

**Neue Untersuchungen
an Halogeniden
des Niobs und Tantals**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Katja Habermehl
aus Radevormwald

Köln 2010

Vorsitz:

Prof. Dr. Ladislav Bohatý

Berichterstatter:

Prof. Dr. Gerd Meyer

Prof. Dr. Anja-Verena Mudring

Tag der mündlichen Prüfung:

23.04.2010

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von August 2007 bis Dezember 2009 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt, sowie von Mai 2009 bis August 2009 an der University of Waterloo, Kanada, unter der Betreuung von Prof. Dr. Holger Kleinke.

"Alle Dinge erreichen denjenigen, der es versteht, zu warten."

Wolfgang Pauli

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue Untersuchungen zur Synthese, den Strukturen und den physikalischen Eigenschaften von Verbindungen in den binären Systemen Ta/X und Nb/X (X= Br, I) als auch in den jeweiligen ternären Systemen mit Alkalimetallen vorzunehmen. Darüber hinaus sollte das System Ta/I/Sb mit besonderem Augenmerk auf Verbindungen mit potentiell thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Durch den kombinierten Einsatz von Niedertemperatursynthesen und Flussmitteln konnte eine Reihe binärer Halogenide des Niobs und Tantalns dargestellt werden. Im binären System Ta/Br konnten die Strukturen von TaBr₅, TaBr₄ und TaBr₃ anhand von Einkristallen aufgeklärt werden. **TaBr₅** kristallisiert isotyp zu α -NbCl₅. **TaBr₄** weist eine partiell-pseudo-meroedrische Verzwilligung auf, das Strukturmodell lässt sich aber auf den TaCl₄-Strukturtyp zurückführen. Die außergewöhnliche Struktur von **TaBr_{2,94}** lässt sich als Doppelsalz bestehend aus einem [Ta₆Br₁₅]⁺-Grundgerüst beschreiben, in welches isolierte [TaBr₆]-Anionen eingelagert sind. In den binären Systemen Ta/Nb und I konnte ein Beitrag zur Synthese und Struktur von NbI₅, TaI₅ und TaI₄ geleistet werden. Eine ähnliche Problematik wie bei TaBr₄ findet man bei der immer als pseudo-meroedrischer Zwilling kristallisierenden, monoklinen Modifikation von **NbI₅**; hier konnte erstmals eine Zwillingsverfeinerung vorgenommen werden. **TaI₅** kann ebenfalls mit diesem Zwillingsmodell beschrieben werden. Das strukturell außergewöhnliche tetramere **TaI₄** konnte erstmals gezielt und phasenrein dargestellt werden. Bei Reduktionsversuchen von TaI₅ mit Aluminium wurde **AlTa₃O₂I₁₂** erhalten. Es besteht aus [I_{2/2}Ta_{3/1}O_{1/2}Ta_{4/1}O_{1/2}Ta₃I_{2/2}]-Trimeren, die über je zwei gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft sind. Bei Syntheseversuchen zu neuen Tantalantimonidiodiden konnten **TaSb₂**-Einkristalle erhalten und die in der Literatur beschriebene Raumgruppe korrigiert werden. TaSb₂ zeigt metallische Leitfähigkeit. Seebeck-Messungen ergeben einen kleinen Seebeck-Koeffizienten von 10 μ V/K bei Raumtemperatur, der mit steigender Temperatur abnimmt. Bei Synthesen im ternären System A/M/X (A= Li-Cs; M= Nb, Ta; X= Br, I) konnten die beiden Verbindungen Cs₂TaI₆ und RbNb₄Br₁₁ erhalten werden. **Cs₂TaI₆** kristallisiert im K₂PtCl₆-Strukturtyp. DSC-Messungen deuten auf einen reversiblen Phasenübergang zweiter Ordnung bei -69 °C hin. **RbNb₄Br₁₁** kristallisiert isotyp zu CsNb₄Br₁₁. Dominierendes Motiv sind Niob-Vierecke, die über Bromatome zu weiteren Niob-Vierecken verbrückt sind, so dass sich gewellte [Nb₄Br₆]Br_{10/2}-Schichten ausbilden. Bandstrukturrechnungen ergeben eine indirekte Bandlücke von 0,33 eV, welche in guter Übereinstimmung mit der aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Bandlücke von 0,46 eV ist.

Abstract

The main focus of this thesis are the synthesis, characterisation and physical properties of compounds in the binary systems Ta/X and Nb/X (X= Br, I) as well as the corresponding ternary systems with alkali metals (A= Li-Cs). In addition, the ternary system Ta/Sb/I was examined with special emphasis on compounds with potentially thermoelectric properties.

By combination of low temperature synthesis and suitable fluxes, a series of binary niobium and tantalum halides were synthesised. In the binary system Ta/Br, the structures of TaBr₅, TaBr₄ and TaBr₃ were determined by means of single crystal structure analysis. **TaBr₅** is isotypic with the reported α -NbCl₅. **TaBr₄** shows partial pseudo merohedral twinning, but the structural model leads back to the TaCl₄ structure type. The remarkable crystal structure of **TaBr_{2,94}** is that of a double salt, comprised of a [Ta₆Br₁₅]⁺ framework in which isolated [TaBr₆]⁻ anions are embedded. In the binary systems Ta/Nb and I, NbI₅, TaI₅ and TaI₄ were successfully prepared and the crystal structures were determined. A similar set of crystallographic problems as in TaBr₄ was found in the monoclinic modification of **NbI₅**, that always crystallises as a pseudo-merohedral twin; the crystal structure was solved by a twin refinement. The same procedure was applied to the isotypic, third modification of **TaI₅**. For the first time, the novel tetrameric **TaI₄** was synthesised as a pure phase. During attempts to reduce TaI₅ with aluminium, **AlTa₃O₂I₁₂** was obtained. It is based on [I_{2/2}TaI_{3/1}O_{1/2}TaI_{4/1}O_{1/2}TaI₃I_{2/2}] trimers that are connected via two common edges to chains. Attempts to synthesise tantalum-antimony-iodides yielded **TaSb₂** single crystals. The space group reported in the literature was corrected. Electric conductivity measurements reveal TaSb₂ to be metallic with a small Seebeck coefficient of 10 μ V/K at room temperature that decreases with increasing temperature. Syntheses in the ternary systems A/M/X (A= Li-Cs; M= Nb, Ta; X= Br, I) led to the two compounds Cs₂TaI₆ and RbNb₄Br₁₁. **Cs₂TaI₆** crystallises with the K₂PtCl₆ structure type. Thermoanalytic measurements give evidence of a reversible second order phase transition at -69 °C. **RbNb₄Br₁₁** is isotypic to CsNb₄Br₁₁. Four niobium atoms build a cluster in the shape of a rhombus and are interconnected to the next cluster units via bromine atoms, thus forming an undulated layer structure. Electronic structure calculations indicate the presence of a band gap of approximately 0.33 eV, which is in good agreement with the electrical conductivity measurement revealing a slightly higher band gap of 0.46 eV.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Binäre Halogenide des Niobs und Tantal	3
2.1	Einleitung	3
2.2	Pentahalogenide	7
2.3	Niobpentaiodid, NbI ₅ (1)/Tantalpentaiodid, TaI ₅ (2)	8
2.4	Tantalpentabromid, TaBr ₅ (3)	14
2.5	Tetrahalogenide	17
2.6	Tantaltetraiodid, TaI ₄ (4)	19
2.7	Tantaltribromid, TaBr ₄ (5)	22
2.8	Trihalogenide	27
2.9	Tantaltribromid, TaBr _{2,94} (6)	28
2.10	Trinioboctabromid, Nb ₃ Br ₈ (7)	30
3	Ternäre Halogenide des Niobs und Tantal	33
3.1	Einleitung	33
3.2	Dicäsiumhexaiodotantalat, Cs ₂ TaI ₆ (8)	37
3.3	Rubidiumundecabromotetranioibat, RbNb ₄ Br ₁₁ (9)	39
3.4	Ein neues Tantaloxidiodid, AlTa ₃ O ₂ I ₁₂ (10)	44
4	Experimenteller Teil	47
4.1	Niobpentaiodid, NbI ₅ (1)/ Tantalpentaiodid TaI ₅ (2)	47
4.2	Tantalpentabromid, TaBr ₅ (3)	51
4.3	Tantaltetraiodid, TaI ₄ (4)	53
4.4	Tantaltribromid, TaBr ₄ (5)	55
4.5	Tantaltribromid, TaBr _{2,94} (6)	57
4.6	Trinioboctabromid, Nb ₃ Br ₈ (7)	59
4.7	Dicäsiumhexaiodotantalat, Cs ₂ TaI ₆ (8)	60
4.8	Rubidiumundecabromotetranioibat, RbNb ₄ Br ₁₁ (9)	63
4.9	Ein neues Tantaloxidiodid, AlTa ₃ O ₂ I ₁₂ (10)	65
5	Arbeitstechniken und Analytik	67
5.1	Präparative Methoden	67
5.1.1	Glasampullen	67
5.1.2	Metallampullen	67
5.1.3	Glovebox	68
5.1.4	Vakuumapparatur	70
5.1.5	Hochtemperaturöfen	70
5.1.6	Verwendete Chemikalien	71

5.1.7	Verwendete Computerprogramme	71
5.2	Analytische Methoden	72
5.2.1	Pulverdiffraktometrie	72
5.2.2	Einkristallstrukturanalyse	73
5.2.3	Thermoanalyse	74
5.2.4	EDX	74
5.2.5	Leitfähigkeitsmessungen	74
5.2.6	Seebeckmessungen	75
5.2.7	Bandstrukturrechnungen	75
6	Zusammenfassung	76
7	Ausblick	80
8	Anhang	83
8.1	Thermoelektrische Materialien	85
8.2	Tantaldiantimonid, TaSb ₂ (11)	85
8.2.1	Synthese	85
8.2.2	Kristallstruktur	86
8.2.3	Leitfähigkeitsmessung	87
8.2.4	Seebeckmessung	88
8.3	Kristalldaten	90
8.3.1	NbI ₅	90
8.3.2	TaI ₅	92
8.3.3	TaBr ₅	94
8.3.4	TaI ₄	97
8.3.5	TaBr ₄	100
8.3.6	TaBr _{2,94}	102
8.3.7	Nb ₃ Br ₈	106
8.3.8	Cs ₂ TaI ₆	108
8.3.9	RbNb ₄ Br ₁₁	112
8.3.10	AlTa ₃ O ₂ I ₁₂	118
8.3.11	TaSb ₂	121
9	Danksagung	125
10	Literaturverzeichnis	126
11	Erklärung	131
12	Lebenslauf	132

1 Einleitung

In der heutigen Zeit liegt der Fokus der Forschung in der Anorganischen Festkörperchemie vor allem in der Entwicklung neuer Materialien mit speziellen Eigenschaften. Besonders viele Forschungsgelder flossen in die Erforschung von Solarzellen, Brennstoffzellen, Supraleitern und Lithium-Ionen-Akkus. Grund hierfür ist die stetig steigende Verknappung von Rohstoffen, die den Menschen zwingen, neue Energiequellen zu erschließen bzw. vorhandene effizienter zu nutzen. Hierbei werden die Zusammensetzungen der Materialien immer komplexer. Um Materialien mit bestimmten Eigenschaften zu entwickeln, wird jedoch ein fundiertes Wissen an Struktur-Eigenschafts-Beziehungen benötigt.

Die „einfachen“ binären Verbindungen scheinen verstanden zu sein und doch – ist dies wirklich der Fall? Zweifel daran lassen Verbindungen wie $\text{Sc}_{0,9}\text{I}_2$ ^[1-3] oder PrI_2 ^[4-6] aufkommen, deren Strukturen und Eigenschaften erst in den letzten Jahren vollständig aufgeklärt werden konnten. Diese Verbindungen zeigen eine starke Interpendenz von Synthese, Zusammensetzung, elektronischer Struktur und Kristallstruktur und sind für grundlegende Untersuchungen zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bestens geeignet. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse können helfen, komplexere Systeme sowohl auf mikroskopischer als auch makroskopischer Ebene besser zu verstehen und die Vorhersage von Materialeigenschaften zu verbessern.

Gerade die Übergangsmetallhalogenide gelten weitläufig als bestens erforscht; im Jahre 2008 wurde jedoch das erste Mal ein binäres Technetiumbromid publiziert^[7]. Darüber hinaus wird oft angenommen, dass zwischen Übergangsmetallverbindungen der vierten und fünften Periode aufgrund der Lanthanoidenkontraktion kein Unterscheid besteht^[8,9]. Diese Regel mag für Verbindungen, in denen sich das Übergangsmetall in seiner maximalen Oxidationsstufe befindet, noch grob gelten, ist aber bei niederen Oxidationsstufen nicht mehr erfüllt. So konnte die zu $\text{Nb}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ^[10] isotype Tantalverbindung trotz großer Bemühungen bisher nicht dargestellt werden, so dass ihre Existenz bezweifelt werden muss; da $\text{Nb}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und dessen Derivate einen außergewöhnlich großen thermoelektrischen Effekt aufweisen, wäre ein Vergleich des Tantalanalogs jedoch von großem wissenschaftlichem Interesse.

Dieses Beispiel verdeutlicht ein weiteres Problem der modernen Anorganischen Festkörperchemie: Noch immer ist es oft nicht möglich, Festkörper gezielt zu synthetisieren. Während in der Organischen Chemie Moleküle über planbare, gezielte und meist hochselektive Syntheseschritte dargestellt werden können,^[11,12] sind die Prinzipien der Organischen Synthese nicht auf die Festkörperchemie übertragbar. Zum einen liegt dies im Wechsel des Aggregatzustandes begründet, zum anderen ist der Übergang vom Molekül zum

Festkörper hierfür verantwortlich: denn die Struktur eines Festkörpers wird aus einem komplexen Zusammenspiel von ionischen, kovalenten und van-der-Waals-Bindungsanteilen sowie Packungseffekten bestimmt und macht eine gezielte Strukturvorhersage und Struktursynthese fast unmöglich.^[13]

Darüber hinaus besteht in Festkörperreaktionen im Gegensatz zu Reaktionen in Lösung die Schwierigkeit, die Reaktionspartner über makroskopische Dimensionen einander räumlich, d.h. auf atomare Distanzen, nahe zu bringen. Der hierzu stets erforderliche Transport durch Diffusion im Festkörper setzt im Allgemeinen eine hohe thermische Aktivierung voraus. Wegen der daraus resultierenden hohen Synthesetemperatur und der demzufolge überwiegend thermodynamischen Kontrolle der Reaktion scheinen die Möglichkeiten für ein systematisches und auf ein vorher bestimmtes Syntheseziel ausgerichtetes Vorgehen begrenzt.^[13]

Zu diesem Zwecke wurde in der präparativen Festkörperchemie eine Vielzahl von Verfahren entwickelt, welche die Diffusionsgeschwindigkeit erhöhen. Verfahren wie chemischer Transport, Solvothermalsynthesen oder die Zugabe von geeigneten Flussmitteln sind mögliche Alternativen, um die niedrige Diffusionsgeschwindigkeit im Festkörper zu umgehen und somit die Reaktionstemperatur zu senken.^[14-17]

Ziel dieser Arbeit war es, sowohl einen Beitrag zur Chemie der binären Bromide und Iodide des Niobs und Tantals zu leisten als auch zu den ternären Alkalihalogeniden dieser Elemente. Anstoß hierzu gab die Entdeckung der außergewöhnlichen, tetrameren Struktur von TaI_4 , ein Iodid, welches als Nebenprodukt einer Reaktion zu $RbPr_6C_2I_{12}$ ^[18] mit dem Tantal-Reaktionscontainer entstanden war. Es sollte ein Verfahren gefunden werden, diese Verbindung gezielt und möglichst phasenrein darzustellen. Desweiteren zeigte sich, dass die Einkristallstruktur des Niob- und Tantaltetrabromids bisher nur unzureichend aufgeklärt wurden und die Existenz weiterer binärer Halogenide vermutet werden kann.

Die thermische Instabilität der Tetrahalogenide machte es nötig, die Reaktionstemperaturen niedrig zu halten (unterhalb 380 °C). Da die meisten der in der Literatur bekannten Tantal- und Niobhalogenide bei hohen Temperaturen (oberhalb 500 °C) dargestellt wurden, wurde das Hauptaugenmerk bei der Synthese neuer Verbindungen auf den unteren Temperaturbereich gelegt, welcher bisher am wenigsten erforscht schien. Um das oben erwähnte Problem der zu niedrigen Diffusionsgeschwindigkeit zu umgehen oder thermodynamisch instabile Reaktionsprodukte darstellen zu können, wurden oft Flussmittel als Reaktionsmedium zu Hilfe genommen.

2 Binäre Halogenide des Niobs und Tantals

2.1 Einleitung

Die bisher bekannten binären Halogenide des Niobs und Tantals lassen sich in 5 Verbindungsklassen unterteilen – Pentahalogenide MX_5 , Tetrahalogenide MX_4 , Trimetall-oktahalogenide M_3X_8 , Hexametallpentadekahalogenide M_6X_{15} , Hexametalltetradekahalogenide M_6X_{14} und Hexametallundecahalogenide M_6X_{11} . In Tab. 2-1 ist eine Auflistung nach Oxidationsstufe des Metallatoms und Größe des Halogenidions zu finden. Eine ausführliche Strukturbeschreibung wird im Laufe dieses Kapitels vorgenommen.

Tabelle 2-1: Auflistung aller in der Literatur bekannten binären Halogenide des Niobs und Tantals nach steigender Oxidationsstufe des Metallatoms (senkrecht) und steigender Größe des Halogenidions (waagrecht). Links sind die Tantal-, rechts die Niobverbindungen dargestellt. Blau hervorgehobene Verbindungen sind bisher nur an Pulverproben bestimmt worden, schwarze aus Einkristallstrukturanalysen.

Ta	Cl	Br	I	Nb	Cl	Br	I
1.8				1.8			Nb_6I_{11} [19, 20]
2.3		$\text{Ta}_6\text{Br}_{14}$ [21]	Ta_6I_{14} [22]	2.3	$\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ [23]		
2.5	$\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ [24]	$\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$ [24]		2.5			
2.6				2.6	Nb_3Cl_8 [25]	Nb_3Br_8 [26]	Nb_3I_8 [26]
3				3			
4	TaCl_4 [27]	TaBr_4 [28]	TaI_4 [18]	4	NbCl_4 [29]	NbBr_4 [30]	NbI_4 [31]
5	TaCl_5 [32]	TaBr_5 [33]	TaI_5 [34, 35]	5	NbCl_5 [36, 37]	NbBr_5 [38-40]	NbI_5 [41, 42]

In der maximalen Oxidationsstufe des Metallkations (+5) werden Pentahalogenide MX_5 gebildet, deren Strukturen durch Pulver- bzw. Einkristallstrukturanalysen untersucht wurden. Teilweise sind mehrere polymorphe Modifikationen dieser Verbindungen bekannt, die dimere $(\text{MX}_5)_2$ -Moleküle bilden. In der niedrigeren Oxidationsstufe +4, deren dominierendes Motiv Kettenstrukturen sind, sind die Strukturen der Tetrabromide noch weitestgehend ungeklärt. [33] Über Verbindungen in der Oxidationsstufe +3 wurde berichtet, deren Existenz ist aber zweifelhaft. [28,43-48] Als einzige Analysenmethode wurde in diesen Fällen die Elementaranalyse angewendet. Es zeigte sich jedoch nachträglich, dass es sich meist um Produktgemenge oder Oxidhalogenide gehandelt hatte. [48-50] Die Oxidationsstufe +2,6, bei der Dreieckscluster gebildet werden, ist nur für Niob zu finden, während die Oxidationsstufe +2,5 nur von Tantal gebildet wird. Hier sind oktaedrische Cluster das dominierende Strukturmotiv.

Sowohl Tantal als auch Niob bilden oktaedrische Metallcluster mit der Oxidationsstufe +2,3; hier ist jedoch zu bemerken, dass ein solches Tantalchlorid noch unbekannt ist, jedoch von Niob gebildet wird. Die niedrigste Oxidationsstufe wird in Nb_6I_{11} realisiert. Auch hier treten oktaedrische Metallcluster auf, aber im Gegensatz zum ansonsten für Tantal- und Niobhalogenide charakteristischen M_6X_{12} -Typ wird hier der M_6X_8 -Typ gebildet.

Beim M_6X_{12} -Typ wird die innere Koordinationssphäre aus Kanten überbrückenden X-Atomen (X^i , i = innen) gebildet. Die Metall-Metall-Bindungen liegen in den Dreiecksflächen des Oktaeders in Form von acht 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen. Beim M_6X_8 -Typ hingegen werden die Oktaederflächen von X^i -Atomen überkappt, die Metall-Metall-Bindungen stellen die zwölf Oktaederkanten in Form von 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen dar. Zudem sind in beiden Clustertypen die Ecken des Metalloctaeders mit X-Atomen überkappt (X^a , a = außen) (Abb. 2-1).

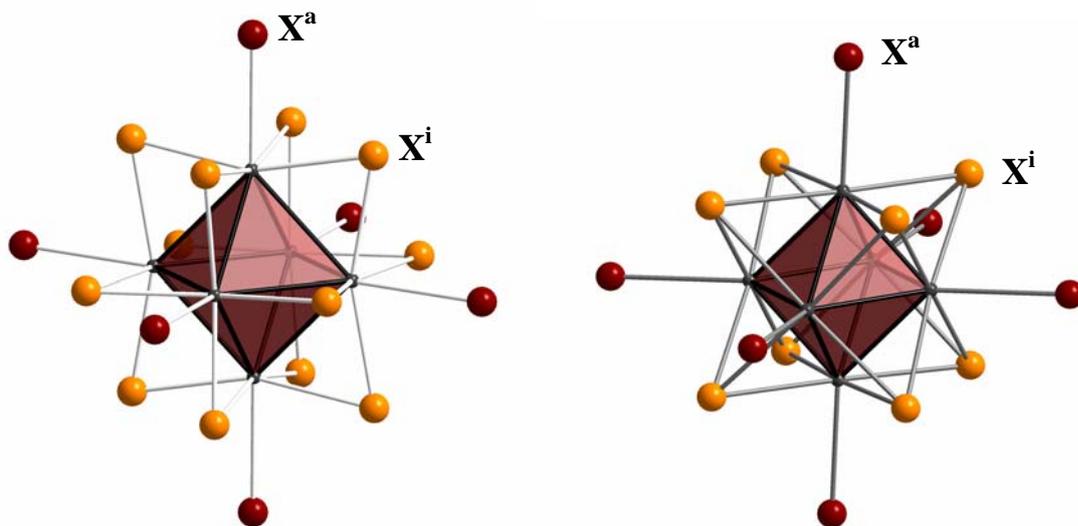
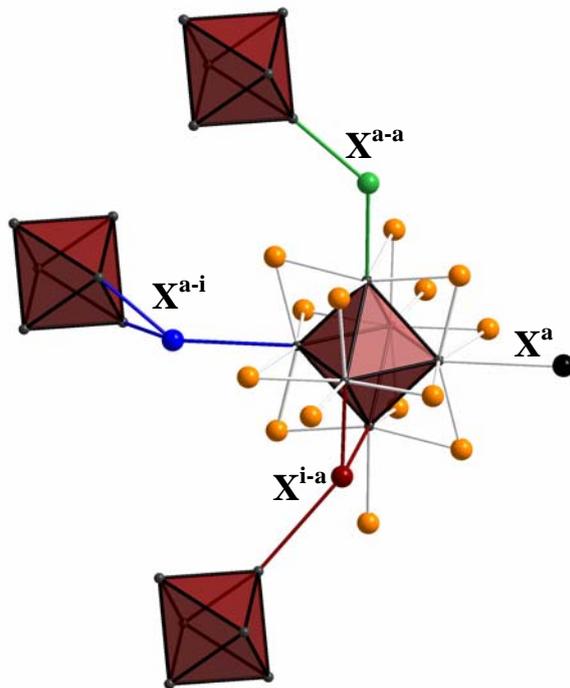


Abbildung 2-1: Links Cluster vom M_6X_{12} -Typ, rechts vom M_6X_8 -Typ. X^i bezeichnet die innere, X^a die äußere Koordinationssphäre.

Darüber hinaus kann eine weitere Differenzierung der X-Atome vorgenommen werden, die sich auf die Verknüpfung zu den nächsten Metallclustern bezieht. Hierbei sind vier Verknüpfungsarten möglich, hier am Beispiel eines M_6X_{12} -Clusters gezeigt (Abb. 2-2):



- 1) X^a: Das Atom ist endständig und verknüpft nicht weiter.
- 2) X^{a-a}: Das Atom verknüpft zu der Ecke eines weiteren Clusters.
- 3) Xⁱ⁻ⁱ: Ein Atom gehört zur inneren Koordinationssphäre zweier Cluster.
- 4) X^{i-a}: Ein Atom aus der inneren Koordinationssphäre des Clusters verknüpft zur Ecke eines weiteren Clusters und stellt dessen äußere Koordinationssphäre dar.
- 5) X^{a-i}: Ein Atom aus der inneren Koordinationssphäre eines Clusters gehört gleichzeitig zur äußeren Koordinationssphäre eines zweiten Clusters.

Abbildung 2-2: Cluster vom M₆X₁₂-Typ. Schwarz X^a, grün X^{a-a}, rot X^{i-a}, blau X^{a-i}.

Verbindungen der Summenformel Ta₆X₁₅ mit X = Cl, Br lassen sich dem M₆X₁₂-Typ zuordnen und als [Ta₆X₁₂]X_{6/2}^{a-a} beschreiben, jene der Summenformel M₆X₁₄ (Nb₆Cl₁₄, Ta₆Br₁₄, Ta₆I₁₄) gemäß [M₆X₁₀X_{2/2}^{i-a}]X_{4/2}^{a-a}X_{2/2}^{a-i}. Nb₆I₁₁ gehört zur Klasse der M₆X₈-Cluster und verknüpft gemäß [Nb₆I₈]I_{6/2}^{a-a}. In allen drei Fällen wird ein dreidimensionales Netzwerk ausgebildet.

Die binären Phasendiagramme der Systeme Ta/Br und Ta/I wurden von *McCarley* 1965 untersucht.^[48] Das Phasendiagramm des binären Systems Ta/Br (Abb. 2-3) enthält demnach fünf Phasen: TaBr₅, TaBr₄, TaBr_{2.83} (Ta₆Br₁₇), TaBr_{2.5} (Ta₆Br₁₅) und TaBr_{2.33} (Ta₆Br₁₄).

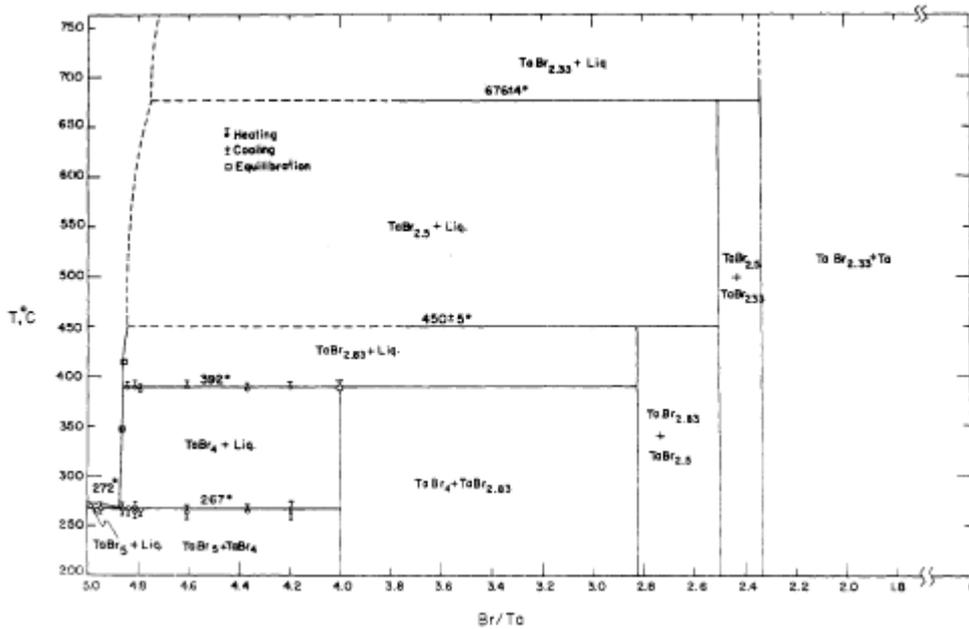


Abbildung 2-3: Phasendiagramm des binären Systems Ta/Br.^[48]

TaBr₅ schmilzt bei 272 °C und bildet bei 267 °C und einem Verhältnis Br/Ta = 4.87 ein Eutektikum. TaBr₄ schmilzt inkongruent bei 392 °C wobei sich eine Flüssigkeit der Zusammensetzung TaBr_{4.85} und festes TaBr_{2.83} bildet. TaBr_{2.83} soll wiederum inkongruent bei 450 °C schmelzen und zu einer bromreichen Flüssigkeit und TaBr_{2.5} disproportionieren. Bei etwa 680 °C zersetzt sich dieses dann zu TaBr_{2.33}.

Das binäre Phasendiagramm des Systems Ta/I (Abb. 2-4) enthält nur drei Verbindungen, TaI₅, TaI₄ und TaI_{2.33} (Ta₆I₁₄). TaI₅ schmilzt bei 380 °C und bildet ein Eutektikum bei 365 °C und einer Zusammensetzung von TaI_{4.87}. TaI₄ zersetzt sich bei etwa 390 °C zu TaI_{2.33}.

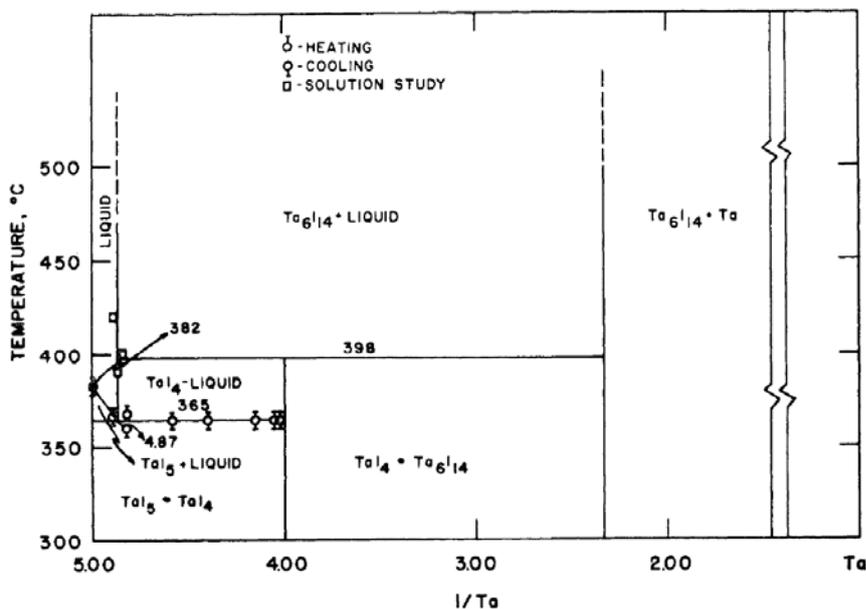


Abbildung 2-4: Phasendiagramm des binären Systems Ta/I.^[48]

Pentahalogenide

Dimere Pentahalogenide der Summenformel $(MX_5)_2$ (M = Übergangsmetall, X = Cl, Br, I) basieren auf einer dichtesten Packung von Halogenatomen, in der ein Fünftel der Oktaederlücken von Metallatomen besetzt ist. Bekannt sind bisher sieben Strukturtypen, nachfolgend in Tab. 2-2 aufgeführt.

