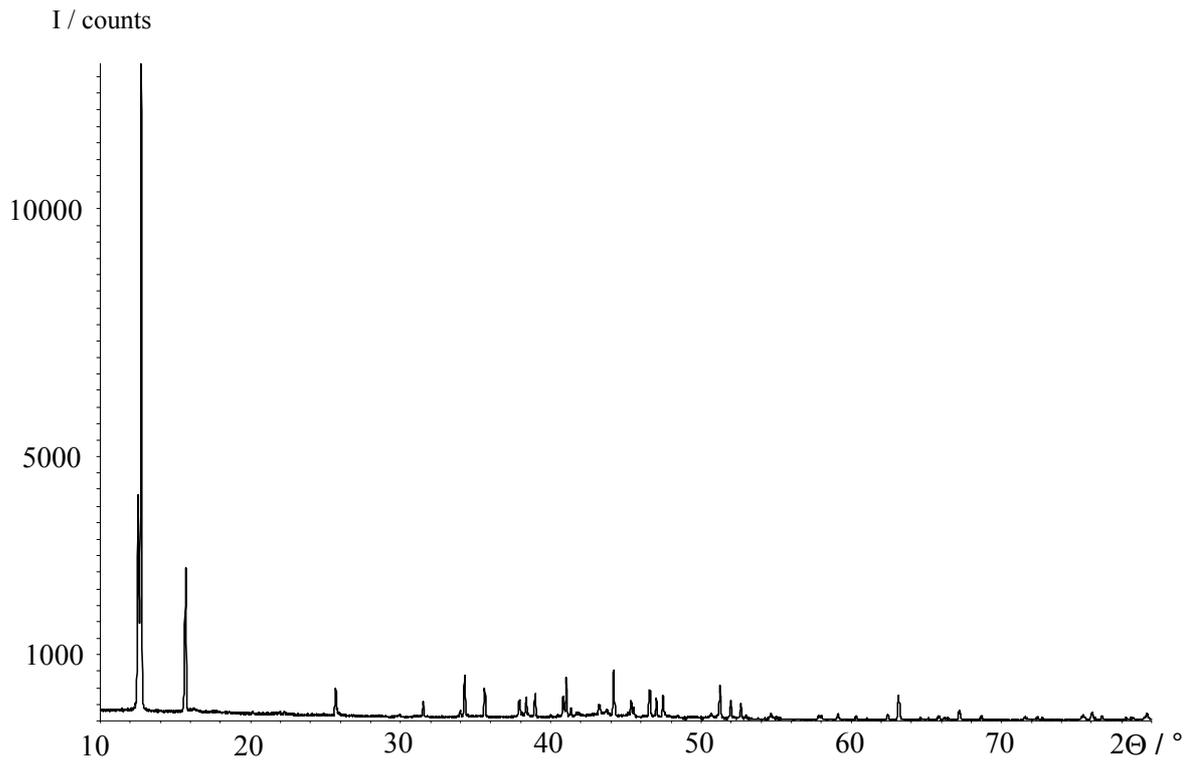


Abb. 3 Vergleich des gemessenen (oben) und des berechneten (unten) Röntgenpulverdiffraktogramms von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$.

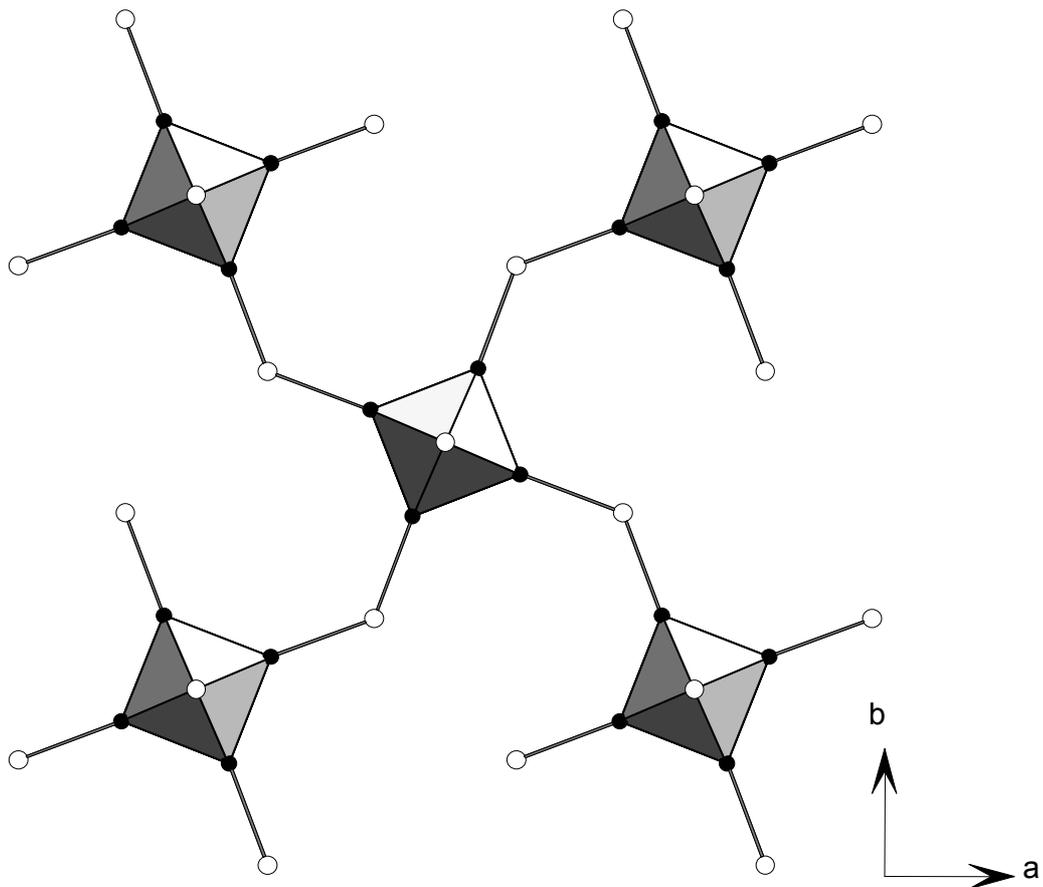


Abb. 4 Verknüpfungsschema einer Schicht der Struktur von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i]\text{Cl}_2^a\text{Cl}_{4/2}^{a-a}$. Cl^i sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeichnet, Cl^a sind als weiße, Mo-Atome als schwarze Kugeln gezeichnet.

4.1.3 TG/DTA und in situ Pulverdiffraktometrie von wasserhaltigem $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$

$\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ lagert an feuchter Luft H_2O an und bildet wie $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$ [21] ein Dihydrat [22]. Das Dihydrat kann auch durch Umkristallisation von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ aus wasserhaltigem Ethanol als gelbes Pulver dargestellt werden.

Eine Probe von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (62,5 mg) wurde unter Stickstoff in einem Netsch STA 429 Simultanthermoanalysegerät bei einer Aufheizrate von 5 K/min bis 500 °C zersetzt (**Abb. 5**). Zwei endotherme Effekte (bei $T = 170$ und 275 °C) konnten erfaßt werden; bei jedem dieser Schritte wurde ein Massenverlust von ca. 1,80 % beobachtet, welcher der Abgabe eines

Moleküls Wasser aus dem Kristallverbund entspricht (berechneter Massenverlust pro Mol Wasser: 1,74 %). Die Abgabe von Wasser konnte mittels in situ Röntgenuntersuchungen ebenfalls verfolgt werden (**Abb. 6**). Im Bereich von $10^\circ < 2\Theta < 16^\circ$ erkennt man bei ca. 300°C deutlich die beginnende Rückbildung von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, welche bei 350°C abgeschlossen ist. Ab etwa 600°C nimmt die Intensität der Reflexe deutlich zu und erreicht bei 850°C ihr Maximum. Die erste Stufe der Wasserabgabe konnte röntgenographisch nicht beobachtet werden.

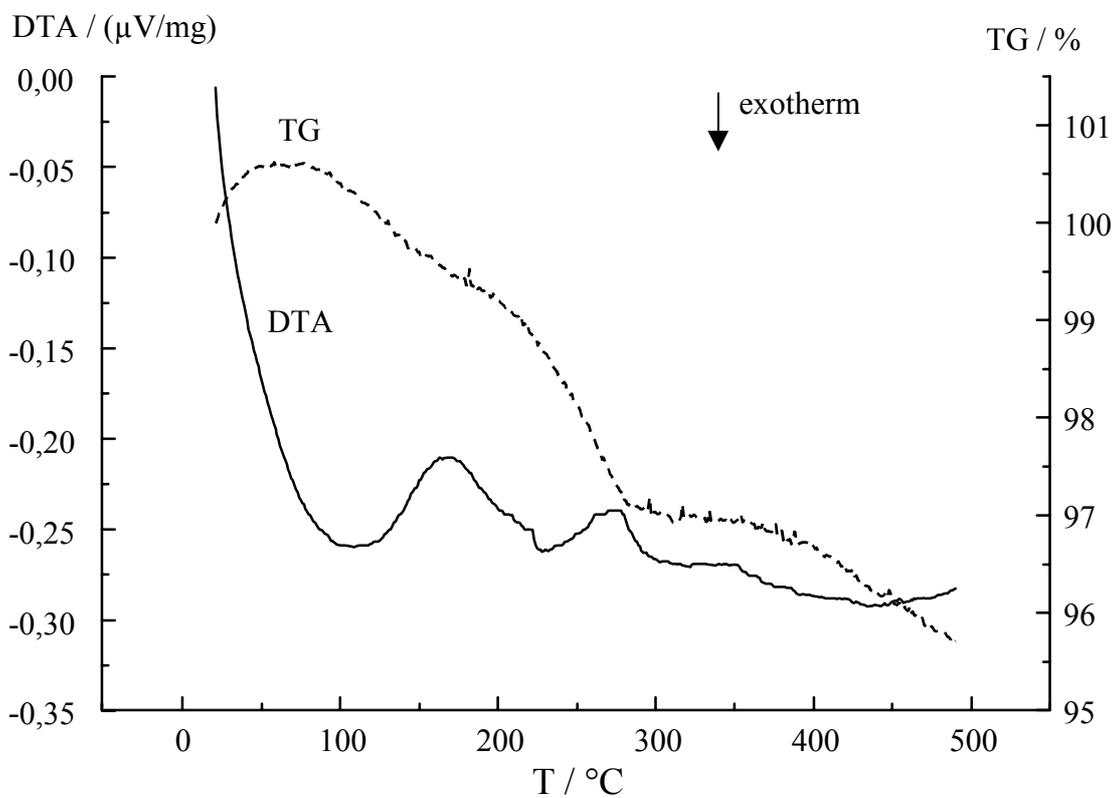


Abb. 5 TG/DTA von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

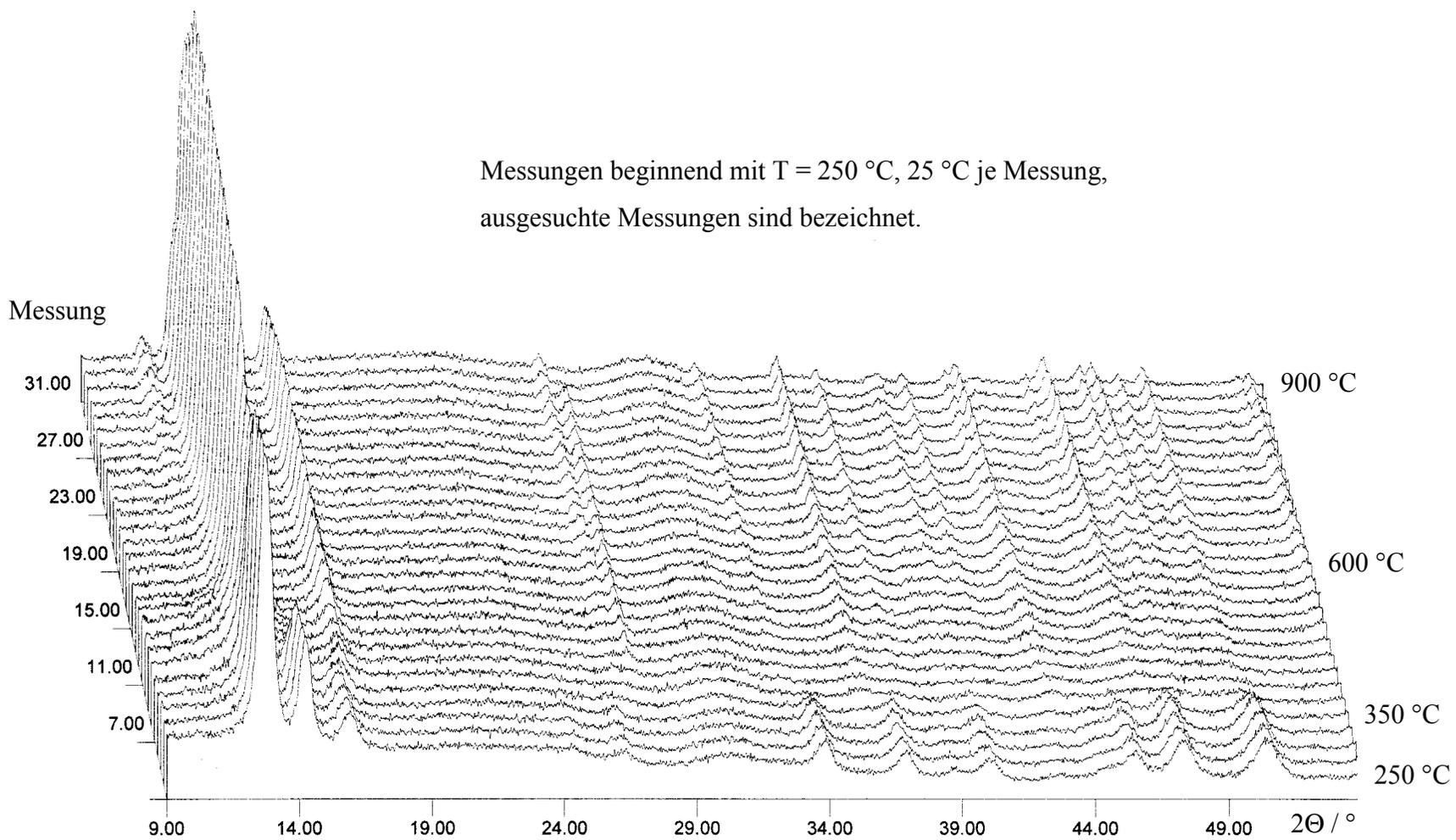


Abb. 6 Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Stickstoff.

4.1.4 Diskussion der Ergebnisse

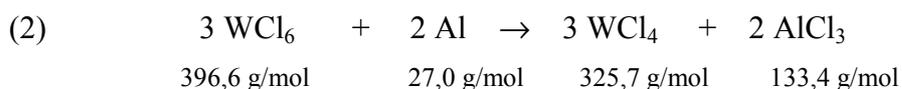
Mo_6Cl_{12} ist feuchtigkeitsempfindlich, löslich in Ethanol und HCl. In Gegenwart von Kohlenstoff führt Reaktion (1) zur Bildung von Mo_2C [23], als Nebenprodukte entstehen wahrscheinlich gasförmige Chlorkohlenstoffe (hoher Druck in der Quarzglasampulle).

Mo_6Cl_{12} zeigt nach Korrektur um die diamagnetischen Suszeptibilitätsanteile temperaturunabhängiges paramagnetisches Verhalten. Diamagnetismus, wie er in der Literatur [38] beschrieben wird, konnte nicht beobachtet werden; die magnetischen Eigenschaften von Mo_6Cl_{12} werden in 4.5 diskutiert. Zur Problematik der Strukturverfeinerung aus Pulverdaten siehe 4.3.5.

4.2 WCl_4

WCl_4 diene für alle Darstellungen der metallreichen Wolfram-Halogen-Verbindungen als wichtigste Ausgangsverbindung. Die Strukturbeschreibungen der Literatur [24, 25] weisen keine übereinstimmenden Werte auf, weshalb eine Rietveldverfeinerung eines aufgezeichneten Röntgenpulverdiffraktogramms von WCl_4 durchgeführt wurde.

4.2.1 Synthese



Die Synthese der Verbindung erfolgt durch Reduktion von WCl_6 mit Al [31]. Unter Schutzgas wurden in eine Quarzglasampulle mit Verjüngung 2,2 g (5,55 mmol) WCl_6 und 0,09 g (3,33 mmol) Al-Späne gegeben. Die Ampulle wurde am Vakuum abgeschmolzen und schräg liegend im Röhrenofen mit 50 K/h auf 370 °C erhitzt (**Abb. 7**). Nach drei Tagen Reaktionszeit wurde mit 20 K/h auf RT abgekühlt, wobei sich am zuerst erkaltenden Teil der Ampulle nicht umgesetztes WCl_6 ($T = 220$ °C) und anschließend $AlCl_3$ ($T = 160$ °C) abschied. Die Ampulle wurde unter Schutzgas geöffnet und die nicht verbrauchten Al-Späne abgetrennt. Ausbeute ca. 1,75 g (80 %).

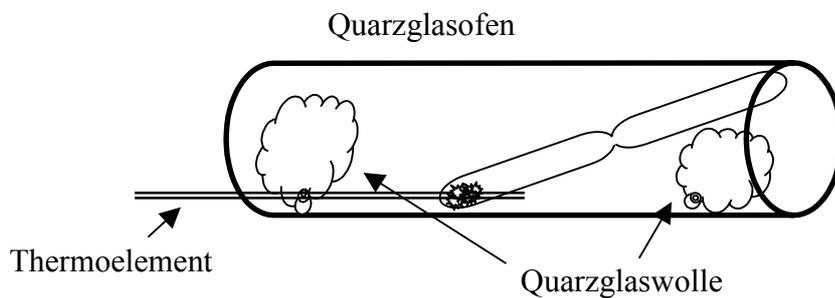
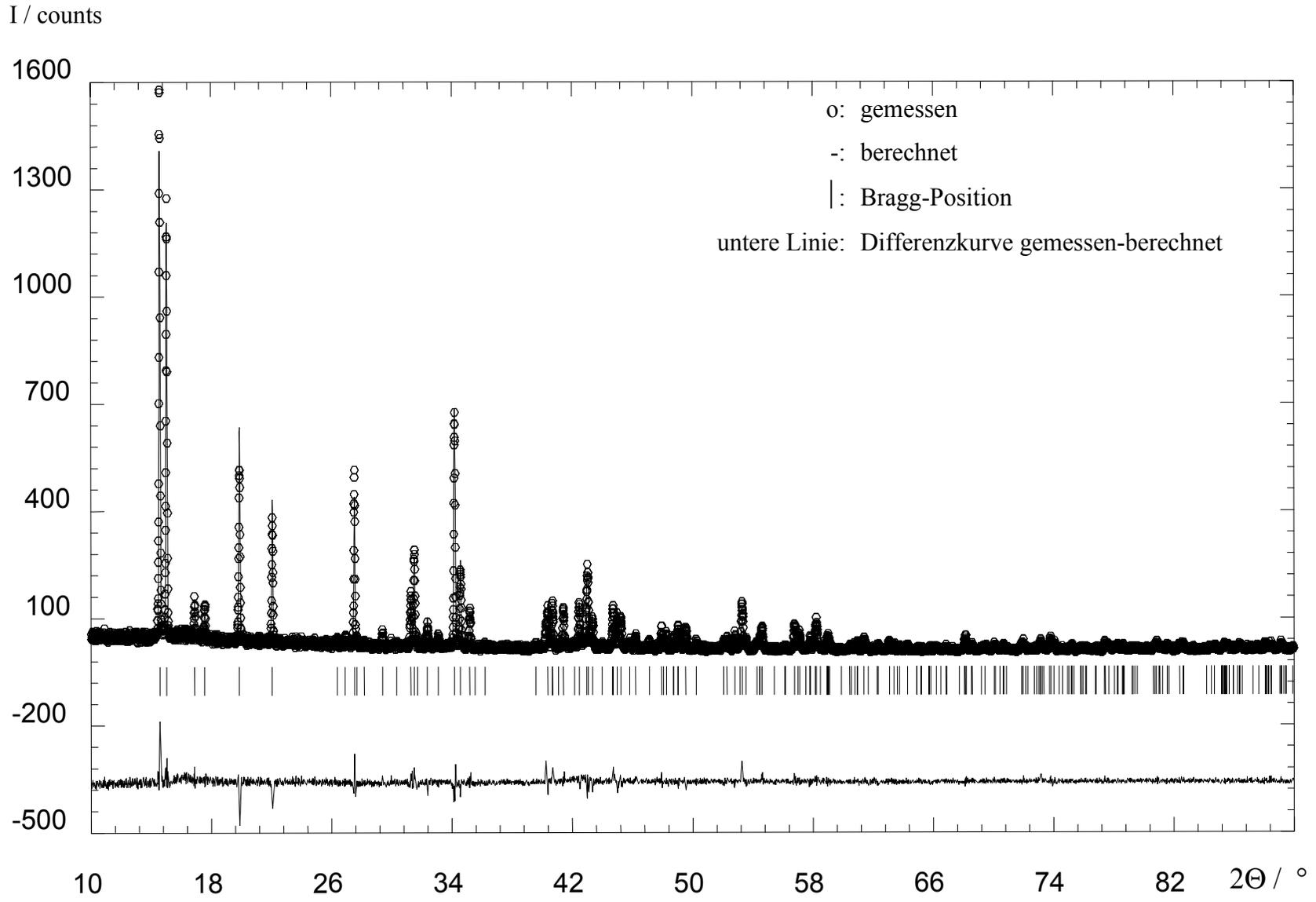


Abb. 7 Darstellung von WCl_4 im Quarzglasofen.

4.2.2 Charakterisierung

Ein Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung (**Abb. 8**; Meßbereich $10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$, 2 Stunden, Schrittweite $0,01^\circ$) wurde mit dem Programm DICVOL [26] monoklin indiziert und anschließend mit dem Programm FullProf [27] verfeinert. Als Startparameter wurden die Lagen von $NbCl_4$ [28] eingesetzt. In **Tab. 2** sind die R-Faktoren der abschließenden Verfeinerung sowie weitere Daten zur Strukturverfeinerung zusammengestellt. Die endgültigen Lageparameter und isotropen Auslenkungsparameter können **Tab. 3** entnommen werden, einige ausgewählte Atomabstände und Winkel zeigt **Tab. 4**.

Abh. 8 Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von WCl_4 .



Tab. 2 Ergebnisse der Rietveldverfeinerung; Vergleich mit Literaturwerten [24].

Summenformel	WCl ₄
Molmasse	325,65 g/mol
Temperatur	298 K
Wellenlänge	154,0598 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/m, Nr. 12
Z	4
Gitterkonstanten gemessen / Literatur [24]	a = 1221,66(5) pm Lit.: 1220,0 pm b = 647,88(3) pm Lit.: 647,3 pm c = 805,73(3) pm Lit.: 806,1 pm
Winkel	$\beta = 133,031(1)^\circ$ Lit.: $132,4^\circ$
Winkelbereich	$10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$
Zahl der unabhängigen Reflexe	151
Zahl der verfeinerten Strukturparameter	12
R _{Bragg}	12,1 %
R _{wp}	19,4 %
R _p	14,8 %
χ^2	1,25

Tab. 3 Positionen und isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für WCl₄.

Atom	Wyckoff- Position	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	Besetzung
W	4g	0	0,2094(3)	0	274(13)	0,5
Cl 1	4i	0,216(1)	0	0,247(2)	287(40)	0,5
Cl 2	8j	-0,482(1)	0,265(1)	-0,250(1)	640(35)	1
Cl 3	4i	0,181(1)	0,5	0,205(2)	144(35)	0,5

Tab. 4 Ausgewählte Winkel und Abstände in WCl_4 .

	Abstände / pm		Winkel / °
W – W	271,3(3)	W – Cl 1 – W	70,1(5)
W – W	376,6(3)	W – Cl 3 – W	98,6(4)
W – Cl 1	236,3(14)	Cl 2 – W – Cl 2	171,3(5)
W – Cl 2	217,8(11)		
W – Cl 3	248,4(10)		

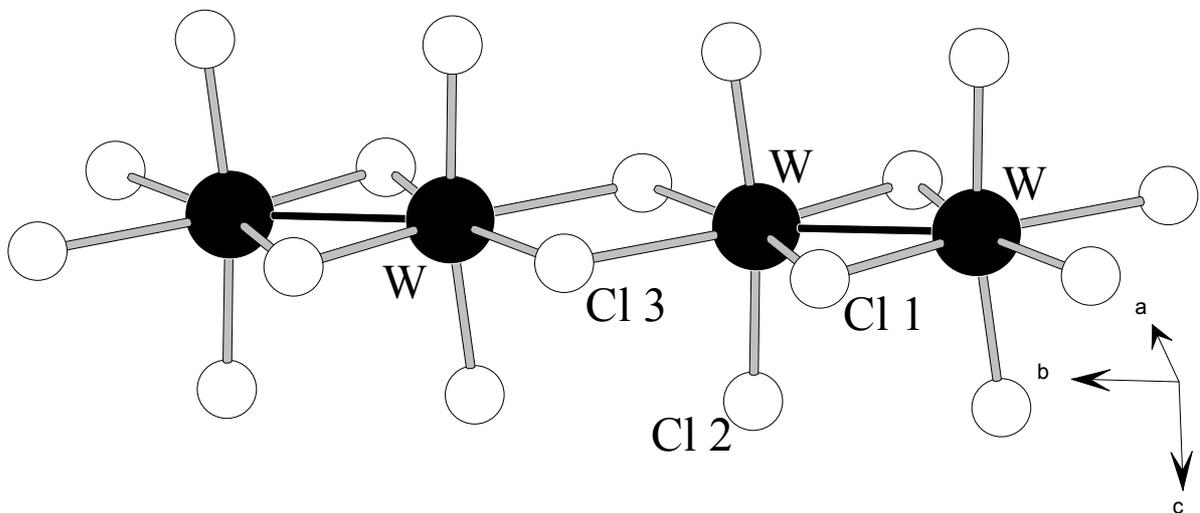


Abb. 9 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von WCl_4 . Die Struktur besteht aus Ketten kantenverknüpfter Oktaeder; ${}^1_{\infty}[WCl_2Cl_{4/2}]$. Die W-Atome sind aus den Oktaederzentren herausgerückt, so daß sich alternierend ein kurzer und ein langer W–W-Abstand ergeben.

4.2.3 Eigenschaften

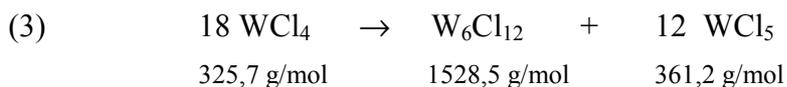
WCl_4 ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Selbst zwischen Kunststoffolien eingebettet (Probenträger für Röntgenpulverdiffraktometrie) können nach 2 bis 3 Stunden die ersten Zersetzungerscheinungen beobachtet werden. Die Verbindung bildet nadelförmige Kristalle, die beim Zerreiben grünliche Farbe zeigen.

4.3 W_6Cl_{12}

Auch W_6Cl_{12} wurde in vielen Versuchen als Ausgangsprodukt verwendet. Die Verbindung kristallisiert isostrukturell zu Mo_6Cl_{12} (4.1.4).

4.3.1 Synthese

Unter Argon wurde 1 g (3,1 mmol) WCl_4 in eine Quarzglasampulle mit Verjüngung gegeben [29]. Die Ampulle wurde am Vakuum abgeschmolzen und im Zonen-Röhrenofen (470 °C/20 °C) mit 50 K/h erhitzt, wobei der mit WCl_4 gefüllte Teil im heißen Teil des Ofens lag. Mit derselben Rate wurde nach zwei Tagen Reaktionszeit auf RT abgekühlt. Das im heißen Teil der Ampulle verbliebende graubraune Pulver (Ausbeute ca. 90 %) war röntgenrein.



4.3.2 Charakterisierung

Da für W_6Cl_{12} keine Atomlagen verfügbar sind und eine Rietveld-Verfeinerung aus Daten eines aufgezeichneten Diffraktogramms nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde mittels der Stoe-Auswertesoftware WinXPow und Daten der PDF-Datenbank ein Diffraktogramm von W_6Cl_{12} simuliert und mit dem aufgezeichneten Röntgenpulverdiffraktogramm (Messbereich $10 \leq 2\Theta \leq 110^\circ$, 15 Stunden) verglichen (**Abb. 10**).

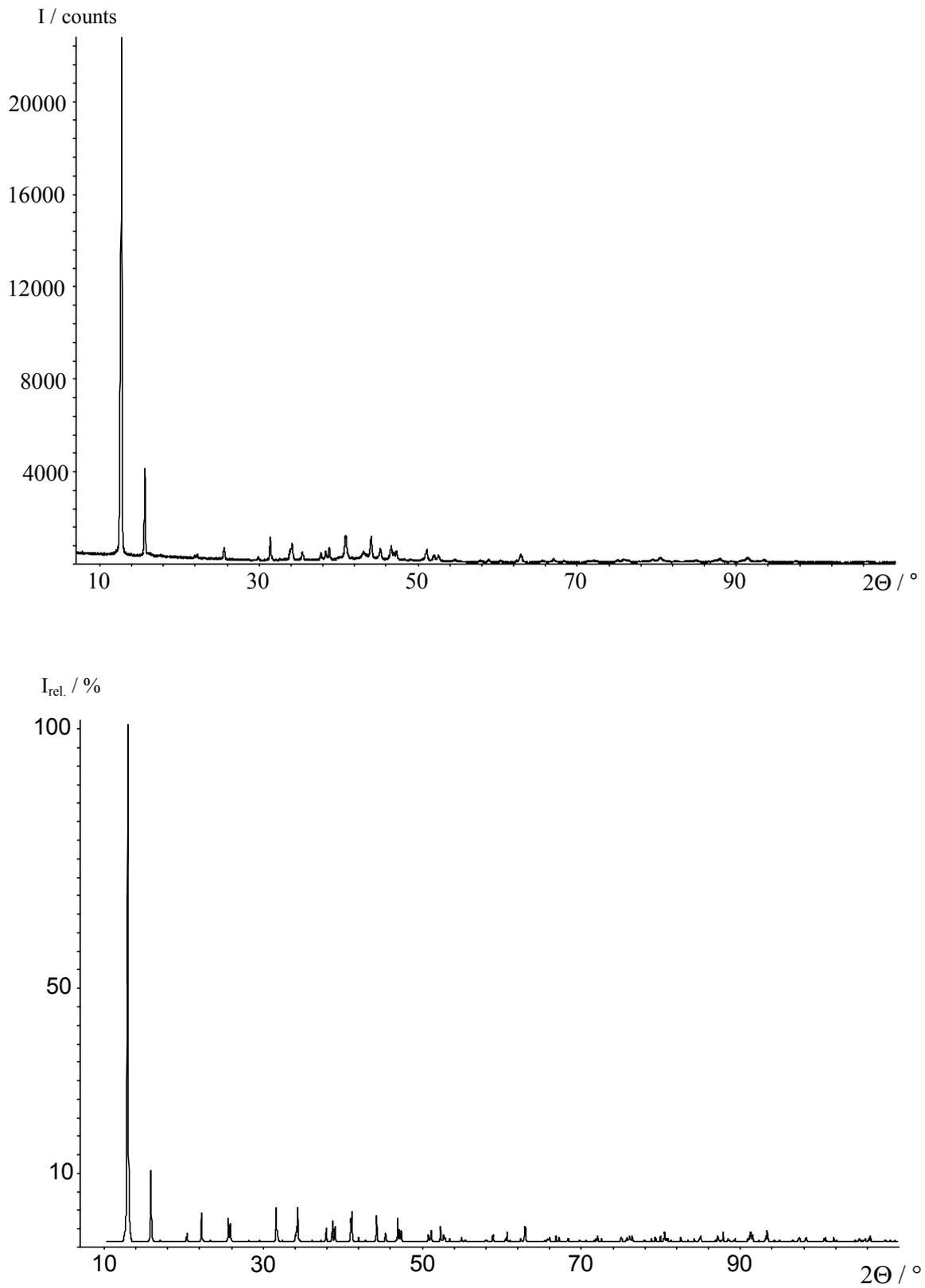


Abb. 10 Vergleich eines gemessenen (oben) und eines simulierten (unten) Röntgenpulverdiffraktogramms von W_6Cl_{12} .

4.3.3 TG/DTA von wasserhaltigem W_6Cl_{12}

W_6Cl_{12} lagert wie Mo_6Cl_{12} (4.1.3) und W_6Br_{12} [21, 30] an feuchter Luft H_2O an und bildet ein Dihydrat. Im Gegensatz zu $Mo_6Br_{12} \cdot 2 H_2O$ ist das Dihydrat schlecht kristallin. Ein Röntgenpulverdiffraktogramm von $W_6Cl_{12} \cdot 2 H_2O$ (**Abb. 11**) konnte tetragonal indiziert werden, die Gitterkonstanten wurden für eine tetragonal innenzentrierte Zelle mit $a = b = 901,9(5)$ pm und $c = 1150,1(9)$ pm verfeinert (Literaturwerte [30]: $a = b = 897,4(1)$ pm und $c = 1154,4(1)$ pm). Das Diffraktogramm von $W_6Cl_{12} \cdot 2 H_2O$ (**Abb. 11**) hat eine deutliche Übereinstimmung mit den beschriebenen Beugungsmustern von $W_6Br_{12} \cdot 2 H_2O$ [30] und $Mo_6Br_{12} \cdot 2 H_2O$ [21] (berechnetes Diffraktogramm im Anhang, Seite 93).

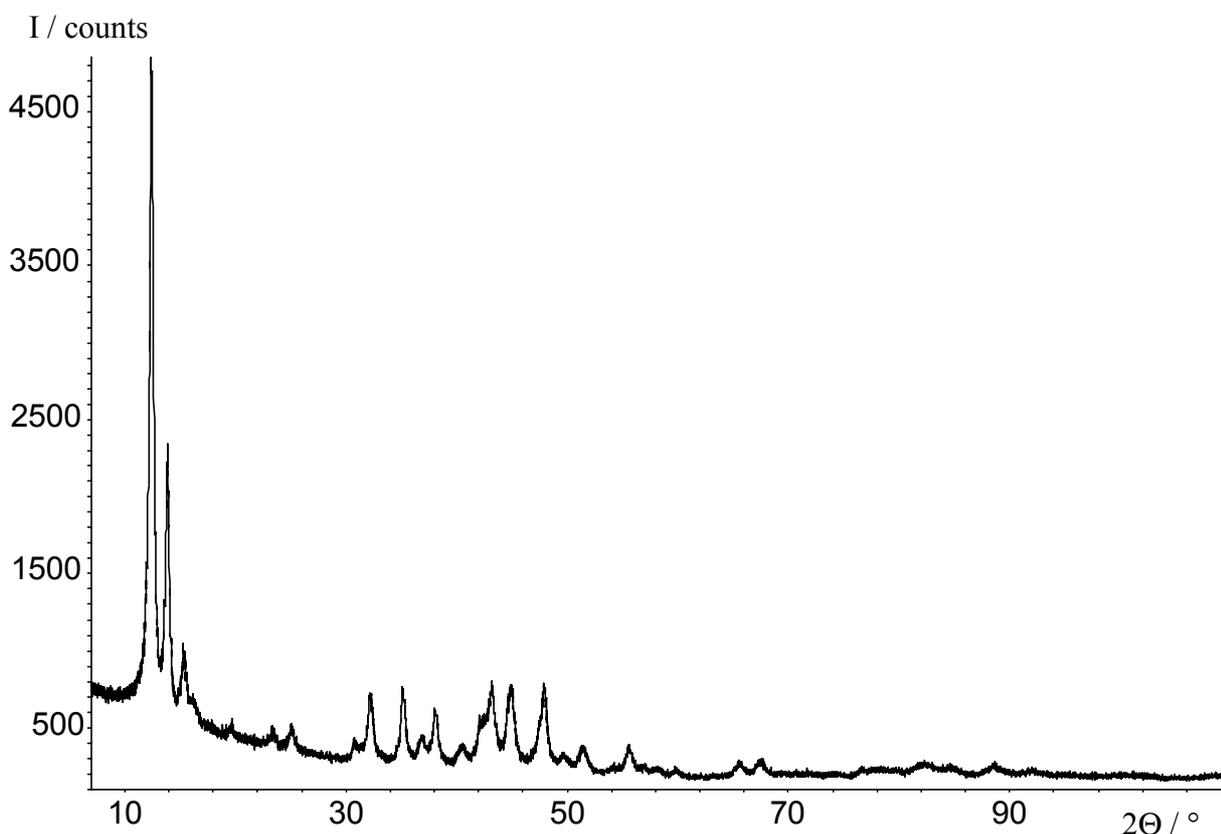


Abb. 11 Röntgenpulverdiffraktogramm von $W_6Cl_{12} \cdot 2 H_2O$ (12 Stunden Aufnahmezeit).

Eine Probe von $W_6Cl_{12} \cdot 2 H_2O$ (59,0 mg) wurde unter Stickstoff in einem Netsch STA 429 Simultanthermoanalysegerät bei einer Aufheizrate von 5 K/min bis 500 °C zersetzt (**Abb. 12**). Zwei endotherme Effekte (bei $T = 170$ °C und 295 °C) konnten erfasst werden; bei jedem

dieser Schritte wurde ein Massenverlust von ca. 1,35 % beobachtet, welcher der Abgabe eines Moleküls Wasser aus dem Kristallverbund entspricht (berechneter Massenverlust pro Mol Wasser: 1,15 %).

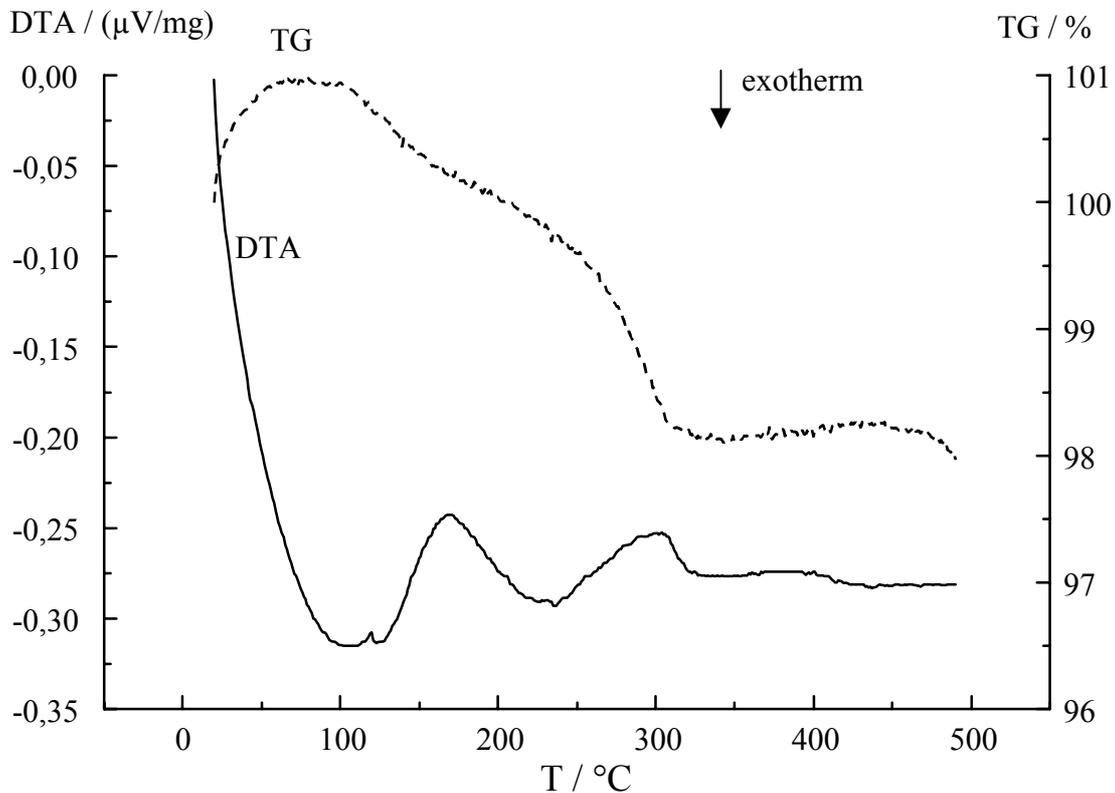


Abb. 12 TG/DTA von $W_6Cl_{12} \cdot 2 H_2O$.

4.3.4 Elektronische Struktur

Die elektronischen Strukturen von W_6Cl_{12} und W_6Cl_{18} werden in 4.4.4 miteinander verglichen und diskutiert.

4.3.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Diffraktogramme von M_6Cl_{12} ($M = Mo, W$) konnten nicht zufriedenstellend indiziert werden, eine Verfeinerung der Strukturdaten war mittels der Rietveldmethode ebenfalls nicht möglich. Vermutlich ist in diesem Fall durch die fast identischen Werte der Gitterkonstanten [31] a (1125,3 pm bzw. 1127,0 pm; für Mo bzw. W) und b (1127,7 pm bzw. 1128,0 pm; für Mo bzw. W) sowie durch eine erhöhte Reflexbreite (hervorgerufen durch sehr eng neben-

einander liegende Reflexe) die Grenze dieser Verfeinerungsmethode mittels des Programms FullProf erreicht; es soll aber hervorgehoben werden, daß schon bei früheren Strukturbestimmungsversuchen ähnliche Probleme beschrieben worden sind [8].

Sowohl $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ als auch W_6Cl_{12} lagern an feuchter Luft Wasser an; die Diffraktogramme der Verbindungen zeichnen sich jedoch durch wenige, sehr breite Reflexe aus, so daß eine Strukturverfeinerung aus Pulverdaten ausgeschlossen erscheint. Für die analoge Verbindung $\text{Mo}_6\text{Br}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist die Struktur aus Röntgenmessungen an Einkristallen bekannt [21].

Der in der Literatur [39] beschriebene Diamagnetismus für W_6Cl_{12} konnte wie bei $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ nicht beobachtet werden. W_6Cl_{12} zeigt wie $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ nach Korrektur um die diamagnetischen Suszeptibilitätsanteile temperaturunabhängiges paramagnetisches Verhalten. Die magnetischen Eigenschaften von W_6Cl_{12} und $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ werden in 4.5 diskutiert.

4.4 W_6Cl_{18}

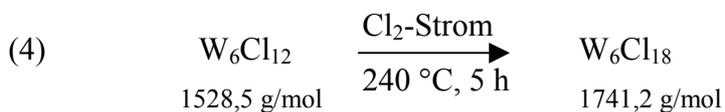
In der Literatur ist die Synthese von W_6Cl_{18} mittels Chlorierung von W_6Cl_{12} mit flüssigem Chlor bei 100 °C im Autoklav beschrieben [32, 33]. Berechnungen aus diesen Werten ergaben für einige Cl–Cl-Abstände Werte, die denen im Cl_2 -Molekül entsprachen. Eine Strukturbestimmung wurde vorgenommen, obwohl die Identität der Verbindung auch wegen der Kenntnis der solvatisierten Form $\text{W}_6\text{Cl}_{18}(\text{DMSO})_4$ [33] nicht in Frage zu stellen war. Nachträglich wurde ersichtlich, daß sich die angegebenen Strukturdaten [32] auf die früher übliche *reverse*-Aufstellung der Elementarzelle beziehen.

Anders als sonst bei der Synthese metallreicher Verbindungen wird nicht unter reduktiven, sondern wie nach [32] unter oxidativen Bedingungen gearbeitet.

4.4.1 Synthesen

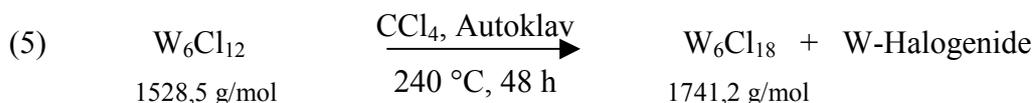
Zwei neue, deutlich weniger aufwendige Synthesen konnten entwickelt werden:

a) Oxidation von W_6Cl_{12} im Chlorgasstrom



Ein Korund-Schiffchen wurde mit etwa 500 mg (0,33 mmol) W_6Cl_{12} beladen und unter Schutzgas in ein Reaktionsrohr aus Quarzglas eingebracht. Darin wurde das Präparat einem Cl_2 -Gasstrom ausgesetzt und über 5 Stunden auf 240 °C geheizt. Als Produkt entstand ein röntgenreines, braunes Kristallpulver von W_6Cl_{18} (300 mg, 52 % Ausbeute), welches nach einigen Stunden Luftexposition keinerlei Veränderungen zeigte.

b) Chlorierung von W_6Cl_{12} mit CCl_4 im Autoklav



100 mg W_6Cl_{12} (0,07 mmol; auch $W_6Cl_{12} \cdot 2 H_2O$ kann eingesetzt werden) und 10 Tropfen CCl_4 wurden in einen Autoklav mit Teflonbehälter gegeben. Der Autoklav wurde 15 Min. offen stehen gelassen (um den verbleibenden Sauerstoff durch verdunstendes CCl_4 weitgehend zu vertreiben), verschlossen und im Kammerofen mit 40 K/h auf 240 °C erhitzt. Die als Nebenprodukte entstehenden Wolframhalogenide schieden sich beim Abkühlen im oberen Bereich des Autoklaven ab, am Boden verblieb röntgenreines W_6Cl_{18} .

Röntgenaufnahmen von nach a) hergestellten Proben zeigten bessere Kristallinität. Die Verbindung war stabil gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit; in Gegenwart von Aluminium und feuchter Luft begann allmähliche Zersetzung.

4.4.2 Charakterisierung

Ein von W_6Cl_{18} aufgenommenes Röntgenpulverdiagramm (**Abb. 13**, Winkelbereich $10^\circ \leq 2\Theta \leq 110^\circ$, 15 Stunden Aufnahmezeit) ließ sich trigonal ($R\bar{3}$, hexagonale Aufstellung) mit den Gitterkonstanten $a = b = 1493,52(4)$ pm und $c = 845,53(2)$ pm indizieren. Die Ergebnisse der Verfeinerung, Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter sowie einige ausgewählte Winkel und Bindungslängen sind in **Tab. 5**, **Tab. 6** und **Tab. 7** angegeben, **Abb. 14** zeigt eine Projektion der Kristallstruktur von W_6Cl_{18} .

Tab. 5 Daten der Rietveldverfeinerung.

Summenformel	W_6Cl_{18}
Molmasse	1741,25 g/mol
Temperatur	298 K
Wellenlänge ($Cu_{K\alpha}$)	154,0598 pm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$, Nr. 148
Z	3
Gitterkonstanten	a = b = 1493,52(4) pm c = 845,53(2) pm
Winkelbereich	$10^\circ \leq 2\Theta \leq 110^\circ$
Zahl der unabhängigen Reflexe	179
Zahl der verfeinerten Strukturparameter	16
R_{Bragg}	5,70 %
R_{wp}	9,69 %
R_p	6,79 %
χ^2	2,95

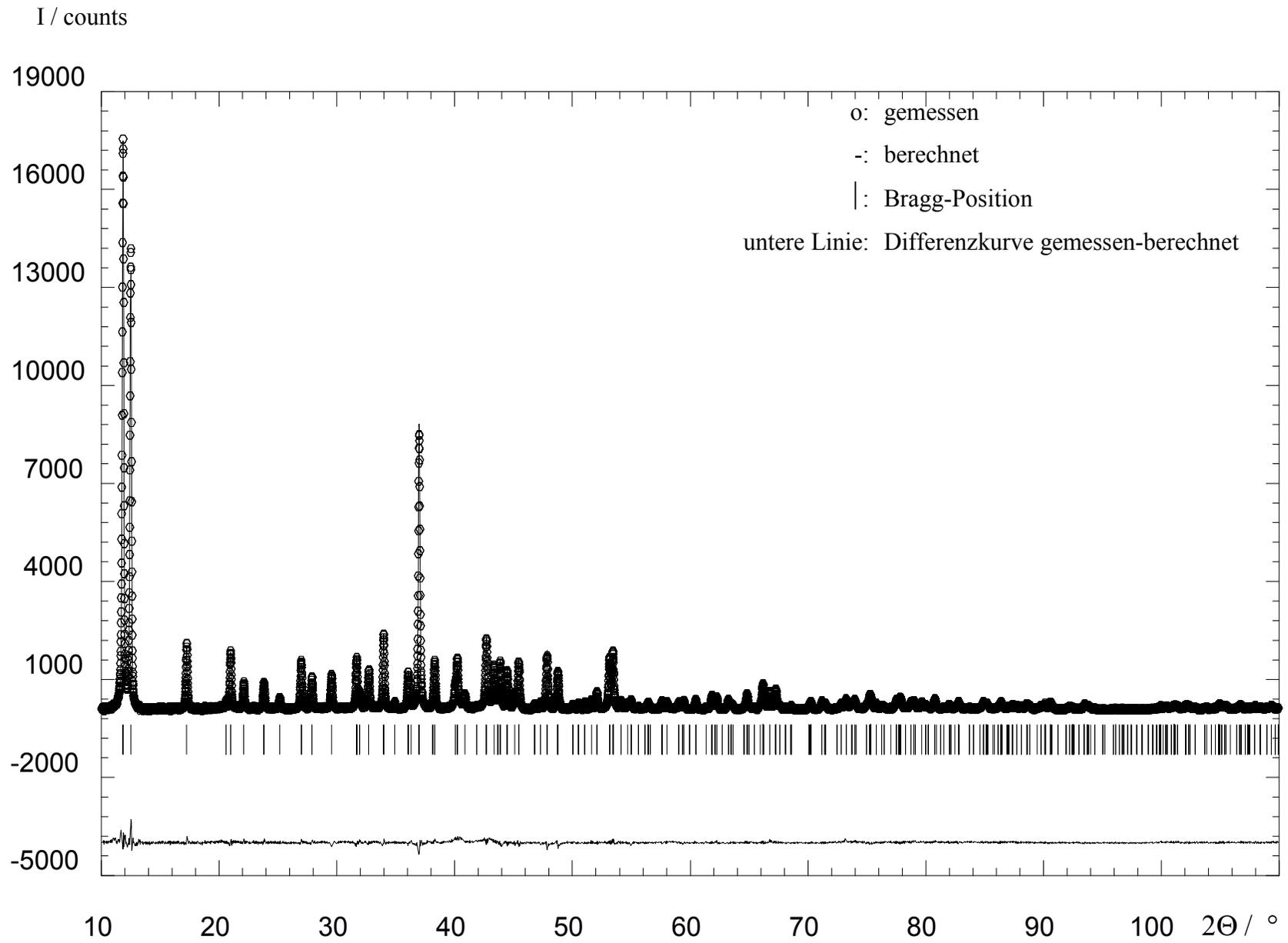


Abb. 13 Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von W_6Cl_{18} .

Tab. 6 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter von W_6Cl_{18} .

	Wyckoff- Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} / pm^2	Besetzung
W	18f	0,1027(1)	-0,0154(1)	0,1381(1)	156(3)	1
Cl 1	18f	0,1203(4)	-0,0170(4)	-0,3218(5)	197(15)	1
Cl 2	18f	0,2589(4)	0,1035(4)	-0,0025(7)	294(18)	1
Cl 3	18f	0,2269(4)	-0,0285(4)	0,3053(6)	257(18)	1

Tab. 7 Ausgewählte Abstände und Winkel in W_6Cl_{18} .

	Abstände / pm
W – Cl 3	241,7(6)
W – Cl 2	239,0(6); 242,3(6)
W – Cl 1	238,0(5); 239,6(5)
W – W	286,6(1); 287,7(2)
	Winkel / °
W – Cl 1 – W	74,1(1)
W – Cl 2 – W	73,0(2)
Cl 1 – W – Cl 3	82,5(3); 80,8(3)
Cl 2 – W – Cl 3	82,5(3); 81,3(3)

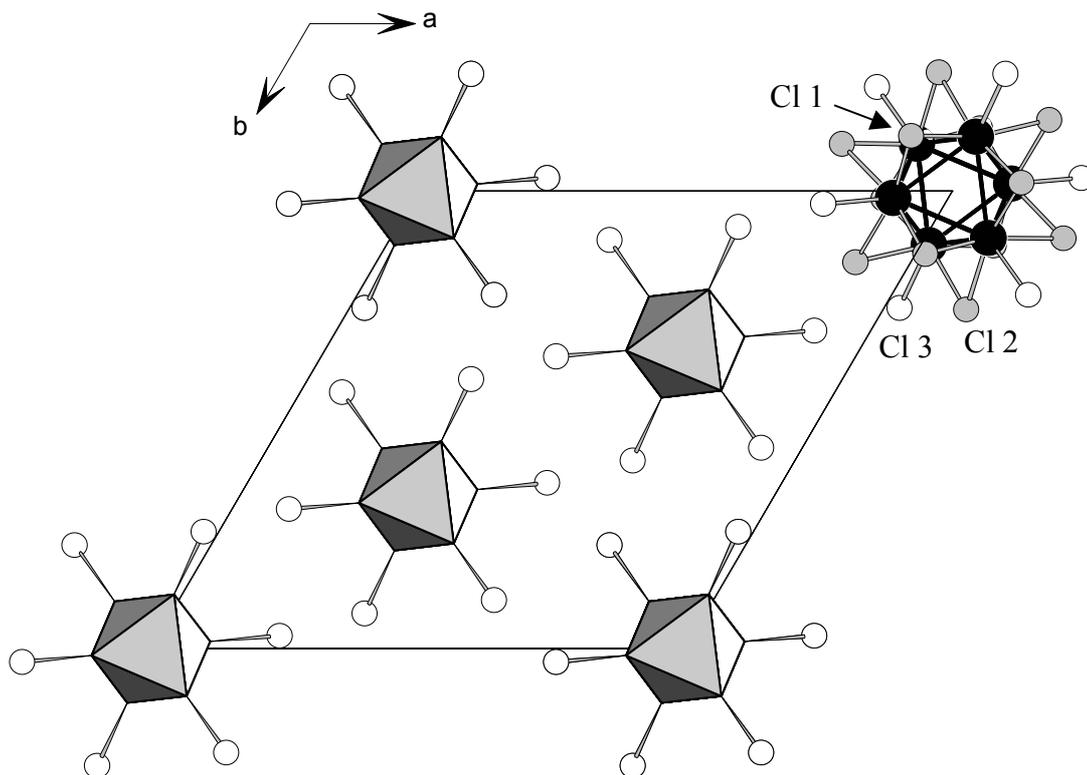


Abb. 14 Projektion der Kristallstruktur von W_6Cl_{18} : Innere Liganden (Cl 1 und Cl 2) sind aus Übersichtlichkeitsgründen nur an einem Oktaeder gezeichnet; W-Atome sind als schwarze, Clⁱ als graue und Cl^a als weiße Kugeln gezeichnet. Die Schwerpunkte der beiden vollständig in der Elementarzelle liegenden W_6Cl_{18} -Einheiten liegen auf $2/3, 1/3, 1/3$ und $1/3, 2/3, 2/3$. Die Abstände zwischen Chlorliganden benachbarter Cluster sind größer als 343 pm.

4.4.3 TG/DTA von W_6Cl_{18}

Zur Untersuchung seines Zersetzungsverhaltens wurde W_6Cl_{18} in einer TG/DTA-Apparatur (Netsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429) mit einer Aufheizrate von 5 K/min unter Stickstoff erhitzt. Dabei zeigten sich zwei endotherme Effekte, die von Massenverlusten (je ca. 30 %) gekennzeichnet waren. Als bei der Zersetzung entstehende flüchtige Komponente konnte WCl_6 röntgenographisch nachgewiesen werden. Der röntgenographische Nachweis von WCl_5 als weitere flüchtige Komponente gelang aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit nicht zweifelsfrei. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits für die thermogravimetrische Untersuchung von W_6Br_{18} berichtet [13].

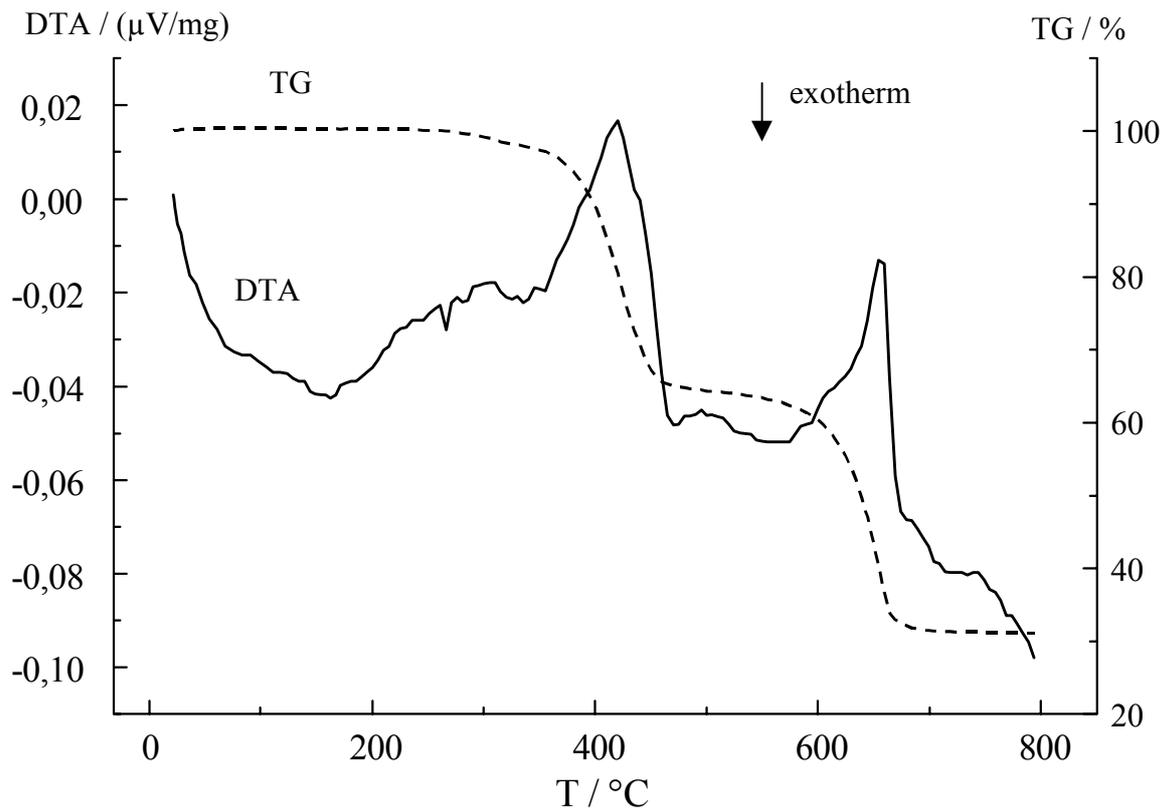


Abb. 15 TG/DTA von W_6Cl_{18} : Bei etwa 400 $^\circ C$ beginnt die Zerlegung in W_6Cl_{12} , welches sich beim zweiten Schritt ab etwa 600 $^\circ C$ in W-Metall und flüchtige Wolframhalogenide zersetzt. Der Zersetzungsrückstand bei 500 $^\circ C$ konnte röntgenographisch eindeutig als W_6Cl_{12} identifiziert werden.

4.4.4 Vergleich der elektronischen Strukturen von W_6Cl_{12} und W_6Cl_{18}

Die Anzahl von Elektronen in Metall–Metall-Bindungen unterliegt oftmals einer gewissen Variationsbreite. Dabei könnte angenommen werden, daß das elektronische Gleichgewicht einer Verbindung demjenigen Besetzungszustand entspricht, bei dem alle bindenden Energiezustände gefüllt und alle antibindenden Energiezustände unbesetzt sind. Zur Beurteilung einer solchen Situation im Festkörper kann die COOP (crystal orbital overlap population) herangezogen werden. Für Moleküle oder molekular aufgebaute Festkörper dient hierzu die MOOP (molecule orbital overlap population). Theoretische Berechnungen auf verschiedenen Ebenen zeigen, daß Metallhalogenide vom $[M_6X_8]$ -Typ bis zu 24 und solche vom $[M_6X_{12}]$ -Typ bis zu 16 Valenzelektronen in bindenden M–M-Zuständen unterbringen können. Wie bereits einleitend erwähnt wurde, sind diese elektronischen Verhältnisse in Metallclustern jedoch nicht immer erfüllt. Beim Auffüllen bindender M–M-Zustände könnten gleichzeitig M–X-antibindende Zustände besetzt werden, wodurch eine vollständige Besetzung der bindenden M–M-Zustände ausbleiben könnte.