Tabelle 2-2: Vergleich aller aus Einkristallstrukturanalysen bekannten Pentahalogenide $(MX_5)_2$.

MX_5	RG	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	<i>V</i>	<i>Z</i>	Ref.
α -MoCl ₅	<i>C2/m</i>	1731	1781	609,9	90	95,7	90	1864,8	12	[51]
WCl ₅	<i>C2/m</i>	1743,8	1770,6	606,3	90	95,51	90	1863,3	12	[52, 53]
α -NbCl ₅	<i>C2/m</i>	1830	1796	588,8	90	90,60	90	1935,1	12	[54]
TaCl ₅	<i>C2/m</i>	1827,8	1776,6	585,0	90	90,62	90	1899,5	12	[32]
WBr ₅	<i>C2/m</i>	1910,9	1859,4	608,8	90	90,43	90	2163,1	12	[55]
β -MoCl ₅	$P\bar{1}$	671,6	904,8	607,4	89,19	118,17	108,85	303,7	2	[56]
NbI ₅	$P\bar{1}$	772,0	1032,2	697,7	89,07	118,04	109,63	454,4	2	[42]
β -UCl ₅	$P\bar{1}$	707	965	635	89,1	117,36	108,54	360,4	2	[57]
UBr ₅	$P\bar{1}$	744,9	1012,7	668,6	89,3	117,6	108,9	417,5	2	[58]
NbBr ₅	$P\bar{1}$	703,1	985,4	646,1	89,1	116,2	108,8	363,4	2	[38]
α -NbBr ₅	<i>Pnma</i>	1288,8	1869,0	614,9	90	90	90	1481,2	8	[39]
TaI ₅	<i>Pnma</i>	1396,2	2009,5	660,7	90	90	90	1853,7	8	[35]
γ -MoCl ₅	<i>Pnma</i>	1170,0	1787	608,5	90	90	90	1272,5	8	[56]
δ -MoCl ₅	<i>P2₁/c</i>	946,8	1175,7	1216,2	90	108,9	90	1280,2	8	[56]
ReCl ₅	<i>P2₁/c</i>	924	1154	1203	990	109,1	90	1212,1	8	[59]
β -NbCl ₅	<i>P2₁/n</i>	778,5	1020,1	807,4	90	90,6	90	641,2	4	[36]
α -UCl ₅	<i>P2₁/n</i>	799	1069	848	90	91,5	90	724,1	4	[60]
β -PaBr ₅	<i>P2₁/n</i>	838,5	1120,5	895	90	91,1	90	840,7	4	[61]
β -NbBr ₅	<i>Ccmm</i>	644	1867	615,9	90	90	90	739,4	4	[37]
TaI ₅	<i>Ccmm</i>	697	2007	661	90	90	90	924,7	4	[62]

2.3 Die isotypen, primitiv monoklinen Pentaiodide NbI₅ und TaI₅

Niob- und Tantalpentaiodid kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 1061,1(3)/1064,9(3)$ pm, $b = 656,64(9)/661,90(10)$ pm, $c = 1392,2(3)/1397,3(3)$ pm und $\beta = 109,19(2)^\circ/109,188(19)^\circ$. Die Darstellung erfolgt aus den Elementen in einem Temperaturgradienten von 500-180 °C (NbI₅) bzw. 375-325 °C (TaI₅). Einzelheiten zur Darstellung und Strukturbestimmung sind in Kap. 4-1 zu finden.

Sowohl Niobpentaiodid als auch die dritte Modifikation von Tantalpentaiodid kristallisieren stets als partiell-pseudo-meroedrischer Zwillings. Eine Lösung des verzwilligten Datensatzes ist möglich, jedoch wird durch die Verzwilligung eine zweite Metalllage vorgetäuscht, wodurch anstatt von Dimeren (MI₅)₂, Ketten aus über zwei mal zwei Kanten verknüpften Ketten entstehen (2x I2-I1; 2x I3-I1, hier ist als Beispiel NbI₅ gewählt). Die beiden Metalllagen sind nicht vollbesetzt, ergeben in der Summe aber etwa eins. Auf den ersten Blick könnte dieses Phänomen fälschlicherweise als Fehlordnung interpretiert werden, eine ausführliche Betrachtung der Daten zeigt aber eindeutig die Verzwilligung. Dieses Problem wurde bereits 1963 von *Littke* und *Brauer* für NbI₅ beschrieben.^[41] Zur damaligen Zeit war es unmöglich, eine Strukturlösung dieses verzwilligten Datensatzes vorzunehmen, so dass die Strukturlösung nur anhand von Überlegungen zur Raumerfüllung und Raumgruppensymmetrie vorgenommen wurde. Die Ergebnisse von *Littke* und *Brauer* können teilweise bestätigt werden: NbI₅ kristallisiert bei den angewendeten Bedingungen immer als pseudo-meroedrischer Zwillings, aber mit einer zweizähligen Rotationsachse [307], die fast senkrecht auf (001) steht, im Gegensatz zu der von den Autoren beschriebenen Zwillingsene (100).

Die meisten der starken Reflexe sind beiden Zwillingsindividuen zuzuordnen, hingegen stammen die schwachen Reflexe von den Einzelindividuen (Abb. 2-5). Bei (hkl)-Reflexen mit $l = 2n$ handelt es sich um überlagerte Reflexe, die Reflexe mit $l = 2n+1$ stammen jeweils von einem Individuum.

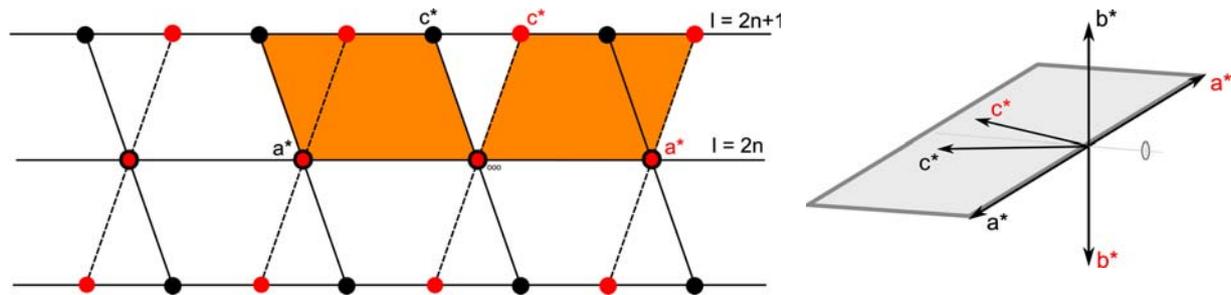


Abbildung 2-5: Links: Reziproke primitiv-monokline Zellen beider Zwillingssindividen mit Projektion parallel zur b^* -Achse; rechts: dreidimensionale Darstellung der beiden Zwillingssindividen im reziproken Raum.

Zur Datenanalyse und -aufbereitung wurden drei Datensätze mittels der IPDS-Software X-Area angefertigt:^[63] 1. Eine Integration von Reflexen des Individuums A ohne überlagerte Reflexe, 2. Eine Integration von Reflexen des Individuums A mit überlagerten Reflexen, 3. Eine Integration von Reflexen des Individuums B ohne überlagerte Reflexe. Bei beiden Datensätzen ohne überlagerte Reflexe wurde eine Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe mit dem Programm WinGX durchgeführt. Reflexe mit $I < 0$ und $I < 4 \sigma(i)$ wurden durch das Programm comparehkl bei der Datenanalyse ausgeschlossen. Es wurde keine Unterscheidung zwischen Reflexklassen bzw. mittleren und starken Reflexen vorgenommen. Die Intensitäten der nicht überlappenden Reflexe der Individuen A und B wurden verglichen, um einen Skalenfaktor zu erhalten, mit dem die Intensitäten der überlappenden Reflexe des Individuums A korrigiert werden können. Das gleiche Verfahren wurde auch auf die vorher absorptionskorrigierten Daten angewendet. Die Analyse mit comparehkl lieferte einen Skalenfaktor f von $0,62 \pm 0,13$ ($1/n \Sigma(I_A/I_B)$) bzw. $0,54 \pm 0,08$ ($\Sigma I_A/\Sigma I_B$), man erhält also eine maximale Bandbreite von $0,46 \leq f \leq 0,75$. Vorher nicht gemittelte Daten ergeben um etwa 0,8 zu hohe Faktoren, und nicht absorptionskorrigierte Daten zeigen um etwa 0,05 erhöhte Faktoren. Durch eine Variation des Skalenfaktors konnte eine optimierte Anpassung erzielt werden. Bei einer Erniedrigung des Faktors von 0,75-0,50 kann eine kontinuierliche Abnahme des Verhältnisses von Nb1 zu Nb2 beobachtet werden, unterhalb von 0,5 konvergiert die Verfeinerung mit Nb1/Nb2-Verteilung nicht mehr, hierbei zeigt der von comparehkl gelieferte minimale Korrekturfaktor von 0,46 die beste Anpassung. Eine ausführliche Darstellung der Verfeinerungen mit variiertem Skalenfaktor zwischen 0,60 und 0,40 kann Tabelle 2-3 entnommen werden. Für Tantalpentaiodid wurde ebenso verfahren und ein Korrekturfaktor von 0,34 ermittelt.

Tabelle 2-3: Einzelergebnisse der Zwillingsverfeinerungen mit variiertem Skalenfaktor F. RED = Restelektro-
nendichte.

f	Modell	wR_2	R_1	RED an Nb2	Verhältnis Nb1/Nb2	Bemerkung
0,60	Nb1/2	9,01	3,90	-	0,93/0,07	Nb2 nicht pos. def.
0,55	Nb1/2	9,04	3,94	-	0,95/0,05	Nb2 nicht pos. def.
0,50	Nb1/2	9,07	3,99	-	0,97/0,03	Nb2 nicht pos. def.
0,49	Nb1	9,38	4,13	2,67		-
0,48	Nb1	9,29	4,10	2,60		-
0,47	Nb1	9,21	4,08	1,86		-
0,46	Nb1	9,16	4,07	-		RED: 1,63 am Nb1
0,45	Nb1	9,13	4,07	-		RED: 1,68 am Nb1
0,44	Nb1	9,13	4,08	-		RED: 1,73 am Nb1
0,43	Nb1	9,18	4,10	-		RED: 1,79 am Nb1
0,42	Nb1	9,20	4,12	-		RED: 1,83 am Nb1
0,41	Nb1	9,40	4,23	-		RED: 1,97 am Nb1
0,40	Nb1	-	-	-		Verfeinerung konvergiert nicht

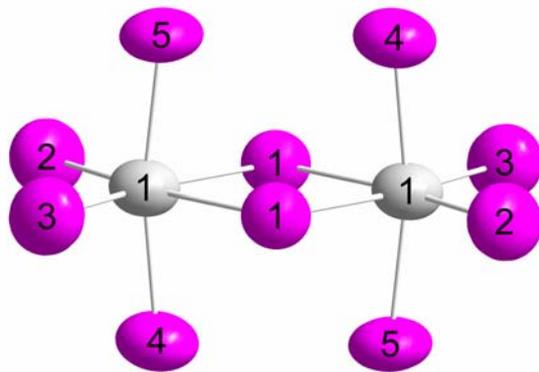


Abbildung 2-6: Dimere $(\text{NbI}_5)_2$ -Einheit, Schwingungsellipsoide mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die interatomaren Abstände und Winkel (in pm bzw. $^\circ$, berechnete Standardabweichung in Klammern) betragen: Nb(1)-I(1) = 292,9(2), 2x; Nb(1)-I(2) = 264,7(2), 2x; Nb(1)-I(3) = 264,7(3), 2x; Nb(1)-I(4) = 271,3(2), 2x; Nb(1)-I(5) = 271,0(2), 2x; Nb(1)-Nb(1) = 448,4(3), 1x; I(5)-Nb(1)-I(4) = 169,3(1).

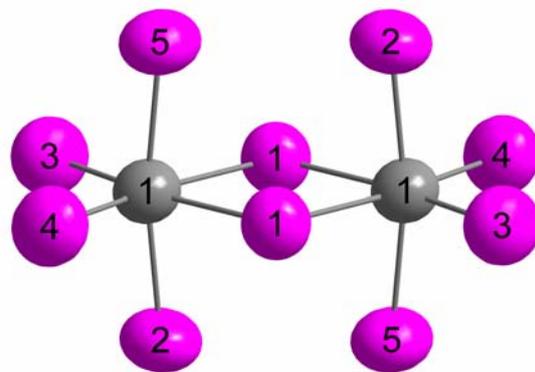


Abbildung 2-7: Dimere $(\text{TaI}_5)_2$ -Einheit, Schwingungsellipsoide mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die interatomaren Abstände und Winkel (in pm bzw. $^\circ$, berechnete Standardabweichung in Klammern) betragen: Ta(1)-I(1) = 292,6(2), 2x; Ta(1)-I(2) = 270,5(2), 2x; Ta(1)-I(3) = 264,2(2), 2x; Ta(1)-I(4) = 263,5(2), 2x; Ta(1)-I(5) = 270,9(2), 2x; Nb(1)-Nb(1) = 446,3(2), 1x; I(5)-Nb(1)-I(4) = 170,0(1).

Die isotypen Modifikationen von Niob- und Tantalpentaiodid sind aus dimeren Molekülen $(MI_5)_2$ aufgebaut, in denen zwei Oktaeder über eine gemeinsame Kante verknüpft sind (Abb. 2-6; 2-7). Die Metallatome sind aufgrund abstoßender Wechselwirkungen leicht auseinander gerückt, mit einem Niob-Niob-Abstand $d(\text{Nb-Nb}) = 448,9(1)$ pm. Die Iodatome bilden eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, in der ein Fünftel der Oktaederlücken von Metallatomen besetzt sind. Eine nähere Erläuterung zur Besetzung dieser Oktaederlücken wird an Tantalpentaiodid vorgenommen.

1978 wurden von Müller mögliche Strukturen der Pentahalogenide beschrieben, die aus Dimeren $(MX_5)_2$ bestehen.^[64] Er ging dabei von kubisch- und hexagonal-dichtesten Packungen der Halogenidionen aus und bestimmte die Raumgruppen durch Variation der Besetzung der Oktaederlücken mit Metallatomen. Eine stufenweise Reduktion der Symmetrieelemente durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen erlaubte ihm, mögliche Strukturen sowie deren Gitterabmessungen zu berechnen und die Ergebnisse mit schon bekannten Strukturen zu vergleichen. Die für TaI_5 vorhergesagten Zellparameter stimmen mit jenen überein, die *Rolsten* 1958 experimentell bestimmt hatte.^[33] Beide kamen zu dem Ergebnis, dass Tantalpentaiodid in der Raumgruppe *Pnma* kristallisiert. 1979 konnte Müller seine Annahmen experimentell an Einkristallen überprüfen.^[34] Er erhielt jedoch nur fehlgeordnete Kristalle, was an diffusen Reflexstreifen im Beugungsbild zu erkennen war. Er entwickelte ein Modell der Fehlordnung, kam aber zu dem Schluss, dass Tantalpentaiodid immer in einer mehr oder weniger fehlgeordneten Variante des vorausgesagten orthorhombischen Strukturtyps und des monoklinen Niobpentaiodids vorliege.

Die im Rahmen der Diplomarbeit^[65] erhaltenen, nicht fehlgeordneten Kristalle bestätigen die orthorhombischen Zellparameter, die *Rolsten* 1958 erhalten hatte. Die Darstellung erfolgte aus den Elementen im Temperaturgradienten von 500-180 °C.

Durch Variation des Temperaturprogrammes wurde versucht, weitere Polymorphe des Tantalpentaiodids darzustellen. Hierbei gelang es, die fehlende monokline Modifikation zu kristallisieren. Das Auftreten weiterer Modifikationen konnte nicht beobachtet werden.

Die monokline und die orthorhombisch nicht-fehlgeordnete Modifikation unterscheiden sich allein in der Stapelfolge der $(\text{TaI}_5)_2$ -Dimere. Während in der orthorhombischen Modifikation die Stapelabfolge $A_1B_1A_1B_1$ auftritt, ist in der monoklinen Modifikation die Stapelfolge $A_1B_1A_2B_2$ zu finden (Abb. 2-8).^[64]

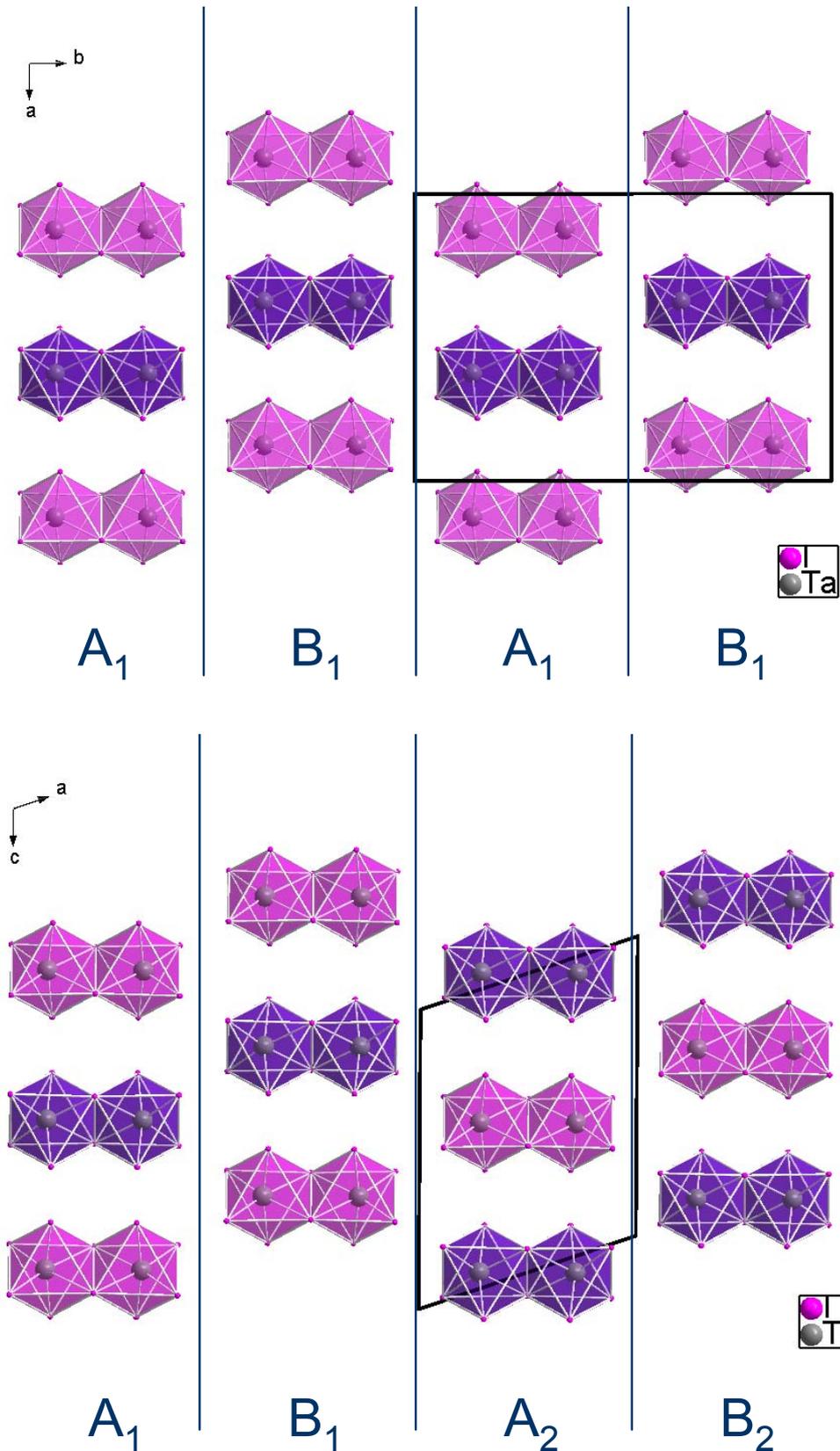


Abbildung 2-8: Oben: Nicht fehlgeordnete, orthorhombische Modifikation des Tantalpentaiodids mit der Stapelabfolge $A_1B_1A_1B_1$. Unten: Primitiv-monokline Modifikation, Stapelabfolge $A_1B_1A_2B_2$.

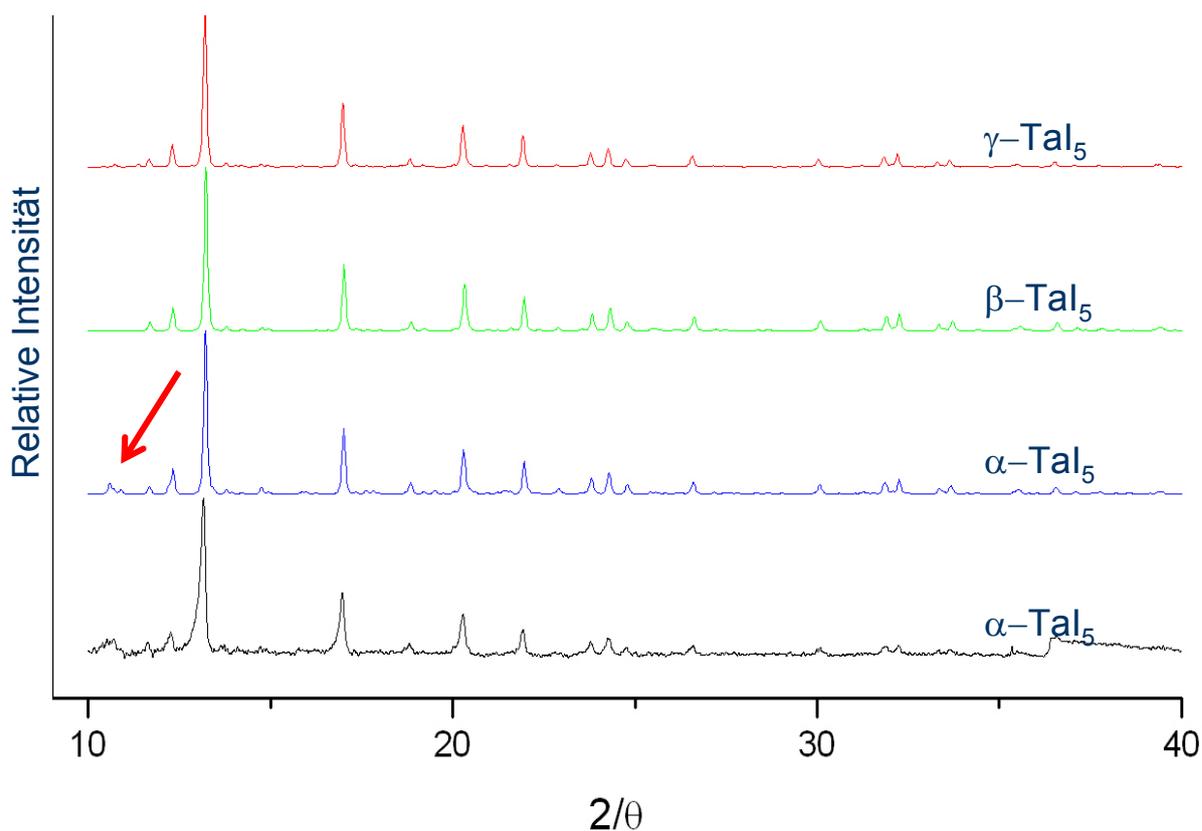


Abbildung 2-9: Pulverdiffraktogramme der drei Modifikationen des Tantalpentaiodids. Rot: monokline γ -Modifikation (simuliert); grün: orthorhombisch fehlgeordnete β -Modifikation (simuliert); blau: orthorhombische α -Modifikation (simuliert); Schwarz: orthorhombische α -Modifikation (gemessen). Der rote Pfeil deutet auf den für die α -Modifikation charakteristischen Reflex bei 12° .

Die Pulverdiffraktogramme der drei Modifikationen des Tantalpentaiodids sind fast identisch (Abb. 2-9). Während die β - und γ -Modifikationen röntgenographisch nicht unterscheidbar sind, tritt bei der α -Modifikation ein zusätzlicher Reflex bei $2\theta = 12^\circ$ auf. Dieser Reflex hat jedoch nur eine sehr geringe relative Intensität von acht auf einer Skala von eins bis hundert. Aufgrund dieser Tatsache kann man nur schwer Aussagen über die Phasenreinheit der erhaltenen Produkte treffen. Im Fall der α -Modifikation kann jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um eine nahezu phasenreine Probe handelt. Bei der Probe, aus der der monokline Kristall erhalten werden konnte, handelt es sich jedoch höchstwahrscheinlich um ein Gemenge aus allen drei Modifikationen. Aufgrund der angewendeten Reaktionsbedingungen handelt es sich bei der α -Modifikation um die Tieftemperaturmodifikation und bei der γ -Modifikation um die Hochtemperaturmodifikation. Diese Beobachtungen werden durch von *Nishiyama et al.* erhaltene Quadrupol-Kernresonanzspektren an ^{127}I gestützt.^[66]

2.4 Tantalpentabromid, TaBr₅

Die Struktur von Tantalpentabromid wurde 1958 erstmals von *Rolsten* beschrieben.^[33] Da das von ihm erhaltene Pulverdiffraktogramm mit dem des Niobpentabromids, dessen Struktur auch durch Einkristallstrukturanalyse^[67] ermittelt wurde, übereinzustimmen schien, folgerte er, dass Tantalpentabromid orthorhombisch-primitiv kristallisiert. Diese Beobachtung stimmt jedoch nicht mit den in dieser Arbeit erhaltenen und nachfolgend beschriebenen Ergebnissen überein. Hierfür können mehrere Gründe in Betracht gezogen werden: Zum einen wird aus dem vorherigen Kapitel zu Tantalpentaiodid deutlich, dass sich eine Änderung der Modifikation nur minimal auf das Pulverdiffraktogramm auswirkt und somit der Strukturtyp nicht eindeutig an Pulverproben ermittelt werden kann. Zum anderen ist denkbar, dass es sich bei der von ihm erhaltenen Probe um ein weiteres Polymorph des Tantalpentabromids handelt, was bei der für Pentahalogenide im Allgemeinen zu findenden Polymorphenvielfalt nicht verwunderlich wäre.

Tantalpentabromid kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ mit 6 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 1943,3(3)$ pm, $b = 1877,5(9)$ pm, $c = 620,3(1)$ pm und $\beta = 90,72(1)^\circ$. Die Kristallzuchtung erfolgte durch Rekristallisation von Tantalpentabromid bei 500 °C. Einzelheiten zur Darstellung und Strukturbestimmung sind in Kap 4.2 zu finden. Auch Tantalpentabromid ist wie Tantalpentaiodid aus dimeren Molekülen Molekülen $(MX_5)_2$ aufgebaut (Abb. 2-10). Zwar liegt hier wie in Tantalpentaiodid eine monokline Modifikation vor, jedoch ist die des Tantalpentabromids C -zentriert mit einem β -Winkel von $90,7^\circ$ und nicht wie in Tantalpentaiodid primitiv mit einem β -Winkel von $109,2^\circ$.

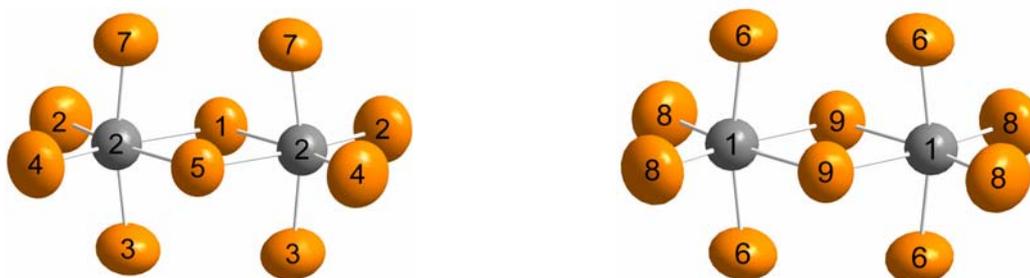


Abbildung 2-10: Die kristallographisch unabhängigen $(TaBr_5)_2$ -Einheiten, Schwingungsellipsoide mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die interatomaren Abstände und Winkel (in pm bzw. $^\circ$, berechnete Standardabweichung in Klammern) betragen: Links: Ta(2)-Br(1) = 270,8(1), 1x; Ta(2)-Br(2) = 240,9(2), 2x; Ta(2)-Br(3) = 246,0(2), 2x; Ta(2)-Br(4) = 240,8(1), 2x; Ta(2)-Br(5) = 270,8(1), 1x; Ta(2)-Br(7) = 246,1(2), 2x; Ta(2)-Ta(2) = 415,7(1), 1x; Br(7)-Ta(2)-Br(3) = 169,0(1). Rechts: Ta(1)-Br(6) = 245,9(1), 4x; Ta(1)-Br(8) = 240,9(2), 4x; Ta(1)-Br(9) = 271,0(1), 2x; Ta(1)-Ta(1) = 415,5(1), 1x; Br(6)-Ta(1)-Br(6) = 169,0(1).

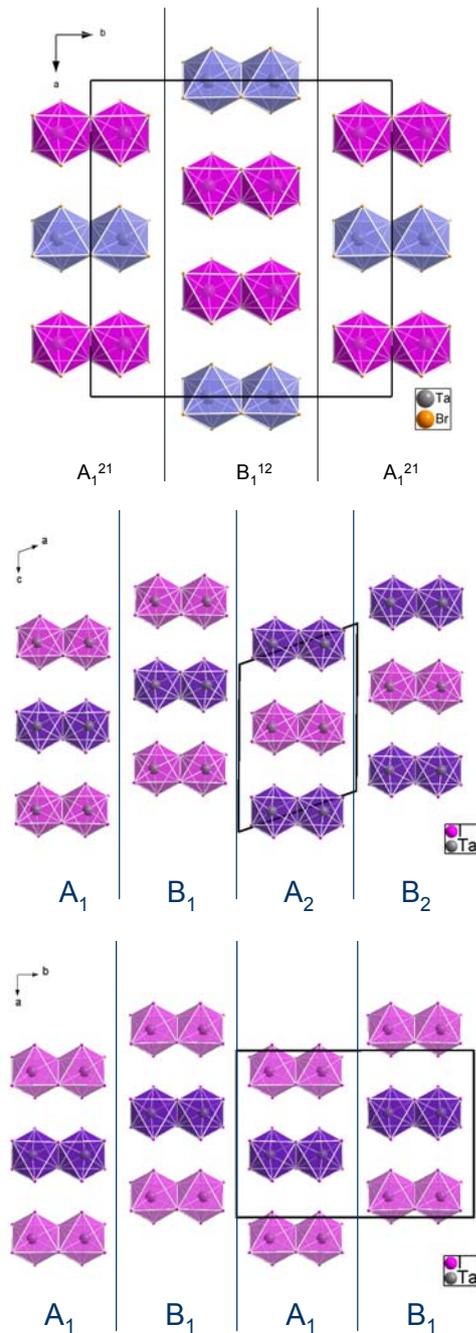


Abbildung 2-11: Oben: Elementarzelle von TaBr₅ mit Blickrichtung entlang [001]. Mitte: Monokline Modifikation des Tantalpentaiodids. Unten: Elementarzelle der orthorhombischen Modifikation des Tantalpentaiodids.