Die elektronischen Strukturen der beiden Clusterverbindungen W_6Cl_{12} und W_6Cl_{18} wurden miteinander verglichen. Die Tatsache, daß für Wolfram keine verlässlichen Parameter für semiempirische Berechnungen vorliegen (**Tab. 8**), sollte die Aussagekraft eines Vergleichs von Strukturen mit derselben Elementkombination nicht mindern.

Tab. 8 Hückel-Parameter für H_{ii} in doppelter ζ -Ausdehnung für Wolfram und Chlor [20].

	H_{ii} / eV	$\zeta_1; \zeta_2$	c_1		H_{ii} / eV	ζ_1
W-5d	-10,37	4,982; 2,068	0,6940	Cl-3s	-26,3	2,183
W-6s	-8,26	2,341; -	-	Cl-3p	-14,2	1,733
W-6p	-5,17	3,309; -	-			

Berechnungen wurden nach der Extended-Hückel-Methode mit dem Programmpaket WINCAAO [19] für isolierte $[W_6Cl_{14}]^{2-}$ - und $[W_6Cl_{18}]$ -Einheiten sowie mit EHMALC [20] für die dreidimensionalen Strukturen durchgeführt. Wegen der Ähnlichkeit der erhaltenen Resultate, bedingt durch den molekularen Aufbau der Strukturen, werden hier nur die

Ergebnisse der MO-Berechnungen präsentiert. Energieniveau- und MOOP-Diagramme sind für idealisierte Cluster in **Abb. 16** dargestellt (interatomare Abstände für $W_6Cl_{14}^{2-}$, berechnet aus Einkristalldaten für $Cu_2Mo_6Cl_{14}$ [34]: $W-W = 261$ pm, $W-Cl^i = 248$ pm und $W-Cl^a = 247$ pm und für W_6Cl_{18} : $W-W = 288$ pm, $W-Cl^i = 238$ pm und $W-Cl^a = 247$ pm). Das für $[W_6Cl_{14}]^{2-}$ gezeigte Diagramm ist auch für Fragmente von Chevrel-Phasen typisch [35], wobei die Abfolge der eng benachbarten t-Niveaus wechseln kann. Für elektronenpräzise Cluster dieses Typs hat das HOMO e_g -Symmetrie. Mit weniger als 24 Elektronen in den M–M-Zuständen besitzen Chevrel-Phasen metallische oder supraleitende Eigenschaften. Für den Besetzungszustand der Metallzustände mit 24 Elektronen ist $[W_6Cl_{14}]^{2-}$ ein Halbleiter.

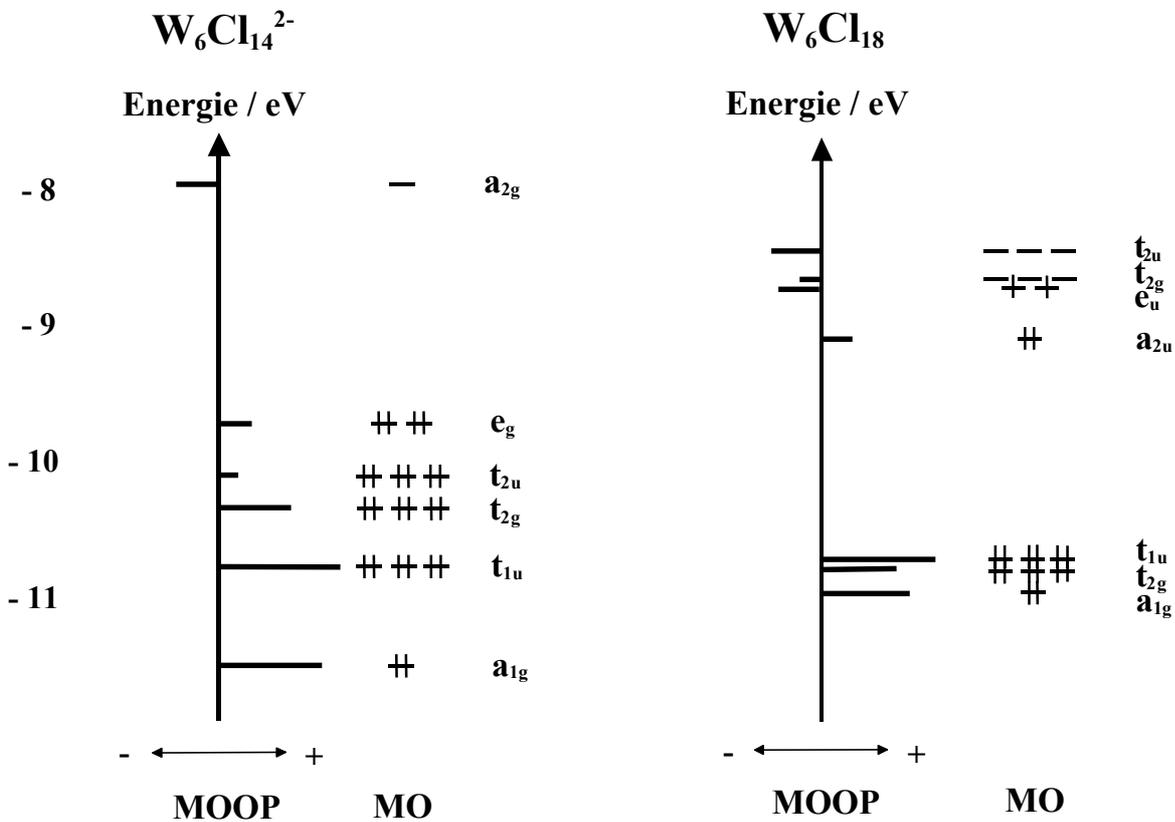


Abb. 16 Vergleich der energetischen Zustände für idealisierte $[M_6X_{14}]^{2-}$ - und $[M_6X_{12}]$ -Clustereinheiten (O_h -Symmetrie).

Cluster vom $[M_6X_{12}]$ -Typ haben bis zu 16 Elektronen in M–M-bindenden Zuständen, typisch sind Besetzungen mit 14 bis 16 Elektronen. Für die Besetzungssituation mit 16 Elektronen hat das HOMO a_{2u} -Symmetrie [36]. Mit zwei weiteren Elektronen in W_6Cl_{18} wird das HOMO nicht durch das a_{2u} -Niveau gebildet, sondern durch darüber liegende Energiezustände. Auf den durchgeführten Rechnungen basierend liegen diese Energiezustände (e_u , t_{2g} und t_{2u}) in einem Energieintervall von 0,5 eV. Wie erwartet, zeigen die berechneten Überlappungspopulationen für diese Energiezustände M–M-antibindende Charakteristik. Die bindenden W–W-Energiezustände haben sehr geringe Cl-Anteile. Nur für das e_g -Niveau von $[W_6Cl_{14}]^{2-}$ wird ein signifikanter antibindender W–Cl-Beitrag beobachtet.

4.4.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Wolframchloride W_6Cl_{12} und W_6Cl_{18} nehmen eine Sonderstellung ein, indem sie Cluster mit $[M_6Cl_8]$ - und $[M_6Cl_{12}]$ -Baugruppen bilden. Die Struktur von W_6Cl_{18} hat einen molekularen Aufbau aus neutralen W_6Cl_{18} -Einheiten, die durch van der Waals-Wechselwirkungen im Kristallgitter zusammengehalten werden. Die kürzesten Cl–Cl-Abstände zwischen benachbarten Einheiten betragen 343 pm. Die Wolframcluster liegen auf dreizähligen Drehinversionsachsen, besitzen trigonal-antiprismatische Symmetrie und sind leicht gestaucht (W–W-Abstände 286,6(1) pm und 287,7(2) pm). Erwartungsgemäß ähnlich sind die gemittelten W–W-Abstände von 287,8(4) pm für $[W_6Cl_{18}](DMSO)_4$. Diese Abstände sind größer als jene in W_6Cl_{12} (etwa 261 pm).

Grundsätzlich können für den $[M_6X_8]$ -Typ wegen der größeren Anzahl von Elektronen in den M–M-Bindungen auch stärkere Bindungen zwischen den Metallatomen angenommen werden als für den $[M_6X_{12}]$ -Typ, der einen größeren M_6 -Cluster haben muß, um in der Lage zu sein, zwölf innere Halogenatome anzulagern. Diese Annahme steht im Einklang mit kürzeren W–W-Abständen in W_6Cl_{12} mit 261 pm gegenüber 287 pm in W_6Cl_{18} . Auch die Halogenatome haben einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Clustergröße, da die heteroatomaren M–X-Bindungen stärker als die M–M-Wechselwirkungen sind.

Bisher sind für Verbindungen dieses Typs nur Beispiele mit vollständig oder unvollständig besetzten bindenden Energiezuständen bekannt ($\leq 16 e^-$). Für weniger als 16 Elektronen pro Cluster resultiert eine Lockerung der M–M-Bindungen. Bei der Verringerung der Anzahl von bindenden Metallelektronen in $[Nb_6Cl_{12}]Cl_6^{n-}$ nehmen die Nb–Nb-Abstände im Cluster in der Reihenfolge $n = 4$ (16 e^-), 3 (15 e^-), 2 (14 e^-) schrittweise um jeweils etwa 5 pm (ca. 3 %) zu

[37]. Der M–M-bindende Charakter des a_{2u} -Niveaus beim $[M_6X_{12}]$ -Typ wird also hierdurch unterstrichen. Die Präsenz von zwei Elektronen in antibindenden Energiezuständen lassen für W_6Cl_{18} eine ähnliche Schwächung der W–W-Bindungen erwarten.

Röntgenmessungen an W_6Cl_{18} bei tiefen Temperaturen ($10\text{ K} \leq T \leq 303\text{ K}$) deuten auf eine sehr geringe Strukturänderung bei 60 K hin. Unterhalb dieser Temperatur scheint sich der bei RT leicht gestauchte trigonal prismatisch angeordnete W_6 -Cluster entlang der dreizähligen Achse zu strecken.

Überraschend erscheint die Tatsache, daß W_6Cl_{18} bisher nicht durch Reduktion von WCl_4 zugänglich ist. Auch die unerwartet große Beständigkeit der Verbindung gegenüber Luft-Sauerstoff und-Feuchtigkeit ist angesichts der Tatsachen, daß a) sich zwei Elektronen im antibindenden Zustand befinden und b) die Verbindung ab etwa $300\text{ }^\circ\text{C}$ wieder unter Strukturänderung zu W_6Cl_{12} und höheren Chloriden des Wolframs zerfällt, ungewöhnlich. Alle anderen Wolframhalogenide sind an Luft nicht beständig. Ursache hierfür könnte sein, daß eine Oxidation von Wolfram unter milden Bedingungen durch die beiden bereits in antibindenden Niveaus liegenden Elektronen elektronisch keine weiteren Vorteile bringt, solange das Clustergrundgerüst nicht aufgebrochen wird. Dies scheint jedoch mit Sauerstoff als Oxidationsmittel bei Temperaturen unterhalb $500\text{ }^\circ\text{C}$ nicht möglich zu sein, wohingegen Chlor mit einem deutlich höheren Oxidationspotential die Zerstörung des Metall-Oktaeders bei milden Temperaturen (ab $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$) ermöglicht und eine weitere Oxidation von W^{III} (in W_6Cl_{18}) bis hin zu W^{VI} (in WCl_6) stattfindet. Diese Annahme steht im Einklang mit den Beobachtungen bei der thermoanalytischen Untersuchung von W_6Cl_{18} , bei der im ersten Schritt der Zersetzung vermutlich erst Cl_2 abgespalten wird, welches dann seinerseits bei $300\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 500\text{ }^\circ\text{C}$ die Oxidation von W^{II} bzw. W^{III} zu den Wolframchloriden WCl_5 bzw. WCl_6 ermöglicht. Interessanterweise bevorzugt die Verbindung Mo_6Cl_{12} bei Oxidation mit Chlor von Mo^{II} zu Mo^{III} den Aufbruch des Metallclusters unter Bildung von $MoCl_3$.

4.5 Magnetische Eigenschaften von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, W_6Cl_{12} und W_6Cl_{18}

Proben von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ (81,9 mg), W_6Cl_{12} (36,9 mg) und W_6Cl_{18} (41,2 mg) wurden unter Schutzgas in eine Gelatinekapsel gefüllt und innerhalb von 10 Minuten in ein SQUID-Magnetometer (superconducting quantum interference device; Fa. Quantum Design MPMS) zur Messung eingebracht. Eine möglichst kurze Verweildauer der Kapsel an Luft sollte die Verunreinigung der Probe mit Sauerstoff und die mögliche Aufnahme von Wasser (s. 4.1.3 und 4.3.3) weitgehend verhindern. Messungen wurden bei 5000 Gauß im Temperaturbereich $10 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ aufgezeichnet. Als diamagnetische Korrektur für die Gelatinekapsel wurde ein Wert von $\chi_{\text{dia}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ in den Berechnungen berücksichtigt.

a) $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ und W_6Cl_{12}

Aus Angaben in der Literatur [38, 39] und da in $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ und W_6Cl_{12} keine ungepaarten Elektronen vorliegen, wird für $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ und W_6Cl_{12} diamagnetisches Verhalten erwartet. $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ und W_6Cl_{12} zeigen nach Korrektur um die diamagnetischen Anteile der Ionen und des Metallclusters temperaturunabhängiges, paramagnetisches Verhalten. **Abb. 17** zeigt eine Auftragung von $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ gegen T für $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ und W_6Cl_{12} . χ_{mol} ist um die diamagnetischen Korrekturen [40] der M^{2+} -Ionen, der Cl^- -Ionen und der nach (9) berechneten Korrekturwerte der Metallcluster korrigiert. χ_{TUP} wurde durch lineare Anpassung der Auftragung $1/(\chi_{\text{ges}} - \chi_{\text{dia}} - \chi_{\text{TUP}})$ gegen T mit $\chi_{\text{TUP}}(\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}) = 425 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\chi_{\text{TUP}}(\text{W}_6\text{Cl}_{12}) = 435 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt. In **Tab. 9** sind die diamagnetischen Korrekturwerte und die ermittelten molaren Suszeptibilitäten von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, W_6Cl_{12} und W_6Cl_{18} gegenübergestellt, in **Tab. 10** werden die TUP-Werte einiger Clusterverbindungen von Nb, Ta, Mo und W gegenübergestellt.

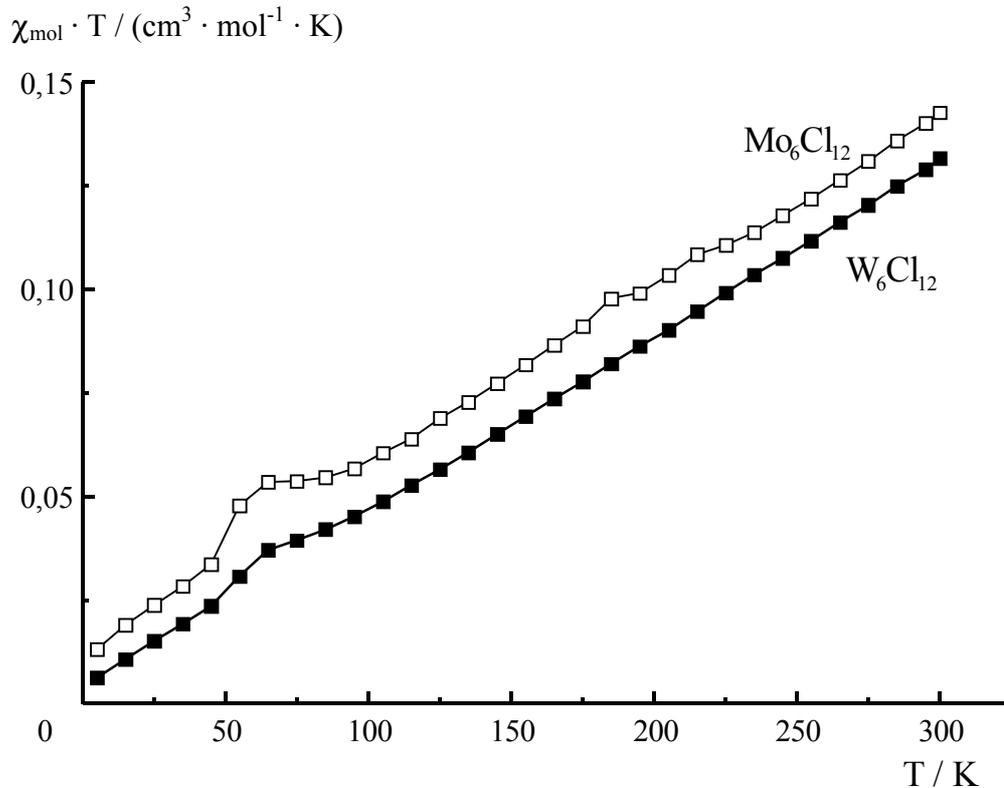


Abb. 17 Auftragung von $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ gegen T für $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ und W_6Cl_{12} . χ_{mol} ist um die diamagnetischen Korrekturen der M^{2+} -Ionen, der Cl^- -Ionen und der nach (9) errechneten Korrekturwerte der Metallcluster korrigiert. Die Steigung der Geraden repräsentiert den temperaturunabhängigen Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität. Die Unstetigkeit oberhalb 50 K ist typisch für die Präsenz von Sauerstoff im Meßgerät.

b) W_6Cl_{18}

Da in W_6Cl_{18} zwei ungepaarte Elektronen vorliegen wird für W_6Cl_{18} paramagnetisches Verhalten erwartet [13, 39]. Die magnetischen Messungen an W_6Cl_{18} zeigen ein Verhalten, welches unter Berücksichtigung der Korrekturen für die diamagnetischen Anteile als Kombination eines TUP mit einem schwachen paramagnetischen Effekt beschrieben werden kann. Um einen Eindruck über die Größenordnungen der beteiligten Effekte zu erhalten, wurde eine Auftrennung der Gesamtsuszeptibilität in die einzelnen magnetischen Anteile durchgeführt.

Da sich die Gesamtsuszeptibilität χ_{ges} nach

$$(6) \quad \chi_{ges} = \chi_{dia} + \chi_{para} + \chi_{TUP}$$

aus drei Effekten zusammensetzt, sollte eine Auftragung von $1/(\chi_{ges} - \chi_{dia} - \chi_{TUP})$ gegen T eine Gerade ergeben, die dem Curie- ($\Theta_W = 0$) bzw. Curie-Weiss- ($\Theta_W \neq 0$) Gesetz gehorcht und aus der nach

$$(7) \quad \frac{1}{\chi} = \frac{(T - \Theta_W)}{C}$$

die Weiss-Konstante Θ_W ermittelt werden kann. Der diamagnetische Anteil setzt sich nach

$$(8) \quad \chi_{dia} = \chi_{dia,Cl^-} + \chi_{dia,M^{x+}} + \chi_{dia,Cluster}$$

aus den diamagnetischen molaren Suszeptibilitäten der beteiligten Ionen [40] sowie der nach

$$(9) \quad \chi_{dia,Cluster} = -2,83 \cdot 10^{10} \cdot \sum_i \bar{r}_i^2$$

ermittelbaren [40, 41, 42] molaren diamagnetischen Suszeptibilität des Metalloctaeders (mit i = Anzahl der Metallclusterelektronen und $\bar{r} = 2,029 \cdot 10^{-8}$ cm = mittlerer Radius des W_6 -Metallclusters; Formel basiert auf dem cgs-Einheitensystem) zusammen. Mit diesen Werten kann nun μ_{exp} nach

$$(10) \quad \mu_{exp} = 2,83 \cdot \sqrt{(\chi_{para})} \cdot (T - \Theta_W)$$

ermittelt werden. χ_{TUP} wurde durch lineare Anpassung der Auftragung von $1/(\chi_{ges} - \chi_{dia} - \chi_{TUP})$ gegen T bestimmt. In **Abb. 18** sind die Auftragungen von μ_{exp} und $\chi_{mol} \cdot T$ gegen T für W_6Cl_{18} wiedergegeben, **Tab. 9** zeigt die diamagnetischen Korrekturwerte und die ermittelten molaren Suszeptibilitäten von Mo_6Cl_{12} , W_6Cl_{12} und W_6Cl_{18} sowie einige in den Berechnungen eingesetzte Zahlenwerte.

Für W_6Cl_{18} wurden $\Theta_W = -3$ K und $\chi_{TUP} = 487 \cdot 10^{-6}$ cm³ · mol⁻¹ ermittelt. Für verschiedene Clusterverbindungen von Nb und Ta, welche ebenso Curie-Verhalten zeigen, liegen die Werte für χ_{TUP} zwischen 482 und $652 \cdot 10^{-6}$ cm³ · mol⁻¹ [41]. Die für Mo_6Cl_{12} und W_6Cl_{12} ermittelten

Werte sind nur geringfügig kleiner als die für ähnliche Verbindungen berichteten Werte. Allerdings sind die magnetischen Suszeptibilitäten der beiden vermessenen Proben sehr klein ($\chi_g \approx -2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), so daß schon geringste Verunreinigungen oder Ungenauigkeiten der Korrekturwerte von Ionenssuszeptibilität oder magnetischem Moment der Gelatine kapsel erhebliche Änderungen der Ergebnisse verursachen.

Die Werte von χ_{Cluster} entsprechen etwa den Ionenssuszeptibilitäten der jeweiligen Metallionen. Für W_6Cl_{18} ergibt sich ein μ_{exp} von 1,15 B.M., welches deutlich kleiner als das nach der spin-only-Formel berechnete theoretische magnetische Moment von 2,8 B.M. ist. Für diese Abweichung könnte die Spin-Bahn-Kopplung verantwortlich sein. Aus berechneten μ_{eff} / T -Diagrammen [43] kann für ein oktaedrisch koordiniertes W^{4+} -Ion (d^2 -System) ein μ_{eff} von etwa 1,0 B.M. (bei RT) ermittelt werden. Das für $\text{W}_6\text{Br}_{14} \cdot \text{Br}_2$ berichtete magnetische Moment bei RT liegt bei 1,7 B.M. [13].

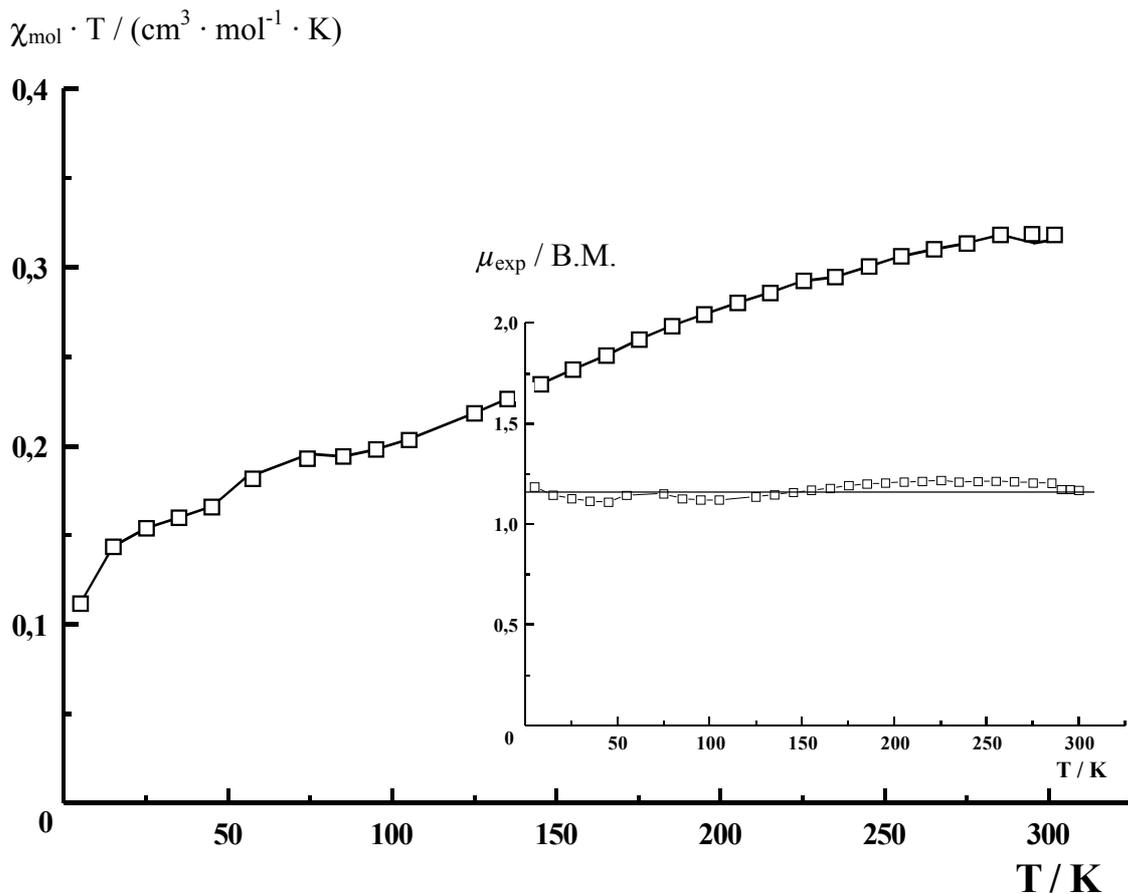


Abb. 18 Auftragungen von $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ und μ_{exp} gegen T für W_6Cl_{18} , χ_{mol} ist um die diamagnetischen Korrekturen der W^{3+} -Ionen, der Cl^- -Ionen und der nach (9) errechneten Korrekturwerte des W_6 -Clusters korrigiert. Die Steigung der Geraden repräsentiert den temperaturunabhängigen Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität.

Tab. 9 Diamagnetische Korrekturwerte und gemessene Suszeptibilitäten für $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, W_6Cl_{12} und W_6Cl_{18} .

	$\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$	W_6Cl_{12}	W_6Cl_{18}
$\chi_{\text{dia,Cl}^-} / (10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	-312	-312	-468
$\chi_{\text{dia,MX}^+} / (10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	-192	-288	-216
$\chi_{\text{Cluster}} / (10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	-231	-231	-210
$\chi_{\text{dia,ges.}} / (10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	-735	-831	-894
$\bar{r}_{\text{Cluster}} / 10^{-8} \text{ cm}$	1,846	1,846	2,029
Clusterelektronen	24	24	18
$\Theta_{\text{W}} / \text{K}$	-	-	-3
$\chi_{\text{TUP}} / (10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	425	435	487
$\mu_{\text{exp}} / \text{B.M.}$	-	-	1,15

Tab. 10 Zusammenstellung der TUP-Werte einiger Clusterverbindungen (alle Werte sind um die diamagnetischen Anteile der Ionen und der Cluster korrigiert). Nicht besonders gekennzeichnete Werte stammen aus [41].

Verbindung	Magnetismus	TUP / ($10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Nb ₆ F ₁₅	para + TUP	482
Nb ₆ Cl ₁₄	TUP	678
Nb ₆ I ₁₁	para + TUP	640 _L /800 _H *
HNb ₆ I ₁₁	TUP	500 _L /560 _H *
Nb ₆ Cl ₁₄ · 8 H ₂ O	TUP	630/652
Nb ₆ Br ₁₄ · 8 H ₂ O	TUP	702
Ta ₆ Cl ₁₄ · 8 H ₂ O	TUP	552
[Nb ₆ Cl ₁₈] ((C ₂ H ₅) ₄ N) ₂	para + TUP	618/528 [#]
[Nb ₆ Cl ₁₈] ((C ₂ H ₅) ₄ N) ₃	para + TUP	652/666 [#]
[Ta ₆ Cl ₁₈] ((C ₂ H ₅) ₄ N) ₂	para + TUP	501
[Ta ₆ Cl ₁₈] ((C ₂ H ₅) ₄ N) ₃	para + TUP	497
[Ta ₆ Br ₁₈] ((C ₂ H ₅) ₄ N) ₂	para + TUP	544
Mo ₆ Cl ₁₂	TUP	425 ⁺
W ₆ Cl ₁₂	TUP	435 ⁺
W ₆ Br ₁₂	TUP	420 [13]
[W ₆ Cl ₁₄] ((C ₂ H ₅) ₄ N) ₂	para + TUP	331
[W ₆ Br ₁₄] ((C ₂ H ₅) ₄ N) ₂	para + TUP	295
W ₆ Cl ₁₈	para + TUP	478 ⁺

* L/H = TT-/HT-Phase; unter Berücksichtigung von Spin-Bahnkopplung und Zeemann-Aufspaltung berechnet [44]

Angaben aus [41] bzw. [45]

+ in dieser Arbeit berichtet

Eine vergleichende Betrachtung der in **Tab. 10** aufgeführten Werte legt nahe, daß der TUP hauptsächlich von der Art und Anzahl der Metall–Metall-Bindungen bzw. der Aufspaltung der Grundterme abhängt. Wechselwirkungen über die Liganden, Art der Liganden oder Anzahl der Bindungselektronen in den M–M-bindenden Zuständen scheinen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Als Ausnahme für eine Wolfram-Clusterverbindung, die keinen TUP zeigt, sei die in der Literatur [46] beschriebene Verbindung β - $Cu_2[W_6Br_{14}]$ genannt. β - $Cu_2[W_6Br_{14}]$ kristallisiert kubisch in der RG $Pn\bar{3}$, Nr. 201, mit den Gitterkonstanten $a = b = c = 1339,1(1)$ pm. In der Struktur liegt Cu^+ von Br-Liganden trigonal planar koordiniert vor. Je zwei dieser Dreiecksflächen bilden mit einem Abstand von 306 pm ein trigonales Antiprisma (d Cu–Cu = 306 pm). Für die isotype Verbindung $Tl_2[W_6Br_{14}]$ wird ein Beitrag des Van Vleck'schen TUP in der Größenordnung von $400 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \leq \chi_{TUP} \leq 600 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ berichtet [54].

4.6 Bromierung von W_6Cl_{12}

Zur Untersuchung der strukturellen Änderungen bei der Bildung von W_6Cl_{18} wurde W_6Cl_{12} mit Brom oxidiert, um festzustellen, ob der Übergang vom $[M_6X_8]$ -Typ (in W_6Cl_{12}) zum $[M_6X_{12}]$ -Typ (in W_6Cl_{18}) durch eine bereits früher modellhaft beschriebene [47, 50] Verdrehung des Metalloktaeders gegenüber dem Chlor-Ligandengerüst erfolgt (**Abb. 19**).

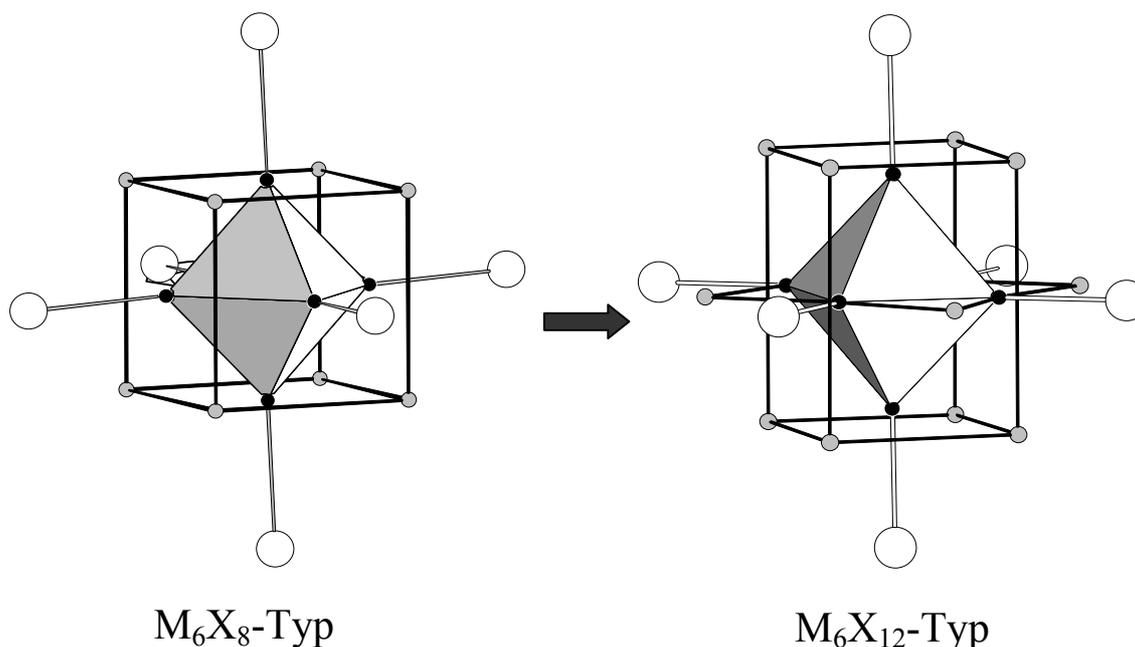


Abb. 19 Strukturwechsel vom $[M_6X_8]$ - zum $[M_6X_{12}]$ -Clustertyp durch Verdrehung des Metallclusters und des Ligand-Gerüsts gegeneinander unter Anlagerung weiterer Liganden X^a . Die Abbildung zeigt eine $[M_6X_8^i]X_6^a$ bzw. eine $[M_6X_{12}^i]X_6^a$ -Einheit. Metallatome sind als schwarze, innere Liganden X^i als graue und äußere Liganden X^a als weiße Kugeln gezeichnet.

4.6.1 Synthese

W_6Cl_{12} wurde mit flüssigem Brom umgesetzt. Hierzu wurden jeweils etwa 50 mg (0,033 mmol) W_6Cl_{12} in eine Quarzglasampulle ($L = 5$ cm, $D = 10$ mm) gefüllt, drei Tropfen Brom hinzugegeben und die Ampulle in flüssigen Stickstoff getaucht. Unter weiterer Kühlung wurde die Ampulle am Vakuum abgeschmolzen und nach dem Auftauen im Röhrenofen

erhitzt. Die Reaktionszeit betrug in der Regel drei Tage, die Temperaturen lagen zwischen RT und 220 °C. Es wurden je nach Temperatur unterschiedlich gut kristalline, braune Pulver erhalten, die nahezu identische Reflexmuster zeigten.

4.6.2 Charakterisierung

Röntgendiffraktogramme der bei $T = 150$ °C dargestellten Produkte zeigten Reflexe mit geringer Reflexbreite und ausreichender Intensität, um eine Strukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode durchzuführen. Die Diffraktogramme haben starke Ähnlichkeit mit dem Reflexmuster von W_6Cl_{18} ; die Positionen der Reflexe sind durchweg zu niedrigeren 2Θ -Werten (= größeren Gitterkonstanten) verschoben. Eine Röntgenpulveraufnahme ($10^\circ < 2\Theta < 90^\circ$; Aufnahmezeit 2 Stunden, Schrittweite $0,01^\circ$) von bromiertem W_6Cl_{12} wurde mit dem Programm FullProf [27] bis zur Konvergenz verfeinert. Als Startparameter wurden in zwei unabhängigen Verfeinerungen die Lagen von W_6Cl_{18} [15] in Verbindung mit einerseits den Gitterkonstanten für W_6Br_{18} [14] und andererseits den Gitterkonstanten von W_6Cl_{18} verwendet. Die Besetzungen der Br- bzw. Cl-Lagen wurden erst am Schluß der Verfeinerung freigegeben. Als Fremdphase wurde Wolfram [48] mit berücksichtigt. Beide Verfeinerungen ergaben (im Rahmen der Fehlergenauigkeit) dieselben Ergebnisse. Vor Freigabe der Halogenligandbesetzungen wurden für X^i sehr kleine ($16(48)$ bzw. $-49(44)$ pm²) Auslenkungsparameter erhalten, was auf ein Elektronendefizit an den besagten Positionen hindeutet, für X^a wurde ein Auslenkungsparameter von $758(52)$ pm² erhalten, was auf einen Elektronenüberschuß hindeutet. Nach Freigabe der Besetzungen von Br und Cl ergab die Verfeinerung deutlich sinnvollere Auslenkungsparameter für X^i und X^a ($110(66)$, $404(73)$ und $538(69)$ pm²) und etwas niedrigere R-Werte ($10,1\%$ bzw. $9,53\%$) für die Hauptphase. **Abb. 20** zeigt das gemessene und das berechnete Diffraktogramm der Verbindung, in **Tab. 11** und **Tab. 12** sind die Parameter der Verfeinerung, die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter wiedergegeben. In **Tab. 13** sind die Gitterkonstanten und einige Abstände von W_6Cl_{18} , bromiertem W_6Cl_{12} und W_6Br_{18} miteinander verglichen. Auffällig sind die langen W–W-Abstände in Richtung der dreizähligen Drehachse.

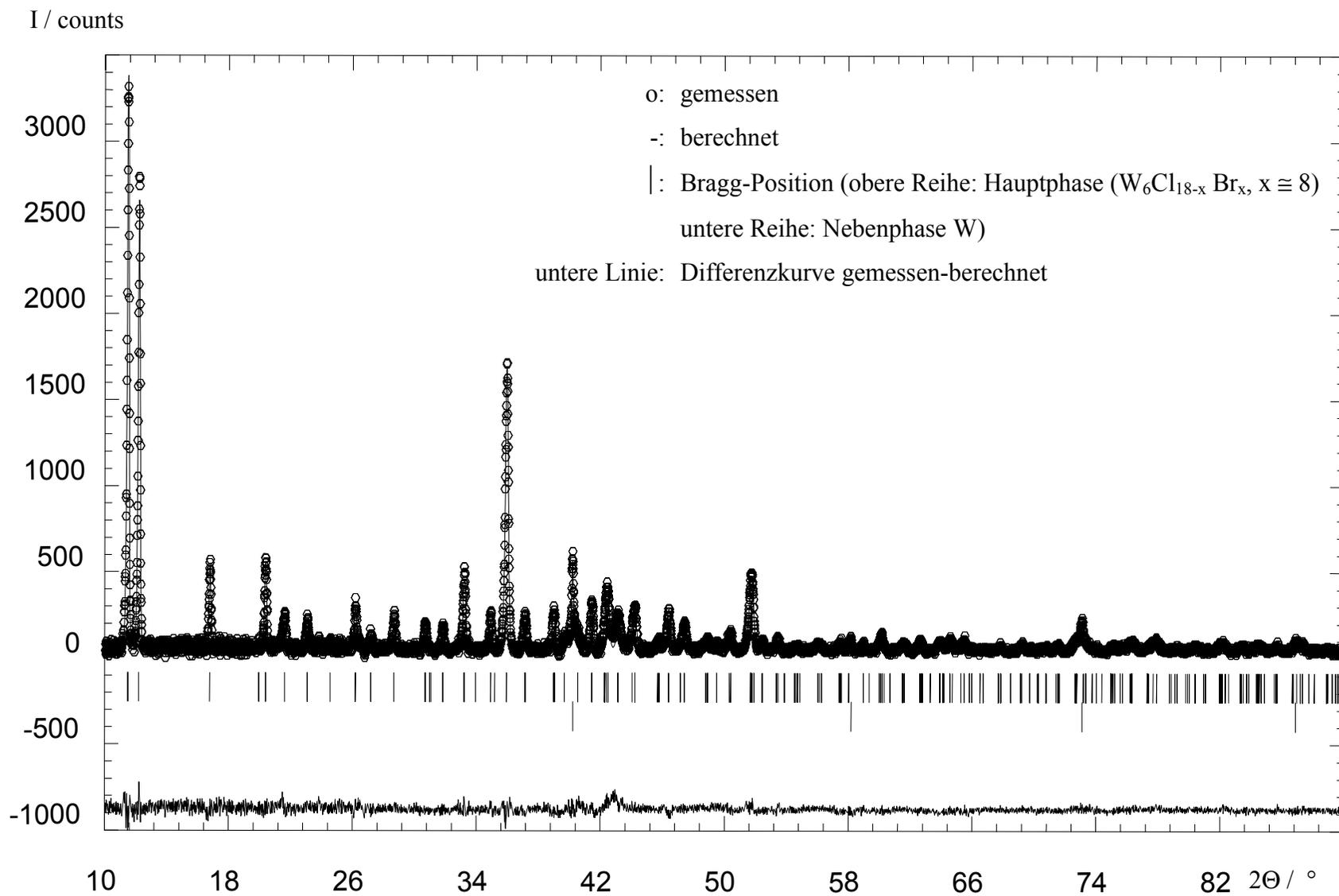


Abb. 20 Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm von bromiertem W_6Cl_{12} .

Tab. 11 Rietveldverfeinerung einer Röntgenaufnahme ($10^\circ < 2\Theta < 90^\circ$; Aufnahmezeit 2 Stunden, Schrittweite $0,01^\circ$) von bromiertem W_6Cl_{12} .

	Hauptphase	Nebenphase
Summenformel	$W_6Cl_{18-x}Br_x$ ($x \cong 8$)	W
Molmasse	1741,2 g/mol	183,8 g/mol
Temperatur	298 K	
Wellenlänge	154,0598 pm	
Kristallsystem	trigonal, hexagonale	kubisch
	Aufstellung	
Raumgruppe	$R\bar{3}$, Nr. 148	$Im\bar{3}m$, Nr. 229
Z	3	2
Gitterkonstanten	$a = b = 1539,6(2)$ pm $c = 862,9(1)$ pm	$a = b = c = 316,85(3)$ pm
Winkelbereich	$10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$	
Zahl der unabhängigen Reflexe	351	4
Zahl der verfeinerten Strukturparameter	18	2
R_{Bragg}	9,53 %	7,56 %
R_{wp}		19,1 %
R_p		13,0 %
χ^2		3,69

Tab. 12 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter von bromiertem W_6Cl_{12} .

	Wyckoff- Position	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} /$ pm^2	Besetzung
W	18f	0,0991(3)	-0,0149(3)	0,1410(4)	188(16)	1
Cl 1	18f	0,122(1)	-0,016(1)	-0,322(1)	110(66)	0,78(3)
Br 1	18f	0,122(1)	-0,016(1)	-0,322(1)	110(66)	0,22(3)
Cl 2	18f	0,249(1)	0,097(1)	-0,002(2)	404(73)	0,62(3)
Br 2	18f	0,249(1)	0,097(1)	-0,002(2)	404(73)	0,38(3)
Cl 3	18f	0,227(1)	-0,031(1)	0,303(1)	538(69)	0,25(3)
Br 3	18f	0,227(1)	-0,031(1)	0,303(1)	538(69)	0,75(3)

Tab. 13 Vergleich einiger Abstände (in pm) in W_6Cl_{18} , bromiertem W_6Cl_{12} und W_6Br_{18} .

	X = Cl	X = Cl/Br	X = Br*
Gitter-	a = 1493,53(4)	a = 1539,6(2)	a = 1572
konstanten / pm	b = 1493,53(4)	b = 1539,6(2)	b = 1572
	c = 845,53(2)	c = 862,9(1)	c = 882
W – X 1	238,0(5)	241(2)	n/a
	239,6(5)	244(2)	
W – X 2	239,0(6)	242(2)	n/a
	242,3(6)	243(2)	
W – X 3	241,7(6)	252(1)	n/a
W – W_{trig}^+	287,7(2)	286,4(6)	n/a
W – $W_{3z}^\#$	286,6(1)	294,1(6)	n/a

*: Gitterkonstanten aus der Literatur [14], Abstände für W_6Br_{18} sind nicht verfügbar.

+: W–W-Abstand in der trigonalen Fläche.

#: W–W-Bindung entlang der dreizähligen Achse im trigonalen Antiprisma.

4.6.3 Betrachtung der strukturellen Änderungen bei der Bromierung von W_6Cl_{12}

Die Überlegungen zu den strukturellen Vorgängen beim Übergang von $[W_6X_8^i]X_2^aX_{4/2}^a$ zu $[W_6X_{12}^i]X_6^a$ gliedern sich in die Betrachtung von a) der strukturellen Änderung der einzelnen Clustereinheiten und b) Änderungen der Kristallstruktur:

Da die Beschreibung der Strukturen von $Mo_6Br_{12} \cdot 2 H_2O$ [21] sowie W_6Br_{14} [12] maßgeblich dem Verständnis der strukturellen Änderungen beim Übergang vom $[M_6X_8]$ - zum $[M_6X_{12}]$ -Clustertyp dienen könnte, sollen hier die wichtigsten Charakteristika kurz beschrieben werden:

- $Mo_6Br_{12} \cdot 2 H_2O$ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I4/m$, Nr. 87, mit den Gitterkonstanten $a = b = 943,7(4)$ pm und $c = 1172,9(1)$ pm [21, 49]. Im Unterschied zu wasserfreiem Mo_6Cl_{12} sind in der Struktur von $Mo_6Br_{12} \cdot 2 H_2O$ die Verknüpfungen der Cluster über Halogenliganden aufgehoben und zwei Moleküle Wasser koordinieren transständig an zwei Ecken des Metalloctaeders, es liegen also isolierte $[Mo_6Br_8^i]Br_4^a(H_2O)_2^a$ -Einheiten vor (Struktur II in **Abb. 24**). $W_6Cl_{12} \cdot 2 H_2O$ ist isostrukturell zu $Mo_6Br_{12} \cdot 2 H_2O$ [30].
- W_6Br_{14} kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $Pn\bar{3}$, Nr. 201, mit den Gitterkonstanten $a = b = c = 1345,8(1)$ pm [12]. Im Vergleich zu $Mo_6Br_{12} \cdot 2 H_2O$ sind in der Struktur die H_2O -Moleküle durch Br-Liganden ersetzt und die formale Oxidationsstufe des Metalls beträgt 2,33. Es liegen also isolierte $[W_6Br_8^i]Br_6^a$ -Einheiten vor, die durch van der Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden (Struktur III in **Abb. 24**).

a) Strukturelle Änderung der einzelnen Clustereinheiten

In einem Fall konnten in einem Diffraktogramm (**Abb. 21**), welches direkt nach dem Öffnen der Ampulle aufgenommen wurde, neben den noch stark verbreiterten Reflexen der bromierten Verbindung einige scharfe Reflexe beobachtet werden, die nach kurzer Zeit verschwunden waren. Das Muster der markierten Reflexe konnte tetragonal indiziert werden, die Gitterkonstanten wurden für eine tetragonal innenzentrierte Zelle mit $a = b = 892,6(12)$ pm und $c = 1131(4)$ pm verfeinert. Indizierung und Verfeinerung sind allerdings sehr ungenau. Das markierte Reflexmuster ist ähnlich dem für $Mo_6Br_{12} \cdot 2 H_2O$ (Anhang, Seite 93) berechneten

Diffraktogramm. Es erscheint daher sinnvoll, daß die Bromierung von W_6Cl_{12} über eine Zwischenstufe $[W_6Cl_8^i]Cl_4^aBr_2^a$ erfolgt.

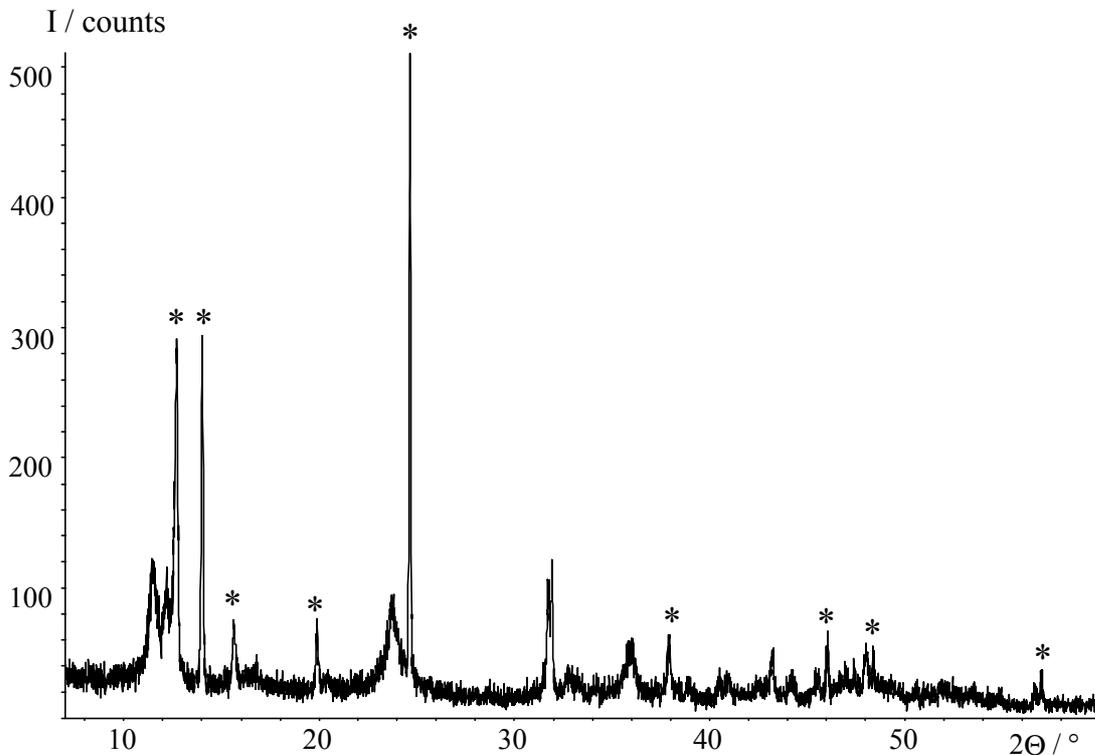


Abb. 21 Diffraktogramm von bromiertem W_6Cl_{12} , direkt nach Öffnen der Ampulle. Die mit * markierten Reflexe waren nach kurzer Zeit (1 Stunde) nicht mehr feststellbar; die Reflexe mit großer Halbwertsbreite deuten die Bildung von $W_6Cl_{18-x}Br_x$ ($x \cong 8$) an.

Der Mechanismus der Bromierung von W_6Cl_{12} kann folgendermaßen postuliert werden:

- Einlagerung von Br_2 zwischen die Schichten der W_6Cl_{12} -Struktur.
- Lösen der $Br-Br$ -Bindung und Bruch der $W_6-Cl^a-W_6$ -Brückenbindungen unter Ausbildung transständig- Br -substituierter $[W_6Cl_8^i]Cl_4^aBr_2^a$ -Einheiten.
- Verdrehung des oktaedrischen W_6 -Clusters und der Cl -Ligandensphäre gegeneinander und Anlagerung von vier weiteren Br -Liganden.

Dieser letzte Schritt kann auf zwei verschiedene Weisen erfolgen (**Abb. 22**), so daß sich die Verteilung der Br -Liganden auf die verschiedenen Positionen rechnerisch ermitteln läßt.

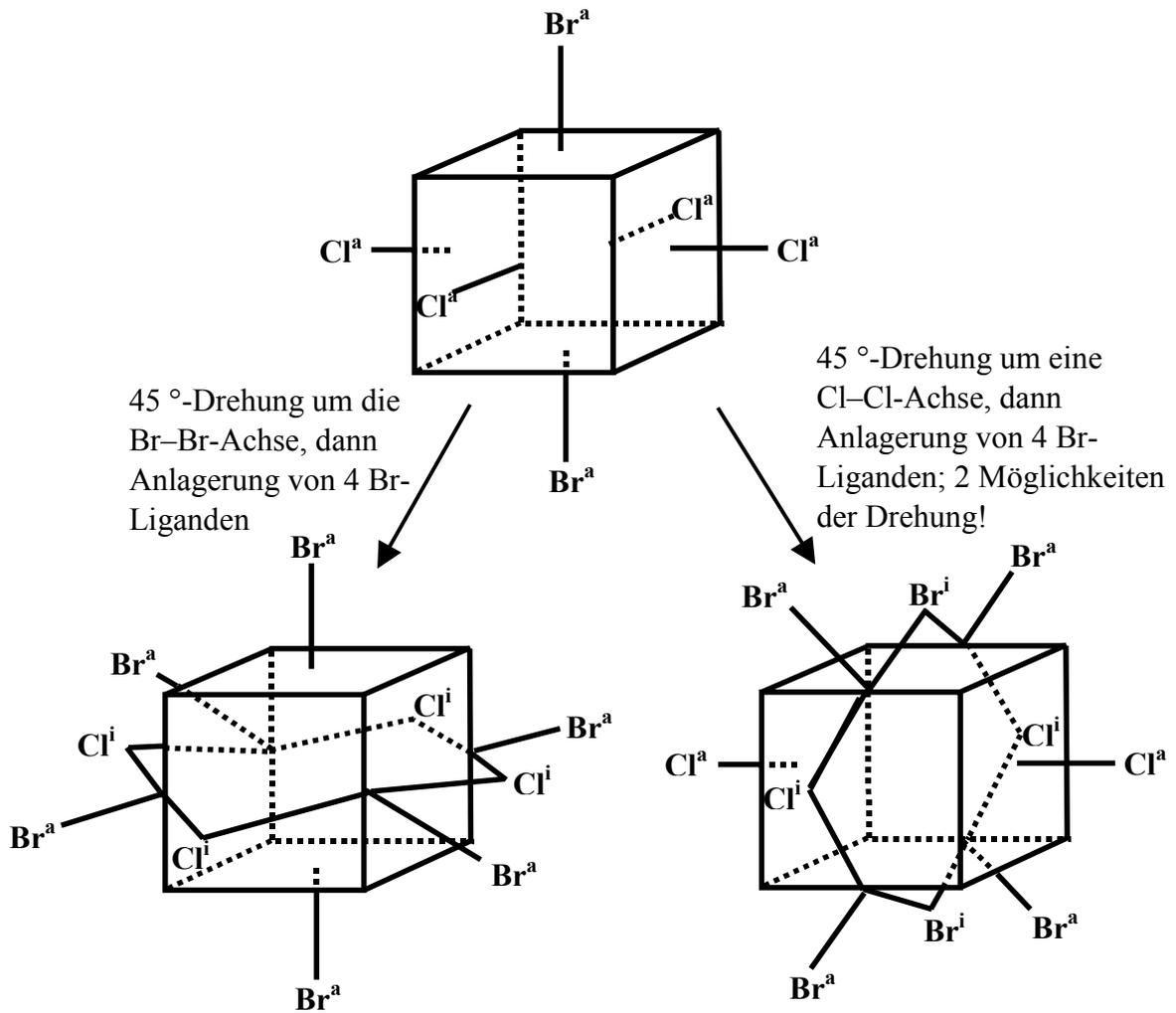


Abb. 22 Verdrehungen des oktaedrischen Metall-Clustergerüsts gegenüber der Halogen-Ligandensphäre beim Übergang vom $[M_6X_8]$ - zum $[M_6X_{12}]$ -Clustertyp.

Bei einer Drehung um die Br^a – Br^a -Achse liegen nach der anschließenden Anlagerung von vier weiteren Br-Liganden alle Br als Br^a vor. Bei Drehung um eine der Cl^a – Cl^a -Achsen werden die vor der Drehung angelagerten Br^a -Liganden zu Br^i , die nachfolgend angelagerten Br werden zu Br^a . Folglich werden bei Drehung um eine der Cl^a – Cl^a -Achsen immer zwei Cl zu Cl^a . Für ideal oktaedrische Anordnung der Metallionen in $W_6Cl_{12}Br_6$ bedeutet dies, daß 77,8 % aller äußeren bzw. 22,2 % aller inneren Ligandpositionen durch Br besetzt sind. Für eine trigonal prismatische Verzerrung des Metallclusters (**Abb. 23**) werden folglich je sechs Halogenliganden zu X 1 (überbrücken die Kanten der trigonalen Grundflächen) bzw. zu X 2 (überbrücken die Kanten des Antiprismas entlang der dreizähligen Drehachse) mit je 11,1 % statistischer Besetzung durch Br.

Da die X 2-Positionen in der untersuchten Probe im Vergleich zu den X 1-Positionen eine deutlich höhere Besetzung durch Br-Liganden aufweisen ($\text{Bes}_{\text{Br}2} = 38(3)\%$; $\text{Bes}_{\text{Br}1} = 22(3)\%$), erscheinen die langen W–W-Abstände entlang der dreizähligen Drehachse sinnvoll (**Abb. 23**).

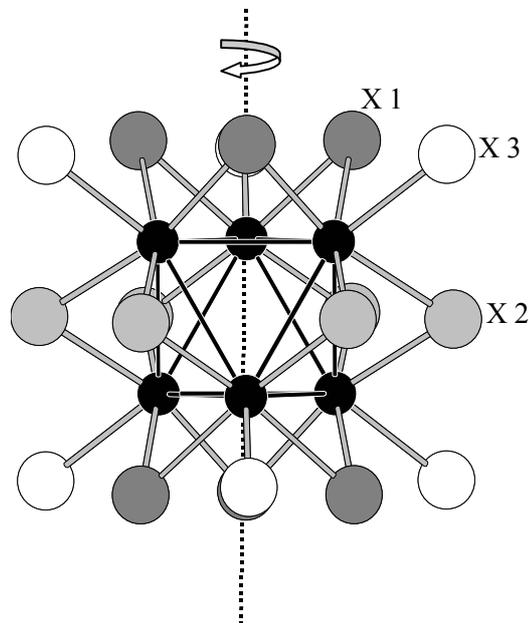


Abb. 23 Blick auf eine W_6X_{18} -Einheit; die dreizählige Drehachse ist eingezeichnet. W-Atome sind als schwarze, X 1 als mittelgraue, X 2 als hellgraue und X 3 als weiße Kugeln gezeichnet.

b) Änderungen in der Kristallstruktur

Die möglichen Änderungen der Kristallstruktur bei der Bildung von W_6X_{18} durch Halogenierung von W_6Cl_{12} sind schematisch in **Abb. 24** dargestellt. Im ersten Schritt werden die $\text{W}_6\text{-Cl}^a\text{-W}_6$ -Brückenbindungen unter Anlagerung von zwei Halogenliganden an jeden W_6 -Cluster gelöst und es bildet sich unter Verkippung der isolierten $[\text{W}_6\text{X}_8^i]\text{X}_6^a$ -Einheiten eine tetragonale (II) oder kubische (III) Struktur. Welche der beiden Strukturen tatsächlich gebildet wird, konnte bisher nicht geklärt werden. Im folgenden Schritt beginnt die Bildung des M_6X_{12} -Clustertyps unter weiterer Verkippung der $[\text{W}_6\text{X}_{12}^i]\text{X}_6^a$ -Einheiten und Ausbildung der hexagonalen (IV) Struktur mit kubisch dichtester Packung der Chloridionen. Dabei kann die Bildung der hexagonalen (IV) Struktur sowohl durch Verzerrung der tetragonalen (II) als auch der kubischen (III) Struktur erfolgen.