Um also eine exakte Differenzierung von Stapelabfolgen und die zugehörige Einteilung in Strukturtypen vornehmen zu können, ist es in diesem Fall nötig, die von Müller vorgenommene Einteilung von Schichten in A_x und B_x^[64] in die zweite Dimension zu erweitern (A_x^{yz}B_x^{yz}).

In Abb. 2-11 ist die Elementarzelle von Tantalpentabromid mit Blickrichtung entlang [001] dargestellt. Auch hier lässt sich analog zu Tantalpentaiodid eine Stapelabfolge der dimeren (MX₅)₂-Moleküle gemäß A₁B₁A₁B₁ erkennen. Diese Stapelabfolge entspricht der der orthorhombischen Modifikation des Tantalpentaiodids. Der Grund hierfür liegt in der Stapelung der Dimere relativ zum monoklinen β -Winkel – die Schichten sind senkrecht zu (001) angeordnet, bei der der β -Winkel keinen Einfluss auf die Stapelung der Schichten hat, denn der Winkel zwischen *a*- und *b*-Achse beträgt 90°. Hierdurch lässt sich nun auch die Stapelabfolge analog zur orthorhombischen Modifikation des Tantalpentaiodids erklären. Trotz gleicher Stapelabfolge der Schichten besteht hier nun aber ein Unterschied der Stapelabfolge innerhalb einer solchen Schicht. Während in beiden Polymorphen des Tantalpentaiodids innerhalb einer Schicht die Oktaederlücken alternierend vorne und hinten besetzt werden, ist bei Tantalpentabromid innerhalb der A₁- und der B₁-Schicht hingegen eine „zwei-eins“-Stapelabfolge zu finden.

Die anderen beiden für Pentahalogenide bekannten Strukturtypen sind monoklin ($P2_1/n$) bzw. triklin ($P\bar{1}$). Hier ist zum einen $\beta\text{-NbCl}_5$ bekannt, bei dem die $(\text{NbCl}_5)_2$ -Dimere nicht mehr wie bei allen anderen Modifikationen parallel, sondern im rechten Winkel zueinander angeordnet sind (Abb. 2-12).

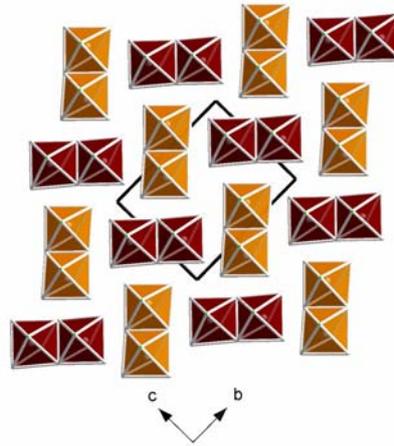


Abbildung 2-12: Elementarzelle von $\beta\text{-NbCl}_5$ ^[36] mit Blickrichtung entlang [100].

Betrachtet man jedoch die von *Krebs*^[42] dargestellte, triklone Modifikation des Niobpentaiodids (Abb. 2-13), so wird ersichtlich, dass eine Erweiterung dieser Einteilung auch in der dritten Dimension erfolgen muss, um allen bisher gefundenen Strukturtypen gerecht zu werden.

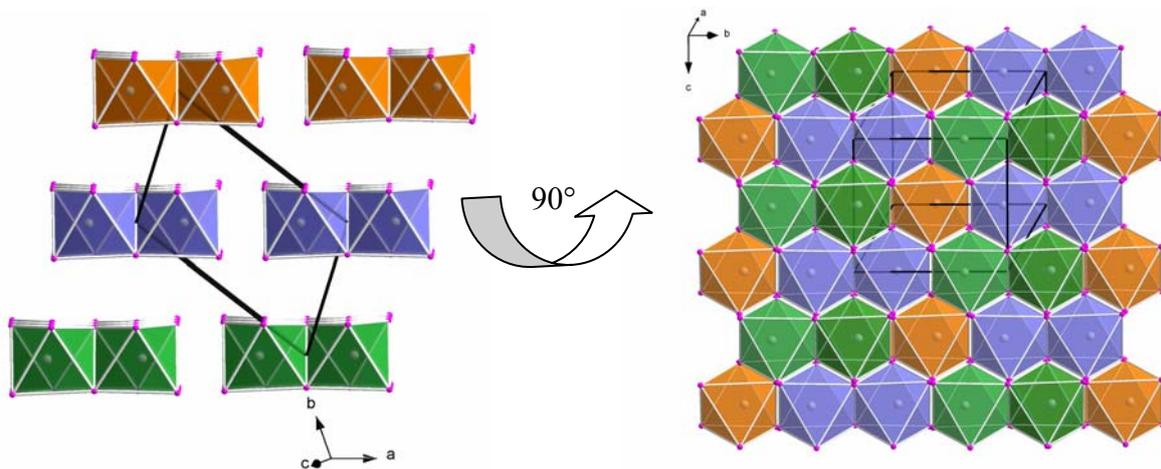


Abbildung 2-13: Links Elementarzelle des triklinen NbI_5 ^[42] mit Blickrichtung entlang [111], rechts mit Blickrichtung entlang [100]. Unterschiedlich gefärbte Polyeder sollen die Tiefenwahrnehmung erleichtern.

2.5 Tetrahalogenide

Tetrahalogenide MX_4 lassen sich in drei Hauptgruppen von Strukturmotiven einteilen: monomere tetraedrische Moleküle ($SiCl_4$), Schichtstrukturen mit eckenverknüpften Oktaedern (SnF_4) und Ketten von kantenverknüpften Oktaedern. Zusätzlich treten kompliziertere Strukturen auf, wie z.B. in $ReCl_4$ (Kettenstruktur, Ecken- und Flächenverknüpfung) oder bei UCl_4 , bei dem eine Koordinationszahl größer als sechs vorliegt. Kettenstrukturen treten häufig bei den nicht-fluoridischen Tetrahalogeniden der schwereren Nebengruppenelemente auf und sind das dominierende Motiv bei den Halogeniden des vierwertigen Niobs und Tantals. Allein das Tantaltetraiodid bildet hier eine Ausnahme, welches tetramere Moleküle bildet und näher in Kap. 2.6 beschrieben wird.

1981 beschrieb *Müller* mögliche Kettenkonfigurationen und Kristallstrukturen von MX_4 -Ketten aus kantenverknüpften Oktaedern und gab einen Überblick über alle theoretisch möglichen Strukturtypen und deren Gitterkonstanten, abgeleitet aus Überlegungen zur dichtesten Packung und Gruppe-Untergruppe-Beziehungen.^[68] Vergleiche von experimentell erhaltenen Kristallstrukturen mit den theoretisch berechneten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Einzige Ausnahme hierbei bildet γ - PtI_4 , bei dem die Randbedingung der dichtesten Packung nicht erfüllt ist, hervorgerufen durch starke Iod-Iod-Wechselwirkungen benachbarter Ketten.

Bei den Tetrahalogeniden des Niobs und Tantals wurden bisher zwei Strukturtypen gefunden: der des $NbCl_4$ mit dem dazu isotypen $TaCl_4$, und der des α - NbI_4 . Der Unterscheid zwischen diesen beiden Modifikationen besteht in der unterschiedlichen Stapelung der Ketten. Während in der Kristallstruktur von $NbCl_4$ immer eine Oktaederlückenschicht zur Hälfte besetzt ist (Stapelabfolge AA) und die darauffolgende unbesetzt ist (Abb. 2-14 Mitte), findet man in NbI_4 die Stapelabfolge ABAB (Abb. 2-14 links). Die in beiden Strukturtypen auftretende Peierlsverzerrung zwischen Metallatomen innerhalb einer Kette ist jedoch in beiden Strukturtypen gleich gestapelt – hat man einen kurzen Metall-Metall-Abstand in einer Kette, so ist der in der Kette dahinter liegende Abstand lang (Abb. 2-15).

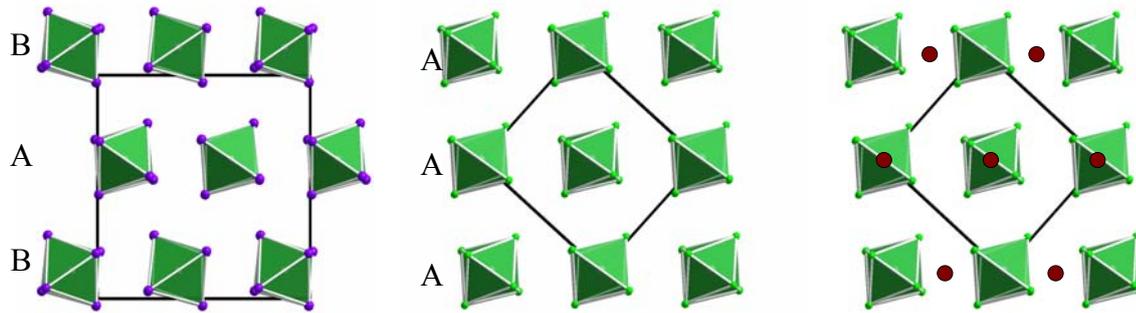


Abbildung 2-14: Links Kristallstruktur von NbI_4 , Mitte Kristallstruktur von NbCl_4 , rechts Lage der TaCl_4 -Ketten im Vergleich zu NbI_4 .

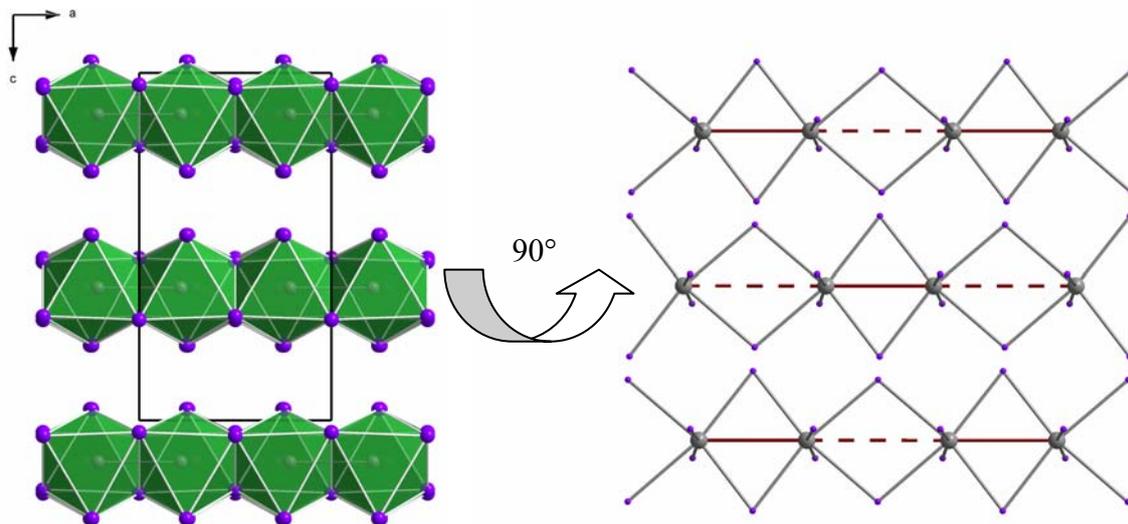


Abbildung 2-15: Links: Elementarzelle von NbI_4 mit Blickrichtung entlang $[010]$, rechts mit Blickrichtung entlang $[001]$. Die rote durchgehende Bindung stellt einen kurzen Nb-Nb-Abstand dar (331 pm), die rote gestrichelte Bindung einen langen (436 pm).

2.6 Tantaltetraiodid, TaI₄

Einkristallines TaI₄ wurde erstmals 2008 von Meyer^[18] als Zufallsprodukt einer Umsetzung in einer Tantalampulle erhalten, die zu dem Produkt Rb{Pr₆C₂}I₁₂ führen sollte. Jedoch ist bis dato keine gezielte Synthese zu dieser Verbindung bekannt, deren Ziel die nachfolgend beschriebenen Arbeiten darstellen.

TaI₄ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 2-16). Die Zellkonstanten betragen $a = 707,36(11)$ pm, $b = 1064,64(17)$ pm, $c = 1074,99(17)$ pm, $\alpha = 100,440(13)^\circ$, $\beta = 89,824(13)^\circ$ und $\gamma = 104,392(12)^\circ$. Die Verbindung kann durch Reduktion von Tantalpentaoidid mit Magnesium oder Calcium bei 380 °C dargestellt werden. Einzelheiten zur Darstellung und Strukturbestimmung sind in Kap. 4.3 zu finden.

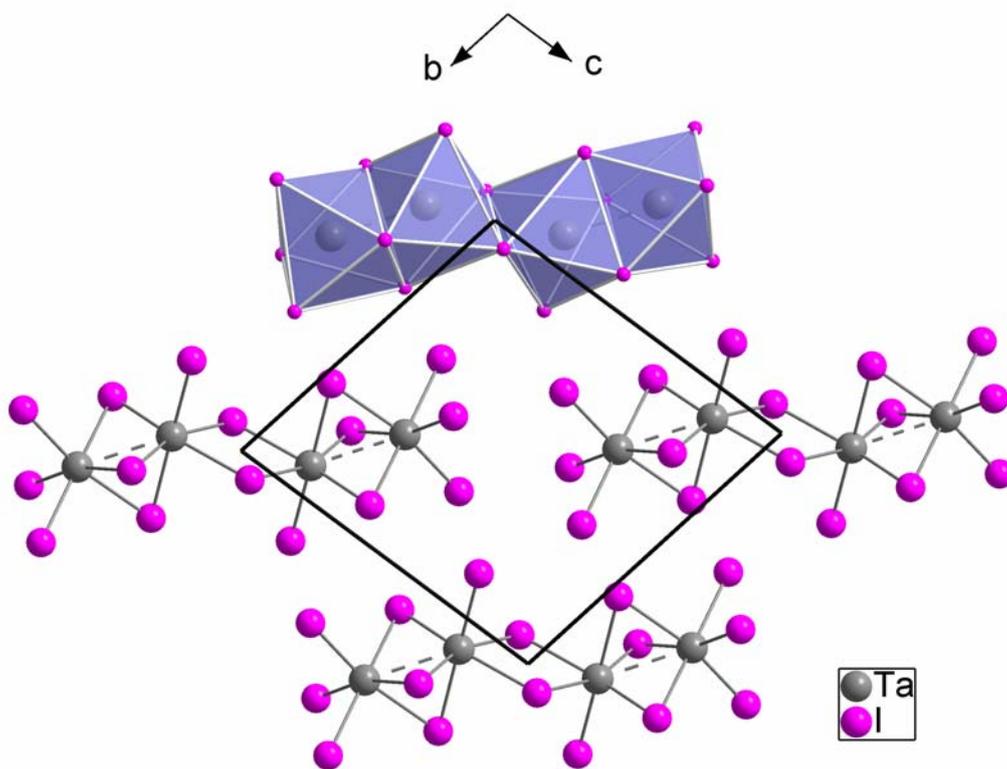


Abbildung 2-16: Elementarzelle von TaI₄ mit Blickrichtung entlang [100].

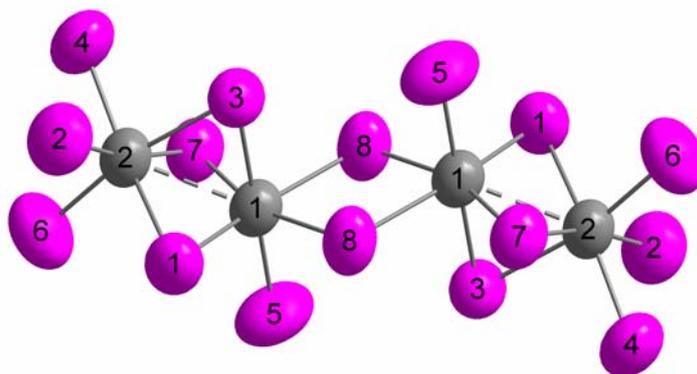


Abbildung 2-17: Tetramere Ta_6I_{14} -Einheit, Schwingungsellipsoide mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die interatomaren Abstände und Winkel (in pm bzw. $^\circ$, berechnete Standardabweichung in Klammern) betragen: $Ta(1)-I(1) = 273,2(1)$, 2x; $Ta(1)-I(3) = 282,9(1)$, 2x; $Ta(1)-I(5) = 265,9(1)$, 2x; $Ta(1)-I(7) = 273,6(1)$, 2x; $Ta(1)-I(8) = 287,8(1)$, 4x; $Ta(2)-I(1) = 284,2(2)$, 2x; $Ta(2)-I(2) = 273,4(1)$, 2x; $Ta(2)-I(3) = 291,2(1)$, 2x; $Ta(2)-I(4) = 272,2(1)$, 2x; $Ta(2)-I(6) = 265,5(1)$, 2x; $Ta(2)-I(7) = 285,4(1)$, 2x; $Ta(1)-Ta(1) = 439,6(2)$, 1x; $Ta(1)-Ta(2) = 298,1(1)$, 2x.

Die Kristallstruktur von TaI_4 zeigt ein völlig neues Strukturmotiv für Übergangsmetalltetraiodide MI_4 . Die einkristalldiffraktometrisch bestimmten Kristallstrukturen für MI_4 zeigen meist das Motiv von $[MI_{4/2}I_{2/1}]$ -Ketten, in denen MI_6 -Oktaeder über gemeinsame Kanten auf unterschiedliche Arten verbrückt sind. Eine Ausnahme bietet ThI_4 ,^[69] in dessen Kristallstruktur es zwar zur Ausbildung von Ketten kommt, aufgrund der höheren Koordinationszahl des Thoriums von acht $[ThI_{8/2}]$ aber eine Verbrückung über Ecken und Flächen stattfindet.

Die Struktur von Tantaltetraiodid hingegen besteht TaI_6 -Oktaedern, die über eine gemeinsame Fläche zu einem Dimer verbrückt sind. Zwei solcher Dimere verbrücken über eine gemeinsame Kante zu einem Tetramer gemäß der Summenformel Ta_4I_{16} (Abb. 2-17). Aus dieser Summenformel ist ersichtlich, dass Tantal in dieser Verbindung die Oxidationsstufe +4 trägt, und es zu bindenden Wechselwirkungen zwischen zwei über eine gemeinsame Fläche verbrückten Tantalatomen kommt. Der Ta2-Ta1 Abstand beträgt 298 pm, während der über eine gemeinsame Kante zustande kommende Abstand Ta1-Ta1 441 pm beträgt.

Das einzige Tetrahalogenid, bei dem eine Flächenverknüpfung bekannt ist, ist die β -Form des $ReCl_4$,^[70] aber solch ein flächenverknüpfter Doppeloktaeder ist über je zwei Ecken zum nächsten Doppeloktaeder verknüpft, woraus wiederum eine Kettenstruktur resultiert.

Die von *Mudring*^[18] durchgeführten Hückel-Molekül-Orbital-Rechnungen zeigen, dass es innerhalb des Ta_4I_{16} -Moleküls zur Ausbildung zweier vier-Zentren-zwei-Elektronen

Bindungen kommt. Da die beiden LUMOs (niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale) immer noch bindend sind, sollte es möglich sein, TaI_4 weiter zu reduzieren, jedoch ist eine nicht zu vernachlässigende Bandlücke zwischen den HOMOs und LUMOs vorhanden. Diese Ergebnisse werden von DFT-LMTO-ASA-Rechnungen gestützt, die eine Bandlücke von 0,4 eV ergeben.

Aus Abb. 2-18 wird ersichtlich, dass Tantaltetraiodid innerhalb der röntgenographisch nachweisbaren Grenze phasenrein dargestellt werden konnte. Das bei der Reaktion entstandene Calciumiodid wurde mechanisch abgetrennt.

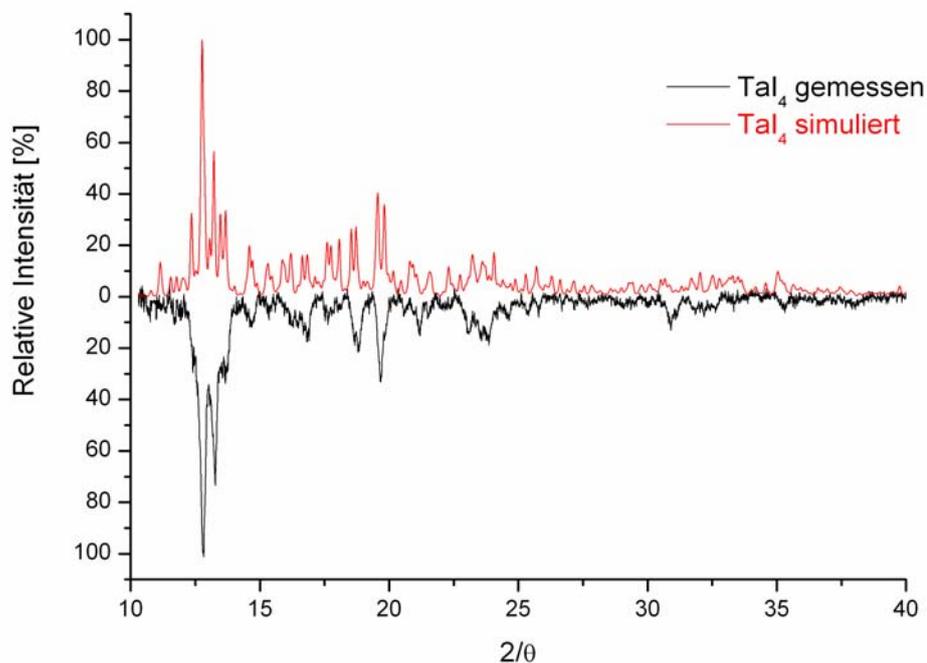


Abbildung 2-18: Pulverdiffraktogramm von TaI_4 [$\text{Mo-K}_{\alpha 1}$]. Schwarz gemessen, rot simuliert.

2.7 Tantaltetrabromid

Alle in der Literatur zu findenden Berichte über Tantaltetrabromid schildern Probleme, Einkristalle für eine Strukturanalyse zu züchten. Eine Indizierung von Pulverproben ergab eine orthorhombische Zelle isotyp zu Niobtetrabromid.^[27,47] Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen förderten dasselbe Problem bei der Einkristallzüchtung zu Tage, dessen Lösungsansatz im Folgenden diskutiert wird.

TaBr₄ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *C2/m* isotyp zu Tantaltetrachlorid^[27] mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 2-19). Die Zellkonstanten betragen $a = 1251,6(3)$ pm, $b = 713,16(14)$ pm, $c = 860,92(17)$ pm und $\beta = 131,25(3)^\circ$. Die Darstellung erfolgt durch Reduktion von Tantalpentabromid mit Magnesium oder Calcium. Zur Züchtung von Einkristallen erwiesen sich Temperaturen zwischen 450 °C und 500 °C am geeignetsten, Proben von hoher Reinheit wurden bei 300 °C erhalten, allerdings dann nur als Pulver. Der Einsatz von Fluxen wie CsBr-LiBr oder KBr-LiBr konnte die Kristallisation bei niedrigen Temperaturen nicht verbessern. Einzelheiten zur Darstellung und Strukturbestimmung sind in Kap 4.4 zu finden, eine Beschreibung der Struktur im Kap. 2.5.

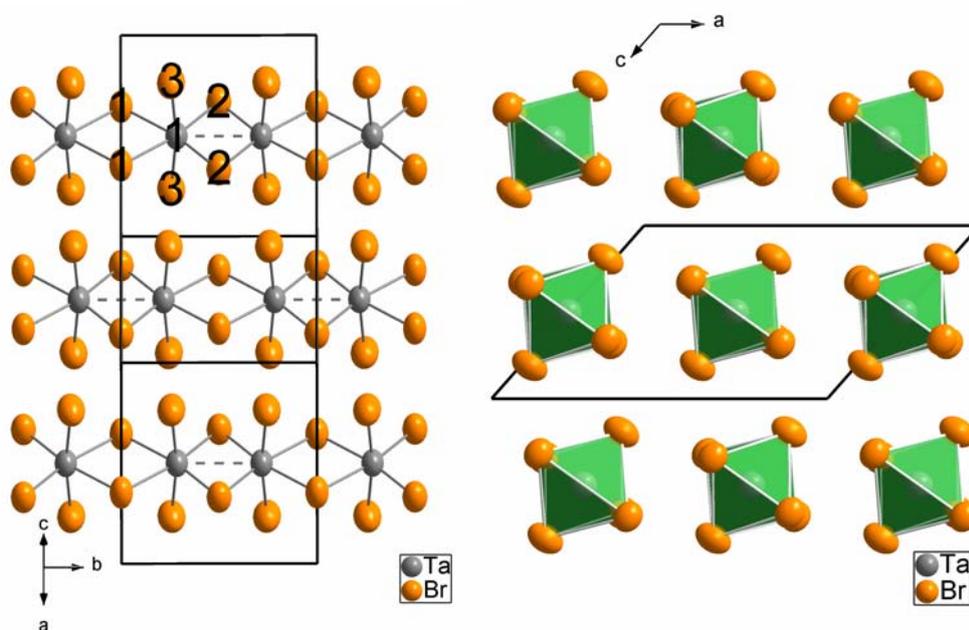


Abbildung 2-19: Links: Elementarzelle von TaBr₄ mit Blick entlang [101]. Schwingungsellipsoide mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die interatomaren Abstände und Winkel (in pm bzw. °, berechnete Standardabweichung in Klammern) betragen: Ta(1)-Br(1) = 268,7(1), 2x; Ta(1)-Br(2) = 256,4(2), 2x; Ta(1)-Br(3) = 245,3(2), 2x; d₁Ta(1)-Ta(1) = 308,9(2), 1x; d₂Ta(1)-Ta(1) = 404,3(1), 1x. Rechts: Elementarzelle von TaBr₄ mit Blick entlang [010].

Tantaltribromid kristallisiert stets als partiell-pseudo-meroedrischer Zwilling. Eine Lösung des verzwilligten Datensatzes ist möglich, jedoch treten hierbei mehrere Probleme auf. Die mittels der Diffraktometersoftware X-Area^[63] indizierte Zelle ergibt Gitterkonstanten isotyp zu Tantaltrichlorid, jedoch wird anstatt einer *C*-zentrierten eine innenzentrierte Zelle gefunden (die Zellkonstanten betragen $a = 1251,66(3)$ pm, $b = 713,16(14)$ pm, $c = 860,92(17)$ pm und $\beta = 131,25(3)^\circ$, monoklin *I*). Lösungsversuche eines solchen integrierten Datensatzes schlugen fehl. Wird derselbe Datensatz triklin umgestellt, so lässt er sich lösen und das gefundene Strukturmotiv stimmt mit dem von Tantaltrichlorid überein, jedoch werden nur schlechte Gütefaktoren ($R_1 = 25\%$, $wR_2 = 50\%$, $R_{\text{int}} = 50\%$) erreicht. Atomabstände, Winkel und thermische Ellipsoide entsprechen der Erwartung. Jedoch ist eine Restelektronendichte von $10 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ vorhanden, die weder als Atom noch als Fehlordnung interpretiert werden kann. Das Programm Platon^[71] findet eine höhere Symmetrie ($a = 1251,66(3)$ pm, $b = 713,16(14)$ pm, $c = 860,92(17)$ pm, $\beta = 131,25(3)^\circ$, monoklin *C*), die der von der Diffraktometersoftware gefundenen Zelle entspricht, jedoch diesmal analog zu Tantalpentachlorid mit *C*-Zentrierung. Eine Umstellung (Platon) und anschließende Verfeinerung (ShelXL) des Datensatzes ist problemlos möglich, jedoch kommt es zu keiner signifikanten Verbesserung der Gütefaktoren. Es wurden zwei weitere Datensätze von TaBr₄-Kristallen erstellt, die unter veränderten Darstellungsbedingungen gezüchtet wurden, jedoch wurden dieselben Probleme gefunden.

Nimmt man nun einen solchen, vom Diffraktometer integrierten, monoklin innenzentrierten Datensatz und liest diesen in das zur Strukturlösung verwendete Programm WinGX^[72] als *C*-zentriert ein, so lässt sich die Struktur problemlos lösen und verfeinert mit sehr guten Gütefaktoren, die nach Absorptionskorrektur $R_1 = 4\%$, $wR_2 = 10\%$ und $R_{\text{int}} = 10\%$ betragen. Jedoch hat der Datensatz 50% an Daten eingeübt. Grund hierfür ist, dass durch das Einlesen des *I*-zentrierten Datensatzes als *C*-zentriert Reflexe mit $h+k = 2n$ nicht zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet werden, da sie aufgrund der Auslöschungsbedingungen für ein *C*-zentriertes Gitter nicht vorhanden sein dürfen.

Diese Problematik sprach für ein komplexeres Problem, was eine genauere Betrachtung der aus der Einkristallmessung erhaltenen Daten erforderte.

Da die von der Diffraktometersoftware ausgegebene Zentrierung der Zelle offensichtlich fehlerhaft ist, wurde eine hkl-Statistik (Auftragung der Werte von *h*, *k*, *l* und Intensität aus dem von der Diffraktometersoftware ausgegebenen, monoklin innenzentrierten hkl-Datei) erstellt, welche in Abb. 2-20 dargestellt ist.

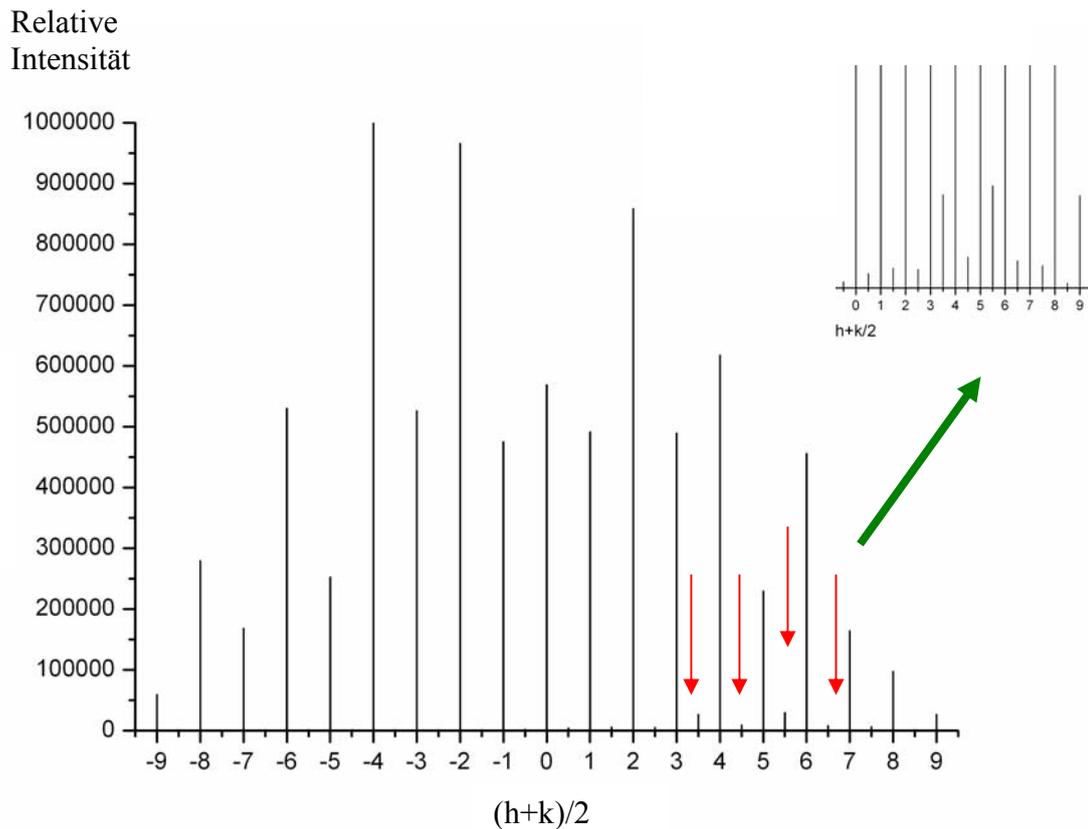


Abbildung 2-20: Auftragung von $h+k/2$. Ganzzahlige Werte sprechen für eine C -Zentrierung, alle anderen durchbrechen diese Zentrierung (s. roter Pfeil).

Hier wird deutlich, dass nur Reflexe mit sehr geringer relativer Intensität die Auslöschungsbedingungen für eine C -Zentrierung durchbrechen (s. roter Pfeil).

Deswegen wurde eine erneute Integration der Daten am Diffraktometer vorgenommen, einmal mit der I -zentrierten Zelle und einmal wurde die Zentrierung manuell auf C umgestellt. Bei Integration der C -zentrierten Zelle zeigte sich nun, dass weit mehr Reflexe bei der Integration verwendet werden (Abb. 2-21). Es handelte sich vorher also um ein Problem der Diffraktometersoftware, die richtige Zentrierung aus den Auslöschungsbedingungen zu ermitteln. Solche Probleme können durch Verzwilligungen hervorgerufen werden.

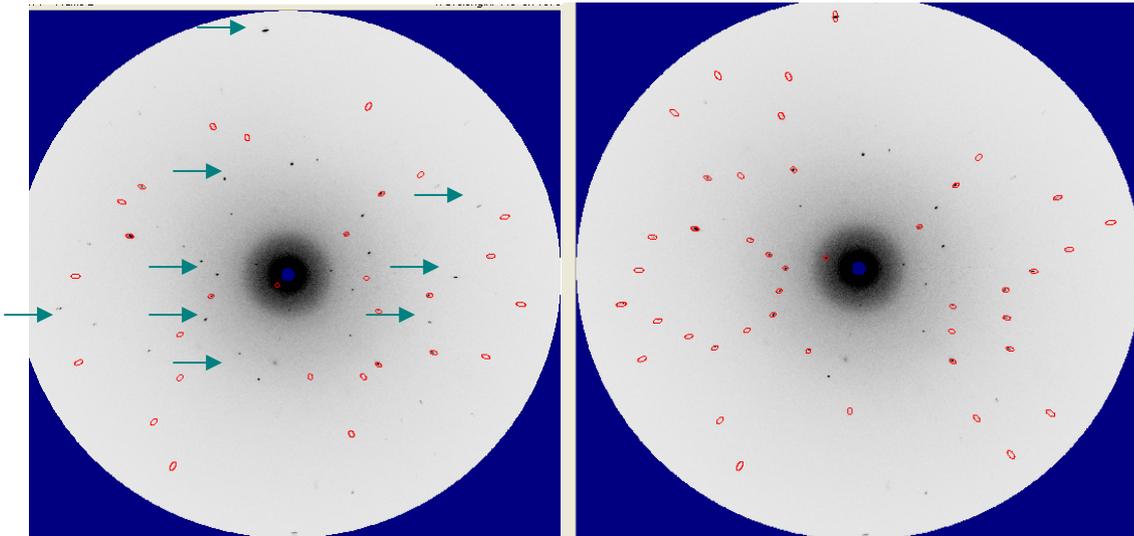


Abbildung 2-21: Darstellung des ersten aus Röntgenbeugungsexperimenten erhaltenen Streubildes. Links bei einer Integration der Daten mit I -zentrierter, rechts mit monoklin C -zentrierter Zelle. Rote Ellipsen kennzeichnen bei der Integration verwendete Reflexe. Die hellblauen Pfeile links Kennzeichnen bei der Integration unberücksichtigte Reflexe.

Nach einer erneuten Indizierung des Datensatzes wurden die zur Indizierung verwendeten Reflexe (82,6 %) gelöscht, und es blieb eine nicht unerhebliche Zahl an Reflexen zurück (17,4 %). Diese konnten ebenfalls indiziert werden und ergaben eine zweite Zelle mit denselben Gitterkonstanten. Diese Prozedur konnte sowohl mit monokliner als auch mit trikliner Zellwahl durchgeführt werden (Abb. 2-22) und ergab in beiden Fällen zwei Zwillingindividuen gleicher relativer Orientierung zueinander.

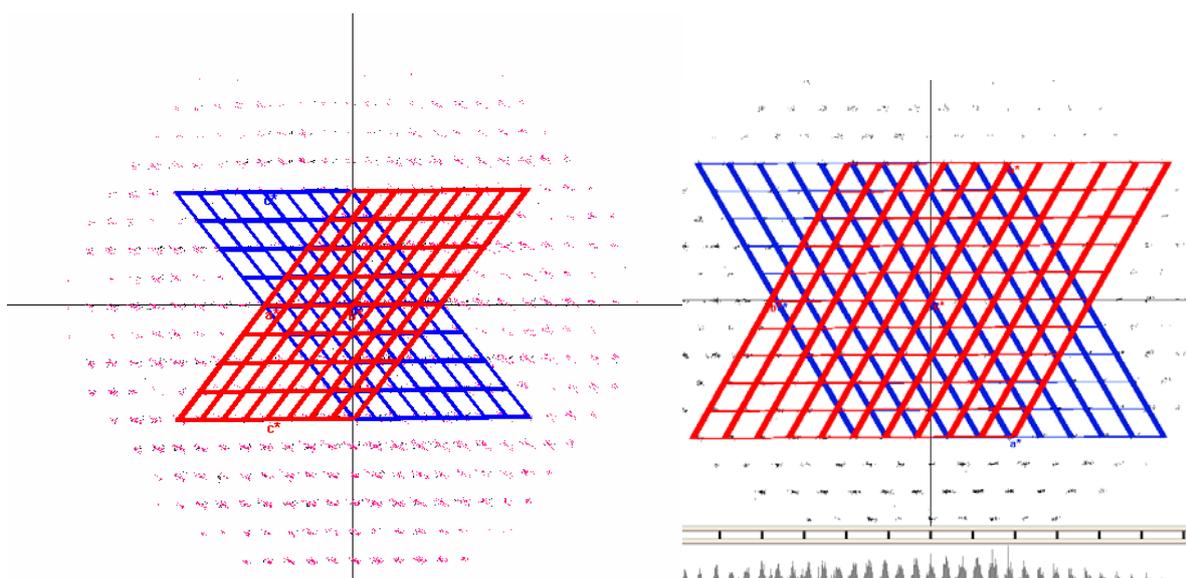


Abbildung 2-22: Darstellung des reziproken Raumes eines an einem Einkristall vermessenen TaBr_4 -Datensatzes mit Indizierung beider Zwillingindividuen, links mit monokliner, rechts mit trikliner Aufstellung der Zellen.

Die beiden monoklin indizierten Zellen lassen sich anhand der folgenden Matrix ineinander überführen:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1,9 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Bei (hkl)-Reflexen mit $l = 10n$ handelt es sich um überlagerte Reflexe, es liegt also ein partiell-pseudo-meroedrischer Zwilling vor. Für eine Verfeinerung mit ShelXL kann nun nicht mit einem einfachen TWIN-Befehl wie bei meroedrischen Zwillingen gearbeitet werden, sondern es muss eine HKLF5-Datei produziert werden. In dieser Datei erhalten Reflexe, die nur Anteile von der Hauptdomäne haben, die Batch-Nummer 1, die der zweiten Domäne die Batch-Nummer 2. Reflexe, die Anteile von beiden Domänen haben, werden in ihre beiden Komponenten aufgespalten und mit den Batch Nummern -2 und 1 versehen, die angeben, dass diese beiden Reflexe zu einer Intensität aufsummiert sind.^[73]

Mit der X-Area-Software kann eine solche HKLF5-Datei generiert werden, die durch gleichzeitige Integration beider Domänen erzeugt wird. Die Lösung und Verfeinerung mit der HKLF5-Datei ist akzeptabel, jedoch kommt es nur zu einer geringfügigen Verbesserung der Gütefaktoren. ($R_1 = 20 \%$, $wR_2 = 40 \%$, $R_{\text{int}} = 40 \%$).

Hierfür sind mehrere Gründe verantwortlich:

- 1) Das Mergen, damit ist das Zusammenfassen von äquivalenten Reflexen gemeint, ist mit einer HKLF5-Datei nicht mehr möglich. Dies führt in der Regel zu einer Verschlechterung der Gütefaktoren um den Faktor 2.
- 2) Bei der Integration beider Domänen muss eingestellt werden, wie stark zwei Reflexe überlappen dürfen, ohne verworfen zu werden. Hier wurden Integrationen mit einem erlaubten Overlap von 0, 30, 60 und 90 % vorgenommen. Eine maximale Überlappung von 0 % lieferte die besten Ergebnisse, jedoch fehlen Erfahrungswerte zur Einstellung dieses Parameters.
- 3) Bei den im Hause verwendeten Programmen zur Absorptionskorrektur können keine HKLF5-Dateien eingelesen werden. Bei solch starken Streuern wie Tantal und Brom ist eine Absorptionskorrektur jedoch zwingend erforderlich.

2.8 Trihalogenide

Berichte über Trihalogenide des Niobs und Tantals sind in der Literatur häufig zu finden. Sie unterscheiden sich jedoch stark in den Beobachtungen über Aussehen, Darstellung und Existenzgebiete.

Ein erster Bericht über Niobtrichlorid wurde 1878 von *Roscoe* veröffentlicht, der die Morphologie des erhaltenen Produkts als plättchenförmig beschreibt.^[74] Auch *Brubaker*^[75] beschreibt die Existenz von Niobtrichlorid und zusätzlich die des Niobtribromids. Hingegen beschreibt *Schäfer* eine Phasenbreite für Tantaltribromid, die von $\text{TaBr}_{2.83}$ bis $\text{TaBr}_{3.16}$ reicht.^[43] *Berdonosov* findet jedoch keine Anzeichen für eine Phasenbreite.^[45] Die Verbindung soll sich beim Verreiben graphitähnlich verhalten. Ähnliche Berichte sind über Tantaltrichlorid zu finden, welches eine Phasenbreite von $\text{TaCl}_{2.9}$ bis $\text{TaCl}_{3.1}$ besitzen soll.^[76] Eine Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte jedoch nur durch Elementaranalyse und aus der Bestimmung der Dichte von Proben mit bisher unbekanntem Pulverdiffraktogrammen. *Miller* beschreibt alle Tantal- und Niobtrihalogenide als thermodynamisch nicht stabile Phasen, die eigentlich Mischungen aus M_3X_8 und MX_4 darstellen.^[77]

2.9 Tantaltribromid, $\text{TaBr}_{2,94} = [\{\text{Ta}_6\}\text{Br}_{12}]\text{Br}_3[\text{TaBr}_6]_{0,86}$

$\text{TaBr}_{2,94}$, genauer beschrieben als $[\{\text{Ta}_6\}\text{Br}_{12}]\text{Br}_3[\text{TaBr}_6]_{0,86}$, kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 1298,60(11)$ pm und $c = 3328,5(4)$ pm. Die Verbindung kann durch Reduktion von Tantalpentabromid mit Tantal bei 500 °C in einer NaBr- oder RbBr-Schmelze erhalten werden. Einzelheiten zur Darstellung und Strukturbestimmung sind in Kap. 4.5 zusammengestellt.

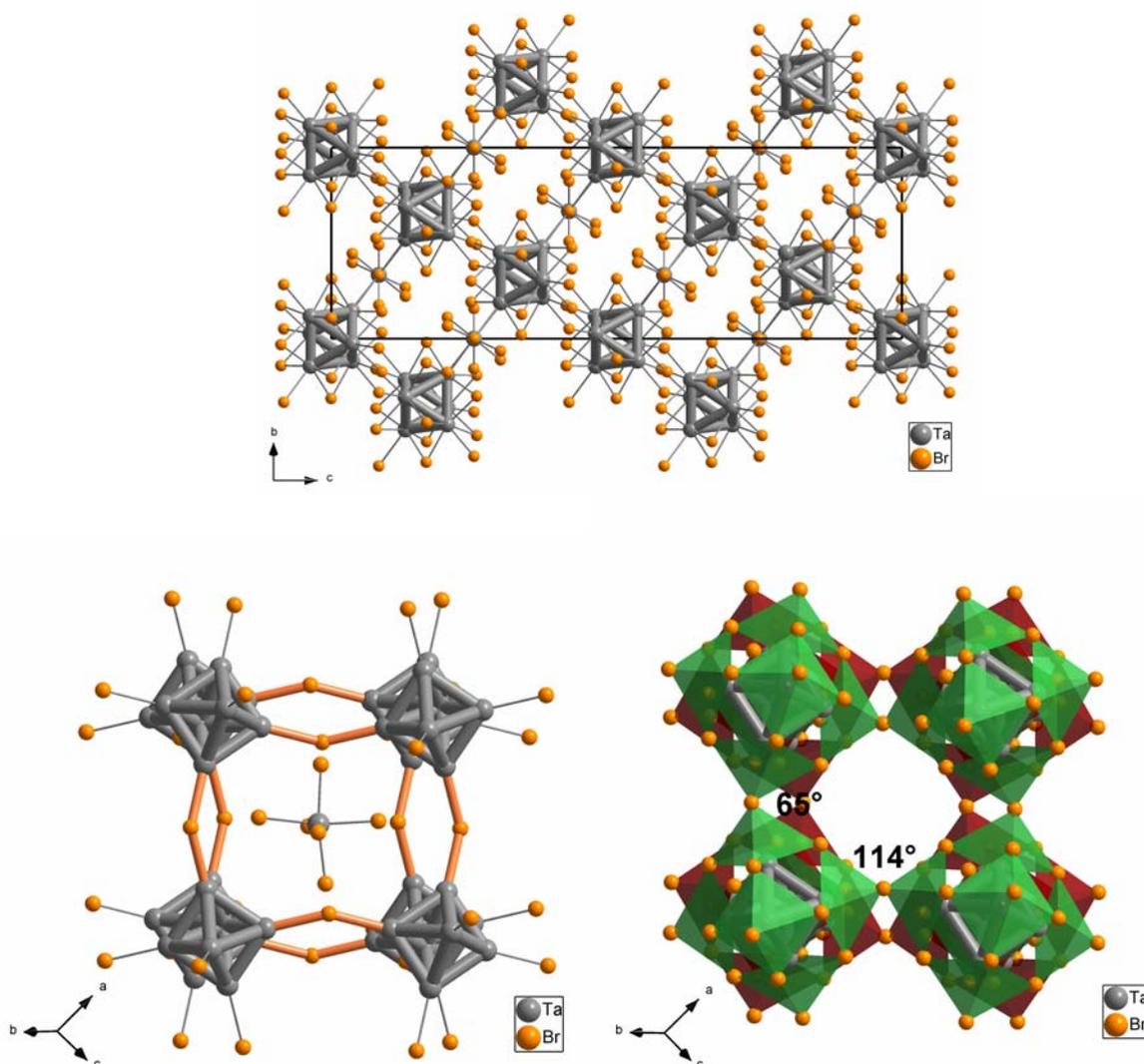


Abbildung 2-23: Oben: Elementarzelle von $\text{TaBr}_{2,94}$ mit Blickrichtung entlang $[100]$. Unten: links TaBr_6^{2-} -Ion welches würfelförmig von acht $\{\text{Ta}_6\}\text{Br}_{15}$ -Clustern umgeben wird. Der Übersichtlichkeit halber wurden die acht Bromatome der inneren Koordinationssphäre des Clusters weggelassen. Rechts: Polyederdarstellung des links gezeigten Fragments, Bromatome der inneren Koordinationssphäre sind dargestellt, das in der Mitte liegende TaBr_6^{2-} Anion wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

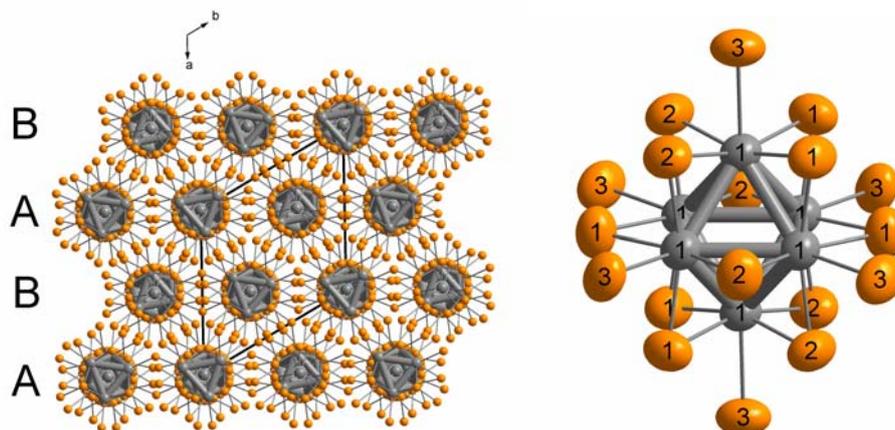


Abbildung 2-24: Oben: Elementarzelle von TaBr_{2,94} mit Blickrichtung entlang [001]. Unten: [Ta₆Br₁₈]⁴⁺-Fragment, Schwingungsellipsoide mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die interatomaren Abstände und Winkel (in pm bzw. °, berechnete Standardabweichung in Klammern) betragen: Ta(1)-Br(1) = 257,7(1), 6x; Ta(1)-Br(2) = 257,1(2), 6x; Ta(1)-Br(3) = 280,8(1), 6x; Ta(1)-Ta(1) = 296,0(1), 12x, Ta(1)-Br(3)-Ta(1) = 141.

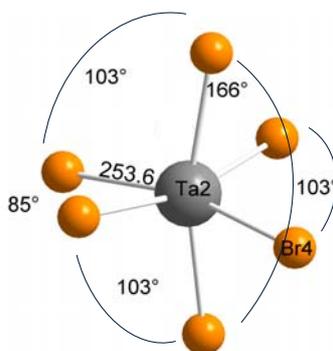


Abbildung 2-25: Links: TaBr₆⁻-Anion mit Br-Ta-Br-Winkeln.

TaBr_{2,94} kristallisiert als Salz der Summenformel [Ta₆Br₁₅][TaBr₆]_{0,86}. Das Grundgerüst wird durch [Ta₆Br₁₅]⁺-Cluster gebildet, die gemäß der Formulierung Ta₆Br₁₂ⁱBr_{6/2}^{a-a} ein dreidimensionales Netzwerk aufspannen (Abb. 2-23). Hierbei sind alle zwölf Kanten des oktaedrischen Ta₆-Clusters von Bromatomen überbrückt und bilden die innere Koordinationssphäre. Sechs weitere Bromatome verbrücken über jede Ecke des Clusters weiter zum nächsten Cluster (Abb. 2-24). In diesem dreidimensionalen Netzwerk sind große Hohlräume vorhanden, in denen sich [TaBr₆]⁻-Anionen befinden (Abb. 2-23). Dieses Fragment weist außergewöhnlich große thermische Schwingungsellipsoide auf. Grund hierfür sind die allein auf Elektrostatik beruhenden Wechselwirkungen, die dem Anion ein großes Maß an Bewegungsfreiheit bieten, zudem ist der Hohlraum so groß, dass das Molekül als Ganzes schwingen kann. Zudem ist das Molekül unterbesetzt und verfeinert auf [TaBr₆]_{0,86}. Der Ta-Br-Abstand im [TaBr₆]⁻-Komplex beträgt 253,6 pm, was in Übereinstimmung mit dem durchschnittlichen Bindungsabstand von 253 pm in TaBr₅ ist. Die Ta-Ta-Abstände

innerhalb des oktaedrischen Clusters betragen 296 pm und sind in Übereinstimmung mit dem für $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$ gefundenen Abstand von 296 pm. Der durchschnittliche Ta-Br-Abstand der inneren Koordinationssphäre beträgt 257 pm und der äußeren 280 pm wie in $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$.

Dem Cluster stehen zum Aufbau von Metall-Metall-Bindungen 14,14 Elektronen zur Verfügung, was der für M_6X_{12} -Cluster unteren Grenze entspricht. Im Vergleich hierzu stehen in $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$ 15 und in $\text{Ta}_6\text{Br}_{14}$ 16 Elektronen für Metall-Metall-Bindungen zur Verfügung. Über ein in Lösung vorliegendes $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$ Ion mit ebenfalls 14 Elektronen ist von Schäfer berichtet worden,^[78] zudem soll $\text{Ta}_6\text{Br}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ existieren.^[79] Die Struktur von TaBr_3 ist mit der von $\text{Cs}[\text{ZrCl}_5]\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$ ^[80] ($R\bar{3}c$, $a = 1276,5(2)$ pm, $c = 3465,2(6)$ pm) verwandt, welche ebenfalls ein M_6X_{15} -Grundgerüst ausbildet, in das aber ZrCl_5^- Anionen eingebettet sind. Diese Anionen sind über Cs-Atome mit dem Clustergerüst verknüpft. Alternativ lässt sich die Struktur von TaBr_3 von RhF_3 ableiten,^[81] einer verzerrten Variante von ReO_3 , oder kann alternativ als Anti-Perowskit beschrieben werden. Anti deshalb, weil hier das dreidimensionale Netzwerk kationisch und nicht wie in CaTiO_3 anionisch ist. Die in der Literatur beschriebene Phasenbreite kann nicht bestätigt werden. Zwar ist eine Phasenbreite von TaBr_3 bis $\text{TaBr}_{2,5}$ theoretisch durch Unterbesetzung des $[\text{TaBr}_6]^-$ Anions vorstellbar und auch aus elektronischer Sicht möglich, da das Clustergerüst sowohl mit 15 als auch mit 14 Elektronen stabil ist. Jedoch ist eine Phasenbreite über $\text{TaBr}_{3,0}$ hinaus mit diesem Strukturmotiv nicht vereinbar.

2.10 Trinioboctabromid, Nb_3Br_8

Die Halogenide Nb_3X_8 mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ wurden 1966 von von Schnering beschrieben.^[26] Um einen Vergleich der Bindungslängen mit $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$ (Kap. 3.3) vornehmen zu können, wurde es als sinnvoll erachtet, eine Neubestimmung der Einkristallstruktur von Nb_3Br_8 , auch zum Zwecke der Datenbankaktualisierung, vorzunehmen. Einkristalle von Nb_3Br_8 fielen bei der Reaktion von NbBr_5 mit Niob in einer Niobampulle bei 800 °C und anschliessendem Abschrecken an. Es wurden schwarze sechseckige Kristallplättchen von Nb_3Br_8 sowie ein graues Pulver unbekannter Zusammensetzung erhalten. Nb_3Br_8 kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 707,87(5)$ pm und $c = 3895,7(6)$ pm. Einzelheiten zur Darstellung und Strukturbestimmung sind in Kap. 4.6 zusammengestellt.

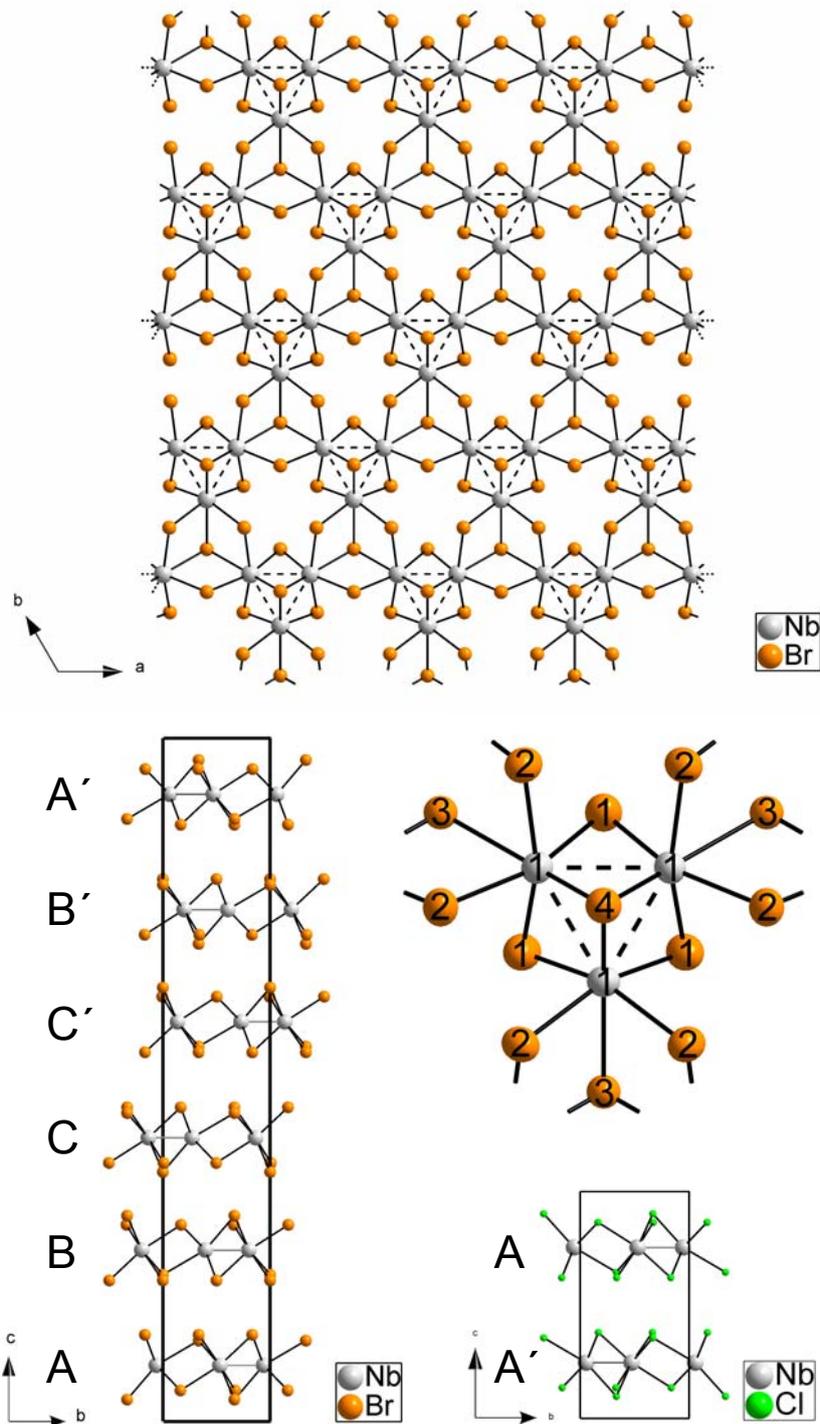


Abbildung 2-26: Oben: Blick entlang $[001]$ auf eine Nb_3Br_8 -Schicht. Mitte: $[\text{Nb}_3\text{Br}_{13}]^{5-}$ -Fragment, Schwingungsellipsoide mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die interatomaren Abstände und Winkel (in pm bzw. $^\circ$, berechnete Standardabweichung in Klammern) betragen: $\text{Nb}(1)\text{-Br}(1) = 256,3(2)$, $3x$; $\text{Nb}(1)\text{-Br}(2) = 258,6(2)$, $6x$; $\text{Nb}(1)\text{-Br}(3) = 280,1(2)$, $3x$; $\text{Nb}(1)\text{-Nb}(1) = 288,6(2)$, $3x$; $\text{Nb}(1)\text{-Nb}(1)\text{-Nb}(1) = 60$. Unten links HT-Modifikation und rechts TT-Modifikation^[25] von Nb_3X_8 .

Es sind zwei Modifikationen für Niobhalogenide der Zusammensetzung Nb_3X_8 ($X = Cl, Br, I$) bekannt. Beide Modifikationen unterscheiden sich nur durch Stapelung der Nb_3Br_8 -Schichten. Während in der Tieftemperaturmodifikation α - Nb_3X_8 zwei Niobhalogenidschichten bis zur Identität entlang c gestapelt sind (Abb. 2-26 unten rechts), sind es in der Hochtemperaturmodifikation sechs Niobhalogenidschichten (Abb. 2-26 unten links).

Die Kristallstruktur von Nb_3Br_8 lässt sich als Defektvariante des CdI_2 -Typs beschreiben. Halogenatome bilden eine hexagonadichteste Packung, in der jede zweite Schicht zu $\frac{3}{4}$ von Niobatomen besetzt und jedes Niobatom oktaedrisch von sechs Bromatomen umgeben ist. Solch ein Oktaeder ist so über zwei gemeinsame Kanten mit zwei weiteren Oktaedern verbrückt, dass ein Niobdreieck entsteht. Br_4 überbrückt dreizählig das Niobdreieck und liegt mittig über dessen Fläche (Abb. 2-26 Mitte). Solch ein Niobtrimer ist wiederum dreimal über je zwei benachbarte Kanten zu insgesamt drei weiteren Niobclustern verbrückt, so dass zweidimensionale Schichten entstehen (Abb. 2-26 oben). Diese Schichten sind entlang $[001]$ gestapelt. Jede Schicht ist bei der HT-Modifikation um $1/6$ gegenüber der darauffolgenden Schicht verschoben. Gemäß der Summenformel Nb_3Br_8 stehen pro Niobdreieck 7 Elektronen für Niob-Niob-Bindungen zur Verfügung.