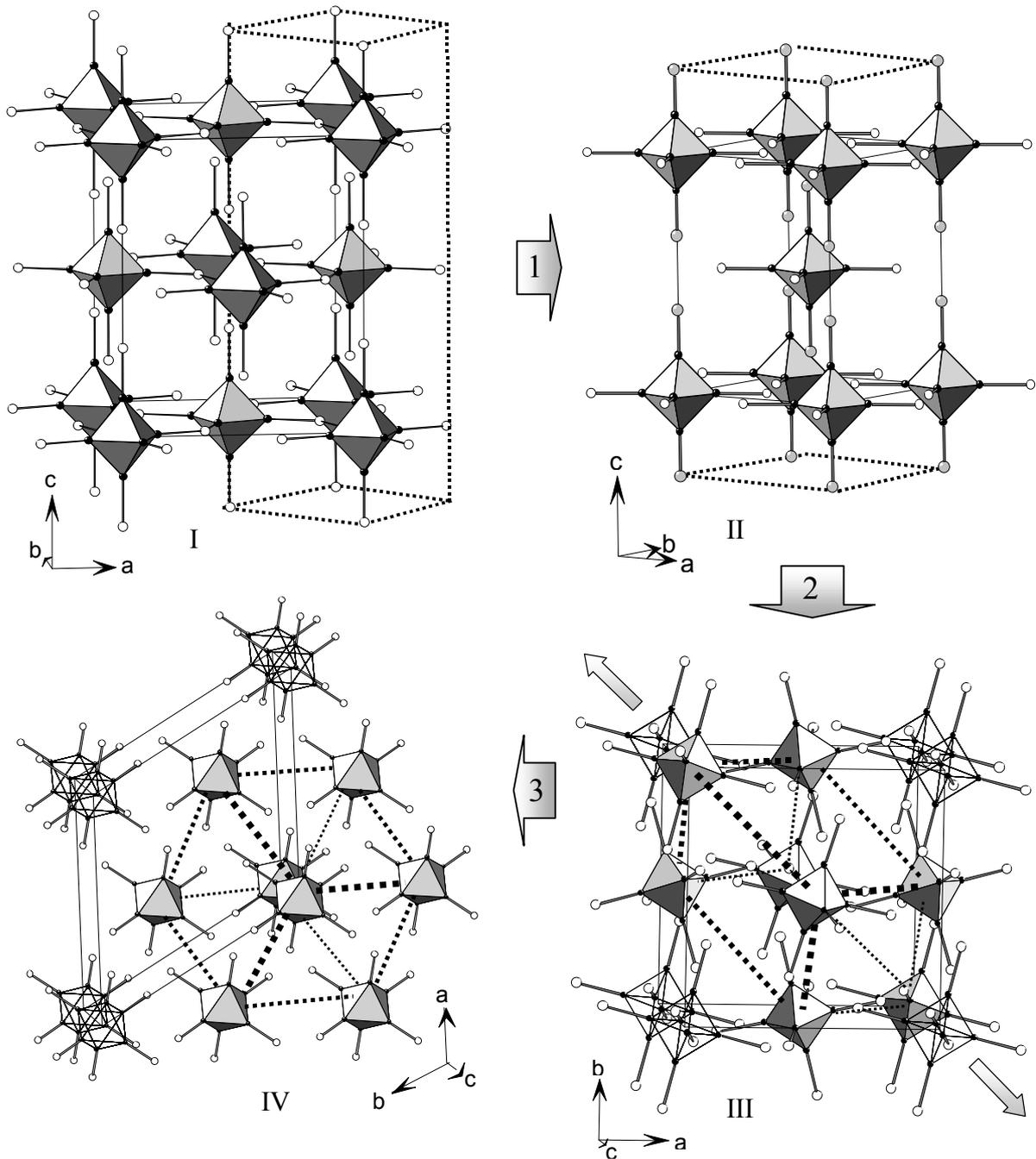


Abb. 24 Schematische Strukturänderungen beim Übergang von $[W_6X_8^i]X_2X_{4/2}^a$ (I, orthorhombisch) zu $[W_6X_8^i]X_4^a \cdot 2 H_2O$ (II, tetragonal; Schritt 1), $[W_6X_8^i]X_6^a$ (III, kubisch; Schritt 2) und $[W_6X_{12}^i]X_6^a$ (IV, hexagonal; Schritt 3). In den $[W_6X_8^i]X_6^a$ - und $[W_6X_{12}^i]X_6^a$ -Strukturausschnitten sind die zugehörigen rhomboedrischen Zellen (gestrichelte Zellkanten) eingezeichnet. Die Koordinatenkreuze bei III und IV beziehen sich auf die kubische bzw. hexagonale Aufstellung der Zellen. Auch ein direkter Übergang der orthorhombischen in die kubische Zelle mit anschließender rhomboedrischer Verzerrung oder der tetragonalen in die hexagonale Zelle ist denkbar.

4.6.4 Diskussion der Ergebnisse

Die mittleren Abstände in bromiertem W_6Cl_{12} sind wie erwartet größer als die in der isostrukturellen Verbindung W_6Cl_{18} ; für W_6Br_{18} sind nur Gitterkonstanten aus der Literatur erhältlich. Diffraktogramme, welche nach zwei Stunden Luftexposition von bromiertem W_6Cl_{12} aufgezeichnet wurden, zeigen sehr breite Reflexe und lassen sich nicht mehr zufriedenstellend indizieren. Weitere Bromierungen mit unterschiedlichen Mengen eingesetzten Broms zeigen eine Phasenbreite für das Verhältnis von Cl- zu Br-Liganden; ein vollständiger Austausch der Halogenliganden wurde allerdings nicht beobachtet. Bei der untersuchten Verbindung waren offensichtlich bereits einige innere Chlor- durch Bromliganden ersetzt. (Summe der Besetzungen von Br: 1,35; entsprechend $W_6Cl_{9,9}Br_{8,1}$). Bereits früher durchgeführte Untersuchungen [49] zum Ligandenaustausch von Cl durch Br an $[Mo_6Cl_8]Cl_6^{a,2-}$ -Ionen zeigen eine rein statistische Verteilung der substituierten Br-Liganden auf die inneren und äußeren Ligandpositionen. Es ist daher denkbar, daß schon vor dem Übergang vom $[M_6X_8]$ -Typ zum $[M_6X_{12}]$ -Typ (Schritte 2 bzw. 3 in **Abb. 24**) einige Cl^i durch Br ersetzt waren.

Bei einer entsprechenden Reaktion ($T = 180\text{ °C}$) mit fünf Tropfen Brom und einer Reaktionszeit von zehn Tagen konnte die Bildung von WBr_6 und elementarem Wolfram beobachtet werden, damit scheint die vollständige Substitution unter Bildung von W_6Br_{18} unter den angewendeten Bedingungen unwahrscheinlich. Auch in der Literatur [47] wird die Synthese von W_6Br_{18} durch Bromierung von W_6Br_{12} nur bei Temperaturen unter 120 °C beobachtet, bei höheren Temperaturen wird WBr_6 gebildet.

4.7 Precursoren für Metallcarbide

In der Literatur sind Übergangsmetallclusterverbindungen beschrieben, die als interstitielles Atom im Clusterzentrum Kohlenstoff, Bor, Wasserstoff oder andere Elemente beinhalten [50, 51, 52]. Im Fall von C als interstitielles Atom haben diese Verbindungen Fragmente der entsprechenden Metallcarbide bereits vorgeprägt und man kann davon ausgehen, daß sie unter relativ milden Bedingungen thermisch zu Carbiden zersetzt werden können.

Von besonderem Interesse waren die Verbindungen Ti_6CCl_{14} [53] und W_6CCl_{18} [54]. Die Verwandtschaft der Strukturen dieser Verbindungen mit den entsprechenden Metallcarbiden ist in den **Abb. 25** und **Abb. 26** dargestellt. (Metallatome sind schwarz, innere Cl-Liganden hellgrau, äußere Cl-Liganden weiß, Kohlenstoff mittelgrau dargestellt).

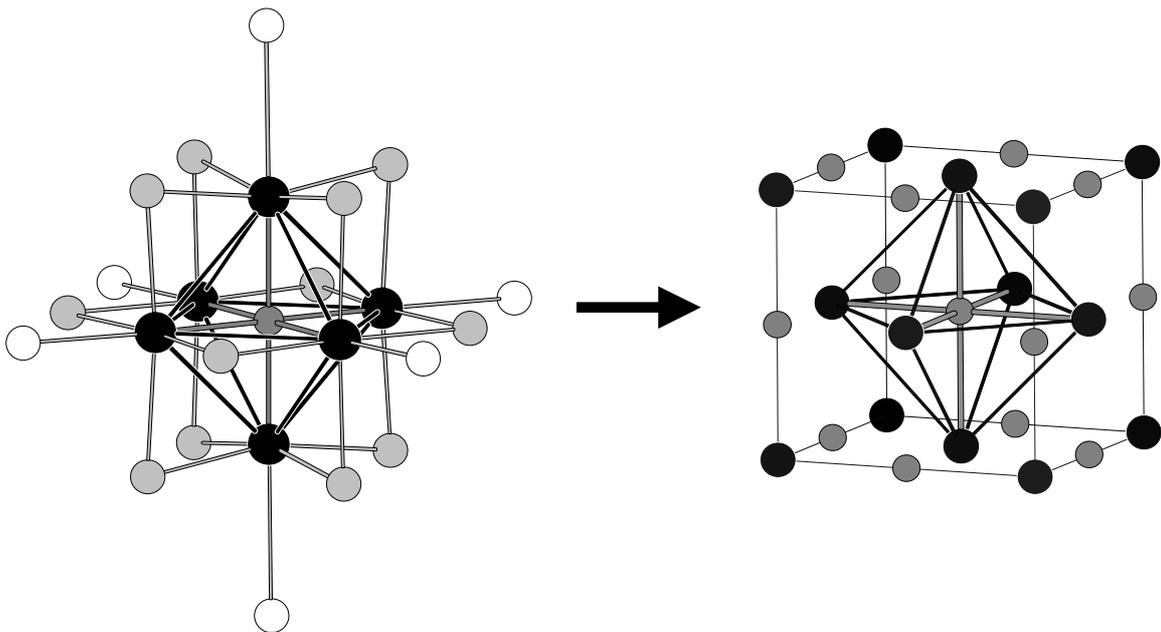


Abb. 25 Ausschnitt aus den Strukturen von Ti_6CCl_{14} und TiC .

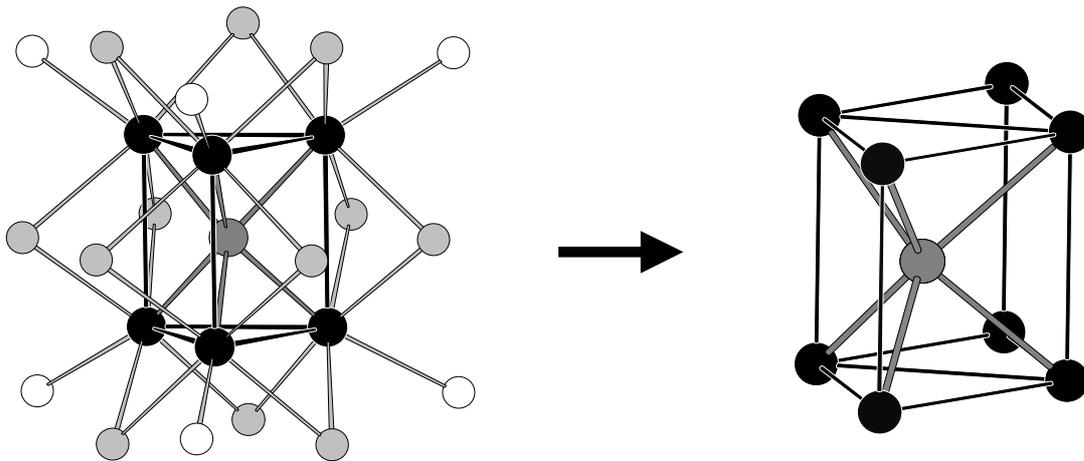


Abb. 26 Vergleich der Strukturen von W_6CCl_{18} und WC.

Die Synthesen der beiden als Precursoren gedachten Verbindungen wurden auf die unterschiedlichsten Weisen angegangen. Zum einen wurden die in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden mehrfach durchgeführt und zusätzlich in Bezug auf Temperatur, Temperaturgradienten, Wahl der Reaktionscontainer und Reaktionszeiten mannigfaltig variiert. Bei all diesen Synthesewegen wurde von der höher oxidierten Form der Metallhalogenide ausgegangen, welche durch geeignete Reduktionsmittel (Na, Ca, W, andere milde Reduktionsmittel) und der Gegenwart von Kohlenstoffquellen (Graphit, amorphem Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffen, CaC_2 , Li_2C_2 , C_6Cl_6 , CCl_4 etc.) zu den gewünschten Produkten umgesetzt werden sollten.

Ein zweiter Syntheseansatz ging von den bereits in niedriger Oxidationsstufe vorliegenden Metallhalogeniden W_6Cl_{12} bzw. den reinen Metallen (Ti) aus, die in Gegenwart der o. g. Kohlenstofflieferanten und Oxidationsmitteln (Cl_2 , CCl_4 , C_6Cl_6 , höhere Metallhalogenide) zu den Precursoren reagieren sollten.

Diese Versuche führten in keinem Falle zu einer reproduzierbaren Synthesemöglichkeit der Precursoren. Die Vermutung, daß bisher nicht bekannte Verunreinigungen der Ausgangsverbindungen die Bildung der Precursoren beeinflussen, liegt daher nahe.

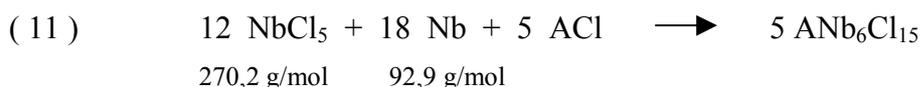
4.8 ANb_6Cl_{15} (A = K, Rb, Cs)

Bei der Untersuchung von ternären metallreichen Niob-Halogen-Verbindungen wurden die Verbindungen ANb_6Cl_{15} (A = K, Rb, Cs) einkristallin erhalten. Die Verbindungen mit A = K, Rb [55] und Cs [56] wurden bereits beschrieben, die Synthesen und Strukturen der Verbindungen mit A = Li [57], Na [58], In und Tl [59] wurden kürzlich berichtet.

4.8.1 Synthese

Aufgrund ihrer Empfindlichkeit wurden alle Ausgangsverbindungen unter Schutzgas gehandhabt.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgt durch Reaktion formelgemäßer Mengen von ACl (A = K, Rb, Cs) nach



Alle Ansätze wurden auf 0,2 g Produkt berechnet. Die Eduktgemenge wurden in einer am Vakuum abgeschmolzenen Quarzglasampulle mit einer Heizrate von 10 K/h in einem Röhrenofen auf 760 °C erhitzt. Nach sechs Stunden Reaktionszeit wurde der Ofen abgeschaltet und die Ampulle nach Abkühlen auf RT unter Schutzgas geöffnet. Aus dem röntgenreinen Kristallpulver wurden dunkle, parallelepiped-förmige Kristalle herausgesucht, in Glaskapillaren eingeschmolzen und röntgenographisch untersucht.

4.8.2 Charakterisierung

Die ausgesuchten Kristalle wurden mit einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer ($Mo_{K\alpha}$ -Strahlung) vermessen. In **Tab. 14** bis **Tab. 16** sind die Parameter der Strukturverfeinerungen angegeben. Atomlagen, isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter sind im Anhang aufgelistet.

4.8.3 Beschreibung der Strukturen

Grundstrukturprinzip der Verbindungen ist ein dreidimensionales Netzwerk aus zwei Sorten senkrecht zueinander stehender, über Cl^a -Brücken verknüpfter Nb_6 -Oktaederketten, wie es

auch in den Strukturen von $\text{KZr}_6\text{CCl}_{15}$ und $\text{CsKZr}_6\text{BCl}_{15}$ [60] vorkommt. Eine Sorte dieser Ketten liegt parallel zur a-Achse und wird durch gewinkelte Cl^a -Brücken (Winkel Nb2–Cl1–Nb2: K-Verbindung: $137,3(1)^\circ$; Rb-Verbindung: $138,6(2)^\circ$; Cs-Verbindung: $141,2(2)^\circ$) verknüpft. Die zweite Sorte dieser Ketten liegt parallel zur c-Achse und wird durch lineare Cl^a -Brücken verknüpft.

a) $\text{KNb}_6\text{Cl}_{15}$

Tab. 14 Daten der Strukturverfeinerung von $\text{KNb}_6\text{Cl}_{15}$.

Summenformel	$\text{K}_{0,77}\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}$
Molgewicht	1128,31 g/mol
Meßtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch; Pmma, Nr. 51
Zellkonstanten	a = 1780,1(2) pm b = 1341,4(1) pm c = 925,5(1) pm
Zellvolumen	2210,1(4) Å ³
Formeleinheiten Z; röntg. Dichte	4; 3,391 g/cm ³
Absorptionskoeffizient; Transmissionsbereich	4,995 mm ⁻¹ ; 0,285 - 0,388
F(000)	2080
Kristallgröße	0,20 x 0,38 x 0,45 mm
Meßbereich 2 Θ	3,5 – 55,0 °
Indizierungsbereich	-1 ≤ h ≤ 23, -1 ≤ k ≤ 17, -12 ≤ l ≤ 1
Absorptionskorrektur	Psi-Scan
Reflexe gesamt; unabhängig	3495; 2727
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an F ²
gemessene Reflexe; verfeinerte Parameter	2727; 117
Gütefaktoren: [2283 Reflexe mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	$R_1 = 0,028$, $wR_2 = 0,050$
[alle 2727 Reflexe]	$R_1 = 0,039$, $wR_2 = 0,052$
Extinktionskoeffizient	0,00042(3)
Restelektronendichte max.; min.	0,829; -0,629 e/pm ³ ·10 ⁻⁶

In KNb_6Cl_{15} liegen die K-Ionen in Kanälen (**Abb. 27**), die durch die räumliche Anordnung der linearen und gewinkelten Nb_6 -Oktaederketten in der Struktur gebildet werden. Für K wurde eine Lage gefunden; diese ist zu 77 % besetzt.

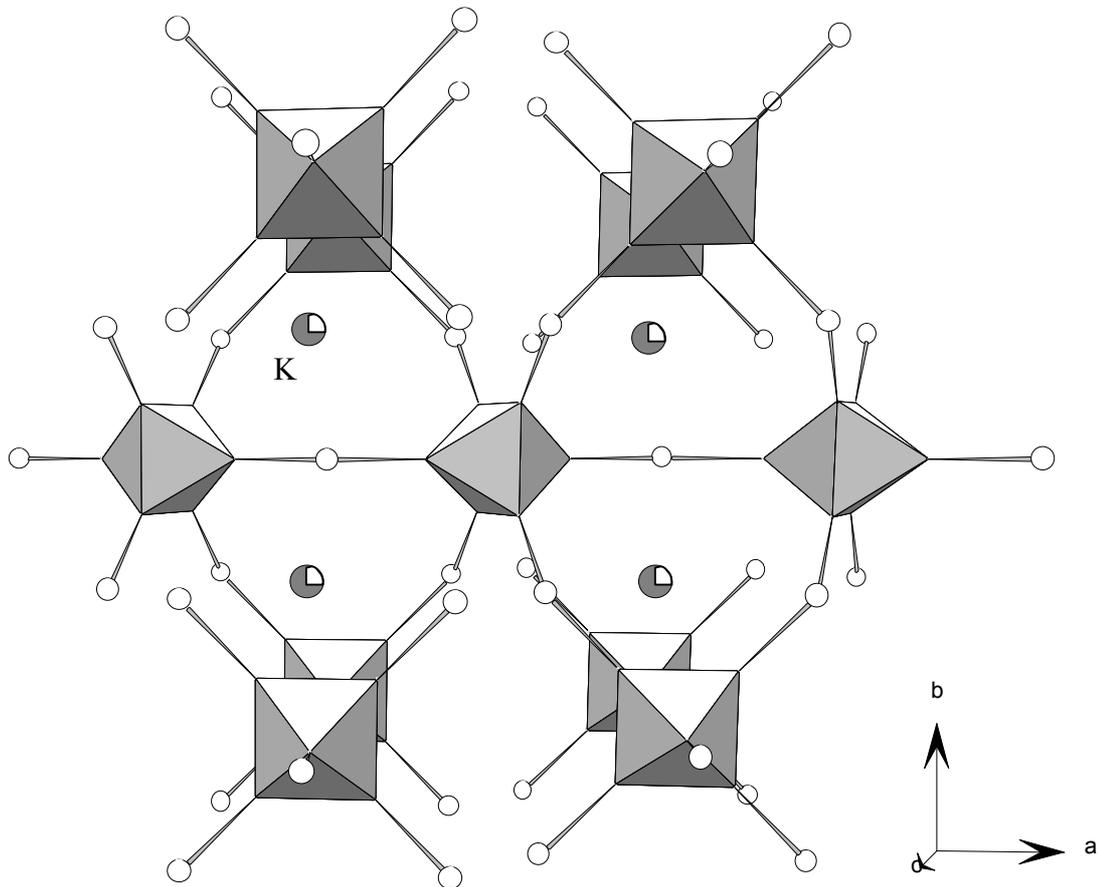


Abb. 27 Ausschnitt aus der Struktur von KNb_6Cl_{15} . Innere Liganden Cl^- sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeichnet. Dunkel unterlegte Bereiche im K-Symbol spiegeln die verfeinerte Besetzung in % wider (ausgefüllter Kreis = 100 %).

b) $\text{RbNb}_6\text{Cl}_{15}$ Tab. 15 Daten der Strukturverfeinerung von $\text{RbNb}_6\text{Cl}_{15}$.

Summenformel	$\text{RbNb}_6\text{Cl}_{15}$
Molgewicht	1174,68 g/mol
Meßtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch; Pmma, Nr. 51
Zellkonstanten	a = 1783,5(1) pm b = 1341,35(9) pm c = 921,42(6) pm
Zellvolumen	2204,3(3) Å ³
Formeleinheiten Z; röntg. Dichte	4; 3,540 g/cm ³
Absorptionskoeffizient; Transmissionsbereich	7,014 mm ⁻¹ ; 0,6312 - 0,8317
F(000)	2152
Kristallgröße	0,15 x 0,20 x 0,20 mm
Meßbereich 2 Θ	4,0 - 55,0 °
Indizierungsbereich	-23 ≤ h ≤ 1, -1 ≤ k ≤ 17, -11 ≤ l ≤ 1
Absorptionskorrektur	Psi-Scan
Reflexe gesamt; unabhängig	3489; 2723
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an F ²
gemessene Reflexe; verfeinerte Parameter	2723; 123
Gütefaktoren: [1991 Reflexe mit F _o ² > 2σ(F _o ²)]	R ₁ = 0,047, wR ₂ = 0,095
[alle 2723 Reflexe]	R ₁ = 0,074, wR ₂ = 0,106
Extinktionskoeffizient	0,00078(6)
Restelektronendichte max.; min,	3,367; -1,969 e/pm ³ · 10 ⁻⁶

Für die Struktur von $RbNb_6Cl_{15}$ wurden für Rb fünf Lagen verfeinert. Die Rb 3-Lage entspricht der K-Lage in KNb_6Cl_{15} , ist aber nur zu 14 % besetzt.

Rb 2 und Rb 2' (Abstand 79(1) pm) liegen entlang der langen Flächendiagonale einer Raute (**Abb. 31**), die von den Schwerpunkten der Nb_6 -Oktaeder der linearen Oktaederketten begrenzt wird; jede dieser Positionen ist zu 24 % besetzt.

Rb 1 und Rb 1' (Besetzung 80 % bzw. 20 %; Abstand 53(2) pm) liegen auf der langen Flächenhalbierenden eines Rechtecks (**Abb. 30**), das von den Schwerpunkten der Nb_6 -Oktaeder der gewinkelt verbrückten Oktaederketten begrenzt wird.

Während der letzten Verfeinerungszyklen wurden die Besetzungen aller Rb-Lagen so festgelegt, daß eine Gesamtbesetzung von 1,0 erhalten wurde.

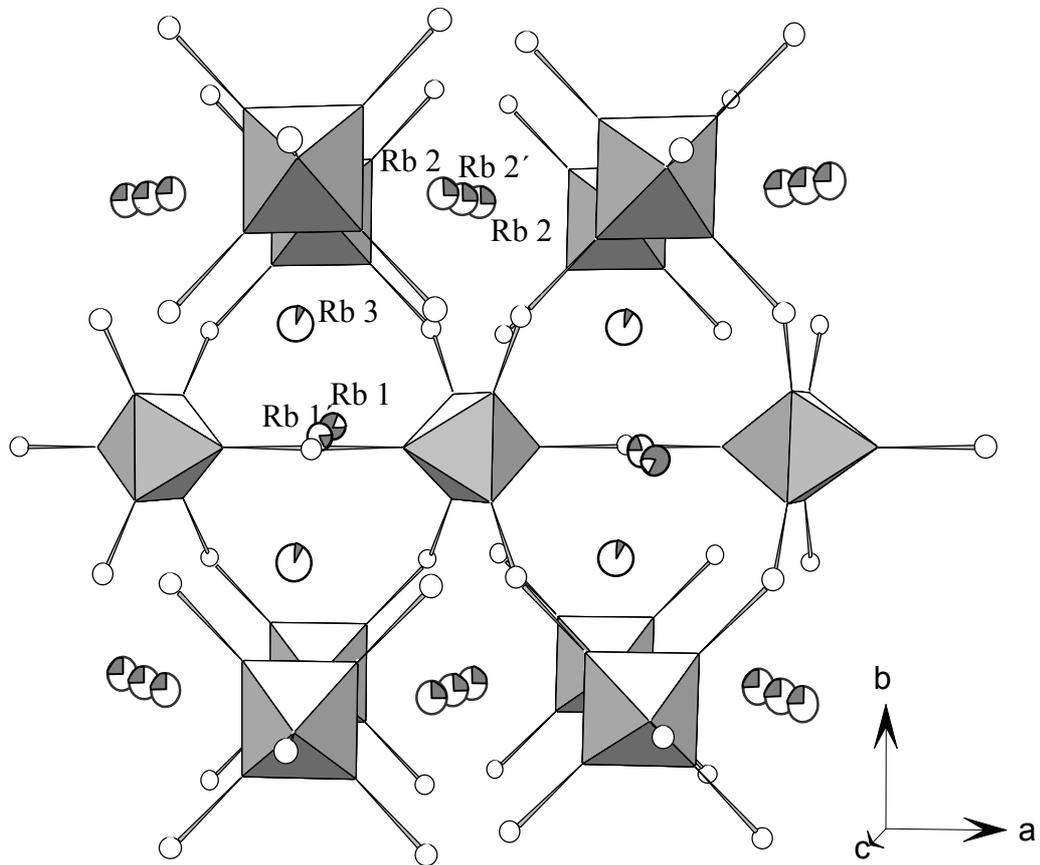


Abb. 28 Ausschnitt aus der Struktur von $RbNb_6Cl_{15}$. Innere Liganden Cl^I sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeichnet. Dunkel gefärbte Bereiche in den Rb-Symbolen spiegeln die verfeinerte Besetzung in % wider (Rb1: 80 %, Rb1': 20 %, Rb2: 24 %, Rb2': 24 %, Rb3: 14 %).

c) **CsNb₆Cl₁₅****Tab. 16** Daten der Strukturverfeinerung von CsNb₆Cl₁₅.

Summenformel	CsNb ₆ Cl ₁₅
Molgewicht	1222,12 g/mol
Meßtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch; Pmma, Nr. 51
Zellkonstanten	a = 1789,5(2) pm b = 1343,97(10) pm c = 924,37(11) pm
Zellvolumen	2223,1(4) Å ³
Formeleinheiten Z; röntg. Dichte	4; 3,651 g/cm ³
Absorptionskoeffizient; Transmissionsbereich	6,393 mm ⁻¹ ; 0,6078 - 0,9539
F(000)	2224
Kristallgröße	0,05 x 0,20 x 0,20 mm
Meßbereich 2 Θ	4,0 - 55,0 °
Indizierungsbereich	-23 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 12
Absorptionskorrektur	Psi-Scan
Reflexe gesamt; unabhängig	2745; 2745
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an F ²
gemessene Reflexe; verfeinerte Parameter	2745; 124
Gütefaktoren: [1849 Reflexe mit F _o ² > 2σ(F _o ²)]	R1 = 0,039, wR2 = 0,067
[alle 2745 Reflexe]	R1 = 0,078, wR2 = 0,079
Extinktionskoeffizient	0,00264(8)
Restelektronendichte max.; min.	2,038; -1,814 e/pm ³ ·10 ⁻⁶

Für die Struktur von $CsNb_6Cl_{15}$ wurden für Cs vier Lagen verfeinert. Die Cs 3-Lage entspricht der K-Lage in KNb_6Cl_{15} , ist aber nur zu 1,5 % besetzt.

Die Cs 1-Lage ist voll besetzt und liegt analog der Rb 1-Lage im Zentrum eines Rechtecks (**Abb. 30**), das von den Schwerpunkten der Nb_6 -Oktaeder der gewinkelt verbrückten Oktaederketten begrenzt wird.

Cs 2 und Cs 2' (Abstand 94,5(4) pm) liegen wie die Rb 2-Lagen entlang der langen Flächen-diagonale der Raute (**Abb. 31**), die von den Schwerpunkten der Nb_6 -Oktaeder der linearen Oktaederketten begrenzt wird; jede dieser Lagen ist zu 40 % (Cs 2) bzw. 17 % (Cs 2') besetzt. Während der letzten Verfeinerungszyklen wurden die Besetzungen aller Cs-Lagen so festgelegt, daß eine Gesamtbesetzung von 1,0 erhalten wurde.

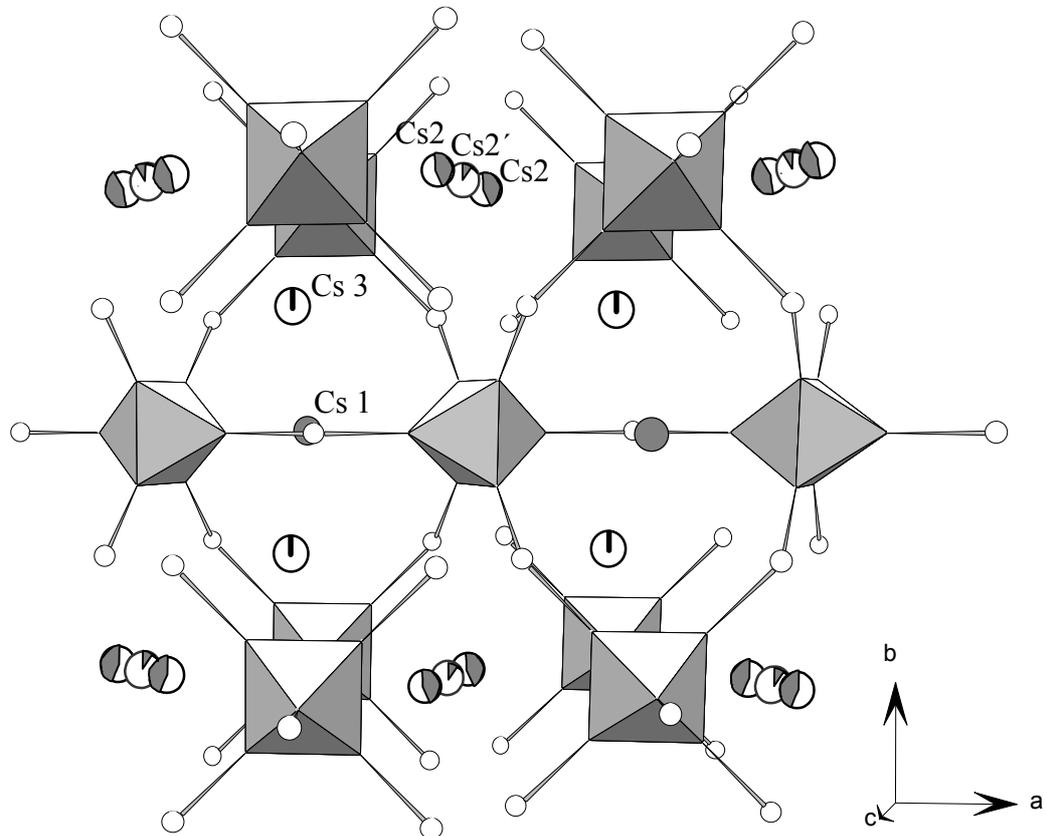


Abb. 29 Ausschnitt aus der Struktur von $CsNb_6Cl_{15}$. Innere Liganden Cl^I sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeichnet. Dunkel gefärbte Bereiche in den Cs-Symbolen spiegeln die verfeinerte Besetzung in % wider (Cs 1: 100 %, Cs 2: 40 %, Cs 2': 17 %, Cs 3: 1,5 %).

d) Orientierung der A 1- und A 2-Lagen in den Elementarzellen von ANb_6Cl_{15}

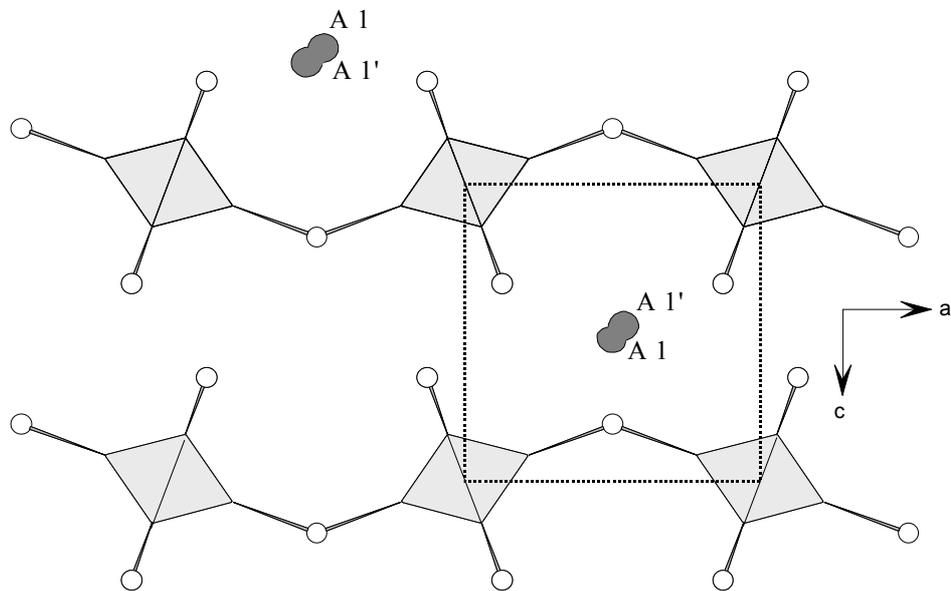


Abb. 30 Position von Rb 1', Rb 1 und Cs 1 in ANb_6Cl_{15} . Rb 1, Rb 1' und Cs 1 sind 2f-Lagen mit mm_2 -Punktsymmetrie. Die A 1'-Lage ist in $CsNb_6Cl_{15}$ nicht vorhanden.

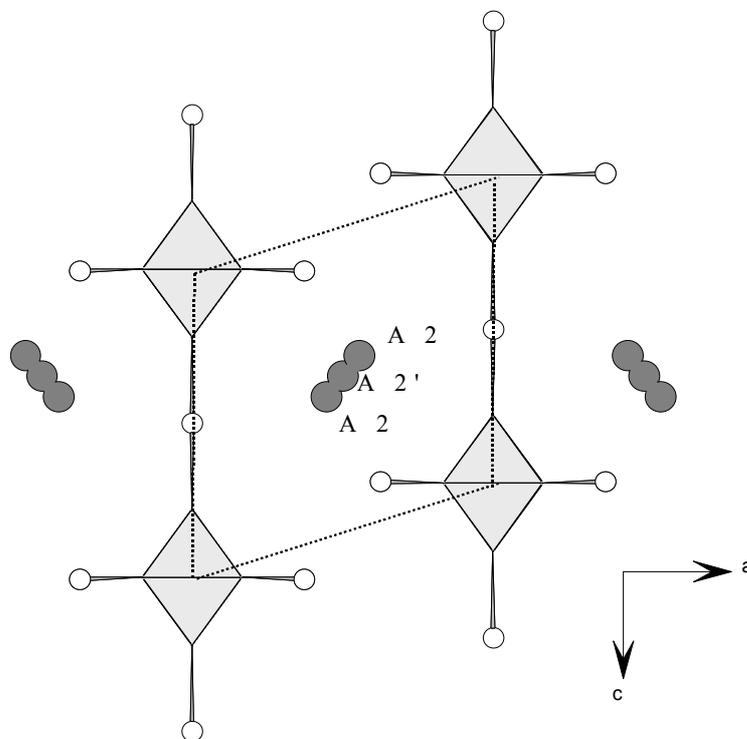


Abb. 31 Position von A 2 und A 2' (A = Rb, Cs) in ANb_6Cl_{15} . A 2 ist eine 4i-Lage mit m_y -Punktsymmetrie, A 2' ist eine 2c-Lage mit $2/m_y$ -Punktsymmetrie.

e) Koordinationspolyeder der Kationen

Das Polyeder um K, Rb 3 und Cs 3 in ANb_6Cl_{15} stellt einen zweifach überdachten verzerrten Würfel dar. Das Kation liegt auf einer 4k-Lage mit m_x -Punktsymmetrie.

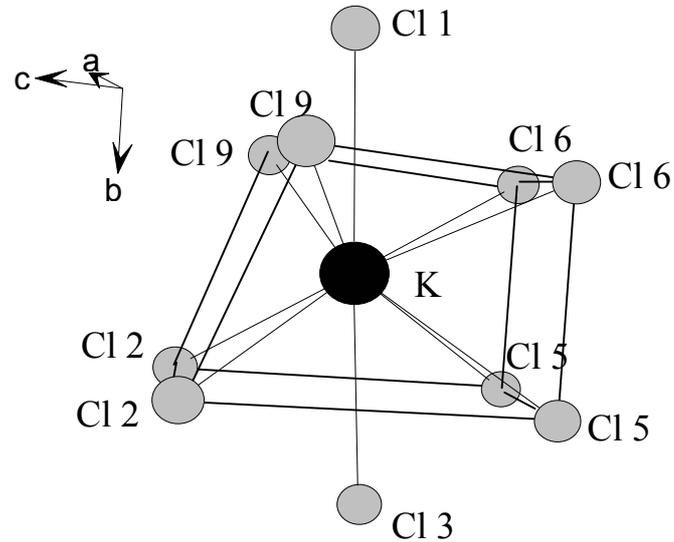


Abb. 32 Koordinationspolyeder um K in KNb_6Cl_{15} ; die Polyeder um Rb 3 und Cs 3 in $RbNb_6Cl_{15}$ bzw. in $CsNb_6Cl_{15}$ sind ähnlich.

Die Abstände (in pm) sind:

	K	Rb 3	Cs 3
Cl 1	328,7(2)	332,5(9)	327(8)
Cl 2, 2x	320,5(2)	316,2(8)	312(6)
Cl 3	342,4(2)	338,8(9)	346(8)
Cl 5, 2x	338,4(2)	334,2(8)	345(6)
Cl 6, 2x	329,4(2)	327,4(8)	335(6)
Cl 9, 2x	330,4(2)	332,7(5)	326(4)

Das Koordinationspolyeder um A 2 und A 2' in $\text{ANb}_6\text{Cl}_{15}$ (A = Rb, Cs) besitzt eine recht ungewöhnliche Form (**Abb. 33**): A 2' (2c-Lage, $2/m_y$ -Punktsymmetrie) und A 2 (4i-Lage, m_y -Symmetrie; Abstände 78,5(10) pm (für Rb) bzw. 94,5(4) pm (für Cs)) liegen auf einer Achse, die schräg in einem aus vier Cl 5 und zwei Cl 8 gebildeten Sechseck liegt. Zwei Cl 11 überdachen diese Fläche; ihre Verbindungsachse liegt aber nicht senkrecht zu der Sechseckfläche.

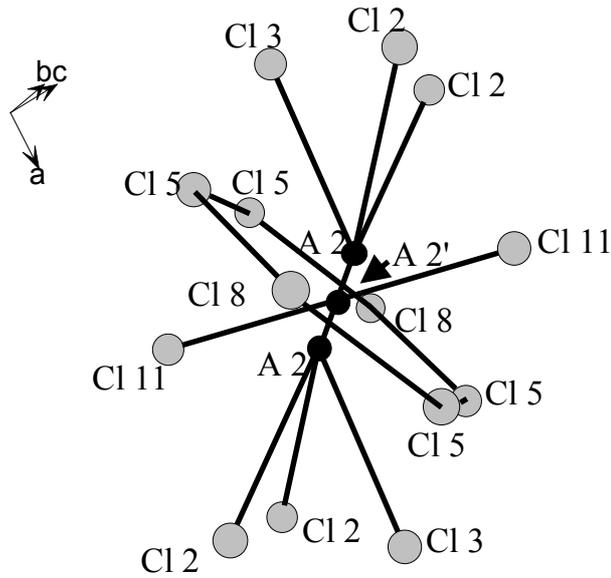


Abb. 33 Koordinationspolyeder um A 2 bzw. A 2' (A = Rb, Cs) in $\text{ANb}_6\text{Cl}_{15}$.

Die Abstände (in pm) sind:

A	Rb 2	Rb 2'	Cs 2	Cs 2'
Cl 11, 2x	297,8(11)	334,1(3)	297,1(5)	343,7(4)
Cl 11, 2x	383,3(1)	-	407,2(5)	-
Cl 2, 2x	409,5(3)	-	394,4(4)	-
Cl 3	404,7(2)	-	396,5(3)	-
Cl 5, 2x	315,8(9)	333,4(2)	324,9(3)	338,7(2)
Cl 5, 2x	367,2(9)	-	376,6(3)	-
Cl 8, 2x	338,1(4)	328,9(3)	343,9(3)	330,6(3)
A 2 – A 2'	78,5(10)		94,5(4)	

Rb 1 und Rb 1' (2f-Lagen, $mm2$ -Punktsymmetrie; Abstand 53(2) pm) bzw. Cs 1 (2f-Lage, $mm2$ -Punktsymmetrie) liegen der Mitte eines Pyramidenstumpfes, dessen Grundflächen aus vier Cl 9 und vier Cl 6 gebildet werden. Die Seitenflächen und die aus Cl 9 gebildete Grundfläche des Pyramidenstumpfes werden von je zwei Cl 4 und zwei Cl 7 bzw. von Cl 1 überdacht.

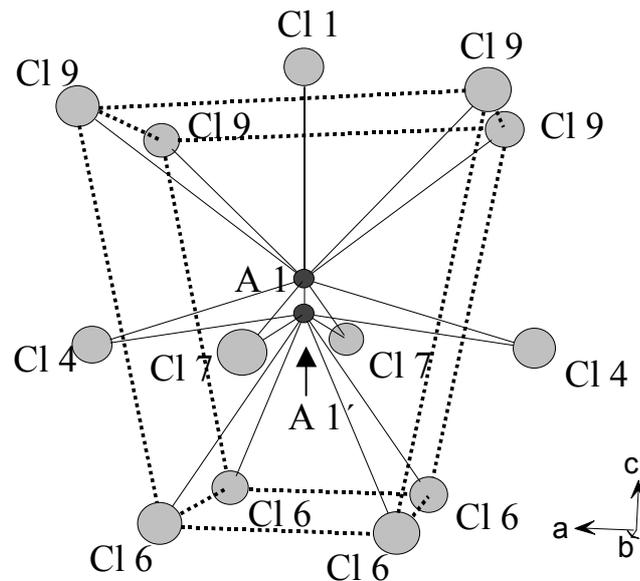


Abb. 34 Koordinationspolyeder um A 1 und A 1' (A = Rb, Cs) in ANb_6Cl_{15} . Für A = Cs ist nur A 1 besetzt.

Die Abstände (in pm) sind:

	Rb 1	Rb 1'	Cs 1
Cl 1	324,6(7)	378(2)	337,7(4)
Cl 4, 2x	343,4(3)	331,2(4)	350,4(3)
Cl 6, 4x	-	377(2)	417,1(4)
Cl 7, 2x	342,6(3)	330,8(4)	343(1)
Cl 9, 4x	408,3(3)	-	411,5(2)
Rb 1 – Rb 1'	53(2)		

4.8.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Struktur von $\text{KNb}_6\text{Cl}_{15}$ konnte aus Einkristalldaten gelöst werden.

Bei Betrachtung der Strukturen stellt sich die Frage, ob die ungewöhnliche Verteilung der A-Kationen (in $\text{RbNb}_6\text{Cl}_{15}$ und $\text{CsNb}_6\text{Cl}_{15}$) und die Fehlbesetzung der K-Positionen in $\text{KNb}_6\text{Cl}_{15}$ zufällig oder systematisch bedingt sind. Die Ergebnisse der durchgeführten Strukturberechnungen bestätigen die bereits in unveröffentlichten Arbeiten [55, 56] berichteten Daten (für $A = \text{Rb}, \text{Cs}$). Besonderes Augenmerk bei den Strukturanalysen war auch die Berücksichtigung einer möglichen Überstruktur. Es wurden aber keine Reflexe gefunden, die auf eine Überstruktur hindeuten.

Die untersuchten Verbindungen kristallisieren isotyp zu $\text{InNb}_6\text{Cl}_{15}$ und $\text{TlNb}_6\text{Cl}_{15}$ [59]. In diesen Strukturen sind die Kationpositionen vollständig besetzt und nicht über mehrere Lagen fehlgeordnet. In $\text{CsKZr}_6\text{BCl}_{15}$ [60] wurden für die Kation-Positionen drei Lagen berichtet: die erste Lage (K, 4k) entspricht der A-4k-Lage bzw. den A3-4k-Lagen in $\text{ANb}_6\text{Cl}_{15}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), die zweite Lage entspricht den A1-2f-Lagen in $\text{ANb}_6\text{Cl}_{15}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$); die dritte Lage ist eine 2c-Position. Das Schwingungsellipsoid von Cs 2 auf dieser 2c-Lage besitzt nahezu dieselbe Koordination wie die Kombination der in $\text{ANb}_6\text{Cl}_{15}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) gefundenen A 2 und A 2'-Lagen. Genauere Messungen machten eine Spaltung dieser Lage in zwei kristallographisch unterschiedliche, eng beieinander liegende Lagen möglich. Auch in der Literatur [60] wird dieses Phänomen nicht einem Fehler in der Wahl der Raumgruppe, sondern einer echten Fehlordnung der Kation-Positionen in der Kristallstruktur zugeschrieben.

Die formal identischen Verbindungen $\text{ANb}_6\text{Cl}_{15}$ mit $A = \text{Li}$ [57] bzw. Na [58] kristallisieren in kubischen Raumgruppen. Ein Grund für das Auftreten der ein oder anderen Struktur könnte der ionenradienbedingte Platzbedarf der Kationen in der Struktur sein. Die für kleine Kationen geeignete Position für K bzw. Rb 3 und Cs 3 kann mit zunehmendem Ionenradius immer weniger besetzt werden, so daß weitere, dem Platzbedarf der Kationen angemessene Positionen zunehmend stärker besetzt werden.

Tab. 17 Vergleich einiger Ionenradien [61] (Werte in pm; *kursiv*: abgeschätzte Werte, durch Abstandsberechnungen aus Einkristalldaten entsprechender Verbindungen ermittelt).

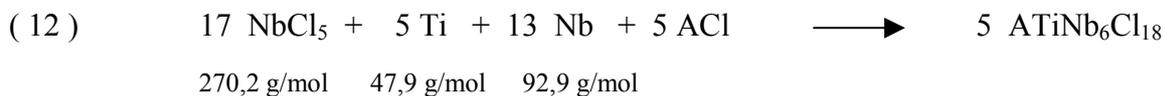
KZ \ Ion	Ion						
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	In ⁺	Tl ⁺
4	59	99	-	-	-	-	-
6	76	102	138	152	167	-	150
8	92	118	151	161	174	<i>148</i>	159
10	-	<i>128</i>	159	166	181	<i>153</i>	164
12	-	139	164	172	188	<i>161</i>	<i>170</i>

4.9 ATiNb₆Cl₁₈ (A = K, Rb)

Bei der Untersuchung von quaternären metallreichen Niob-Halogen-Verbindungen konnten die neuen Verbindungen ATiNb₆Cl₁₈ (A = K, Rb) synthetisiert und charakterisiert werden.

4.9.1 Synthese

Die Verbindungen ATiNb₆Cl₁₈ (A = K, Rb) konnten in hohen Ausbeuten (~ 95 %) als schwarze, mikrokristalline Pulver bei der Reaktion formelgemäßer Mengen von NbCl₅, Nb-Pulver, Ti-Pulver und der entsprechenden Alkalihalogenide nach



dargestellt werden. Alle Ausgangsverbindungen wurden unter Schutzgas gehandhabt und in evakuierte Quarzglasampullen eingeschmolzen (Ansätze auf 0,2 g Produkt berechnet). Mit einer Heizrate von 50 K/h wurden die Ampullen im Röhrenofen auf 720 °C erhitzt, nach drei Tagen Reaktionszeit mit 2 K/h auf 500 °C abgekühlt und nach einem Halteschritt von 24 h auf RT abgekühlt. Hierbei wurden für Einkristallaufnahmen geeignete, diamantförmige schwarze Kristalle erhalten.

4.9.2 Charakterisierung

Die Struktur von $\text{RbTiNb}_6\text{Cl}_{18}$ wurde mittels Einkristallröntgendiffraktometrie bestimmt. Hierzu wurden Einkristalle der Verbindung unter Schutzgas in Glaskapillaren eingeschmolzen und mittels eines Siemens P4-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) vermessen. Die Gitterkonstanten wurden mittels 28 zentrierten Reflexen trigonal ($a = b = 916,3(4)$ pm, $c = 2501,4(14)$ pm, $R\bar{3}$, Nr. 148, hexagonale Aufstellung) indiziert und verfeinert. Daten der Strukturverfeinerung sind in **Tab. 18**, Atomlagen, isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter sind im Anhang angegeben. **Abb. 36** zeigt eine Darstellung der Kristallstruktur von $\text{RbTiNb}_6\text{Cl}_{18}$, in **Abb. 39** ist die Umgebung des Rb-Ions skizziert.

$\text{KTiNb}_6\text{Cl}_{18}$ ist isostrukturell mit $\text{RbTiNb}_6\text{Cl}_{18}$. Ein Röntgenpulverdiffraktogramm (**Abb. 35**) der Verbindung (Stoe StadIP, Transmissionsgeometrie, Meßbereich $10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$, Meßzeit 12 h, 37 indizierte Reflexe) konnte isotyp zu $\text{RbTiNb}_6\text{Cl}_{18}$ indiziert werden. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 912,86(6)$ pm, $c = 2489,52(2)$ pm ($V = 1796,6(2) \text{ \AA}^3$) verfeinert.

Tab. 18 Strukturverfeinerung und kristallographische Daten von RbTiNb₆Cl₁₈.

Summenformel	Cl ₁₈ Nb ₆ RbTi
Molgewicht	1328,93 g/mol
Meßtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem; Raumgruppe	trigonal; R $\bar{3}$, Nr. 148
Zellkonstanten	a = b = 916,3(4) pm c = 2501,4(14) pm
Zellvolumen	1818,7(15) Å ³
Formeleinheiten Z; röntg. Dichte	3; 3,640 g/cm ³
Absorptionskoeffizient; Transmissionsbereich	7,02 mm ⁻¹ ; 0,348 - 0,443
F(000)	1833
Kristallgröße	0,15 x 0,18 x 0,20 mm
Meßbereich 2 Θ	4,9 - 55,0 ° -1 $\leq h \leq 11$, -11 $\leq k \leq 10$, -32 $\leq l \leq 32$
Absorptionskorrektur:	ϕ -Scan
Reflexe gesamt; unabhängig	1223; 927 [R _{int} = 0,03]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an F ²
gemessene Reflexe; verfeinerte Parameter	927; 44
Goodness-of-fit von F ²	1,039
Gütefaktoren	
[773 F _o > 4 sigma(F _o)]	R ₁ = 0,030, wR ₂ = 0,055
[alle gem. Reflexe]	R ₁ = 0,044, wR ₂ = 0,058
Extinktionskoeffizient	0,00092(6)
Restelektronendichte max.; min.	0,667; -0,872 e/pm ³ ·10 ⁻⁶

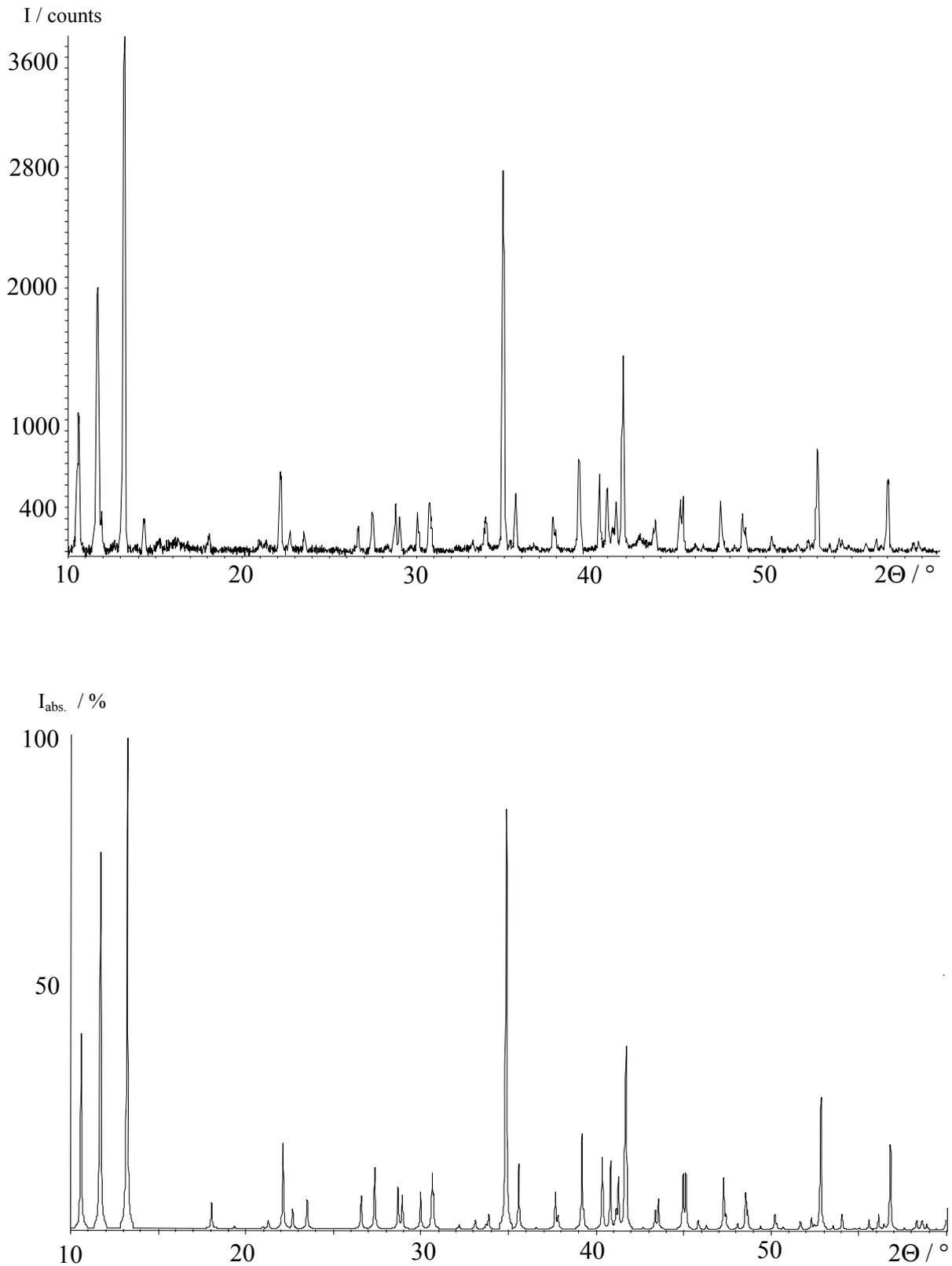


Abb. 35 Vergleich von gemessenem (oben) und berechnetem (unten) Pulverdiffraktogramm von $\text{KTiNb}_6\text{Cl}_{18}$.

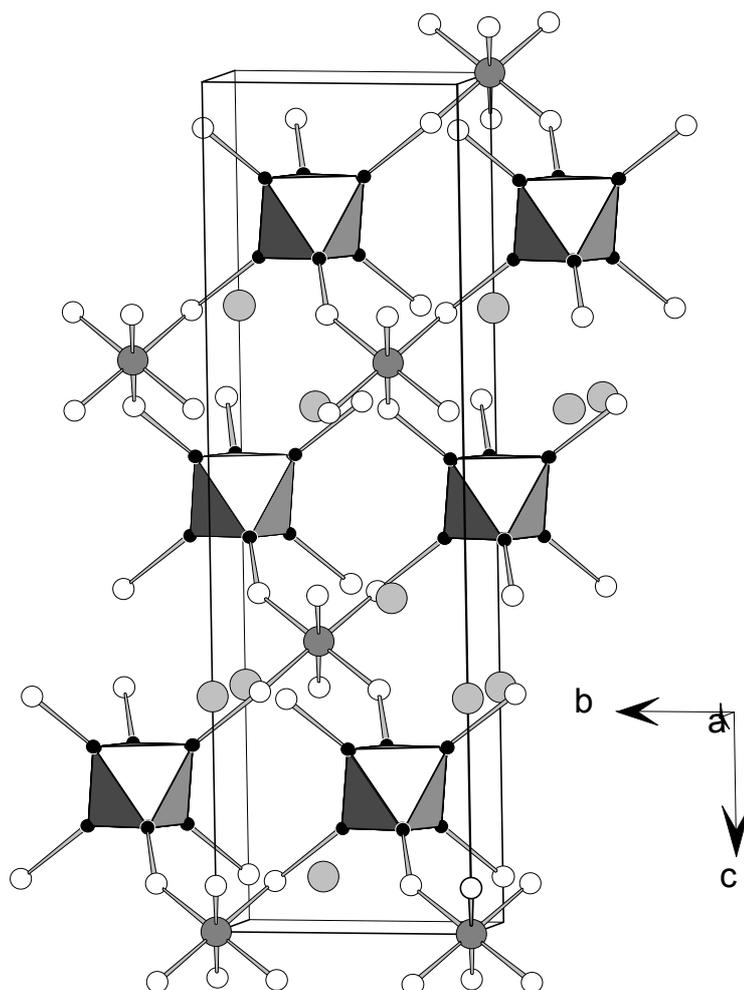


Abb. 36 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $RbTiNb_6Cl_{18}$. Einige Atome der Elementarzelle sowie alle inneren Liganden Cl^I sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeichnet. Ti-Atome sind als mittelgraue, Rb als hellgraue und Cl-Atome als weiße Kugeln gezeichnet.

4.9.3 Beschreibung der Strukturen

Die Verbindungen $ATiNb_6Cl_{18}$ ($A = K, Rb$) kristallisieren isotyp zu $KLuNb_6Cl_{18}$ [62] und werden aus diskreten $[(Nb_6Cl_{12}^I)Cl_6^{aI}]^{4-}$ -Ionen aufgebaut. Die Chloridionen bilden eine kubisch dichteste Packung mit Schichtfolge parallel zur ab -Ebene (**Abb. 37**). Jede dieser Schichten ist zu $6/7$ besetzt und um $(1/3a + 2/3b)$ gegen die folgende Schicht verschoben. Die freien Positionen dieser Schichten bilden die Nb_6 -Oktaederzentren bzw. werden von den A-Ionen halb besetzt. Die Ti-Ionen liegen zwischen jeder dritten und vierten Chlorid-Schicht. Das Packungsschema der Struktur ist in **Abb. 38** gezeigt.

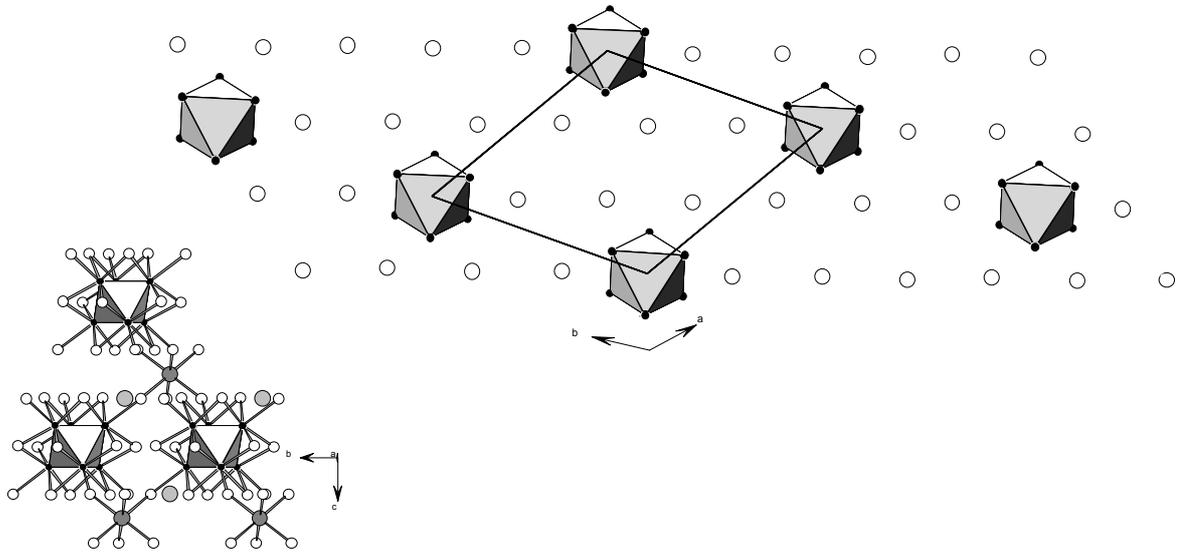


Abb. 37 Ansicht auf die [001]-Schicht bei $z = \frac{1}{2}$ (Abbildung oben) von $\text{ATiNb}_6\text{Cl}_{18}$ ($A = \text{K, Rb}$). $\frac{6}{7}$ der Positionen sind mit Cl^{I} bzw. Cl^{A} (weiße Kugeln) besetzt, die freien Positionen bilden das Nb_6 -Oktaederzentrum bzw. werden in den darüber bzw. darunter liegenden Schichten von Rb bzw. K (hellgraue Kugeln) besetzt. Titan liegt als Ti^{3+} (mittelgraue Kugeln in der Abbildung links) zwischen den Chloridschichten. Die einzelnen Schichten sind um $(\frac{1}{3}a + \frac{2}{3}b)$ gegeneinander verschoben.