3 Ternäre Alkalihalogenide des Niobs und Tantals

3.1 Einleitung

Eine Literaturrecherche zu ternären Alkalihalogeniden von Niob und Tantal zeigt, dass weit mehr Niob- (18) als Tantalverbindungen (4) bekannt sind (siehe Tabelle 3-1). Ob dieses Phänomen auf eine noch unzureichende Erforschung der Tantalverbindungen zurückzuführen ist, oder ob Tantal eine geringere Tendenz zur Bildung ternärer Halogenide aufweist, lässt sich einstweilen nicht klären. In Tab. 3-1 findet sich eine Auflistung aller bekannten ternären Alkalihalogenide von Niob und Tantal. Hierbei wird zudem deutlich, dass Chloride dominieren, mit zunehmender Größe des Halogens die Anzahl bekannter Verbindungen sinkt und scheinbar nur noch Verbindungen mit großem Kation stabilisiert werden können. Um die Frage zu klären, ob die vergleichsweise geringe Anzahl bekannter Alkali-Tantal-Halogenide auf mangelnde Erforschung oder das Element selbst zurückzuführen sind, wurden Untersuchungen mit Fokus auf die am wenigsten erforschten Systeme A/Ta/Br, A/Ta/I, A/Nb/Br und A/Nb/I vorgenommen.

Tabelle 3-1: Bekannte ternäre Alkalihalogenide von Niob und Tantal. Tantalverbindungen sind in rot dargestellt.

	Cl	Br	I
Li	LiNb ₆ Cl ₁₅ Li ₂ Nb ₆ Cl ₁₆ LiNb ₆ Cl ₁₉		
Na	NaNbCl ₆ NaNb ₃ Cl ₈ NaNb ₆ Cl ₁₅ NaTaCl ₆		
K	KNbCl ₆ K ₂ NbCl ₆ K _{0.77} Nb ₆ Cl ₁₅ K ₄ Nb ₆ Cl ₁₈ K ₄ Ta ₆ Cl ₁₈	K ₄ Nb ₆ Br ₁₈	
Rb	RbNb ₄ Cl ₁₁ RbNb ₆ Cl ₁₅ Rb ₄ Nb ₆ Cl ₁₈	Rb ₃ Nb ₂ Br ₉	
Cs	CsNb ₄ Cl ₁₁ CsNb ₆ Cl ₁₅ Cs ₂ TaCl ₆	CsNb ₄ Br ₁₁	CsTaI ₆ CsNb ₆ I ₁₁

Die ternären Alkalihalogenide des Niobs und Tantals können in fünf Gruppen bezogen auf das vom Metall gebildete Strukturmotiv unterteilt werden: Oktaeder, Raute, Dreieck, Dimer und Monomer. Innerhalb dieser Struktur motive ist nur eine Tantalverbindung bekannt, bei der es zum Auftreten von Metall-Metall-Wechselwirkungen kommt: $K_4Ta_6Cl_{18}$ mit oktaedrischen Tantalclustern.

Innerhalb des oktaedrischen Struktur motivs sind Verbindungen der allgemeinen Summenformel AM_6X_{15} , $A_2M_6X_{16}$, $A_4M_6X_{18}$ und AM_6X_{11} bekannt.

Bei AM_6X_{15} mit $A = Li-Cs$, $X = Cl$, $M = Nb$ handelt es sich um über alle sechs Ecken verknüpfte M_6X_{18} -Cluster. Die Struktur wird besser durch die Formel $A[Nb_6Cl_{12}^i]Cl_{6/2}^{a-a}$ wiedergegeben; die Cluster sind zu einem 3D-Netzwerk verknüpft (Abb 3-1 links). In Abhängigkeit von der Größe des Kations kristallisieren die Verbindungen in der kubischen Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ ($Li^{[82]}$, $Na^{[83]}$) bzw. in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmma$ ($K_{0.77}^{[84]}$, Rb , $Cs^{[85]}$). Der kubische Strukturtyp leitet sich von Ta_6Cl_{15} ab und kann als Interkalationsvariante verstanden werden. Interessant ist, dass bis dato kein Nb_6Cl_{15} dargestellt werden konnte. $A_2M_6X_{16}$ bildet eine 2D-Schichtstruktur aus $(A_2[M_6X_{12}]X_{4/2}^{a-i}X_2^a)$, als einziger Vertreter ist hier das $Li_2Nb_6Cl_{16}^{[86]}$ bekannt (Abb. 3-1 rechts). $A_4M_6X_{18}$ besteht aus isolierten $M_6X_{12}^iX_6^a$ -Oktaedern, hier sind vier Verbindungen bekannt: $K_4Ta_6Cl_{18}^{[87]}$, $K_4Nb_6Cl_{18}^{[88]}$, $Rb_4Nb_6Cl_{18}^{[89]}$, $K_4Nb_6Br_{18}^{[90]}$ (Abb. 3-2 links). Eine Sonderstellung nimmt $CsNb_6I_{11}^{[91]}$ ein. Hier tritt anstatt des ansonsten für Niob- und Tantalhalogenide typischen M_6X_{12} - der M_6X_8 -Typ auf. Gemäß $M_6X_8^iX_{6/2}^{a-a}$ handelt es sich hierbei um ein 3D-Netzwerk (Abb. 3-2 rechts). Die Verbindung ist zudem in der Lage, Wasserstoff zu absorbieren, so dass die isostrukturelle Verbindung $CsNb_6I_{11}H$ gebildet wird^[91].

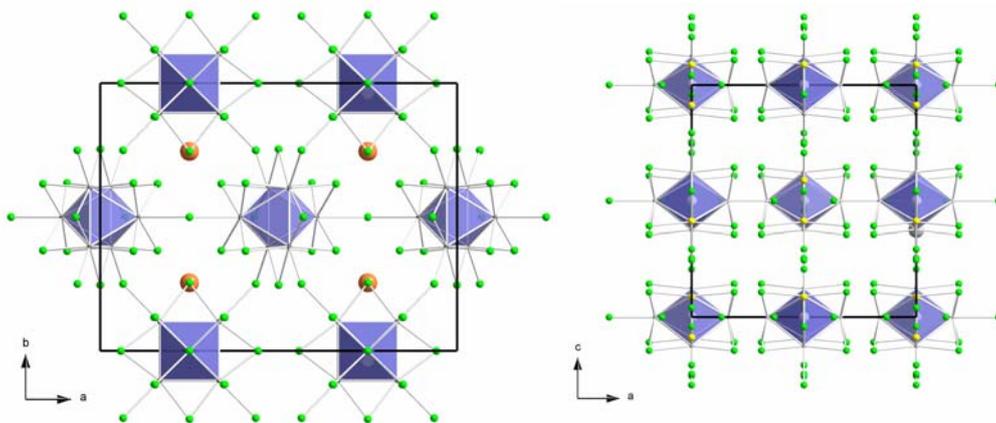


Abbildung 3-1: Links: Elementarzelle von $RbNb_6Cl_{15}$ mit Blickrichtung entlang $[001]$. Rb ist orange, Cl grün und Nb grau dargestellt. Rechts: Elementarzelle von $Li_2Nb_6Cl_{16}$ mit Blickrichtung entlang $[010]$. Li ist gelb, Cl grün und Nb grau dargestellt.

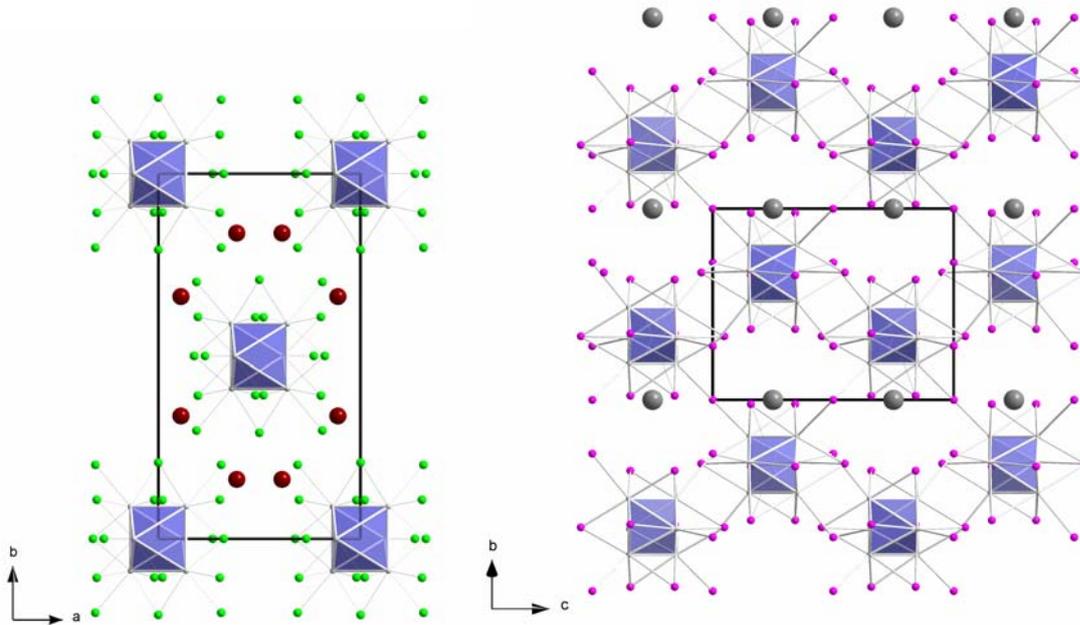


Abbildung 3-2: Links: Elementarzelle von $K_4Nb_6Cl_{18}$ mit Blickrichtung entlang $[001]$. K ist rot, Cl grün und Nb grau dargestellt. Rechts: Elementarzelle von $CsNb_6I_{11}$ mit Blickrichtung entlang $[100]$. Cs ist dunkel grau, I pink und Nb grau dargestellt.

Rautenförmige Cluster sind nur für Verbindungen der Summenformel AM_4X_{11} bekannt, eine ausführliche Beschreibung findet sich in Kap 3.3.

Dreieckscluster sind für Verbindungen der Zusammensetzung AM_6X_{19} und AM_3X_8 bekannt. In AM_6X_{19} wird das Motiv eines dreieckigen Niobclusters gefunden; dieser bildet $[Nb_3Cl_4]Cl_{7/2}Cl_2$ -Stränge aus. Das Motiv erinnert an parallel zueinander angeordnete unendliche Leitern. Lithiumatome verknüpfen die Stränge zu 2D-Schichten. Einziger bisher bekannter Vertreter ist $LiNb_6Cl_{19}$ ^[92] (Abb. 3-3 links). Die Struktur des AM_3X_8 ist nur für die Verbindung $NaNb_3Cl_8$ ^[93, 94] bekannt und wurde mittels Rietveld-Methode bestimmt, hierbei handelt es sich um eine Interkalationsverbindung, die sich von Nb_3Cl_8 ableitet.

In $Rb_3Nb_2Br_9$ ^[95] kommt es zur Ausbildung von $[Nb_2Br_9]^{3-}$ -Dimeren, die Verbindung ist isotyp zu $Cs_3Cr_2Cl_9$ ^[96] (Abb. 3-3 rechts).

Monomere Baueinheiten mit isolierten $[MX_6]^{(2)-}$ -Oktaedern sind in den Strukturen von AMX_6 und A_2MX_6 zu finden. In beiden Verbindungsklassen sind Phasenumwandlungen bekannt: bei den zweiwertigen bei Abkühlung unter Raumtemperatur, bei den einwertigen bei Erwärmung über Raumtemperatur. Der A_2MX_6 -Strukturtyp mit K_2NbCl_6 , Rb_2NbCl_6 ^[97] und Cs_2TaCl_6 ^[98], wird in Kap. 3.2 erläutert. AMX_6 ist für folgende Verbindung bekannt: $AMCl_6$ mit $A = Na-Cs$, $M = Nb, Ta$ ^[99,100] und $CsTaI_6$ ^[35,65]. (Abb. 3-4) Bis auf $KNbCl_6$ ^[101] sind die

Tieftemperaturformen zu CsWCl_6 ^[102] isotyp. Die Hochtemperaturformen kristallisieren kubisch-flächenzentriert.

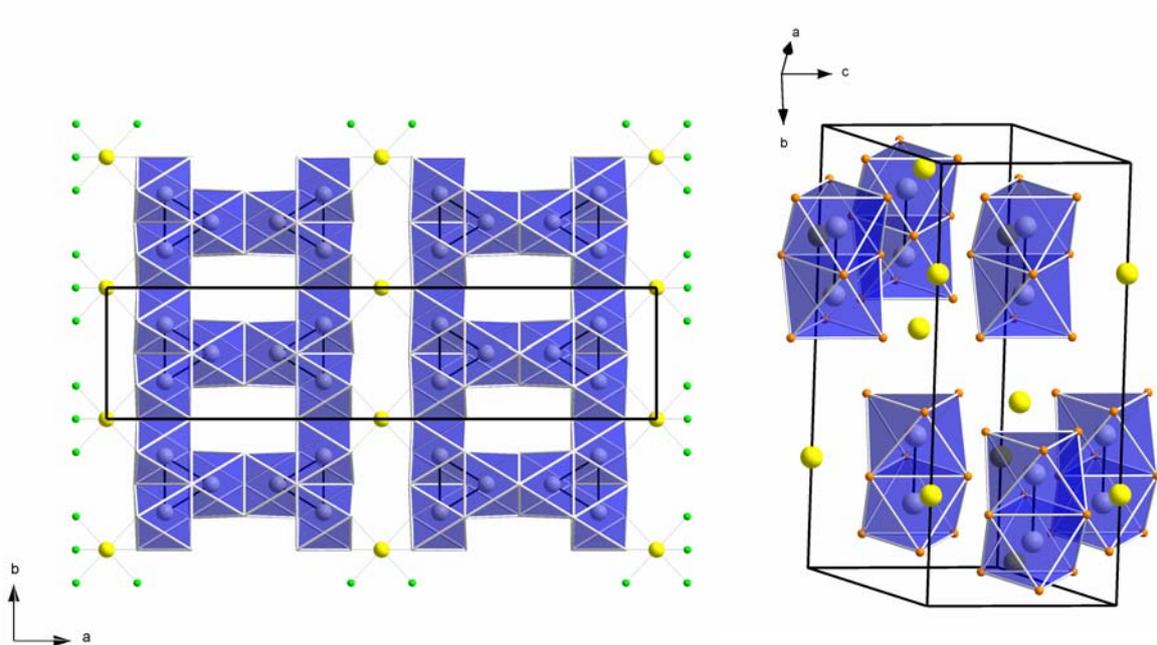


Abbildung 3-3: Links: Elementarzelle von $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{19}$, mit Blickrichtung entlang $[001]$. Li ist gelb, Cl grün und Nb grau dargestellt. Rechts: Elementarzelle von $\text{Rb}_3\text{Nb}_2\text{Br}_9$, mit Blickrichtung entlang $[100]$. Rb ist gelb, Br orange und Nb grau dargestellt.

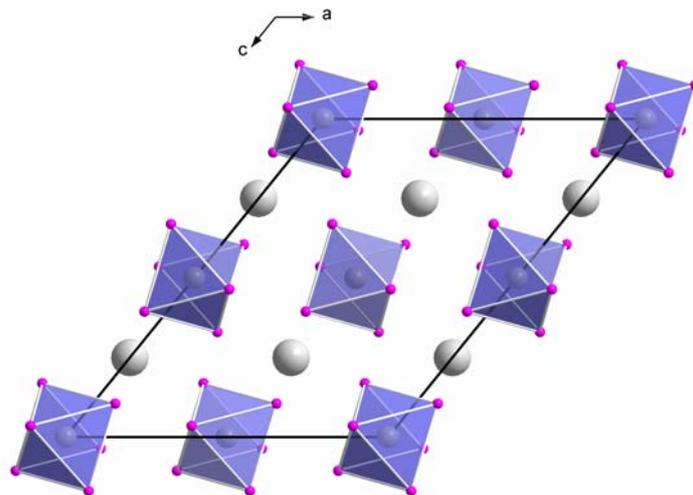


Abbildung 3-4: Elementarzelle von CsTaI_6 mit Blickrichtung entlang $[010]$. Cs ist grau, I pink und Ta dunkelgrau dargestellt.

3.2 Dicäsiumhexaiodotantalat, Cs_2TaI_6

Zur Synthese von Cs_2TaI_6 wurden stöchiometrische Mengen von Tantalpentaiodid und Cäsiumiodid in eine Tantalampulle eingewogen und bei 500 °C zur Reaktion gebracht. Es bilden sich schwarze polyedrische Kristalle. Die Verbindung kristallisiert isotyp zu K_2NbCl_6 und Rb_2NbCl_6 ^[97] kubisch in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle ($a = 1158,3(2)$ pm). Einzelheiten zur Darstellung und Strukturbestimmung sind in Kap. 4.7 zusammengestellt.

Cs_2TaI_6 zersetzt sich langsam unter Schutzgasatmosphäre durch Iodabgabe zu CsI und einer rot-braunen amorphen Substanz. Auch bei der röntgenographischen Untersuchung des Einkristalls fand diese Zersetzung statt, zu erkennen in Abb. 3-6. Auf der ersten Imageplate sind scharfe Reflexe zu sehen, während auf der letzten deutliche Pulverringe, bedingt durch die Zersetzung des Kristalls, zu erkennen sind. Die Instabilität der Verbindung führt somit zu dem schlechten R_{int} von 25 %.

Die Kristallstruktur des Cs_2TaI_6 leitet sich von der des K_2PtCl_6 -Strukturtyps ab.^[103] Iodid- und Cäsiumionen bilden eine kubisch-dichteste Kugelpackung aus, in der Ta^{4+} -Ionen die Hälfte der nur von Iodidionen aufgespannten Oktaederlücken besetzen. Auf eine besetzte Oktaederlückenschicht folgt alternierend immer eine unbesetzte. Die Cäsiumionen sind von zwölf Iodidionen umgeben, die vier TaI_6 -Oktaedern zuzuordnen sind, und es folgt die für dichteste Kugelpackungen charakteristische kuboktaedrische Umgebung (Abb. 3-5).

Die beiden hierzu isotypen Niobverbindungen K_2NbCl_6 und Rb_2NbCl_6 zeigen einen Phasenübergang erster Ordnung bei tiefen Temperaturen.^[97] Während Rb_2NbCl_6 eine Umwandlung von $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) zu $I4/mmm$ ($Z = 2$) unter Kompression entlang der c -Achse bei 105 K durchläuft, kommt es bei K_2NbCl_6 zu einer Expansion entlang der c -Achse beim Übergang von $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) zu $P4/mnc$ ($Z = 2$) bei 282 K. Bei 100 K kommt es zu einem weiteren Übergang in die Raumgruppe $Cccm$ ($Z = 4$). Phasenübergänge wurden mit Hilfe von temperaturabhängigen Pulverröntgenbeugungsexperimenten bestimmt.^[97]

Um die Verbindung Cs_2TaI_6 auf einen solchen Phasenübergang hin zu untersuchen, wurden analoge Beugungsexperimente vorgenommen; sie scheiterten jedoch an starken Absorptionseffekten. Eine Messung des Phasenübergangs am Einkristall war auf Grund der Instabilität der Verbindung nicht möglich. DSC-Messungen zeigen jedoch einen reversiblen Phasenübergang zweiter Ordnung. Bei einer Heiz-/Kühlrate von 5 °C/min liegt die Temperatur des thermischen Effektes beim Kühlen bei etwa -69 °C, beim Heizen bei etwa -67 °C.

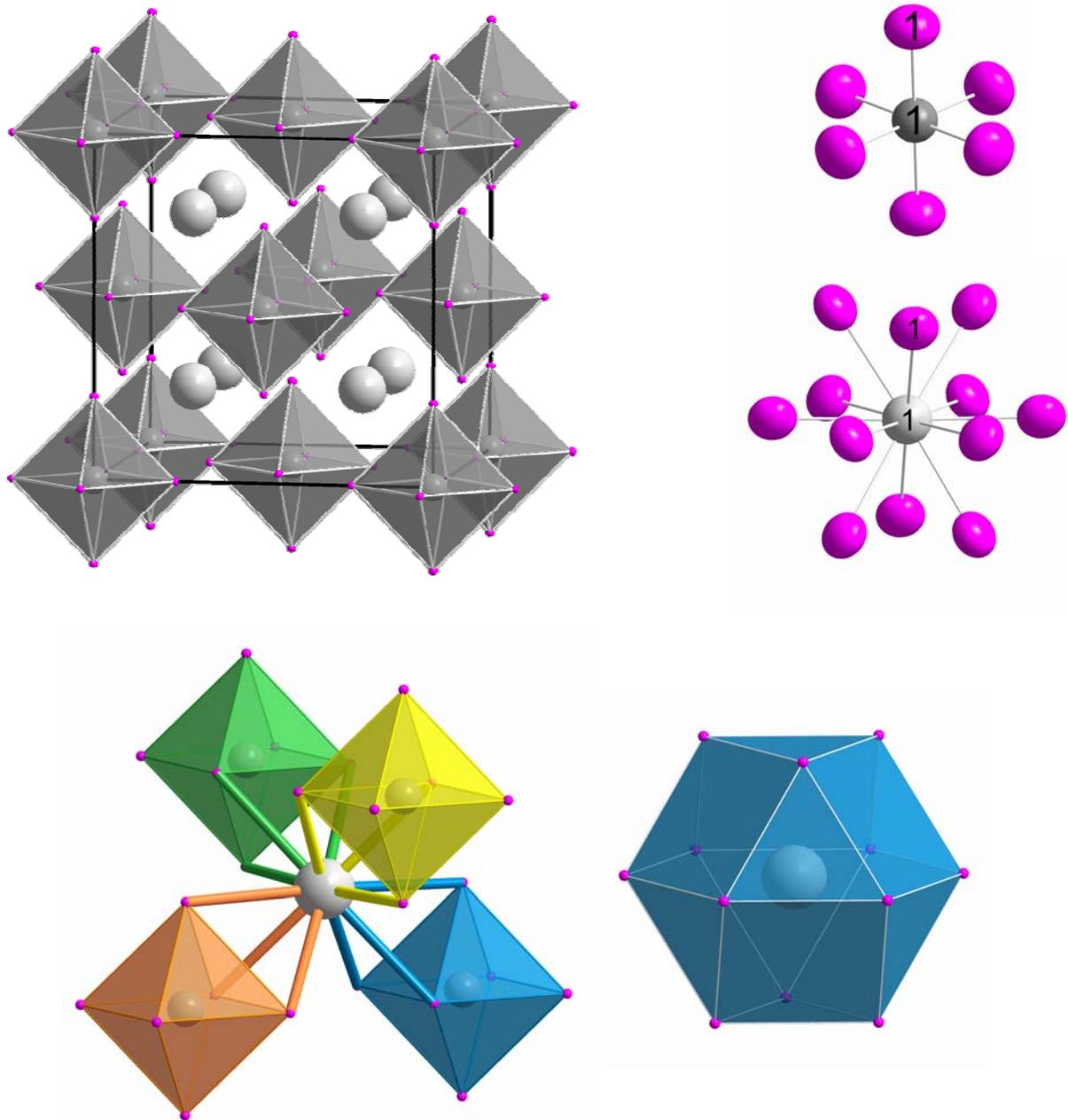


Abbildung 3-5: Oben: Elementarzelle von Cs₂TaI₆. Rechts: [TaI₆]- und [CsI₁₂]-Fragmente. Schwingungsellipsoide mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die interatomaren Abstände und Winkel (in pm bzw. °, berechnete Standardabweichung in Klammern) betragen: Ta(1)-I(1) = 279,6(2), 6x; Cs(1)-I(1) = 409,6(1), 12x. Unten: links Umgebung des Cäsiumions, rechts kuboktaedrische Koordination des Cäsiums von Iod.

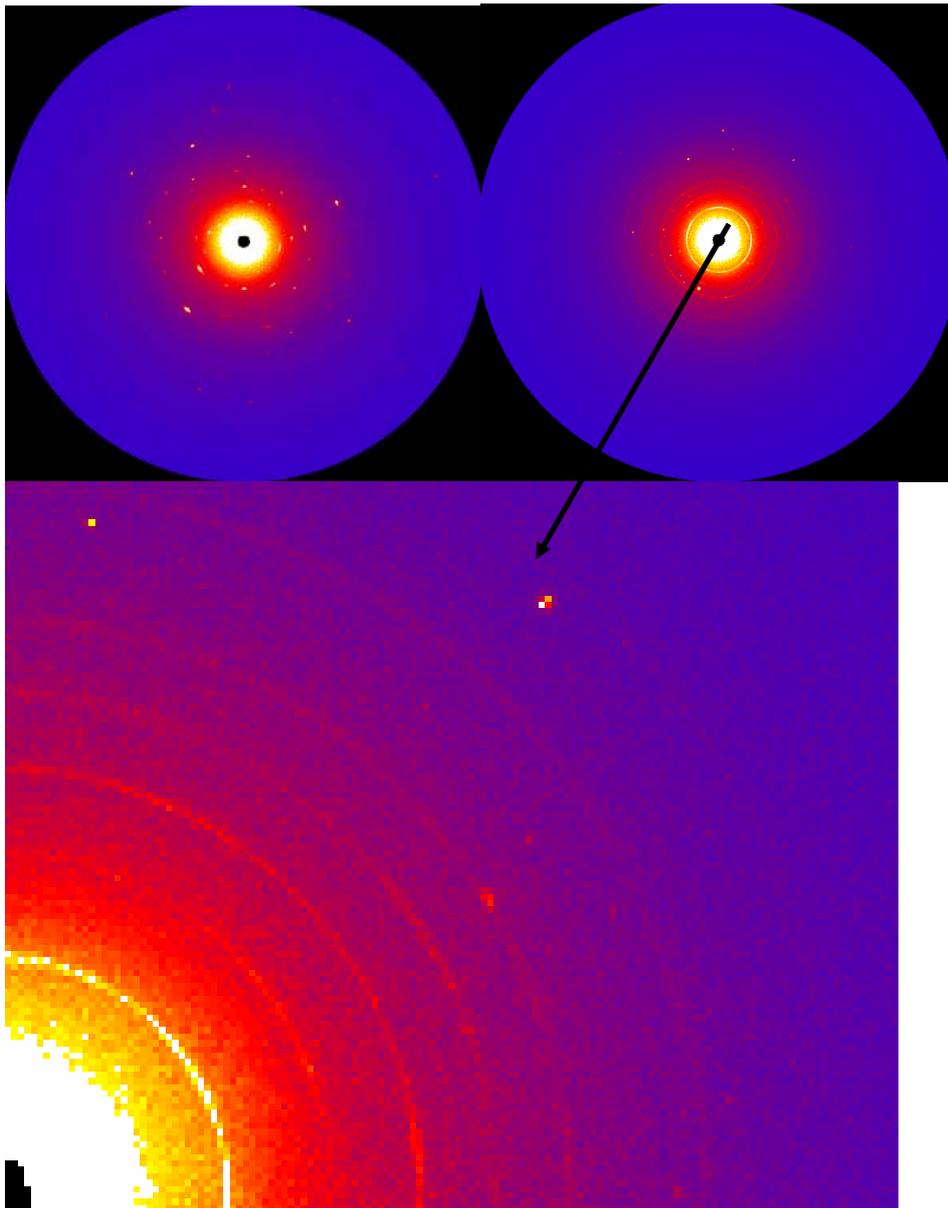


Abbildung 3-6: Erste Imageplate der Messung von Cs_2TaI_6 , rechts die letzte. Unten ist eine Vergrößerung der letzten Aufnahme zu erkennen, hier werden Pulverringe sichtbar.

4.3 Rubidium-undecabromidotetraniohat, $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$

Zur Synthese von $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$ wurden NbBr_5 , Nb und RbBr im Verhältnis 2:2:1 in eine Niobampulle eingewogen und bei 500 °C zur Reaktion gebracht. Es bilden sich braunschwarze rautenförmige Kristalle, die stark hygroskopisch sind.

$\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$ kristallisiert isotyp zu $(\text{Rb}/\text{Cs})\text{Nb}_4\text{Cl}_{11}$ und $\text{CsNb}_4\text{Br}_{11}$ ^[104,105] orthorhombisch in der Raumgruppe *Pmma* mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 1699,5(1)$ pm, $b = 726,7(1)$ pm, $c = 694,5(1)$ pm. Einzelheiten zur Darstellung und Strukturbestimmung sind in Kap. 4-8 zusammengestellt.

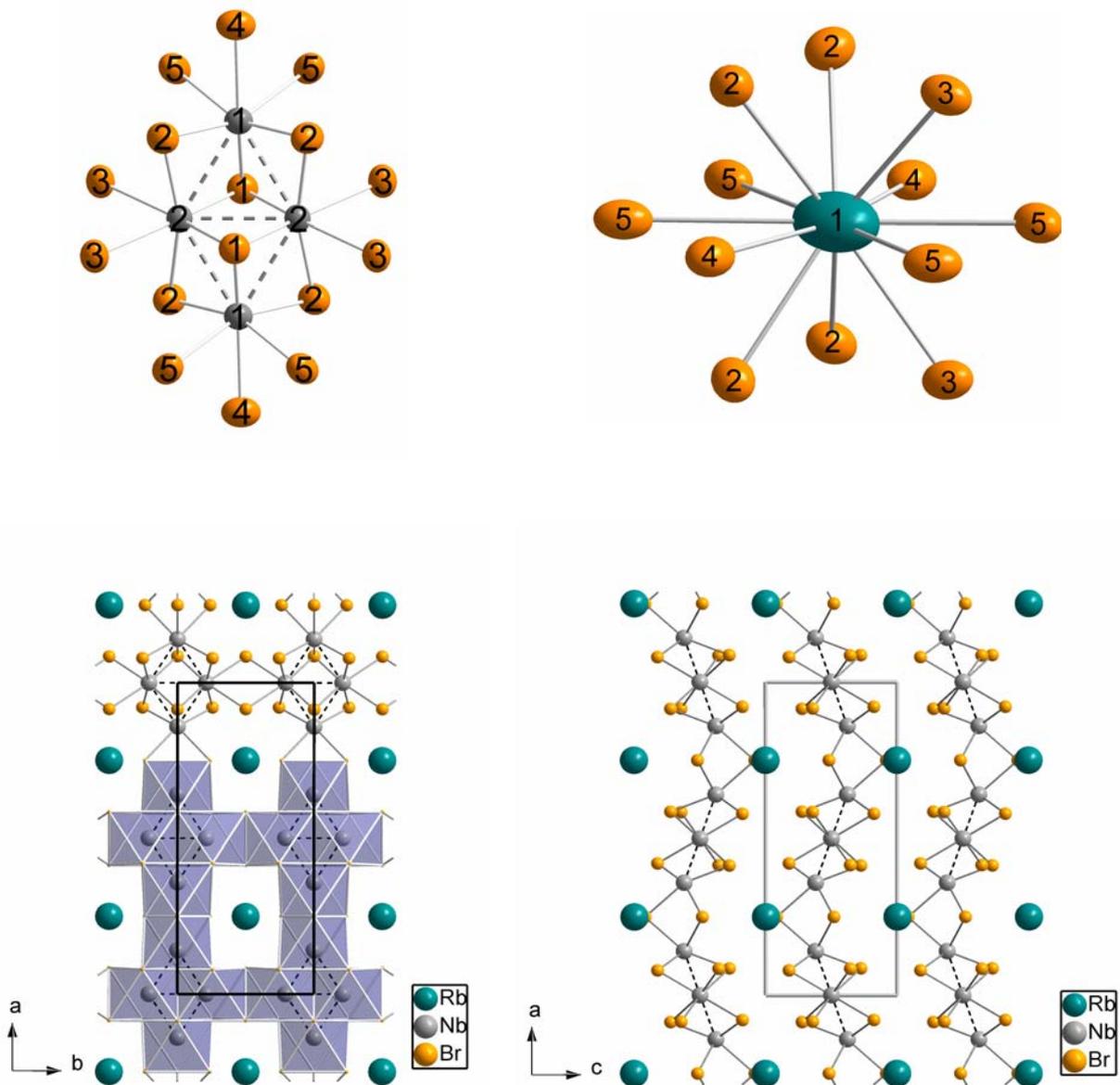


Abbildung 3-7: Oben: $[\text{Nb}_4\text{Br}_{16}]^{6-}$ -Einheit und kuboktaedrische Koordination des Rb^+ -Ions. Schwingungsellipsoide mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die interatomaren Abstände und Winkel (in pm bzw. $^\circ$, berechnete Standardabweichung in Klammern) betragen: $\text{Nb}(1)\text{-Br}(1) = 256,62(7)$, 2x; $\text{Nb}(1)\text{-Br}(2) = 255,45(4)$, 4x; $\text{Nb}(1)\text{-Br}(4) = 277,51(7)$, 2x; $\text{Nb}(1)\text{-Br}(5) = 271,79(4)$, 4x; $\text{Nb}(2)\text{-Br}(1) = 261,71(4)$, 4x; $\text{Nb}(2)\text{-Br}(2) = 263,68(4)$, 4x; $\text{Nb}(2)\text{-Br}(3) = 274,21(4)$, 4x; $\text{Nb}(1)\text{-Nb}(2) = 295,42(4)$, 4x; $\text{Nb}(2)\text{-Nb}(2) = 304,01(8)$, 1x; $\text{Rb}(1)\text{-Br}(2) = 361,24(6)$, 4x; $\text{Rb}(1)\text{-Br}(3) = 375,51(11)$, 2x; $\text{Rb}(1)\text{-Br}(4) = 367,67(3)$, 2x; $\text{Rb}(1)\text{-Br}(5) = 385,41(12)$, 4x. Unten: Elementarzelle von $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$ mit Blickrichtung entlang $[001]$ bzw. $[010]$, blaue Polyeder stellen $[\text{NbBr}_6]$ -Einheiten dar.