↑ c-Achse	A	c	1/7 Ti	6/7 Cl, 1/14 A, 1/14 □
	B	c	3/7 Nb	6/7 Cl, 1/7 □
	C	a	3/7 Nb	
	B	a	1/7 Ti	6/7 Cl, 1/14 A, 1/14 □
	C	a	3/7 Nb	6/7 Cl, 1/7 □
	A	b	3/7 Nb	
	C	b	1/7 Ti	6/7 Cl, 1/14 A, 1/14 □
	A	b	3/7 Nb	6/7 Cl, 1/7 □
	B	c	3/7 Nb	
		c	1/7 Ti	6/7 Cl, 1/14 A, 1/14 □

Abb. 38 Packungsschema in $\text{ATi}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ($A = \text{K, Rb}$).

Durch die Verschiebung der Schichten gegeneinander entsteht für A⁺ eine antikuboktaedrisch koordinierte Position; A⁺ liegt auf einer 6c-Lage mit Punktsymmetrie 3 und wird von insgesamt neun Clⁱ und drei Cl^a von vier benachbarten [(Nb₆Cl₁₂ⁱ)Cl₆^a]⁴⁺-Einheiten koordiniert (**Abb. 39**). Ti liegt als Ti³⁺-Ion vor und ist nahezu ideal oktaedrisch von Cl^a-Liganden koordiniert ($89,9^\circ \leq \text{Cl-Ti-Cl} \leq 90,1^\circ$).

Das Koordinationspolyeder von Rb in RbTiNb₆Cl₁₈ stellt ein sechsfach überdachtes trigonales Prisma (aus je drei Cl 2 und Cl 3) dar.

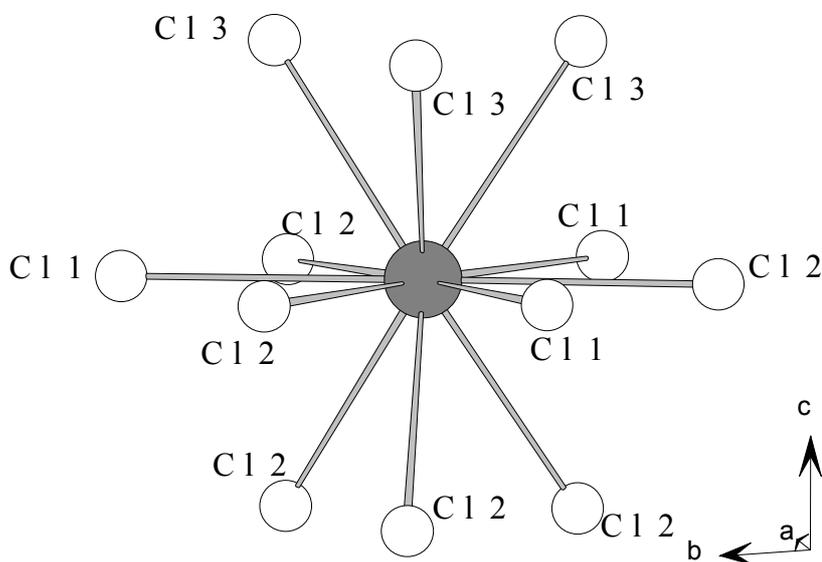


Abb. 39 Umgebung von Rb (graue Kugel) in RbTiNb₆Cl₁₈.

Die Abstände sind:

Rb	
Cl 1, 3x	355,4(2)
Cl 2, 6x	341,7(2)
Cl 3, 3x	342,5(2)

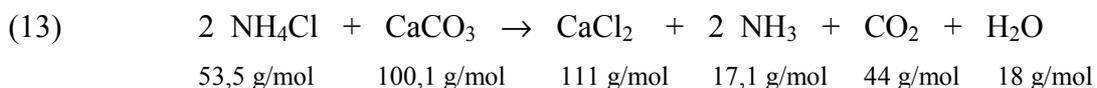
4.10 NH_4CaCl_3

Bei Reaktivitätsuntersuchungen an einer Syntheseroute zur Darstellung von CaC_2 konnte ein Zwischenprodukt beobachtet werden, welches durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen isoliert und identifiziert werden konnte.

Kommerziell erhältliches "wasserfreies" CaCl_2 ist meist wasserhaltig. Beim Erhitzen oder bei Festkörperreaktionen bildet sich daraus Ca_4OCl_6 [63]. Ein Syntheseweg zur Darstellung von reinem, wasserfreiem CaCl_2 (Synthese von CaCl_2 aus NH_4Cl und CaCO_3) ist eng mit der Ammoniumchlorid-Methode zur Darstellung von Seltenerdmetalltrihalogeniden verwandt [64]. Bei dieser Methode wird NH_4Cl als Ausgangsverbindung eingesetzt, welches bei ca. $188\text{ }^\circ\text{C}$ einer Phasenumwandlung [65] unterliegt. Da Verbindungen bei einem Phasenübergang eine erhöhte Reaktivität besitzen (Hedvall-Effekt [66, 67]), sind Reaktionen hiermit oft unter relativ milden Bedingungen möglich. Viele Reaktionen sind ohne die Gegenwart reaktivitätserhöhender Substanzen bei milden Bedingungen nicht durchführbar.

4.10.1 Synthese

Bei der Darstellung von CaCl_2 aus NH_4Cl und CaCO_3 wird ein innig verriebenes Gemenge der Edukte im molaren Verhältnis 3:1 in ein ca. 30 cm langes Glasrohr mit einer aufgesetzten Glaskapillare eingebracht. Das Reaktionsrohr wird zu 2/3 in einen Quarzglasofen gelegt und auf $350\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. CaCl_2 schlägt sich in der heißen Zone des Reaktionsrohres als kristallines Pulver nieder (13).



Zur genaueren Untersuchung des Reaktionsverlaufes und zur Darstellung von NH_4CaCl_3 wird das Reaktionsrohr mit einem Glasstopfen verschlossen und auf $250\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. In der Zone des Reaktionsrohres bei $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich als feinkristallines Pulver das reaktive Zwischenprodukt NH_4CaCl_3 . In den kälteren Zonen findet man die im Reaktionsschema (14) beschriebenen Nebenprodukte, die röntgenographisch nachgewiesen wurden (*).

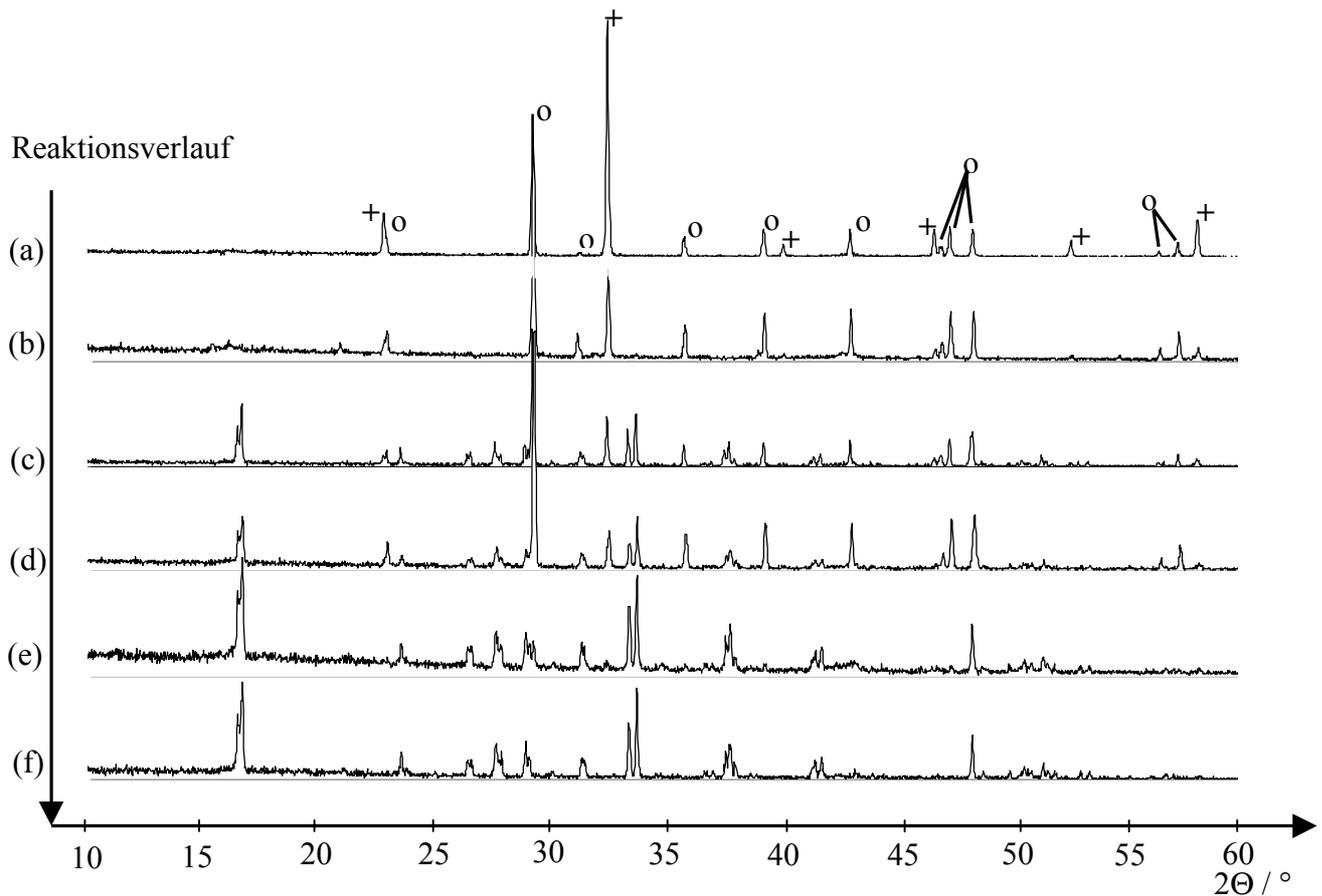
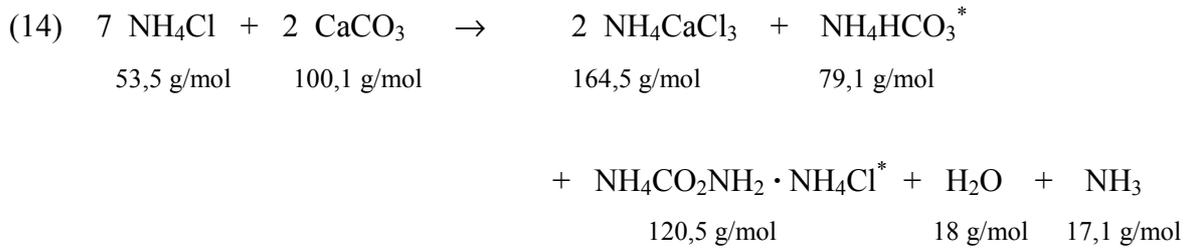


Abb. 40 Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Bildung von NH_4CaCl_3 aus NH_4Cl und CaCO_3 . Raumtemperatur-Aufnahmen, ausgehend vom NH_4Cl (o)- CaCO_3 (+)-Eduktgemenge (a), über unterschiedliche Reaktionsstadien (b, c, d, e), bis zu NH_4CaCl_3 (f).

Das Diffraktogramm (a) zeigt das Ausgangsgemenge $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{CaCO}_3$ (molares Verhältnis 3:1). Die Diffraktogramme (b) und (c) wurden nach dem Aufheizen der Ausgangsstoffe auf 200 bzw. 220 °C, (d) bis (f) nach Aufheizen auf 250 °C, und nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur aufgezeichnet. Die Aufnahme der Diffraktogramme (d) bis (f) erfolgte nach

unterschiedlicher Reaktionszeit (0,5; 1; 7 Tage). In der Abfolge (b) bis (e) ist ein steigender Anteil von NH_4CaCl_3 erkennbar, (f) zeigt das Diffraktogramm von NH_4CaCl_3 .

4.10.2 Charakterisierung

Ein Diffraktogramm von NH_4CaCl_3 (Winkelbereich $10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$, 12 Stunden) konnte orthorhombisch mit $a = 751,15(5)$ pm, $b = 1067,75(8)$ pm und $c = 744,68(5)$ pm indiziert werden. Die Verbindung kristallisiert im GdFeO_3 -Typ [68], einer verzerrten Strukturvariante des Perowskit-Typs. Neben NH_4CaCl_3 und NH_4Cl trat auch ein geringer Anteil von $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ auf, das wahrscheinlich bei der Herstellung der Probe für die Röntgenaufnahme entstand. Die Indizierung der Linien des Pulverdiagramms und die Verfeinerung der Kristallstruktur wurden mit dem Programm FullProf [27] in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62) durchgeführt. Als Startparameter wurden die Atomlagen aus einer Einkristallstrukturbestimmung des isotyp kristallisierenden NaMnF_3 [69] eingesetzt. In **Tab. 19** sind die R-Faktoren der abschließenden Verfeinerung sowie weitere Daten zur Strukturverfeinerung zusammengestellt. Die endgültigen Lageparameter können **Tab. 21**, die anisotropen Auslenkungsparameter **Tab. 22** im Anhang entnommen werden, einige ausgewählte Abstände und Winkel zeigt **Tab. 20**. Standardabweichungen sind jeweils in Klammern angegeben. **Abb. 41** zeigt das gemessene und berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm; in **Abb. 42** ist ein Ausschnitt aus der Struktur von NH_4CaCl_3 dargestellt.

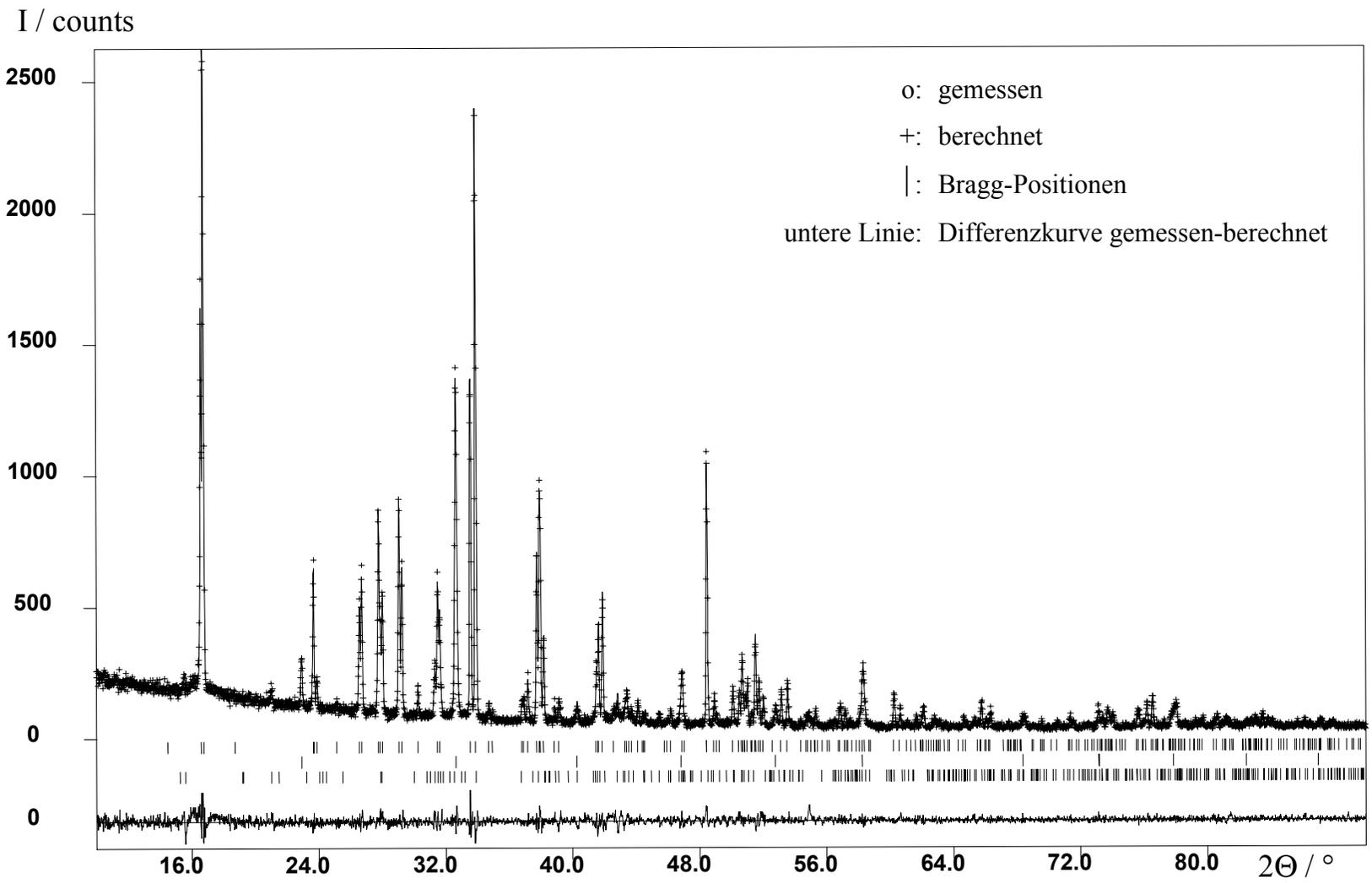


Abb. 41 Gemessenes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Diffraktogramm mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Lagen der Reflexe der drei Phasen wieder (von oben nach unten: NH_4CaCl_3 , NH_4Cl und $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Tab. 19 Kristalldaten und Strukturverfeinerungsparameter für NH_4CaCl_3 .

Summenformel	NH_4CaCl_3
Molmasse	165,43 g/mol
Temperatur	298 K
Wellenlänge	154,0598 pm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Z	4
Gitterkonstanten	a = 751,15(5) pm b = 1067,75(8) pm c = 744,68(5) pm
Winkelbereich 2Θ	10 - 90 °
Zahl der unabhängigen Reflexe	171
Zahl der verfeinerten Strukturparameter	27
R_{Bragg}	5,23 %
R_{wp}	10,9 %
R_{p}	7,93 %
χ^2	1,36

Tab. 20 Ausgewählte Abstände und Winkel in NH_4CaCl_3 .

Abstände / pm	
Ca – Cl 1	2 x 270,8(3); 2 x 271,7(3)
Ca – Cl 2	2 x 271,71(8)
N – Cl 1	2 x 327(1); 2 x 363,4(8); 2 x 373(1); 2 x 452(1)
N – Cl 2	331(1); 342(2); 417(1); 417(2)
Winkel / °	
Ca – Cl 1 – Ca	154,25(9)
Ca – Cl 2 – Ca	158,49(3)

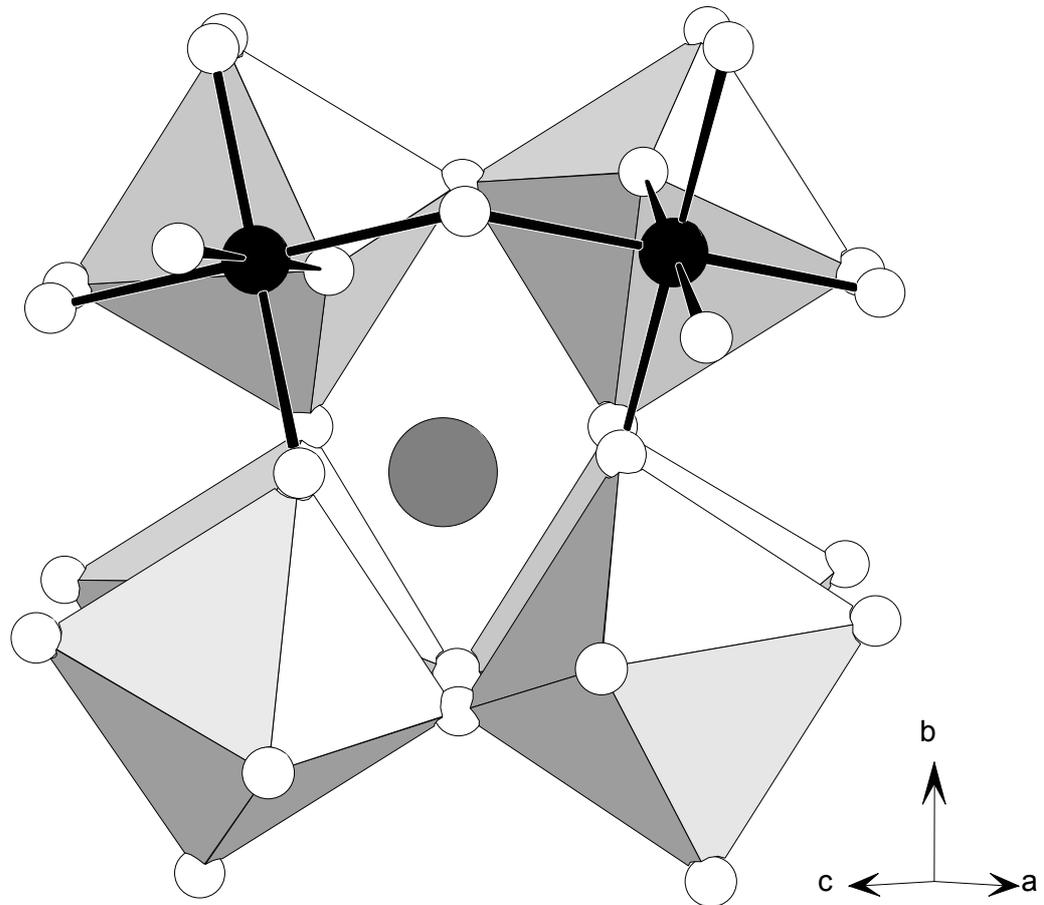


Abb. 42 Ausschnitt aus der Struktur von NH_4CaCl_3 (1/4 Elementarzelle), mit eckenverknüpften $[\text{CaCl}_{6/2}]$ -Oktaedern, gemäß einer verzerrten Perowskit-Struktur. Ca^{2+} sind als schwarze, Cl^- als weiße und NH_4^+ -Ionen als graue Kugeln gezeichnet.

4.10.3 TG/DTA, Zersetzung

Die DTA-Messung an einer Mischung aus NH_4Cl und CaCO_3 (molares Verhältnis 3:1) zeigt bei etwa $190\text{ }^\circ\text{C}$ den Phasenübergang von NH_4Cl vom CsCl-Typ in den NaCl-Typ [65], (**Abb. 43**). Beim Überschreiten dieser Temperatur beginnt die Bildung von NH_4CaCl_3 und von flüchtigem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Der endotherme Prozeß der Bildung von NH_4CaCl_3 ist bei $T = 330\text{ }^\circ\text{C}$ beendet. Bei weiterer Temperaturerhöhung ($> 330\text{ }^\circ\text{C}$) beginnt die Zersetzung von NH_4CaCl_3 unter Abgabe von NH_4Cl . Der Gewichtsverlust bis $T = 360\text{ }^\circ\text{C}$ entspricht Reaktion (13). Ein weiterer endothermer Effekt bei $T \cong 580\text{ }^\circ\text{C}$ kennzeichnet den Phasenübergang des Rückstandes CaCl_2 (CaCl_2 -Typ zu Rutil-Typ [70]).

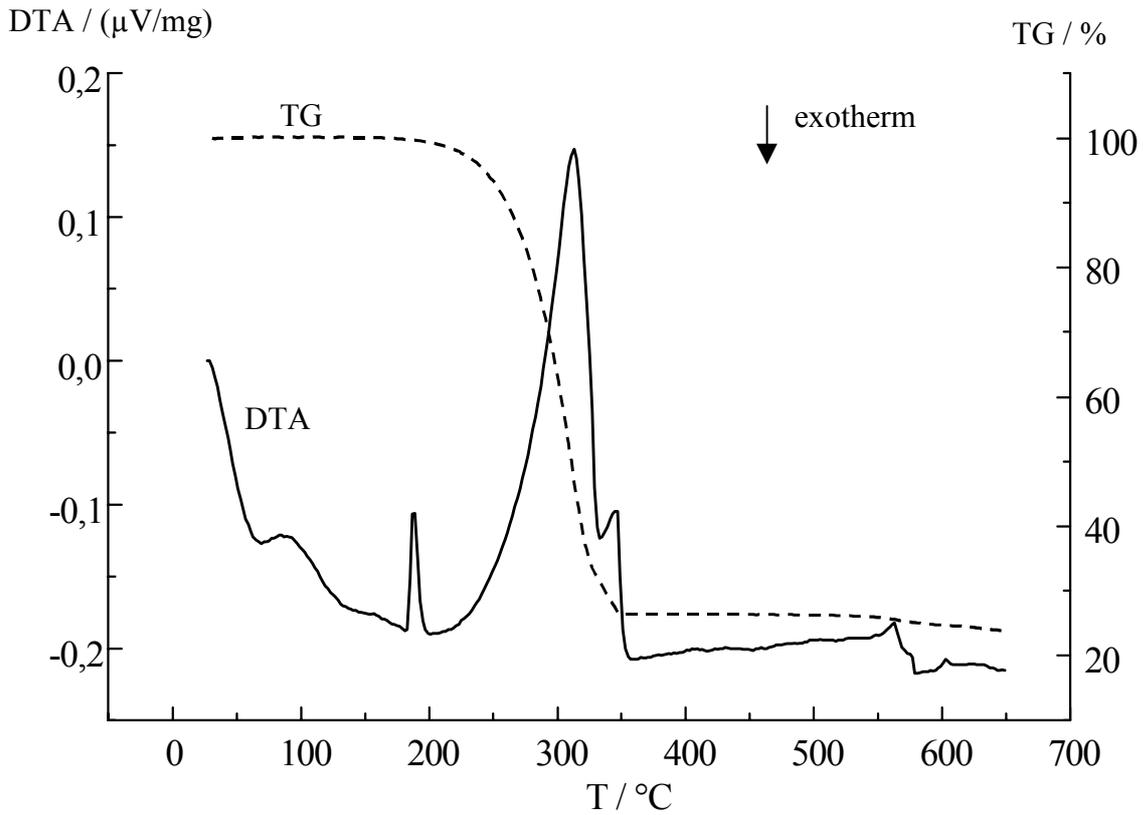


Abb. 43 TG/DTA-Diagramm der Reaktion von NH_4Cl und CaCO_3 (3:1). Die Abnahme der TG-Kurve beschreibt den Massenverlust bei der Bildung von CaCl_2 . Die DTA zeigt vier endotherme Effekte an. Diese kennzeichnen mit steigender Temperatur den Phasenübergang von NH_4Cl , die Bildung und Zersetzung des Zwischenproduktes NH_4CaCl_3 und den Phasenübergang von CaCl_2 . Der thermische Effekt nahe 100°C ist gerätetechnisch bedingt.

5 Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit war die Suche nach Wegen zur Synthese verschiedener metallreicher Übergangsmetallhalogenverbindungen sowie die Aufklärung der Reaktionswege bei diesen Synthesen.

Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern und Einkristallen, magnetische Messungen, thermoanalytische Methoden und die Berechnung elektronischer Strukturen wurden eingesetzt, um Aufschluß über die Strukturen, Eigenschaften und Reaktivitäten dieser Verbindungen zu erhalten.

Die physikalischen Eigenschaften, insbesondere Magnetismus, elektronische Charakteristika und das Verhalten von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ gegenüber Luftsauerstoff- und Feuchtigkeit, wurden untersucht. Obwohl die Verbindung durch Einkristalluntersuchungen strukturell beschrieben ist, konnten die erhaltenen Röntgenpulverdaten nicht zufriedenstellend ausgewertet werden. Die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen an $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ heben die Sonderstellung von Clusterverbindungen und deren magnetischen Eigenschaften hervor. Offensichtlich tragen die Metallbindungen des Metallclusters einen bedeutenden Anteil am Gesamt magnetismus solcher Verbindungen, so daß die alleinige Kenntnis über die Anzahl ungepaarter Elektronen nicht immer einen Rückschluß auf das magnetische Verhalten zuläßt.

Wolframtetrachlorid als wichtige Ausgangsverbindung bei den festkörperchemischen Synthesen von Wolframclusterverbindungen konnte strukturell durch Rietveldverfeinerung von Röntgenpulverdaten beschrieben werden; auch die Synthese zur Darstellung der Verbindung in röntgenreiner Form konnte verfeinert werden.

Wolfram nimmt bei der Bildung von Metallclusterverbindungen eine Sonderstellung ein, indem es mit $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br sowohl Cluster vom $[\text{M}_6\text{X}_8]$ - als auch vom $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ -Typ bildet. Die relativ gute Handhabbarkeit von W_6Cl_{12} machte umfangreiche Untersuchungen zum Übergang der beiden Clusterstrukturtypen ineinander sowie zum Verständnis der elektronischen Eigenschaften von $[\text{M}_6\text{X}_8]$ - und $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ -Clusterverbindungen möglich. In Bezug auf die magnetischen Eigenschaften sowie auf die strukturelle Charakterisierung von W_6Cl_{12} gilt das für $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ Gesagte.

Die in der Literatur mißverständlich wiedergegebenen Strukturdaten für W_6Cl_{18} konnten durch Verfeinerung an Röntgenpulveraufnahmen klargestellt und verbessert werden. Die Synthese und Untersuchung eines gemischten Halogenids vom Typ $M_6X_{18-x}Y_x$ ($X \cong 8$) wie auch die thermische Zersetzung von W_6Cl_{18} lieferten wertvolle Erkenntnisse über die strukturellen Vorgänge bei der milden Oxidation von W_6Cl_{12} zu W_6Cl_{18} bzw. zu $W_6Cl_{10}Br_8$. Die überraschende Stabilität und die Kenntnis der elektronischen Struktur und der magnetischen Eigenschaften der Verbindung konnten die Rolle der Metallbindungen in Metallclusterverbindungen verdeutlichen. Weitere Hinweise für die Richtigkeit des in der Literatur beschriebenen Strukturwechsels vom $[M_6X_8]$ -Typ zum $[M_6X_{12}]$ -Typ konnten durch die Ergebnisse bei der Bromierung von W_6Cl_{12} gefunden werden. Weitere Untersuchungen der Bromierung von W_6Cl_{12} mit unterschiedlichen Mengen Brom und variablen Reaktionszeiten und -Temperaturen könnten zu interessanten Ergebnissen über die Phasenbreite des Cl- zu Br-Ligandverhältnisses führen und damit weitere Rückschlüsse auf die hierbei auftretenden strukturellen Mechanismen erlauben.