Zwei kristallographisch unabhängige Niob-Atome besetzen ein Drittel der Oktaederlücken in einer aus Rubidium und Brom gebildeten hexagonal-dichtesten Kugelpackung die entlang [100] gestapelt ist. Vier Niobatome bilden einen Cluster in Form eines planaren Rhombus. Die kürzesten Nb–Nb-Abstände betragen 295 pm (Nb1–Nb2) und 304 pm (Nb1 – Nb2) und sind in Übereinstimmung mit jenen in CsNb₄Br₁₁ (296/305 pm). Bei dem in Nb₃Br₈ auftretenden Niobdreieck sind die Bindungslängen mit 289 pm signifikant kürzer (Kap. 4.6). Der Nb1–Nb2–Nb1-Bindungswinkel von 118° ist deutlich größer als 90° aufgrund der bindenden Nb2 – Nb2 Wechselwirkungen. Jedes Niobatom ist oktaedrisch verzerrt von sechs Bromatomen umgeben; diese Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu [Nb₄Br₆ⁱBr_{10/2}^{a-a}]⁻-Anionen verknüpft, die ihrerseits über zwei gemeinsame Kanten und zwei gemeinsame Flächen zu den nächsten Clusteranionen verknüpft sind. Hierdurch entstehen zweidimensionale, gewellte Schichten, welche deckungsgleich parallel zur *c*-Achse gestapelt sind. Zwischen diesen Schichten liegen Rb⁺- Ionen, die in Form eines Antikuboktaeders von zwölf Br⁻- Ionen umgeben sind (Abb. 3-7).

4.3.3 Bandstrukturechnungen an RbNb₄Br₁₁

Um einen Einblick in die Bindungsverhältnisse mit Hauptaugenmerk auf die Nb-Nb-Wechselwirkungen in RbNb₄Br₁₁ zu erhalten, wurden Bandstrukturechnungen (näheres Kap. 5.2.7) durchgeführt. Diese zeigen eine indirekte Bandlücke von 0,33 eV, welche das Valenzband vom Leitungsband trennt. Die kleinste direkte Bandlücke beträgt 0,38 eV (Abb. 3-8).

In Abb. 3-9 rechts sind die Zustandsdichten (DOS) dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass der obere Teil des Valenzbandes ab -1,7 eV hauptsächlich aus gefüllten Nb-4d-Zuständen mit nur sehr geringen Br-Beiträgen besteht. Die Kristall-Orbital-Überlappungspopulationsanalyse COHP, dargestellt pro Bindung (Abb. 3-9 links), zeigt bis auf antibindende Nb2–Nb2-Wechselwirkungen oberhalb von -0,5 eV im Gesamten bindende Nb1–Nb2- und Nb2–Nb2-Wechselwirkungen. Die Nb1–Nb2-Bindung mit ICOHP = - 1,55 eV/Bindung ist stärker als die Nb2–Nb2-Bindung mit - 1,14 eV/Bindung, Beide Werte zeigen, dass es sich hierbei um starke Nb–Nb-Wechselwirkungen handelt, die vergleichbar mit der Nb–Nb-Bindung (309 pm, ICOHP = - 1.32) in Nb₃Sb₂Te₅ sind.^[10] Das erste Leitungsband oberhalb des Fermi-niveaus E_F (Abb. 3-9) wird aus nichtbindenden Nb1–Nb2-Zuständen gebildet, während das nächste Band bei 1 eV leere bindende Nb2–Nb2-Zustände umfasst. Das darauf folgende Band zeigt nur noch antibindende Nb1–Nb2- und Nb2–Nb2-Zustände.

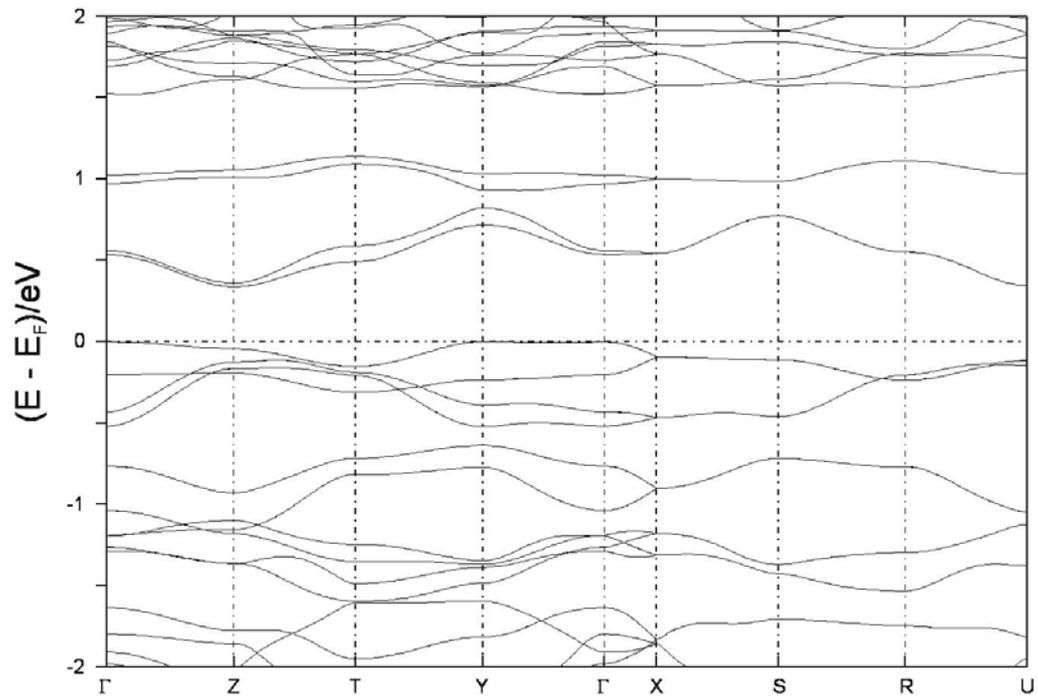


Abbildung 3-8: Bandstruktur von RbNb₄Br₁₁.

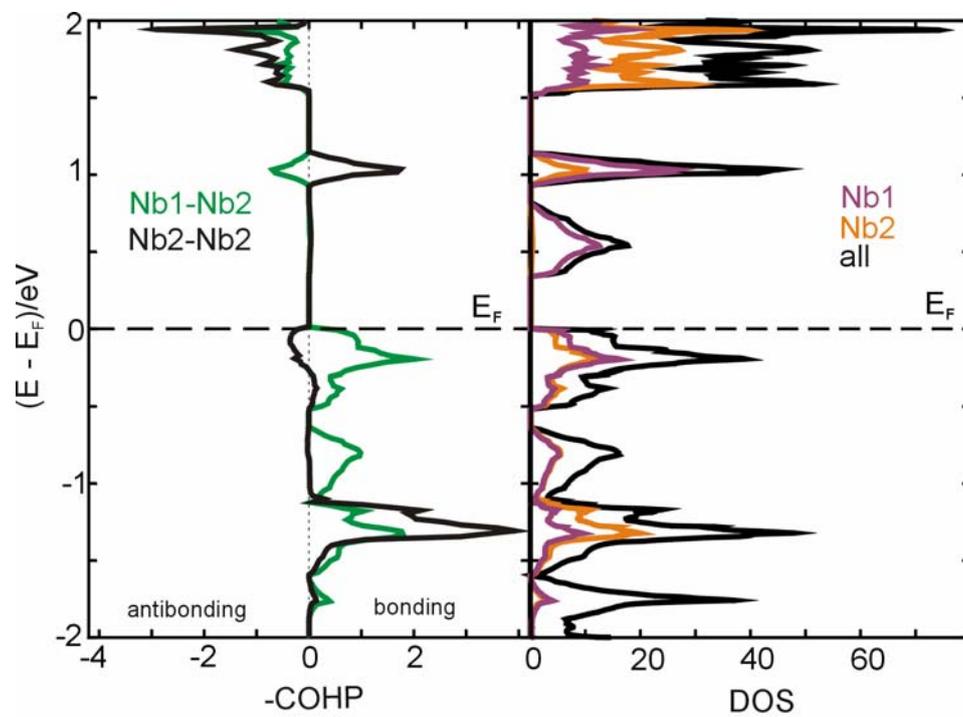


Abbildung 3-9: Kristall-Orbital-Hamilton-Populationsanalyse (-COHP) und Zustandsdichte (DOS) von RbNb₄Br₁₁.

4.3.4 Physikalische Eigenschaften von $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$

Da die Bandstrukturrechnungen auf halbleitende Eigenschaften mit einer kleinen Bandlücke schließen lassen, wurde versucht, die berechnete Bandlücke experimentell zu ermitteln. Hierzu wurden Leitfähigkeitsmessungen an einem gepressten Pulverpellet durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$ eine nur geringe elektrische Leitfähigkeit besitzt, welche mit steigender Temperatur exponentiell ansteigt und bei Raumtemperatur etwa $25 \text{ m}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ beträgt. Der exponentielle Verlauf ist typisch für einen intrinsischen Halbleiter, so dass die Aktivierungsenergie anhand der Arrhenius-Gleichung für thermisch aktivierte Leitfähigkeit $\ln \sigma/\sigma_0 = \exp(-\Delta_A/k_B T)$ mit $\Delta_A =$ Aktivierungsenergie errechnet werden kann. Hierzu wird $\ln \sigma$ gegen $1/T$ aufgetragen und aus der Steigung der Geraden, $y = -2,757 x + 5,720$ mit einem Regressionskoeffizienten von $R^2 = 0,998$ über $-\Delta_A/k_B$ und $E_{\text{gap}} = 2\Delta_A^{[106]}$ die Größe der Bandlücke (experimentell) zu $0,46 \text{ eV}$ bestimmt (Abb. 3-10).

Die absolute elektrische Leitfähigkeit ist wohl in Wahrheit etwas größer, da die Leitfähigkeit dieser Verbindung an einem kalt gepressten Pellet mit einer Dichte von etwa 80 % bestimmt wurde. Zudem handelt es sich bei $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$ um eine Schichtverbindung, bei der die Nb/Br-Schichten durch Rb^+ -Kationen entlang $[001]$ verbunden werden. Deswegen muss ein anisotroper Charakter der elektrischen Leitfähigkeit erwartet werden, mit der geringsten Leitfähigkeit entlang $[001]$; diese Annahme wird zusätzlich von den Ergebnissen der Bandstrukturrechnungen gestützt.

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren ist die mit $0,46 \text{ eV}$ berechnete Bandlücke in guter Übereinstimmung mit der berechneten Bandlücke von $0,33 \text{ eV}$.

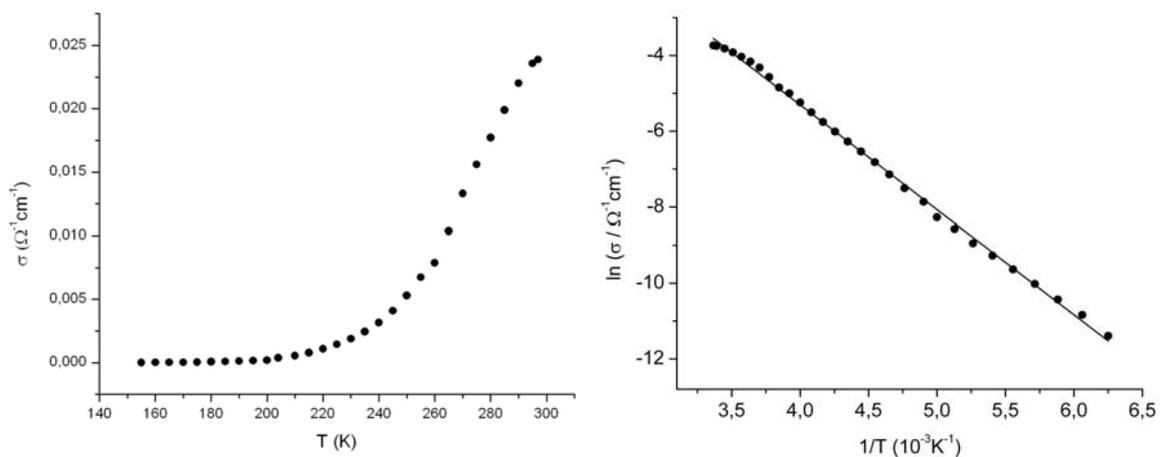


Abbildung 3-10: Links elektrische Leitfähigkeit von $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$ im Temperaturbereich von 150 bis 300 K. Rechts logarithmische Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit gegen $1/T$ zur Ermittlung der Bandlücke.

3.4 Ein neues Tantaloxidiodid, $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$

$\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$ wurde als Nebenprodukt einer Reaktion mit dem Synthesziel Tantaltetraiodid erhalten. Hierzu wurde Tantalpentaoidid mit Aluminium bei 390 °C zur Reaktion gebracht. Wohl durch Reaktion mit dem Sauerstoff der Glasampullenwand wurden $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$ -Kristalle erhalten, die auf diesem Wege reproduzierbar als Nebenprodukt gebildet werden. Versuche einer gezielten Darstellung in einer Tantalampulle mit $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Ta}+\text{I}_2+\text{Al}$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ta}+\text{I}_2$ oder $\text{TaI}_5+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ta}$ scheiterten jedoch; hier wurden in allen drei Fällen unterschiedliche unbekannte Produkte gebildet.

$\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 746,88(18)$ pm, $b = 744,38(17)$ pm, $c = 1115,6(2)$ pm, $\alpha = 87,992(18)^\circ$, $\beta = 82,022(18)^\circ$ und $\gamma = 84,604(19)^\circ$. Einzelheiten zur Darstellung und Strukturbestimmung sind in Kap. 4.9 zusammengestellt.

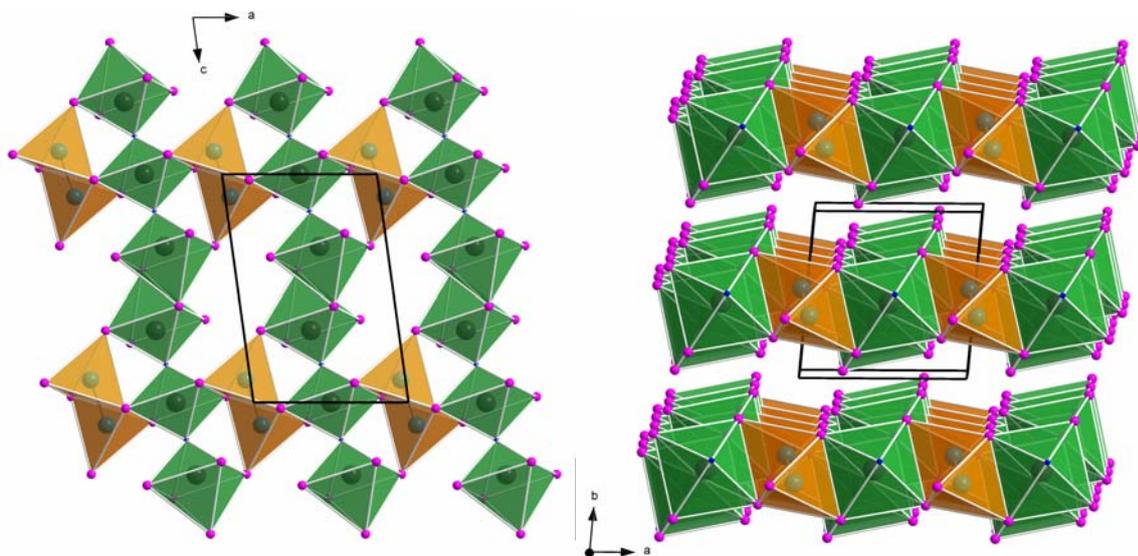


Abbildung 3-11: Oben: Elementarzelle von $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$ mit Blickrichtung entlang $[010]$ links und $[001]$ rechts, grüne Polyeder stellen $[\text{TaO}_2\text{I}_4]/[\text{TaOI}_5]$ -Oktaeder, gelbe $[\text{AlI}_4]$ -Tetraeder dar. Aluminium ist über 1A und 1B fehlgeordnet (vgl. Abb. 3-12). Ta ist grau, I pink, O blau und Al hellblau dargestellt.

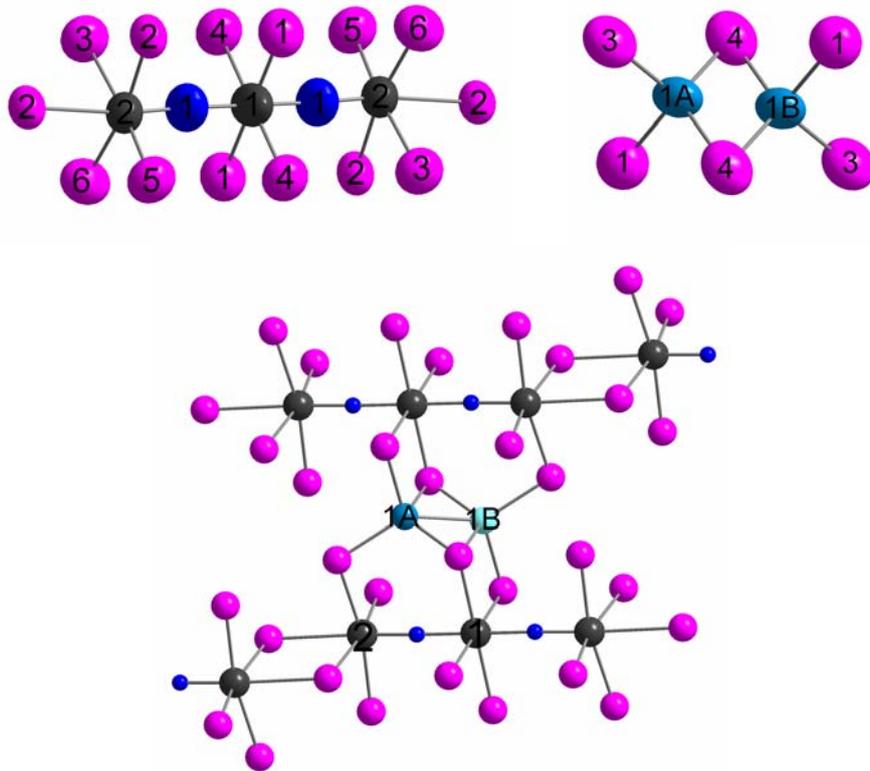


Abbildung 3-12: Oben $[\text{Ta}_3\text{O}_2\text{I}_{14}]^-$ - und fehlgeordnetes $[\text{AlI}_4]$ -Fragment, unten Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$. Die interatomaren Abstände und Winkel (in pm bzw. $^\circ$, berechnete Standardabweichung in Klammern) betragen: $\text{Ta}(1)\text{-I}(1) = 272,52(18)$, 2x; $\text{Ta}(1)\text{-I}(4) = 278,11(15)$, 2x; $\text{Ta}(2)\text{-I}(2) = 287,12(18)/300,20(14)$, 4x; $\text{Ta}(2)\text{-I}(3) = 275,59(17)$, 2x; $\text{Ta}(2)\text{-I}(5) = 270,59(17)$, 2x; $\text{Ta}(2)\text{-I}(6) = 265,4(2)$, 2x; $\text{Ta}(1)\text{-O}(1) = 195,8(13)$, 2x; $\text{Ta}(2)\text{-O}(1) = 184,8(13)$, 2x; $\text{Al}(1)\text{-I}(1) = 263,7(13)$, 1x; $\text{Al}(1)\text{-I}(3) = 248,7(11)$, 1x; $\text{Al}(1)\text{-I}(4) = 248,1(12)$, 2x, $\text{Ta}(1)\text{-Al}(1\text{B}) = 361,9(3)$; $\text{Ta}(2)\text{-Al}(1\text{B}) = 361,9(3)$; $\text{Ta}(2)\text{-Ta}(2) = 445,8(4)$. Schwingungsellipsoide mit 99% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ta ist grau, I pink, O blau und Al hellblau dargestellt. Aluminium ist über 1A und 1B fehlgeordnet.

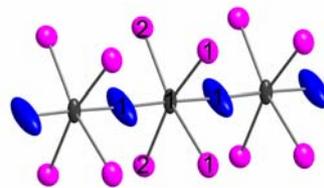
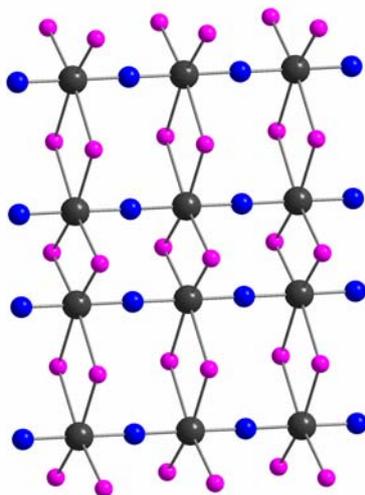
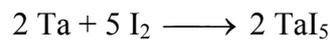
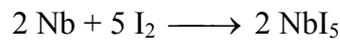


Abbildung 3-13: Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von TaOI_2 mit Blick auf eine Schicht. Rechts $[\text{Ta}_3\text{O}_4\text{I}_{12}]$ -Fragment, Schwingungsellipsoide mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die interatomaren Abstände und Winkel (in pm bzw. $^\circ$, berechnete Standardabweichung in Klammern) betragen: $\text{Ta}(1)\text{-I}(1) = 288,0(7)$; $\text{Ta}(1)\text{-I}(2) = 276,4(7)$; $\text{Ta}(1)\text{-O}(1) = 193,2(1)$; $d_1\text{Ta}(1)\text{-Ta}(1) = 310,0(2)$; $d_2\text{Ta}(1)\text{-Ta}(1) = 336,7(2)$. Ta ist grau, I pink, O blau und Al hellblau dargestellt.

Die Struktur von $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$ basiert auf $[\text{I}_{2/2}\text{TaI}_{3/1}\text{O}_{1/2}\text{TaI}_{4/1}\text{O}_{1/2}\text{TaI}_3\text{I}_{2/2}]$ -Trimeren die über je zwei gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft sind. Ta1 ist hier verzerrt oktaedrisch von zwei *trans*-ständigen O-Atomen und vier I-Atomen in der Oktaederbasis umgeben. Ta2 hingegen ist von fünf I-Atomen und einem O-Atom umgeben, der Ta-O-Abstand ist mit 185 pm recht kurz, jedoch ist die hierzu *trans*-ständige Ta-I-Bindung mit 300 pm sehr lang. In TaI_5 beträgt der längste Ta-I-Abstand 293 pm. Über Aluminiumatome, die tetraedrisch von Iod koordiniert sind, werden die Ketten zu Schichten verknüpft (Abb. 3-11). Das Aluminiumatom ist über die Position 1A und 1B fehlgeordnet (Abb. 3-12). Bei einer Strukturlösung in der Raumgruppe $P1$ ist die Fehlordnung ebenfalls zu finden, so dass ausgeschlossen werden kann, dass sie durch Wahl der falschen Raumgruppe erzeugt wird. Der Al-I-Abstand von 252 pm entspricht dem in Aluminiumtriiodid von 255 pm. Die Koordinationssphäre von Ta1 erinnert an die des Tantals in TaOI_2 (Abb. 3-13).^[107] Die Ta1-I-Abstände betragen hier 273 pm und 278 pm, und sind somit signifikant kürzer als in TaOI_2 (288 pm, 276 pm). Die Oxidationsstufe des Tantals in TaOI_2 beträgt +4, in $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$ liegt zwei mal die Oxidationsstufe +4 für Ta2 und einmal die Oxidationsstufe +5 für Ta1 vor, welches die kürzeren Ta-I-Abstände des Ta1^{5+} -Atoms im Vergleich zur Oxidationsstufe +4 in TaOI_2 erklären könnte.

4 Experimenteller Teil

4.1 Synthese von $\text{TaI}_5/\text{NbI}_5$



Zur Synthese des Niobpentaiodids wurden 0,66 g (7,1 mmol) Nioblech in eine Glasampulle gegeben und mittels einer Verjüngung etwa 2 cm hinter dem Ampullenboden in diesem Teil der Ampulle fixiert. Anschließend wurden 4,95 g (19,18 mmol) Iod in die Ampulle gegeben, mit flüssigem Stickstoff eingefroren, und die Ampulle bei einer Länge von etwa 30 cm unter Vakuum abgeschmolzen. Das Ende der Ampulle, in dem sich das Metall befindet, wurde in Ofen 1 eingebracht, das andere in Ofen 2, und beide Öfen direkt aneinander gerückt. Ein schematischer Aufbau der Versuchsanordnung ist in Abb. 4-1 zu finden. Um ein Entweichen von Wärme zu verhindern, wurde die Schnittstelle der beiden Öfen zusätzlich mit Glaswolle isoliert.

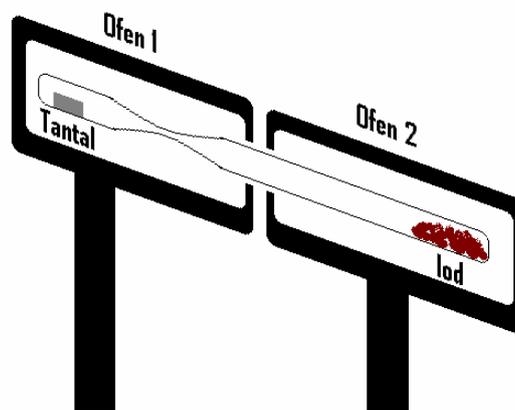


Abbildung 4-1: Aufbau der Versuchsanordnung.

Folgendes Temperaturprogramm wurde verwendet:

Ofen 1

- Aufheizen auf 500 °C mit 50 °C pro Stunde
- 12 Stunden tempern bei 500 °C
- Abkühlen auf Raumtemperatur

Ofen 2

- Aufheizen auf 500 °C mit 50 °C pro Stunde
- 4 Stunden tempern bei 500 °C
- Abkühlen auf Raumtemperatur

Es bilden sich lange bronzefarbene Nadeln, die sich in der Ampullenmitte abscheiden und stark luft- und hydrolyseempfindlich sind. Um überschüssiges Iod zu entfernen, wird die Ampulle zu zwei Dritteln in einem Ofen auf etwa 80 °C bis 90 °C erwärmt, so dass sich das überschüssige Iod am kühleren Ende abscheidet. Hierbei empfiehlt es sich, das überschüssige Iod in den Teil der Ampulle zu sublimieren, in dem sich vor der Reaktion das Tantal befand, da dieser leicht abgebrochen werden kann, ohne dass Iodkristalle zurück in das Produkt fallen und dieses verunreinigen.

Zur Synthese des Tantalpentaiodids wurde analog verfahren, die Einwaage an Tantalblech betrug 0,47 g (2,60 mmol) und 2,5 g (9,85 mmol) Iod. Das erhaltene Produkt wurde anschließend folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

Ofen 1

- Aufheizen auf 375 °C mit 50 °C pro Stunde
- 144 Stunden tempern bei 375 °C
- Abkühlen auf Raumtemperatur mit 2 °C pro Stunde

Ofen 2

- Aufheizen auf 325 °C mit 50 °C pro Stunde
- 144 Stunden halten bei 500 °C
- Abkühlen auf Raumtemperatur mit 2 °C pro Stunde

Geeignete Einkristalle wurden unter einem Mikroskop ausgewählt und röntgenographisch untersucht. Niob- und Tantalpentaiodid kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 1061,1(3)/1064,9(3)$ pm, $b = 656,64(9)/661,90(10)$ pm, $c = 1392,2(3)/1397,3(3)$ pm und $\beta = 109,19(2)^\circ/109,188(19)^\circ$. Einzelheiten zur Darstellung und Strukturbestimmung sind in Tab. 4-1 und 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	(NbI ₅) ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellparameter	<i>a</i> = 1061,1(3) pm <i>b</i> = 656,64(9) pm <i>β</i> = 109,189(18)° <i>c</i> = 1392,2(3) pm
Zellvolumen	916,0(3) 10 ⁶ pm ³
Dichte (berechnet)	5,28 g cm ⁻³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallfarbe	braun
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphitmonochromator, <i>λ</i> = 71,073 pm)
Messtemperatur	293(2) K
Detektorabstand	100,0 mm
Messgeometrie	0° ≤ <i>ω</i> ≤ 180°, <i>φ</i> = 0°, 0° ≤ <i>ω</i> ≤ 180°, <i>φ</i> = 90°, Δ <i>ω</i> = 2°
Anzahl der Bilder, Belichtungszeit	180, 10 min
Messbereich, <i>Θ</i> _{min/max}	2,3° - 59,5°
Indizes	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 18
<i>F</i> (000)	1224
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 und SHELXL-97
Anzahl Parameter	56
Reflexe gesamt, unabhängig, beobachtet	1898, 1574, 623
<i>R</i> _{int}	0,0501
<i>S</i> (beob./alle)	0,755/0,755
<i>R</i> ₁ (beob./alle)	0,045/0,137
<i>wR</i> ₂ (beob./alle)	0,095/0,117
Restelektronendichte Δ <i>p</i>	-1,582/ 1,302 e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	<i>μ</i> = 18,069 mm ⁻¹
Transmission <i>T</i> _{min/max}	0,0339/0,0862

Tabelle 4-2: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	(TaI ₅) ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellparameter	<i>a</i> = 1064,9(3) pm <i>b</i> = 661,90 (10) pm <i>β</i> = 109,188(19)° <i>c</i> = 1397,3(3) pm
Zellvolumen	930,2(4) 10 ⁶ pm ³
Dichte (berechnet)	5,82 g cm ⁻³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallfarbe	schwarz
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphitmonochromator, <i>λ</i> = 71,073 pm)
Messtemperatur	293(2) K
Detektorabstand	100,0 mm
Messgeometrie	0° ≤ <i>ω</i> ≤ 180°, <i>φ</i> = 0°, 0° ≤ <i>ω</i> ≤ 180°, <i>φ</i> = 90°, Δ <i>ω</i> = 2°
Anzahl der Bilder, Belichtungszeit	180, 7 min
Messbereich, <i>Θ</i> _{min/max}	2,29° - 59,53°
Indizes	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
<i>F</i> (000)	1352
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 und SHELXL-97
Anzahl Parameter	56
Reflexe gesamt, unabhängig, beobachtet	12318, 2603, 1233
<i>R</i> _{int}	0,1390
<i>S</i> (beob./alle)	0,809/0,809
<i>R</i> ₁ (beob./alle)	0,047/0,114
<i>wR</i> ₂ (beob./alle)	0,092/0,109
Restelektronendichte Δ <i>ρ</i>	-4,124/ 3,534 e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	<i>μ</i> = 28,32 mm ⁻¹
Transmission <i>T</i> _{min/max}	0,0081/0,0353

4.2 Synthese von TaBr₅

Zur Synthese von TaBr₅ in Form von Einkristallen wurden 0,2 g TaBr₅ (0,35 mmol) in eine Tantalampulle eingewogen. Der Reaktionsansatz wurde dann folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

- Aufheizen auf 500 °C mit 50 °C pro Stunde
- 12 Stunden tempern bei 500 °C
- Abkühlen auf 200 °C mit 2 °C pro Stunde
- Abkühlen auf Raumtemperatur mit 20 °C pro Stunde

Es bilden sich orangefarbene polyedrische Kristalle, die stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

Tantalpentabromid kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *C2/m* mit 6 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 1943,3(3)$ pm, $b = 1877,5(9)$ pm, $c = 620,3(1)$ pm und $\beta = 90,72(1)^\circ$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 4.3 zusammengestellt.

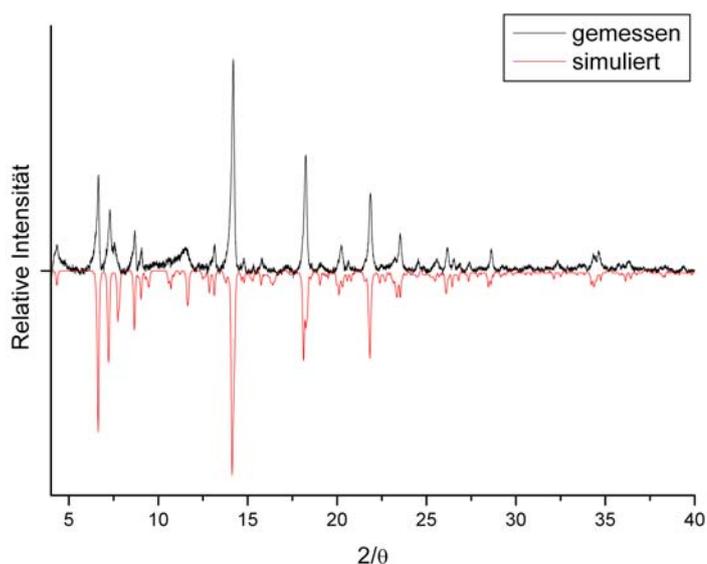
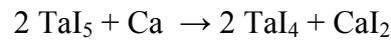
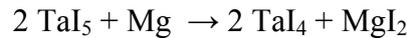


Abbildung 4-2: Pulverdiffraktogramm von TaBr₅. Schwarz gemessen, rot simuliert [Mo-K_{α1}].

Tabelle 4-3: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	(TaBr ₅) ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/m</i> (Nr. 12)
Zellparameter	$a = 1943,3(3)$ pm $b = 1877,5(2)$ pm $\beta = 90,72(1)^\circ$ $c = 620,3(1)$ pm
Zellvolumen	$2263,2(6) 10^6$ pm ³
Dichte (berechnet)	$5,11$ g cm ⁻³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	12
Kristallfarbe	orange
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur	293(2) K
Detektorabstand	60,0 mm
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder, Belichtungszeit	180, 10 min
Messbereich, $\vartheta_{\min/\max}$	$3,0^\circ - 54,7^\circ$
Indizes	$-24 \leq h \leq 24$, $-24 \leq k \leq 24$, $-7 \leq l \leq 7$
$F(000)$	2976
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 und SHELXL-97
Anzahl Parameter	88
Reflexe gesamt, unabhängig, beobachtet	17962, 2605, 1678
R_{int}	0,1245
S (beob./alle)	0,949/0,949
R_1 (beob./alle)	0,042/0,076
wR_2 (beob./alle)	0,097/0,109
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-1,533/ 1,709$ e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 40,933$ mm ⁻¹
Transmission $T_{\min/\max}$	0,0140/0,0893

4.3 Synthese von TaI₄



Zur Synthese von TaI₄ wurden 0,3 g TaI₅ (0,37 mmol) und 0,0045 g Mg (0,19 mmol) oder alternativ 0,3 g TaI₅ (0,37 mmol) und 0,0075g Ca (0,19 mmol) in eine Tantalampulle eingewogen. Der Reaktionsansatz wurde dann folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

- Aufheizen auf 390 °C mit 30 °C pro Stunde
- 220 Stunden tempern
- Abkühlen auf 150 °C mit 1 °C pro Stunde
- Abkühlen auf Raumtemperatur mit 5 °C pro Stunde

Es bilden sich schwarze polyedrische Kristalle, die luftempfindlich und hygroskopisch sind. TaI₄ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 707,36(11)$ pm, $b = 1064,64(17)$ pm, $c = 1074,99(17)$ pm, $\alpha = 100,440(13)^\circ$, $\beta = 89,824(13)^\circ$ und $\gamma = 104,392(12)^\circ$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 4.4 zusammengestellt.

Tabelle 4-4: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	TaI ₄	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Zellparameter	$a = 707,36(11)$ pm	$\alpha = 100,440(13)^\circ$
	$b = 1064,64(17)$ pm	$\beta = 89,824(13)^\circ$
	$c = 1074,99(17)$ pm	$\gamma = 104,392(12)^\circ$
Zellvolumen	$770,4(2) 10^6$ pm ³	
Dichte (berechnet)	$5,94$ g cm ⁻³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2	
Kristallfarbe	schwarz	
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I	
Strahlung	Mo-K _α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073$ pm)	
Messtemperatur	293(2) K	
Detektorabstand	60,0 mm	
Messgeometrie	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$, $\Delta\varphi = 2^\circ$	
Anzahl der Bilder, Belichtungszeit	100, 5 min	
Messbereich, $\vartheta_{\min/\max}$	$3,8^\circ - 59,2^\circ$	
Indizes	$-9 \leq h \leq 9$, $-14 \leq k \leq 14$, $-14 \leq l \leq 14$	
$F(000)$	1140	
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 und SHELXL-97	
Anzahl Parameter	92	
Reflexe gesamt, unabhängig, beobachtet	15124, 4281, 3157	
R_{int}	0,0942	
S (beob./alle)	0,925/0,925	
R_1 (beob./alle)	0,044/0,060	
wR_2 (beob./alle)	0,104/0,110	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-3,639/ 3,150$ e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 30,176$ mm ⁻¹	
Transmission $T_{\min/\max}$	0,0021/0,0265	

4.4 Synthese von TaBr₄

Zur Synthese von TaBr₄ wurden 0,2 g TaBr₅ (0,35 mmol), 0,0069 g Ca (0,18 mmol) in eine Tantalampulle eingewogen. Der Reaktionsansatz wurde dann folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

- Aufheizen auf 350 °C mit 50 °C pro Stunde
- 240 Stunden tempern
- mit 2 °C pro Stunde auf 240 °C
- mit 20 °C pro Stunde auf Raumtemperatur

Es bildet sich ein schwarzes Pulver. Starke Absorptionseffekte, die sich auch durch verdünnen der Probensubstanz mit Glas nicht signifikant verringern ließen, machen Aussagen über die Reinheit des erhaltenen Produktes unmöglich.

Zur Synthese von TaBr₄-Einkristallen wurden 0,2 g TaBr₅ (0,35 mmol), 0,0138 g Ca (0,35 mmol) in eine Tantalampulle eingewogen. Der Reaktionsansatz wurde dann folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

- Aufheizen auf 500 °C mit 50 °C pro Stunde
- 240 Stunden tempern
- mit 1 °C pro Stunde auf 380 °C
- 120 Stunden halten
- mit 2 °C pro Stunde auf 250 °C
- mit 20 °C pro Stunde auf Raumtemperatur

Es bilden sich schwarze nadelförmige Kristalle, die hydrolyse- und luftempfindlich sind. Bei dem ebenfalls entstandenen Pulver handelt es sich um Ta₆Br₁₅.

TaBr₄ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *C2/m* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 1251,66(3)$ pm, $b = 713,16(14)$ pm, $c = 860,92(17)$ pm und $\beta = 131,25(3)^\circ$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 4.5 zusammengestellt.

Tabelle 4-5: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	TaBr ₄
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/m</i> (Nr. 12)
Zellparameter	$a = 1251,66(3)$ pm $b = 713,16(14)$ pm $\beta = 131,25(3)^\circ$ $c = 860,92(17)$ pm
Zellvolumen	$577,7(2) 10^6$ pm ³
Dichte (berechnet)	$5,76$ g cm ⁻³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallfarbe	schwarz
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur	293(2) K
Detektorabstand	100,0 mm
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder, Belichtungszeit	180, 12 min
Messbereich, $\vartheta_{\min/\max}$	$2,3^\circ - 59,5^\circ$
Indizes	$-17 \leq h \leq 17$, $-9 \leq k \leq 8$, $-11 \leq l \leq 11$
$F(000)$	852
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 und SHELXL-97
Anzahl Parameter	28
Reflexe gesamt, unabhängig, beobachtet	1988, 432, 415
R_{int}	0,1078
S (beob./alle)	1,146/1,146
R_1 (beob./alle)	0,042/0,106
wR_2 (beob./alle)	0,106/0,107
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-0,902/ 3,164$ e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 46,526$ mm ⁻¹
Transmission $T_{\min/\max}$	0,0107/0,0800

4.5 Synthese von $\text{TaBr}_{2,94}$

Zur Synthese von $\text{TaBr}_{2,94}$ wurden 0,2 g TaBr_5 (0,35 mmol) und NaBr oder RbBr als Flussmittel in eine Tantalampulle eingewogen. Der Reaktionsansatz wurde dann folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

- Aufheizen auf 500 °C mit 50 °C pro Stunde
- 120 Stunden tempern
- Abkühlen auf 180 °C mit 1 °C pro Stunde
- Abkühlen auf Raumtemperatur mit 20 °C pro Stunde

Es bilden sich schwarze würfelförmige Kristalle sowie ein schwarzes Pulver. TaBr_3 kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 1298,60(11)$ pm und $c = 3328,5(4)$ pm. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 4-6 zusammengestellt.

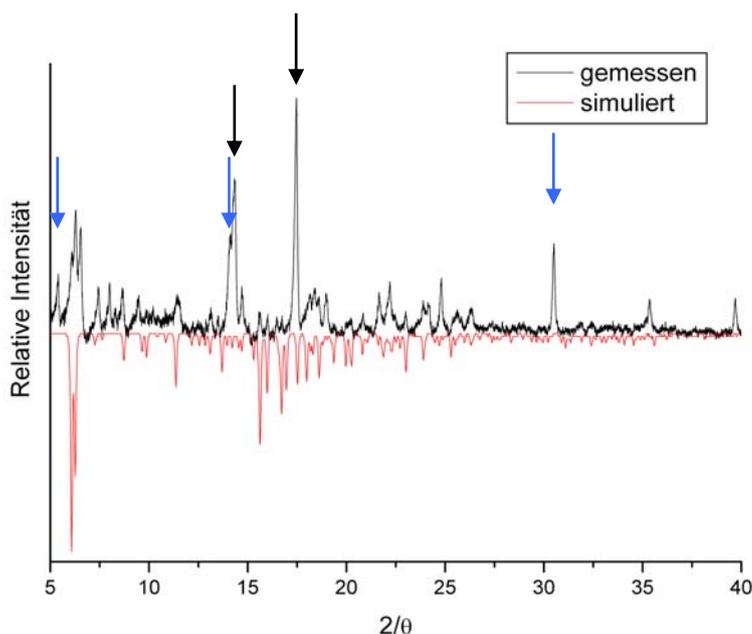


Abbildung 4-3: Pulverdiffraktogramm von $\text{TaBr}_{2,94}$. Schwarz gemessen, rot simuliert [Mo- $K_{\alpha 1}$]. Schwarze Pfeile markieren Reflexe die sich TaBr_4 , blaue die sich $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$ zuordnen lassen.

Tabelle 4-6: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	Ta ₇ Br _{20,86}
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)
Zellparameter	$a = 1298,60(11)$ pm $b = 1298,60(11)$ pm $c = 3328,5(4)$ pm
Zellvolumen	$4861,1(8) 10^6$ pm ³
Dichte (berechnet)	$6,04$ g cm ⁻³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	6
Kristallfarbe	schwarz
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur	293(2) K
Detektorabstand	120,0 mm
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder, Belichtungszeit	180, 8 min
Messbereich, $\Theta_{\min/\max}$	$1,91^\circ - 54,78^\circ$
Indizes	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 14$, $-42 \leq l \leq 42$
$F(000)$	7476
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 und SHELXL-97
Anzahl Parameter	49
Reflexe gesamt, unabhängig, beobachtet	15722, 1217, 951
R_{int}	0,1075
S (beob./alle)	1,073/1,073
R_1 (beob./alle)	0,051/0,068
wR_2 (beob./alle)	0,134/0,146
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-3,312/9,060$ e ⁻ 10^{-6} pm ⁻³
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 49,42$ mm ⁻¹
Transmission $T_{\min/\max}$	0,0081/0,0353

4.6 Synthese von Nb₃Br₈

Zur Synthese von Nb₃Br₈ wurden 0,2 g NbBr₅ (0,41 mmol) in eine Niobampulle eingewogen. Der Reaktionsansatz wurde dann folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

- Aufheizen auf 800 °C mit 50 °C pro Stunde
- 48 Stunden tempern
- Abschrecken in Eiswasser

Es bilden sich schwarze sechseckige Kristallplättchen sowie ein graues Pulver. Nb₃Br₈ kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 707,87(5)$ pm, und $c = 3895,7(6)$ pm. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 4.7 zusammengestellt.

Tabelle 4-7: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	Nb ₃ Br ₈
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Zellparameter	$a = 707,87(5)$ pm $b = 707,87(5)$ pm $c = 3895,7(6)$ pm
Zellvolumen	$1690,52(3) \cdot 10^6$ pm ³
Dichte (berechnet)	$5,41$ g cm ⁻³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	6
Kristallfarbe	schwarz
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I
Strahlung	Mo-K _α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur	293(2) K
Detektorabstand	60,0 mm
Messgeometrie	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$, $\Delta\varphi = 1^\circ$
Anzahl der Bilder, Belichtungszeit	200, 10 min
Messbereich, $\vartheta_{\min/\max}$	$3,8^\circ - 56,3^\circ$
Indizes	$-9 \leq h \leq 9$, $-9 \leq k \leq 9$, $-51 \leq l \leq 51$
F(000)	2417
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 und SHELXL-97
Anzahl Parameter	26

Reflexe gesamt, unabhängig, beobachtet	5454, 578, 403
R_{int}	0,1150
S (beob./alle)	1,027/1,027
R_1 (beob./alle)	0,048/0,074
wR_2 (beob./alle)	0,116/0,129
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-2,260/ 2,219 e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 31,30 \text{ mm}^{-1}$
Transmission $T_{\text{min/max}}$	0,0217/0,0862

4.7 Synthese von Cs₂TaI₆



Zur Synthese des Cs₂TaI₆ wurden 0,2 g (0,25 mmol) Tantalpentaiodid mit 0,1592 g (0,63 mmol) Cäsiumiodid innig vermennt und in einer Tantalampulle folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

- Aufheizen auf 500 °C mit 50 °C pro Stunde
- 120 Stunden tempern
- Abkühlen auf 180 °C mit 1 °C pro Stunde
- Abkühlen auf Raumtemperatur mit 20 °C pro Stunde

Cs₂TaI₆ kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle mit $a = 1158,3(2)$ pm. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 4.8 zusammengestellt.

Tabelle 4-8: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	Cs_2TaI_6
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)
Zellparameter	$a = 1158,3(2)$ pm
Zellvolumen	$1553,9(6) 10^6$ pm ³
Dichte (berechnet)	$5,16$ g cm ⁻³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallfarbe	schwarz
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur	293(2) K
Detektorabstand	100,0 mm
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder, Belichtungszeit	180, 10 min
Messbereich, $\Theta_{\min/\max}$	$3,1^\circ - 29,1^\circ$
Indizes	$-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 15$, $-15 \leq l \leq 15$
$F(000)$	2004
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 und SHELXL-97
Anzahl Parameter	7
Reflexe gesamt, unabhängig, beobachtet	7311, 143, 127
R_{int}	0,255
S (beob./alle)	1,150/1,150
R_1 (beob./alle)	0,036/0,043
wR_2 (beob./alle)	0,097/0,113
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-1,924/ 1,485$ e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 23,564$ mm ⁻¹

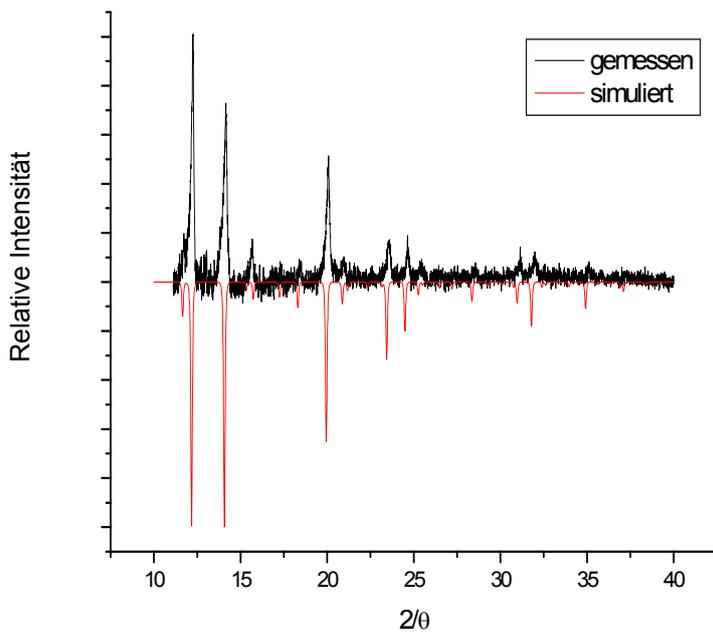


Abbildung 4-4: Pulverdiffraktogramm von Cs_2TaI_6 . Schwarz gemessen, rot simuliert [$\text{Mo-K}_{\alpha 1}$].

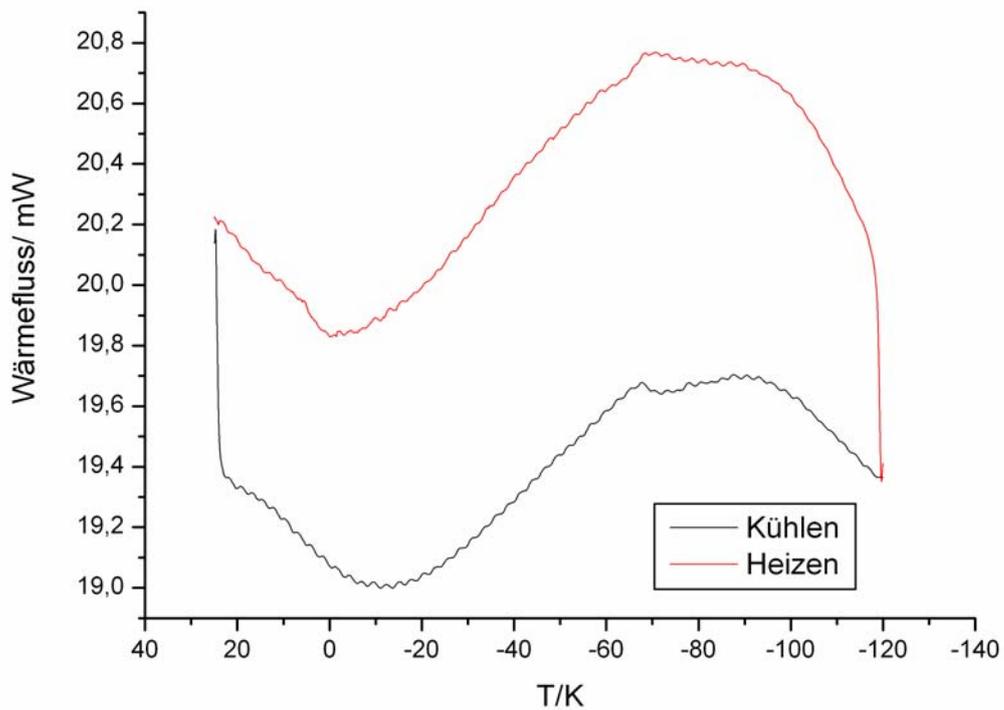


Abbildung 4-5: DSC-Messung von Cs_2TaI_6 mit einer Heiz-/Kühlrate von $5\text{ }^\circ\text{C}$ pro Minute. Schwarz Kühlprozess, rot Heizprozess.

4.8 Synthese von $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$



Zur Synthese von $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$ wurden 0,2 g NbBr_5 (0,41 mmol), 0,0377 g Nb (0,41 mmol) und 0,0336 g RbBr (0,21 mmol) in eine Tantalampulle eingewogen. Der Reaktionsansatz wurde dann folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

- Aufheizen auf 500 °C mit 50 °C pro Stunde
- 120 Stunden tempern
- Abkühlen auf 180 °C mit 1 °C pro Stunde
- Abkühlen auf Raumtemperatur mit 20 °C pro Stunde

Es bilden sich braunschwarze rautenförmige Kristalle, die stark hygroskopisch sind. $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pmma$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 1699,5(1)$ pm, $b = 726,7(1)$ pm, $c = 694,5(1)$ pm Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 4.9 zusammengestellt.

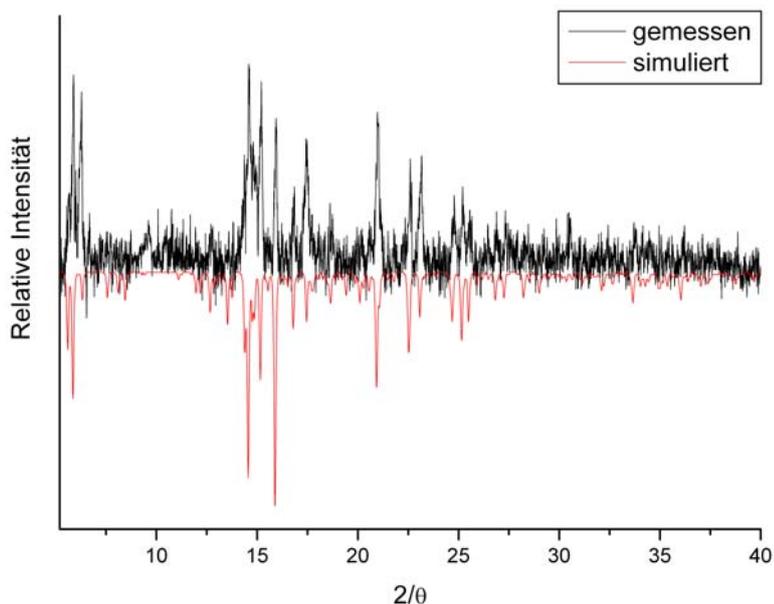


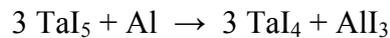
Abbildung 4-6: Pulverdiffraktogramm von $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$. Schwarz gemessen, rot simuliert [Mo- $K_{\alpha 1}$].

Tabelle 4-9: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

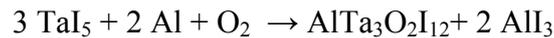
Summenformel	RbNb ₄ Br ₁₁
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pmma</i> (no. 51)
Zellparameter	$a = 1699,5(1)$ pm $b = 726,7(1)$ pm $c = 694,5(1)$ pm
Zellvolumen	$857,6(1) 10^6$ pm ³
Dichte (berechnet)	$5,174$ g cm ⁻³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallfarbe	schwarz
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur	293(2) K
Detektorabstand	100,0 mm
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 1^\circ$
Anzahl der Bilder, Belichtungszeit	360, 10 min
Messbereich, $\vartheta_{\min/\max}$	$2,29^\circ - 59,53^\circ$
Indizes	$-23 \leq h \leq 23$, $-10 \leq k \leq 8$, $-9 \leq l \leq 9$
$F(000)$	1172
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 und SHELXL-97
Anzahl Parameter	48
Reflexe gesamt, unabhängig, beobachtet	15981, 1306, 1202
R_{int}	0,0833
S (beob./alle)	1,065/1,065
R_1 (beob./alle)	0,0215/0,0244
wR_2 (beob./alle)	0,0519/0,0526
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-1,453/ 2,242$ e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 31,022$ mm ⁻¹
Transmission $T_{\min/\max}$	0,0498/ 0,5660

4.9 Synthese von $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$

Hier wurde eigentlich die Synthese von TaI_4 gemäß der Reaktionsgleichung angestrebt:



Durch Reaktion mit der Ampullenwand wurden jedoch Kristalle von $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$ erhalten.



Zur Synthese von $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$ wurden 0,3 g TaI_5 (0,36 mmol) und 0,0033 g Al (0,12 mmol) in eine Duranglasampulle eingewogen. Der Reaktionsansatz wurde folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

- Aufheizen auf 390 °C mit 30 °C pro Stunde
- 120 Stunden tempern
- Abkühlen auf 150 °C mit 1 °C pro Stunde
- Abkühlen auf Raumtemperatur mit 2 °C pro Stunde

Es bilden sich schwarze polyedrische Kristalle, die luftempfindlich und hygroskopisch sind. $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 746,88(18)$ pm, $b = 744,38(17)$ pm, $c = 1115,6(2)$ pm, $\alpha = 87,992(18)^\circ$, $\beta = 82,022(18)^\circ$ und $\gamma = 84,604(19)^\circ$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 4-10 zusammengestellt.

Tabelle 4-10: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{Al}_{0,5}\text{Ta}_{1,5}\text{O}_6$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Zellparameter	$a = 746,88(18) \text{ pm}$	$\alpha = 87,922(18)^\circ$
	$b = 744,38(17) \text{ pm}$	$\beta = 82,022(18)^\circ$
	$c = 1115,6(2) \text{ pm}$	$\gamma = 84,604(19)^\circ$
Zellvolumen	$611,4(2) 10^6 \text{ pm}^3$	
Dichte (berechnet)	$5,77 \text{ g cm}^{-3}$	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2	
Kristallfarbe	schwarz	
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I	
Strahlung	Mo- K_α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$)	
Messtemperatur	293(2) K	
Detektorabstand	60,0 mm	
Messgeometrie	$0^\circ \leq \varphi \leq 250^\circ, \Delta\varphi = 2^\circ$	
Anzahl der Bilder, Belichtungszeit	125, 15 min	
Messbereich, $\vartheta_{\min/\max}$	$2,75^\circ - 28,00^\circ$	
Indizes	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -14 \leq l \leq 14$	
$F(000)$	884	
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 und SHELXL-97	
Anzahl Parameter	89	
Reflexe gesamt, unabhängig, beobachtet	7274, 2692, 2025	
R_{int}	0,080	
S (beob./alle)	1,076/1,076	
R_1 (beob./alle)	0,068/0,086	
wR_2 (beob./alle)	0,188/0,199	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-3,540/4,421 \text{ e}^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 28,568 \text{ mm}^{-1}$	
Transmission $T_{\min/\max}$	0,0055/0,0290	

5 Arbeitstechniken und Analytik

5.1 Präparative Methoden

5.1.1 Glasampullen

Als Reaktionsgefäße wurden sowohl Duran- als auch Kieselglasampullen verwendet. Zur Herstellung wird ein entsprechendes Glasrohr mit einem Glasschneider auf dreifache Ampullenlänge abgeschnitten und in der Mitte abgeschmolzen. Bei zwei Dritteln der Ampullenlänge wird eine Verjüngung geformt. Bis zur Benutzung werden die Ampullen im Trockenschrank aufbewahrt.

5.1.2 Metallampullen

Alternativ wurden Tantal- und Niobampullen als Reaktionsgefäße verwendet, die aus etwa 1 m langen Rohren (Wandstärke: 0,4 mm, Durchmesser: 8 mm) gefertigt werden. Mittels eines Metallschneiders wird das Rohr in etwa 4 cm lange Stücke geschnitten, die anschließend in einem Säurebad [50 % konz. Schwefelsäure, 25 % konz. Salpetersäure und 25 % konz. Flußsäure (40 %)] gereinigt werden, um die Oxidschicht und andere Verunreinigungen zu entfernen. Nach sorgfältigem Spülen mit destilliertem Wasser, Aceton und Trocknen im Trockenschrank werden die Ampullen mittels eines Schraubstocks einseitig bei einer Breite von etwa 4 mm zugeedrückt und die entstandenen Kanten glatt abgeschnitten. Mit einem Lichtbogenschweißer werden die Kanten der Tantalampullen vollständig verschlossen. Hierzu wird eine Apparatur (Abb. 5-1) verwendet, die aus einem Stahlzylinder und zwei Elektroden besteht.



Abbildung 5-1: Lichtbogenschweißapparat.

An der horizontal liegenden Elektrode befindet sich eine Halterung, mit der die Ampullen eingespannt werden. Gleichzeitig befindet sich am Anfang der Elektrode eine Metallscheibe, mit der die Kammer vakuumdicht verschlossen wird. Die gesamte Apparatur wird für etwa 20 Minuten evakuiert und anschließend mit Helium bis zu einem Druck von 750 mbar geflutet. Die andere Elektrode ist vertikal in den Zylinder eingelassen und dient als bewegliche Schweißnadel, mit der bei etwa 5 A die Ampullenkanten durch den Lichtbogen vollständig verschweißt werden.