Erstmals konnten mit W_6Cl_{12} bzw. W_6Cl_{18} Clusterverbindungen vom $[M_6X_8]$ - bzw. $[M_6X_{12}]$ -Typ mit derselben Elementkombination mittels elektronischer Berechnungen und magnetischer Messungen miteinander verglichen werden. Die Berechnungen der COOP (crystal orbital overlap population) stimmen mit denen der MOOP (molecular orbital overlap population) überein. Auch die magnetischen Messungen stehen mit den elektronischen Berechnungen im Einklang.

Bei Syntheseversuchen zur Darstellung von $ATiNb_6Cl_{18}$ konnten die Verbindungen ANb_6Cl_{15} mit $A = K, Rb, Cs$ einkristallin erhalten werden. Da deren Struktur immer wieder in der Literatur erwähnt wurde, sollten röntgenographische Einkristalluntersuchungen Aufschluß über die ungewöhnlichen kristallographischen Lagen der Alkaliionen geben. Trotz sehr guter apparativer Möglichkeiten konnte eine abschließende Erklärung dieser Phänomene nicht gefunden werden.

Die Struktur der neuen Verbindung $RbTiNb_6Cl_{18}$ konnte anhand von Einkristallröntgenuntersuchungen gelöst werden. $KTiNb_6Cl_{18}$ kristallisiert isotyp zu $RbTiNb_6Cl_{18}$ und konnte durch Indizierung und Vergleich von Röntgenpulverdaten identifiziert werden.

Die in einer verzerrten Perowskit-Strukturvariante kristallisierende neue Verbindung NH_4CaCl_3 konnte als reaktives Zwischenprodukt bei einer Synthese von $CaCl_2$ dargestellt

werden. Die Kenntnis dieser Verbindung ist ein weiterer Baustein zum Verständnis der Vorgänge bei der Bildung von CaCl_2 und unterstreicht die Bedeutung von reaktiven Ausgangsverbindungen bei festkörperchemischen Synthesen.

Die Darstellung von Übergangsmetallcarbiden durch Zersetzung geeigneter Precursoren bei milden Bedingungen war unter anderem deshalb nicht erfolgreich, weil schon die Synthesen solcher Precursoren nach den in der Literatur beschriebenen Methoden nicht reproduzierbar waren. In wenigen Fällen konnten Metallcarbide dargestellt werden; die Wiederholung dieser Versuche war aus ungeklärten Gründen nicht möglich.

Sowohl die Erkenntnisse über magnetische und elektronische Eigenschaften der Metallclusterverbindungen als auch über die Vorgänge bei der Bildung von $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ -Clusterverbindungen durch milde Oxidation von Verbindungen des $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Typs lassen weitere interessante Ergebnisse vermuten.

6 Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

A	Alkalimetall
Θ	Reflexionswinkel Theta
I	Intensität
abs.	absolut
rel.	relativ
d	Netzebenenabstand
theor.	berechnet
ber.	beobachtet
Lit.	Literaturwert
RT	Raumtemperatur
TT	Tiefemperatur
χ	Suszeptibilität
mol	berechnet auf ein Mol Substanz
μ_{exp}	experimentell ermitteltes magnetisches Moment
B.M.	Bohrsche Magnetone
TUP	Temperaturunabhängiger Paramagnetismus
Θ_{W}	Weiss-Temperatur
TG	Thermogravimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
PSD	Ortsempfindlicher Detektor

6.2 Definitionen von R-Werten und Auslenkungsparametern

- Pulvermethoden (FullProf)

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

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

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

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

- Einkristallstrukturanalysen (SHELXL93)

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.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl) (F_o(hkl)^2 - F_c(hkl)^2)^2}{\sum_{hkl} w(hkl) (F_o(hkl)^2)^2}}$$

$$\text{mit: } w(hkl) = \frac{1}{[O^2 F_o(hkl)^2 + (aP)^2 + bP]}$$

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

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

$$\text{GooF (Goodness of Fit) } S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl) (F_o(hkl)^2 - F_c(hkl)^2)^2}{n - p}}$$

mit n = Anzahl Reflexe, p = Anzahl Parameter

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

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

6.3 Tabellen der Orts- und Auslenkungsparameter

Isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter U sind in pm^2 , Standardabweichungen in Klammern angegeben; Werte ohne Standardabweichung sind symmetrieebedingt.

Tab. 21 Lageparameter für NH_4CaCl_3 .

	Wyckoff- Position	x/a	y/b	z/c
Ca	4a	0,5	0,5	0,5
NH_4	4b	0,034(2)	0,75	0,508(2)
Cl 1	8c	0,2966(4)	0,5328(4)	0,7965(4)
Cl 2	4b	0,4832(7)	0,75	0,4340(5)

Tab. 22 Anisotrope Auslenkungsparameter für NH_4CaCl_3 .

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca	358(15)	377(15)	242(12)	37(26)	-16(24)	87(23)
NH_4	1610(78)	1530(62)	1138(54)	0	-362(101)	0
Cl 1	429(12)	656(16)	428(12)	72(24)	-9(22)	-183(24)
Cl 2	591(25)	686(21)	589(20)	0	58(42)	0

Tab. 23 Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{KNb}_6\text{Cl}_{15}$.

Atom	Wyckhoff -Position	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Besetzung
Nb 1	8l	0,4708(1)	0,3902(1)	0,3507(1)	97(1)	1,0
Nb 2	4j	0,6078(1)	0,5	0,4193(1)	94(1)	0,5
Nb 3	8l	0,3333(1)	0,1105(1)	0,1629(1)	93(1)	1,0
Nb 4	2e	0,25	0	0,3817(1)	84(1)	0,25
Nb 5	2e	0,25	0	0,9425(1)	96(1)	0,25
Cl 1	2f	0,25	0,5	0,6862(2)	164(4)	0,25
Cl 2	8l	0,3486(1)	0,1265(1)	0,9007(1)	161(2)	1,0
Cl 3	2e	0,25	0	0,6630(2)	240(5)	0,25
Cl 4	4j	0,4309(1)	0,5	0,1535(2)	173(3)	0,5
Cl 5	8l	0,3462(1)	0,1256(1)	0,4251(1)	159(2)	1
Cl 6	8l	0,3393(1)	0,3749(1)	0,4199(1)	156(2)	1
Cl 7	4k	0,25	0,2553(1)	0,1530(2)	172(3)	0,5
Cl 8	4h	0,5	0,2458(1)	0,5	160(3)	0,5
Cl 9	8l	0,5937(1)	0,3723(1)	0,2305(1)	168(2)	1
Cl 10	8l	0,4363(1)	0,2506(1)	0,1620(1)	177(2)	1
Cl 11	4i	0,4428(1)	0	0,1654(2)	168(3)	0,5
K ^a	4k	0,25	0,2550(2)	0,6787(2)	305(6)	0,384(3)

^a Die K-Position ist in Übereinstimmung mit der Summenformel $\text{K}_{0,77}\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}$ partiell besetzt. Während der letzten Verfeinerungszyklen wurde die Besetzung dieser K-Position auf 0,384(3) verfeinert.

Tab. 24 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{KNb}_6\text{Cl}_{15}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb 1	86(1)	76(2)	128(2)	-9(1)	-5(1)	-7(1)
Nb 2	79(2)	73(2)	131(2)	0	3(2)	0
Nb 3	105(2)	75(2)	98(2)	-3(1)	0(1)	-12(1)
Nb 4	104(3)	73(3)	76(3)	0	0	0
Nb 5	119(3)	80(3)	87(3)	0	0	0
Cl 1	107(8)	189(9)	198(10)	0	0	0
Cl 2	202(4)	157(4)	126(4)	13(4)	23(4)	-59(4)
Cl 3	357(12)	298(11)	66(9)	0	0	0
Cl 4	227(7)	141(6)	152(6)	0	-53(6)	0
Cl 5	195(4)	153(5)	129(4)	-18(4)	-12(4)	-70(4)
Cl 6	100(4)	153(4)	216(5)	-57(4)	6(4)	-24(3)
Cl 7	164(6)	100(6)	251(7)	-8(6)	0	0
Cl 8	177(6)	93(6)	212(7)	0	-49(6)	0
Cl 9	125(4)	180(5)	200(5)	-72(4)	27(4)	-13(4)
Cl 10	192(5)	161(4)	179(5)	-49(4)	28(4)	-69(4)
Cl 11	110(6)	156(6)	238(7)	0	5(6)	0
K 1	306(11)	243(10)	366(12)	106(9)	0	0

Tab. 25 Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{RbNb}_6\text{Cl}_{15}$.

Atom	Wyckhoff -Position	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Besetzung
Nb 1	8l	0,4714(1)	0,3907(1)	0,3500(1)	114(2)	1,0
Nb 2	4j	0,6081(1)	0,5	0,4207(1)	105(2)	0,5
Nb 3	8l	0,3327(1)	0,1100(1)	0,1531(1)	115(2)	1,0
Nb 4	2e	0,25	0	0,3727(2)	103(3)	0,25
Nb 5	2e	0,25	0	0,9312(2)	121(3)	0,25
Cl 1	2f	0,25	0,5	0,6832(5)	196(9)	0,25
Cl 2	8l	0,3478(1)	0,1269(2)	0,8907(2)	213(4)	1,0
Cl 3	2e	0,25	0	0,6521(5)	298(11)	0,25
Cl 4	4j	0,4335(2)	0,5	0,1484(3)	192(6)	0,5
Cl 5	8l	0,3452(1)	0,1269(2)	0,4166(2)	184(4)	1
Cl 6	8l	0,3396(1)	0,3751(2)	0,4166(2)	184(4)	1
Cl 7	4k	0,25	0,2560(2)	0,1453(4)	199(6)	0,5
Cl 8	4h	0,5	0,2452(2)	0,5	185(6)	0,5
Cl 9	8l	0,5947(1)	0,3719(2)	0,2315(2)	189(4)	1
Cl 10	8l	0,4366(1)	0,2509(2)	0,1581(2)	207(4)	1
Cl 11	4i	0,4429(2)	0	0,1546(4)	233(7)	0,5
Rb 1	2f	0,25	0,5	0,354(5)	577(11)	0,2
Rb 1'	2f	0,25	0,5	0,932(21)	620(60)	0,05
Rb 2	4i	0,5274(5)	0	0,4334(11)	700(30)	0,12
Rb 2'	2c	0,5	0	0,5	240(20)	0,06
Rb 3	4k	0,25	0,2523(7)	0,6701(10)	210(20)	0,07

Tab. 26 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{RbNb}_6\text{Cl}_{15}$; Rb 1', Rb 2, Rb 2' und Rb 3 wurden nur isotrop verfeinert.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb 1	85(3)	108(3)	149(3)	-9(3)	-10(3)	-5(3)
Nb 2	77(4)	93(5)	144(5)	0	4(4)	0
Nb 3	124(3)	102(3)	121(3)	-2(3)	5(3)	-11(3)
Nb 4	115(6)	109(7)	83(7)	0	0	0
Nb 5	154(7)	111(7)	97(7)	0	0	0
Cl 1	110(20)	290(20)	190(20)	0	0	0
Cl 2	277(10)	212(10)	148(9)	-3(8)	33(9)	-97(9)
Cl 3	470(3)	340(3)	8(2)	0	0	0
Cl 4	243(14)	184(14)	149(14)	0	-68(12)	0
Cl 5	209(9)	184(10)	155(9)	-4(8)	-21(8)	-84(8)
Cl 6	97(8)	197(10)	258(11)	-64(8)	8(8)	-27(8)
Cl 7	201(13)	130(13)	260(20)	-16(12)	0	0
Cl 8	181(13)	93(13)	280(20)	0	-60(12)	0
Cl 9	135(8)	208(10)	225(10)	-96(9)	39(8)	-27(8)
Cl 10	210(10)	200(10)	211(11)	-57(9)	56(9)	-92(9)
Cl 11	128(12)	211(15)	360(20)	0	1(13)	0
Rb 1	700(30)	560(20)	470(30)	0	0	0

Tab. 27 Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter für CsNb₆Cl₁₅.

Atom	Wyckhoff -Position	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	Besetzung
Nb 1	8l	0,4725(1)	0,3908(1)	0,3495(1)	101(1)	1,0
Nb 2	4j	0,6085(1)	0,5	0,4244(1)	95(2)	0,5
Nb 3	8l	0,3327(1)	0,1098(1)	0,1473(1)	111(1)	1,0
Nb 4	2e	0,25	0	0,3668(1)	95(2)	0,25
Nb 5	2e	0,25	0	0,9248(2)	129(3)	0,25
Cl 1	2f	0,25	0,5	0,6722(4)	198(8)	0,25
Cl 2	8l	0,3470(1)	0,1276(2)	0,8858(2)	226(4)	1,0
Cl 3	2e	0,25	0	0,6469(4)	325(10)	0,25
Cl 4	4j	0,4375(2)	0,5	0,1468(3)	178(5)	0,5
Cl 5	8l	0,3437(1)	0,1280(1)	0,4099(2)	191(4)	1
Cl 6	8l	0,3408(1)	0,3754(1)	0,4116(2)	165(4)	1
Cl 7	4k	0,25	0,2551(2)	0,1423(3)	184(5)	0,5
Cl 8	4h	0,5	0,2460(2)	0,5	190(5)	0,5
Cl 9	8l	0,5961(1)	0,3720(1)	0,2358(2)	183(4)	1
Cl 10	8l	0,4369(1)	0,2505(2)	0,1567(2)	207(4)	1
Cl 11	4i	0,4419(2)	0	0,1456(4)	340(7)	0,5
Cs 1	2f	0,25	0,5	0,375(2)	366(3)	0,25
Cs 2	4i	0,5309(2)	0	0,4170(4)	671(10)	0,2
Cs 2'	2c	0,5	0	0,5	440(20)	0,043
Cs 3	4k	0,25	0,2568(56)	0,6773(74)	480(160)	0,007

Tab. 28 Anisotrope Auslenkungsparameter für CsNb₆Cl₁₅; Cs 2' und Cs 3 wurden isotrop verfeinert.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Nb 1	80(3)	94(3)	130(3)	-15(3)	-2(2)	-4(2)
Nb 2	76(4)	84(4)	125(4)	0	1(3)	0
Nb 3	133(3)	90(3)	109(3)	-1(3)	17(2)	-15(2)
Nb 4	116(6)	86(5)	83(6)	0	0	0
Nb 5	207(7)	104(6)	76(6)	0	0	0
Cl 1	108(17)	237(19)	250(20)	0	0	0
Cl 2	350(10)	181(9)	146(8)	0(7)	64(7)	-83(8)
Cl 3	550(30)	390(20)	33(15)	0	0	0
Cl 4	200(12)	183(11)	151(11)	0	-25(11)	0
Cl 5	256(9)	159(8)	160(8)	13(7)	-54(7)	-82(8)
Cl 6	101(7)	166(8)	227(8)	-68(7)	12(6)	-46(7)
Cl 7	200(12)	110(10)	243(13)	-8(12)	0	0
Cl 8	190(12)	96(10)	285(13)	0	-80(10)	0
Cl 9	120(8)	201(9)	227(9)	-100(8)	23(7)	-19(7)
Cl 10	219(9)	197(8)	206(9)	-78(8)	47(8)	-106(7)
Cl 11	158(14)	201(13)	660(20)	0	118(16)	0
Cs 1	416(7)	281(6)	402(7)	0	0	0
Cs 2	628(18)	303(12)	1080(30)	0	-605(19)	0

Tab. 29 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{RbTiNb}_6\text{Cl}_{18}$.

Atom	Wyckhoff- Position	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Besetzung
Nb	18f	0,2860(1)	0,4637(1)	0,1190(1)	82(1)	1
Ti	3a	0	0	0	61(4)	0,1667
Cl 1	18f	0,2306(2)	0,2041(1)	0,568(1)	142(3)	1
Cl 2	18f	0,952(2)	0,4833(1)	0,548(1)	141(2)	1
Cl 3	18f	0,4660(1)	0,3775(1)	0,1656(1)	131(2)	1
Rb ^a	6c	0,3333	0,6667	-0,565(1)	273(6)	0,188(1)

^a Die Rb-Position ist in Übereinstimmung mit der Summenformel $\text{RbTiNb}_6\text{Cl}_{18}$ partiell besetzt und liegt auf einer dreizähligen Achse der Elementarzelle (Position $1/3, 2/3, 2/3+z$). Während der letzten Zyklen wurde die Besetzung dieser Rb-Position auf 0,188(1) verfeinert.

Tab. 30 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{RbTiNb}_6\text{Cl}_{18}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb 1	86(2)	81(2)	77(2)	-5(2)	-2(2)	41(2)
Ti 1	64(6)	64(6)	53(8)	0	0	32(3)
Cl 1	143(6)	126(6)	153(5)	-41(4)	-17(4)	63(4)
Cl 2	171(6)	154(6)	124(5)	-45(4)	-61(4)	100(5)
Cl 3	160(6)	127(5)	144(5)	-17(4)	-33(4)	100(5)
Rb 1	286(7)	286(7)	249(9)	0	0	143(4)

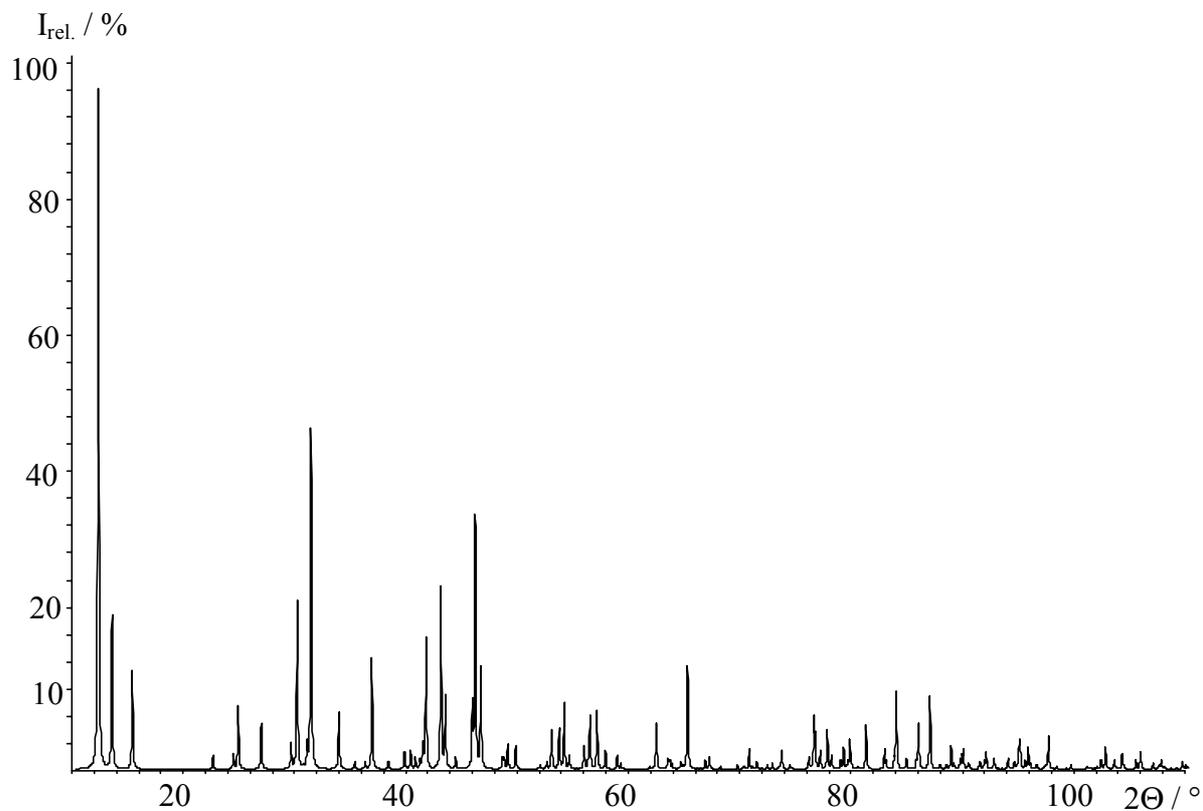
6.4 Berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Mo}_6\text{Br}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 

Abb. 44 Berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Mo}_6\text{Br}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Strukturdaten: Kristallsystem: tetragonal; RG I 4/m, Nr. 87; Gitterkonstanten $a = b = 943,7(4)$ pm und $c = 1172,9(1)$ pm [21, 49].

7 Publikationsliste und Posterbeiträge

Publikationen

- Synthesis, Structure and Decomposition of $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.
A. Nägele, K. Gibson, A. Lachgar, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 799.
- NH_4CaCl_3 , die reaktive Zwischenstufe in einer Synthese von CaCl_2 .
A. Nägele, K. Gibson, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1940.
- Synthesis and Crystal Structures of $\text{ATi}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ Compounds (A = K, Rb, Cs, In, Tl).
A. Nägele, E. Anokhina, J. Sitar, H.-J. Meyer, A. Lachgar, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55 b, 139.
- W_6Cl_{18} , Neue Synthese, neue Kristallstrukturbestimmung, elektronische Eigenschaften und Magnetismus.
A. Nägele, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 244.
- New Investigations on the Crystal Structures of $\text{ANb}_6\text{Cl}_{15}$ Compounds (A = K, Rb, Cs).
A. Nägele, H.-J. Meyer, A. Lachgar, in Vorbereitung.

Posterbeiträge

- Tagung im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes 'Reaktivität von Festkörpern', Bonn, März 1999: 'Reaktionen und Reaktionswege zur Bildung von CaC_2 , in situ Röntgenmethoden'.
- Tagung im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes 'Reaktivität von Festkörpern', Bonn, Februar 2000: 'Reaktionen und Reaktionswege zur Bildung von Metallcarbiden: NH_4CaCl_3 , CaC_2 '.

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Schäfer, H.-G. von Schnering, K. J. Niehues, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less-Common Met.* **1965**, 9, 95.
- [2] C. Perrin, M. Sergeant, J. Prigent, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **1973**, 277, 46.
- [3] C. Perrin, M. Sergeant, F. le Traon, *J. Solid State Chem.* **1978**, 25, 197.
- [4] E. V. Anokhina, M. W. Essig, A. Lachgar, *Angew. Chem. Int. ed.* **1998**, 37, 522.
- [5] A. Perrin, C. Perrin, M. Sergeant, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 241 und darin zitierte Literaturstellen.
- [6] C. Perrin, M. Potel, M. Sergeant, *Acta Crystallogr. C* **1983**, 39, 415.
- [7] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 355, 295.
- [8] H.-G. von Schnering, W. May, K. Peters, *Z. Kristallog.* **1993**, 208, 368.
- [9] Y.-Q. Zheng, Y. Grin, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallog.* **1998**, 213, 469.
- [10] F. Klanberg, H. W. Kohlschütter, *Z. Naturforsch.* **1960**, 15 b, 616.
- [11] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 339, 155.
- [12] J. Saßmannshausen, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1312.
- [13] R. Siepmann, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 357, 289 und darin zitierte Literaturstellen.
- [14] U. Lange, H. Schäfer, *J. Less-Common. Met.* **1970**, 21, 472.
- [15] A. Nägele, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 244.
- [16] J. Ihringer, K. Röttger, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1993**, 26, A32.
- [17] J. Ihringer, K. Röttger, *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 1063.
- [18] M. Strecker, Steuerprogramm zur Regelung von Rohröfen, Hannover **1996**.
- [19] C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Edu.* **1990**, 67, 399.
- [20] Programm BICON-CEDIT, M. Brändle, R. Rytz, G. Calzaferri, Uni. Bern, August **1997**.
- [21] L. J. Guggenberger, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2041.
- [22] M. C. Barid, *Prog. Inorg. Chem.* **1968**, 9, 1/159, 25.
- [23] R. Matsuzaki, Y. Saeki, *J. Elektrochem. Soc. Jpn.* **1967**, 35, 104.
- [24] E. A. Pisarev, D. V. Drobot, I. V. Makarchuk, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1982**, 27, 10.
- [25] V. Koleschnichenko, D. C. Swenson, L. Messerle, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3257.

- [26] WinXpow, Version 1.04, Jan 1999, Auswertesoftware der Stoe-Diffraktometer.
- [27] FullProf, Rietveld Profile Matching and Intensity Refinement Program, PC Version 3.1 C, **1996**.
- [28] D. R. Taylor, J. C. Calabrese, E. M. Larsen, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 721.
- [29] K. Lindner, A. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, *140*, 357.
- [30] H. Schäfer, H. Plautz, H. Baumann, W. Beckmann, C. Brendel, U. Lange, H.-G. Schulz, R. Siepman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *389*, 57.
- [31] R. E. McCarley, M. Brown, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1232; A. Nägele, Diplomarbeit, Universität Tübingen **1998**.
- [32] R. Siepman, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 650.
- [33] Y.-Q. Zheng, E. Jonas, J. Nuss, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1400.
- [34] Y.-Q. Zheng, J. Nuss, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallog.* **1998**, *213*, 680.
- [35] T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1492.
- [36] T. Hughbanks, *Progr. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 329.
- [37] F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 295; F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 812.
- [38] J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1007.
- [39] G. Brauer, Handbuch der präp. Anorg. Chemie, Enke Verlag Stuttgart, 3. Auflage **1981**, 1555.
- [40] A. Weiss, H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim **1973**.
- [41] J. Converse, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1361 und darin zitierte Literaturstellen.
- [42] J. B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, Interscience Publishers, Inc., New York **1963**, 14.
- [43] H. Lueken, Magnetochemie, B. G. Teubner, Stuttgart/Leipzig **1999**.
- [44] J. J. Finley, H. Nohl, E. E. Vogel, H. Imoto, R. E. Camley, V. Zevin, O. K. Andersen, A. Simon, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 1472.
- [45] R. A. Mackey, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 549.
- [46] Y.-Q. Zheng, Y. Grin, K. Peters, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 959.
- [47] H. Schäfer, R. Siepman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *357*, 273.
- [48] Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.) **1953**, *539*, I, 28.

- [49] B. Brückner, G. Peters, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 551.
- [50] H. Imoto, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 308.
- [51] H.-J. Meyer, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 963.
- [52] J. Zhang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 431.
- [53] D. J. Hinz, G. Meyer, *J. Chem. Soc.* **1994**, 125.
- [54] Y.-Q. Zheng, Y. Grin, H.-G. von Schnering, VIth European Conference on Solid State Chemistry, Zürich **1997**.
- [55] H. Imoto, A. Simon, unpublished results, **1980**.
- [56] M. E. Sägebarth, Dissertation **1989**.
- [57] M. E. Sägebarth, A. Simon, H. Imoto, W. Weppner, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1589.
- [58] B. Bajan, G. Balzer, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1723.
- [59] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, A. Lachgar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 908.
- [60] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4844.
- [61] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751.
- [62] S. Ihmaine, C. Perrin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. C* **1987**, 43, 813.
- [63] H.-J. Meyer, G. Meyer, M. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 596, 89.
- [64] G. Meyer, *Inorg. Synth.* **1989**, 25, 146; G. Meyer, T. Staffel, S. Dötsch, T. Schleid, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3505; G. Meyer, P. Ax, *Mat. Res. Bull.* **1982**, 17, 1447.
- [65] J. Bartlett, I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43, 84.
- [66] J. A. Hedvall, Einführung in die Festkörperchemie, Vieweg Verlag, Braunschweig **1952**.
- [67] J. A. Hedvall, J. Heuberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, 596, 89.
- [68] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th. ed., Clarendon Press, Oxford **1984**, 584.
- [69] A. Ratuszna, K. Majewska, *Acta Crystallogr. C* **1989**, 45, 548.
- [70] K. van Bever, W. Nieuwenkamp, *Z. Kristallogr.* **1935**, 90, 374; W. Döll, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 241, 239.

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, L. Borer, H. Eckstein, G. Gauglitz, J. Gelinek, W. Göpel, G. Häfelinger, M. Hanack, V. Hoffmann, J. Ihringer, G. Jung, D. Krug, U. Kunze, A. Lachgar, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H.-J. Meyer, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Pausewang, H. Pauschmann, H. Pommer, W. Prandl, E. Schweda, V. Schurig, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter.

LEBENS LAUF

Andreas Matthias Nägele

Geburtsdatum: 31. Januar 1966
Geburtsort: Stuttgart
Eltern: Dr. Erhard Nägele, selbstständiger Verleger
Helga Nägele, geb. Abtmeyer, Hausfrau
Geschwister: Bernd Nägele, geb. 14.5.1967
Hartmut Nägele, geb. 19.1.1971
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Konfession: evangelisch

Schulbildung: 1971 - 1975: Altenburgschule, Stuttgart Bad Cannstatt
1975 - 1977: Gottlieb-Daimler Gymnasium, Stuttgart Bad Cannstatt
1977 - 1984: Wilhelmsgymnasium Stuttgart Degerloch
Januar/Februar 1984: Abitur

Wehrdienst: Okt.1984 - Dez.1985: Grundwehrdienst in Todendorf (Ostsee)
Jan.1985 - Dez. 1985: Grundwehrdienst in Landsberg/Lech

Ausbildung:

Jan.1986 - März 1986: freiwilliges Praktikum im 'Calwer Druckzentrum Kirchherr und Sattler GmbH' in Calw
April 1986: Immatrikulation für das Chemiestudium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
April 1986 - Juli 1988: Grundstudium Chemie an der Universität Tübingen, Diplomvorexamen
Aug. 1988 - Juli 1989: Auslandsaufenthalt in den USA, California State University, Sacramento, Department of Chemistry
Oktober 1989: Wiederaufnahme des Chemiestudiums an der Universität Tübingen
Juni/Juli 1997: mündliche Diplomhauptprüfung
Aug. 1997 - Jan. 1998: Anfertigung der Diplomarbeit '*Synthese, Charakterisierung und Umsetzung von Wolfram- und Molybdänchloriden*'
Jan. 1998 - Dez. 2000: Anfertigung der Dissertation '*Synthese und Untersuchung von Clusterverbindungen der Übergangsmetalle Mo, W und Nb; Reaktivität bei Festkörperreaktionen*'; beide Arbeiten wurden unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Meyer angefertigt; seit August 1998 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