5.1.3 Glovebox

Das Befüllen der Ampullen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurde in einer Handschuhbox (Abb. 5-2) unter Argonatmosphäre (Argon verdichtet, Reinheit > 99,996 %, Fa. Linde, D) bzw. Stickstoffatmosphäre (Stickstoffkaltverdampfer, Fa. Linde) vorgenommen. Der Wasseranteil der Boxenatmosphäre lag bei etwa 0,2 ppm, der des Sauerstoffs bei < 1ppm. Durch kontinuierliche Umwälzung über eine Gasreinigungseinheit wird die Boxenatmosphäre von Sauerstoff- und Wasserverunreinigungen befreit.



Abbildung 5-2: Vierarmige Argon-Gloveox der Firma MBraun, Garching, Typ MB 150-G.

In der Box befindet sich eine Analysenwaage (Fa. Sartorius, Göttingen, D), mit der die für den Versuch notwendigen Chemikalien genau eingewogen werden können. Sind die Ampullen befüllt worden, werden sie mit Hilfe einer Zange zgedrückt und in einem 45°-Winkel eingeknickt, da dies Schutz gegen Eindringen von Luft während des Einspannens in den Lichtbogenschweißer gewährleistet und das anschließende Verschweißen vereinfacht.

Um die Qualität von Kristallen für röntgenographische Untersuchungen genauer beurteilen zu können, wird ein in die Box integriertes Polarisationsmikroskop (Typ MZ 6, Leica, Wetzlar, D) verwendet. Ist ein geeigneter Kristall gefunden worden, wird dieser mit Hilfe eines dünnen Glasfadens in ein Markröhrchen eingebracht, das in Größen von 0,1 – 0,7 mm zur Verfügung steht. Die Größe des Röhrchens sollte so gewählt sein, dass der Kristall fest sitzt und während der Messung nicht mehr verrutschen kann. Danach kann das Markröhrchen mit Hilfe eines Lötdrahtes gasdicht zugeschmolzen werden.

5.1.4 Vakuumparatur

Die fertig zugeschweißten Ampullen werden zum Schutz vor Oxidation in den Hochtemperaturöfen in Glasampullen eingeschmolzen. Hierzu werden die Ampullen in ein einseitig zugeschmolzenes Kieselglasrohr gegeben und das Rohr stark verjüngt. Mit Hilfe eines „Quickfits“, eines T-förmigen Glasrohrs, das am unteren Ende eine Schraubvorrichtung mit Gummidichtung besitzt und seitlich einen Schliffansatz, wird das Rohr mit der Vakuumparatur (Abb. 5-3) verbunden. Mit einem Knallgasbrenner lässt sich das evakuierte Rohr nun an der verjüngten Stelle abschmelzen.

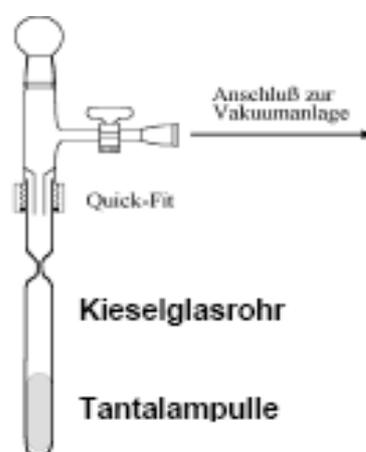


Abbildung 5-3: Links Vakuumparatur mit Quickfit und rechts schematische Darstellung eines Quickfits.^[108]

In ähnlicher Weise wird verfahren, wenn als Reaktionsgefäß eine Duranglasampulle verwendet wird. Nach dem Befüllen in der Handschuhbox wird die Ampulle mit einem Quickfit verschlossen, so dass die Ampulle nach dem Ausschleusen aus der Box weiterhin unter Argonatmosphäre steht. Vor dem Evakuieren muss gegebenenfalls darauf geachtet werden, dass Substanzen mit niedriger Sublimationstemperatur mit flüssigem Stickstoff eingefroren werden, um ein Verflüchtigen der Substanz zu verhindern. Die Ampulle wird mit einem Knallgasbrenner mit fein fokussierter Flamme abgeschmolzen.

5.1.5 Hochtemperaturöfen

Neben Röhrenöfen (Eigenbau, Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, D) mit Betriebstemperaturen bis zu 1000 °C wurden Muffelöfen (Fa. Nabertherm, Lilienthal, D) für Synthesen bis 1150 °C eingesetzt.

5.1.6 Verwendete Chemikalien

Tabelle 5-1: Verwendete Chemikalien

Name, Reinheit	Hersteller
Tantalrohr, 99,95 %	Wagner GmbH, Neuhausen
Tantal, Pulver, Sinterqualität, 99 %	H. C. Starck, Goslar
Niobrohr, Sorte rein	Wagner GmbH, Neuhausen
Niob, Pulver, Sinterqualität, 99 %	H. C. Starck, Goslar
Iod, resublimiert, 99,5 %	Arcos Organics
Helium, Reinheit 4.6	Linde AG, Hannover
Argon, Reinheit 4.8	Linde AG, Hannover
Cäsiumiodid, 99,99 %	Chempur, Karlsruhe
Rubidiumbromid, 99,99 %	Chempur, Karlsruhe
Natriumbromid, 99,9 %	Chempur, Karlsruhe
Lithiumiodid, 99,99 %	Chempur, Karlsruhe
Aluminium	Chempur, Karlsruhe
Antimon, 99,9 %	Chempur, Karlsruhe
Magnesium	Chempur, Karlsruhe
Calcium	Chempur, Karlsruhe

5.1.7 Verwendete Computerprogramme

Tabelle 5-2: Verwendete Computerprogramme

Name	Verwendungszweck
STOE WIN X-POW ^[109]	Auswertung und graphische Darstellung von Pulverdaten
SHELXS-97 ^[110]	Strukturlösung
SIR-92 ^[111]	Strukturlösung
SHELXL-97 ^[112]	Strukturverfeinerung
STOE X-SHAPE ^[113]	Kristallgestaltoptimierung bei numerischer Absorptionskorrektur
STOE X-RED ^[114]	Datenreduktion und Absorptionskorrektur
Diamond 2.1 ^[115]	Graphische Darstellung von Kristallstrukturen
Platon 32 ^[71]	Überprüfung der Kristallstrukturlösung
Origin 6.1 ^[116]	Erstellung von Diagrammen

5.2 Analytische Methoden

5.2.1 Pulverdiffraktometer

Bei feinkristallinen Pulvern liegen genügend Kristallite in jeder räumlichen Orientierung vor, um die Ausbildung von Interferenzen zu ermöglichen, und somit Reflexe zu erzeugen. Alle Netzebenen, die die Braggsche Beziehung erfüllen, beugen die eintreffenden Röntgenstrahlen. Die Probe muss gründlich mit einem Mörser zerrieben werden, um eine statistische Verteilung der feinen Kristallite zu gewährleisten. Die Probe wird in eine Glaskapillare (\varnothing 0,3 mm) gefüllt. Mittels monochromatischer Röntgenstrahlung wird die Probe untersucht und die entstehenden Beugungskegel mit einem ortsempfindlichen Detektor (OED) detektiert. Durch langsame Rotation der Probe können verschiedene Winkel zum einfallenden Röntgenstrahl eingestellt werden. In Abb. 5-4 ist solch ein Pulverdiffraktometer (Stadi P, Firma Stoe) zu sehen.

In einem Pulverdiffraktogramm werden die Reflexintensitäten gegen 2θ aufgetragen. Um zu prüfen, ob eine Verbindung phasenrein vorliegt, vergleicht man das gemessene Pulverdiffraktogramm mit dem aus Einkristalldaten berechneten oder mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Datenbanken.



Abbildung 5-4: Pulverdiffraktometer der Firma Stoe.

5.2.2 Einkristalldiffraktometer

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten, so genannten Imaging Plate Diffraction System (IPDS I und II, Abb.5-5), werden die gebeugten Röntgenstrahlen auf einer Bildplatte registriert, welche mit Eu^{2+} -dotiertem BaBrF beschichtet ist. Die auftreffenden Röntgenquanten erzeugen Farbzentren, die durch strahlungsinduzierte Oxidation von Eu^{2+} zu Eu^{3+} entstehen (Elektronen-Loch-Paare). Diese werden von einem Neodym-YAG-Laser ausgelesen und können anschließend durch einfache Bestrahlung mit weißem Licht wieder gelöscht werden.

Nach jeder Belichtung wird der Kristall um etwa $1\text{-}2^\circ$ um die Goniometerachse gedreht, so dass die unterschiedlichen Netzebenen in Reflektionsstellung gebracht werden. Für einen vollständigen Datensatz werden in der Regel etwa 100 Bilder benötigt. Die Belichtungszeit pro Aufnahme wird so gewählt, dass die stärksten Reflexe in die Nähe der maximal registrierbaren Pixelintensität kommen.

Auch der Detektorabstand ist strukturabhängig. Je kleiner der Abstand, desto größer ist der Beugungswinkelbereich, der erfasst wird, aber umso näher liegen die Reflexe beieinander. Es muss also ein Abstand gefunden werden, bei dem der Beugungswinkelbereich möglichst groß ist, es jedoch noch nicht zu einer Reflexüberlappung kommt.

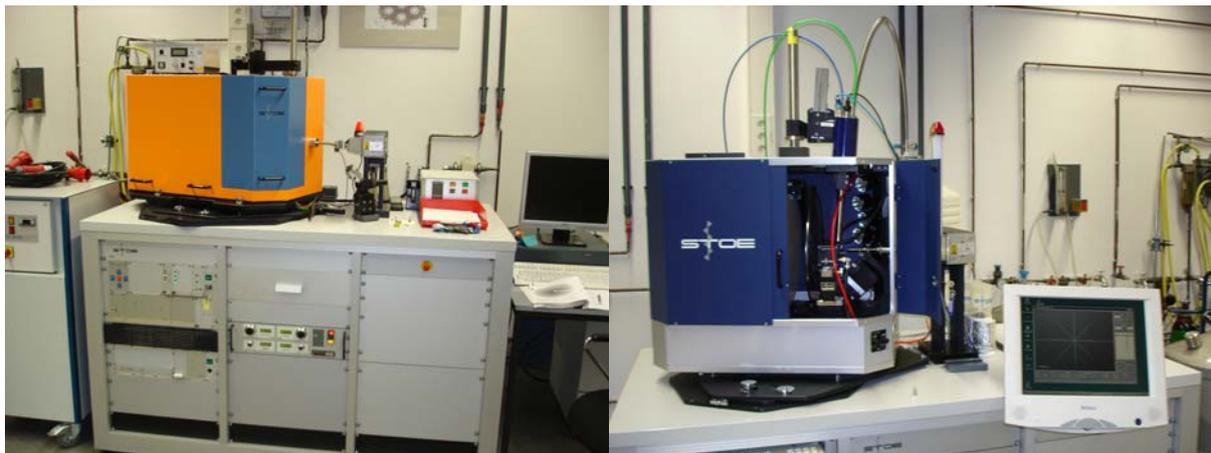


Abbildung 5-5: Image Plate Diffraction System I und II.

5.2.3 Thermoanalyse

DSC-Messungen konnten an einem DSC 25 (Mettler-Toledo) in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 800 °C in offenen Korundtiegeln durchgeführt werden. Die Auswertung erfolgte mit den gerätespezifischen Programmen des Herstellers.

5.2.4 Energiedispersive Röntgenanalytik (EDX)

EDX-Messungen wurden an einem REM-Zeiss Neon 40 vorgenommen, um Aufschluss über Elementzusammensetzungen ausgewählter Proben zu erhalten. Hierzu wurde ein Aluminiumprobenträger mit Graphitfolie beklebt und die Probe auf die Folie aufgetragen. Bei luftempfindlichen Proben fand die Präparation in einer Glovebox statt. Während des Transports zum Messgerät wurde der Probenträger unter Schutzgas in einem gasdichten Gefäß aufbewahrt. Die Montage des Probenträgers kann nur unter Luft stattfinden, so dass die Probe kurze Zeit dem Luftsauerstoff ausgesetzt ist.

5.2.5 Elektrische Leitfähigkeitsmessungen

Die elektrische Leitfähigkeit ausgewählter Substanzen wurde mittels Vierpunktmethode an einem an der University of Waterloo entwickelten Gerät mit Heliumkompressor bestimmt. Hierfür wurde die zu untersuchende Substanz feinst gemörsert und in einer Kaltpresse bei 5kN für 15 Minuten unter Vakuum in eine Stabform gepresst, die Kontakte wurden mit Silberfarbe (TED PELLA) angefertigt. Der Spannungsabfall ΔV konnte unter dynamischem Vakuum in einem Temperaturbereich von 300 - 10 K gemessen werden.

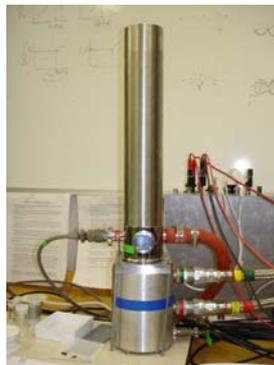


Abbildung 5-6: Gerät zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit.

5.2.6 Seebeckmessungen

Der Seebeck-Koeffizient ausgewählter Substanzen wurde mit dem Gerät SB-100, MMR Technologies Inc. ermittelt. Hierfür wurde die zu untersuchende Substanz feinst gemörsert und in einer Kaltpresse bei 5 kN für 15 Minuten unter Vakuum in eine Stabform gepresst. Der Pressling wird auf einem Seebeck-Chip platziert und mittels Silberfarbe (TED PELLA) kontaktiert. Der Seebeck-Chip besitzt zwei Paar Temperaturfühler, links Silber und die zu untersuchende Probe, rechts Silber und eine Referenzsubstanz (Abb. 5-7). Ein Computer steuert die Temperatur auf dem Seebeck-Chip über ein kleines Heizelement.

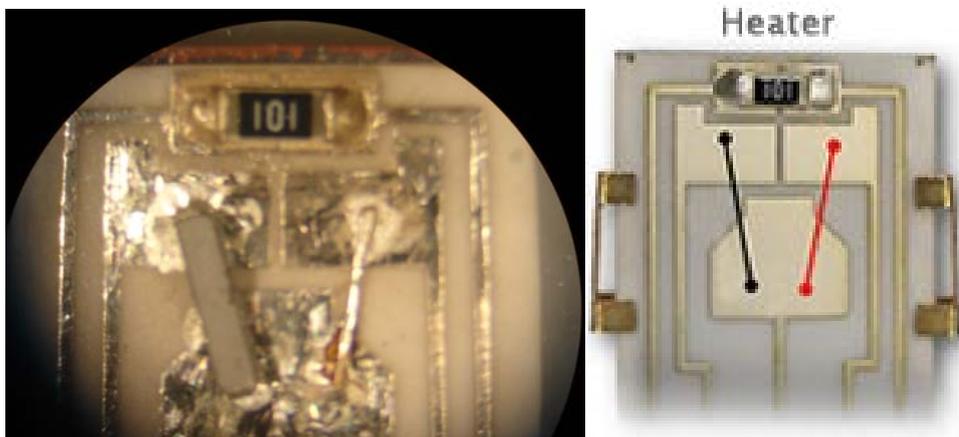


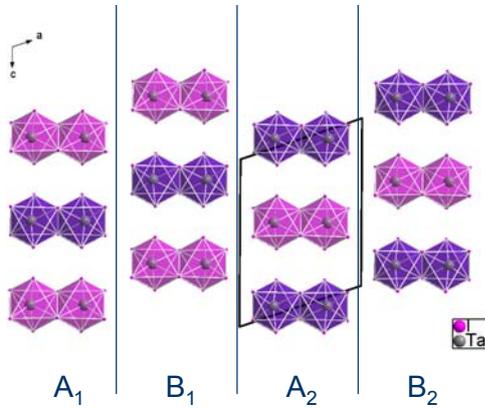
Abbildung 5-7: Chip zur Bestimmung des Seebeckeffekts einer in Stabform gepressten Substanz. Links: 4 fache optische Vergrößerung. Rechts: schematische Darstellung mit schwarz=Probe und rot= Referenz.^[117]

5.2.7 Bandstrukturechnungen

Selbstkonsistente Bandstrukturechnungen wurden mittels der LMTO-Methode (LMTO = linear muffin tin orbitals) mit Atomsphärenapproximation durchgeführt. Im LMTO-Ansatz wird die Dichtefunktionaltheorie angewandt, die die lokale Dichteapproximation für den Austausch der Korrelationsenergie verwendet.

6 Zusammenfassung

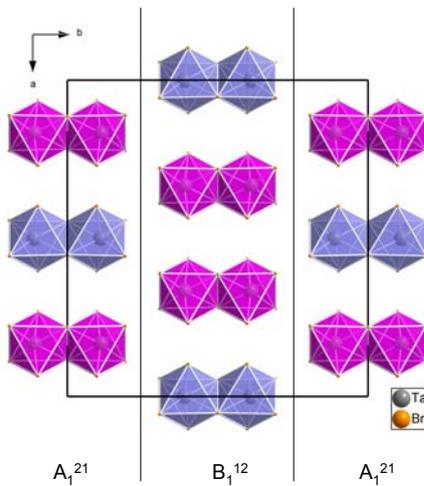
6.1 Die isotypen, primitiv-monoklinen Pentaiodide NbI_5 und TaI_5



Die Darstellung von Niob- und Tantalpentaiodid erfolgt aus den Elementen in einem zwei-Zonen Ofen mit Temperaturgradienten.. Sie kristallisieren stets als pseudo-meroedrische Zwillinge in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nb/Ta, $Z = 4$, $a = 1061,1(3)/1064,9(3)$ pm, $b = 656,64(9)/661,90(10)$ pm, $c = 1392,2(3)/1397,3(3)$ pm, $\beta = 109,19(2)^\circ/109,188(19)^\circ$). Die Struktur besteht aus $(\text{MX}_5)_2$ -

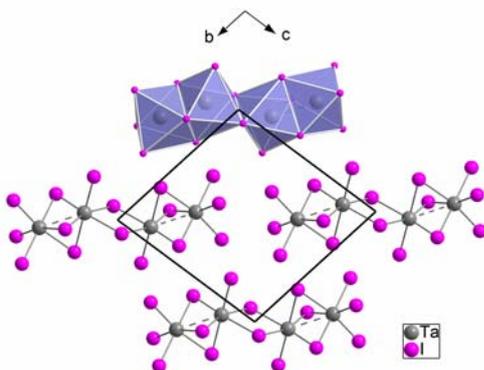
Doppeloktaedern, die nach dem Muster $A_1B_1A_2B_2$ angeordnet sind.

6.2 Monoklin C-zentriertes Tantalpentabromid, TaBr_5



Tantalpentabromid kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ mit 6 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 1943,3(3)$ pm, $b = 1877,5(9)$ pm, $c = 620,3(1)$ pm und $\beta = 90,72(1)^\circ$. Die Darstellung erfolgte durch Rekristallisation von Tantalpentabromid bei 500°C . Auch Tantalpentabromid ist wie Tantalpentaiodid aus dimeren Molekülen $(\text{MX}_5)_2$ aufgebaut, hier ist jedoch die Stapelabfolge $A_1^{21}B_1^{12}A_1^{21}B_1^{12}$ zu finden.

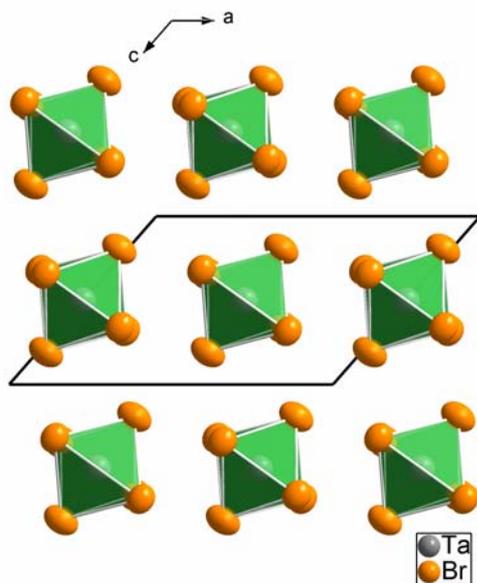
6.3 Tantaltetraiodid, TaI_4



Durch Reduktion von TaI_5 mit Ca oder Mg konnte erstmals eine gezielte Synthese von phasenreinem TaI_4 vorgestellt werden. Die Struktur besteht aus TaI_6 -Oktaedern, die über eine gemeinsame Fläche zu einem Dimer verbrückt sind. Zwei solcher Dimere verbrücken über eine gemeinsame Kante zu einem Tetramer gemäß der Summenformel Ta_4I_{16} . TaI_4 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei

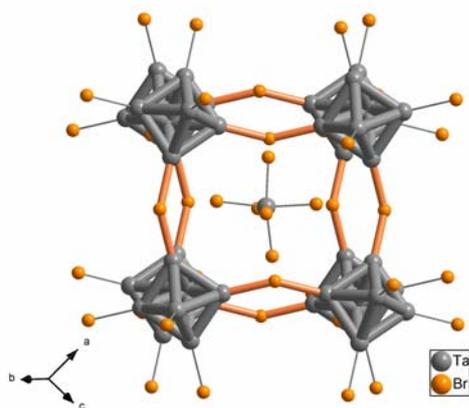
Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 707,36(11)$ pm, $b = 1064,64(17)$ pm, $c = 1074,99(17)$ pm, $\alpha = 100,440(13)^\circ$, $\beta = 89,824(13)^\circ$ und $\gamma = 104,392(12)^\circ$.

6.4 Tantaltribromid, TaBr₄



Durch Reduktion von TaBr₅ mit Mg oder Ca konnte TaBr₄ synthetisiert werden. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$, isotyp zu Tantalotetrachlorid als partiell-pseudo-meroedrischer Zwillings. ($Z = 6$, $a = 1251,6(3)$ pm, $b = 713,16(14)$ pm, $c = 860,92(17)$ pm, $\beta = 131,25(3)^\circ$). Die Struktur besteht aus TaBr₆-Oktaedern, die über je zwei gemeinsame Kanten zu TaBr₄-Strängen verknüpft sind.

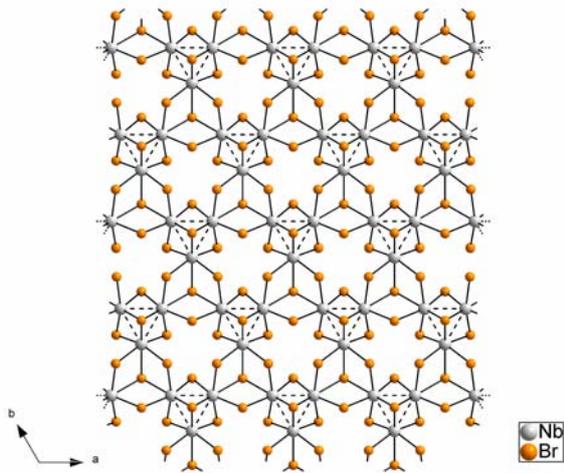
6.5 Tantaltribromid, TaBr_{2,94}



TaBr_{2,94} zeigt ein neues Strukturmotiv, welches als Salz der Summenformel $[\text{Ta}_6\text{Br}_{15}]^+[\text{TaBr}_6]^-_{0,86}$ beschrieben werden kann. Das Grundgerüst wird durch $[\text{Ta}_6\text{Br}_{15}]^+$ -Cluster gebildet, die gemäß der Formel $\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\text{Br}_{6/2}^{\text{a-a}}$ ein dreidimensionales Netzwerk aufspannen. In diesem sind große Hohlräume vorhanden, in denen sich TaBr₆⁻-Anionen befinden. Diese Hohlräume sind jedoch statistisch nur zu 86% besetzt. Die Darstellung kann durch Reduktion von Tantalpentabromid in einer

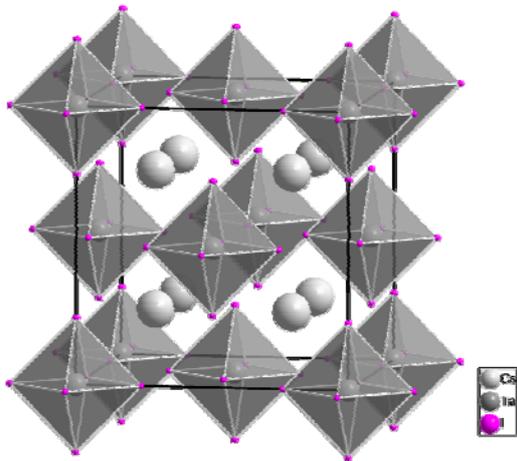
NaBr- oder RbBr-Schmelze bei 500 °C erfolgen. TaBr_{2,94} kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen $a = 1298,60(11)$ pm, und $c = 3328,5(4)$ pm.

6.6 Trinioboctabromid, Nb_3Br_8



Nb_3Br_8 wurde durch Reduktion von Niobpentabromid mit Niob dargestellt. Es konnte eine Neubestimmung der Kristallstruktur vorgenommen werden: Trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}m$ ($Z = 6$, $a = 707,87(5)$ pm, $c = 3895,7(6)$ pm). Die Struktur zeichnet sich durch Niobtrimere aus, die über Bromatome zu je drei weiteren Niobdreiecken verbrückt sind und eine Schichtstruktur ausbilden.

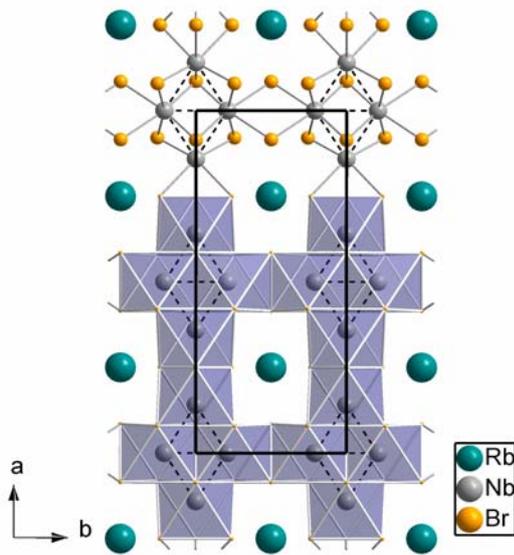
6.7 Dicäsiumhexaiodotantalat, Cs_2TaI_6



Zur Synthese von Cs_2TaI_6 wurden stöchiometrische Mengen an TaI_5 und CsI in eine Tantalampulle eingewogen und bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Die kubische Kristallstruktur ($Fm\bar{3}m$, $a = 1158,3(2)$ pm, $Z = 2$) des Cs_2TaI_6 leitet sich von der des K_2PtCl_6 -Strukturtyps ab. Iodid und Cäsiumionen bilden eine kubisch-dichteste Kugelpackung aus, in der Ta^{4+} -Ionen die Hälfte der nur von Iodidionen aufgespannten Oktaederlücken besetzen. Cäsium ist in Form eines Kub-

oktaeders von Iodidionen umgeben. DSC-Messungen zeigen einen reversiblen Phasenübergang zweiter Ordnung. Beim Kühlen liegt die Temperatur des thermischen Effektes bei etwa $-69\text{ }^\circ\text{C}$, beim Heizen bei etwa $-67\text{ }^\circ\text{C}$.

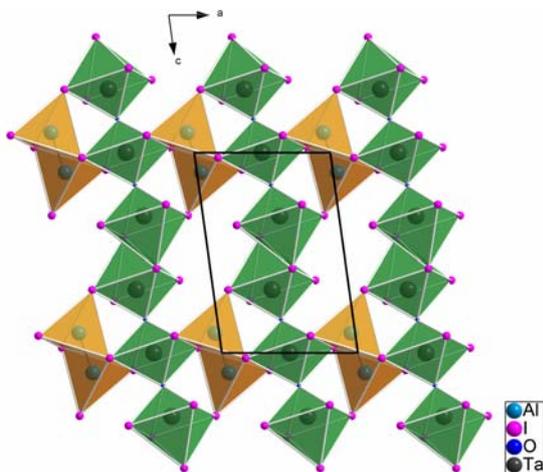
6.8 Rubidium-undecabromido-tetraniohat, $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$



$\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$ wurde durch Reaktion von NbBr_5 und RbBr in einer Niobampulle bei 500°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert isotyp zu $(\text{Rb}/\text{Cs})\text{Nb}_4\text{Cl}_{11}$ und $\text{RbNb}_4\text{Br}_{11}$ orthorhombisch in der Raumgruppe $Pmma$ ($Z = 2$, $a = 1699,5(1)$ pm, $b = 726,7(1)$ pm, $c = 694,5(1)$ pm). Die Struktur besteht aus $[\{\text{Nb}_4\}\text{Br}_6^i\text{Br}_{10/2}^{a-a}]^-$ Clustern, die über zwei gemeinsame Flächen und zwei gemeinsame Kanten zu den nächsten Clustern verknüpft sind und gewellte Schichten ausbilden. Bandstrukturrechnungen ergeben eine Bandlücke von etwa $0,33$ eV, die experimentell

durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt wurde ($0,46$ eV).

6.8 Ein neues Tantaloxidiodid: $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$



$\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$ wurde als Nebenprodukt einer Reduktion von TaI_5 mit Al durch die Reaktion mit der Glasampullenwand erhalten. $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle ($a = 746,88(18)$ pm, $b = 744,38(17)$ pm, $c = 1115,6(2)$ pm, $\alpha = 87,99(2)^\circ$, $\beta = 82,02(2)^\circ$, $\gamma = 84,60(2)^\circ$). Die Struktur von $\text{AlTa}_3\text{O}_2\text{I}_{12}$ basiert auf $[\text{I}_{2/2}\text{TaI}_{3/1}\text{O}_{1/2}\text{TaI}_{4/1}\text{O}_{1/2}\text{TaI}_3\text{I}_{2/2}]^-$

Trimeren die über je zwei gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft sind. Diese Ketten sind über Al-Atome zu Schichten vernetzt.

7 Ausblick

Wie durch die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse gezeigt werden soll, bietet das Forschungsgebiet binärer und ternärer Halogenide des Niobs und Tantalns auch nach 100 Jahren noch immer viel Potenzial. Um eines Tages ein umfassenderes Verständnis über Synthese-, Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen anorganischer Festkörperverbindungen zu erhalten, ist eine weitere Erforschung binärer Übergangsmetallhalogenide notwendig, um einen Vergleich von berechneten mit experimentell ermittelten Daten vornehmen zu können. So konnten im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche binäre und ternäre Substanzen erhalten werden, deren Pulverdiffraktogramme nicht mit bekannten Verbindungen in Einklang zu bringen sind. Beispiel hierfür ist das bei Syntheseversuchen zu Niobtetraiodid erhaltene Pulver, bei dem jedoch bislang keine Einkristalle für röntgenographische Untersuchungen erhalten werden konnten. Das Pulverdiffraktogramm zeigt gewisse Ähnlichkeiten mit dem in der Literatur beschriebenen auf, wie in Abb. 7-1 durch schwarze Pfeile gekennzeichnet ist. Es treten aber zusätzliche Reflexe und Reflexverschiebungen auf, die vermuten lassen, dass es sich hierbei um eine unbekannte Modifikation handelt.

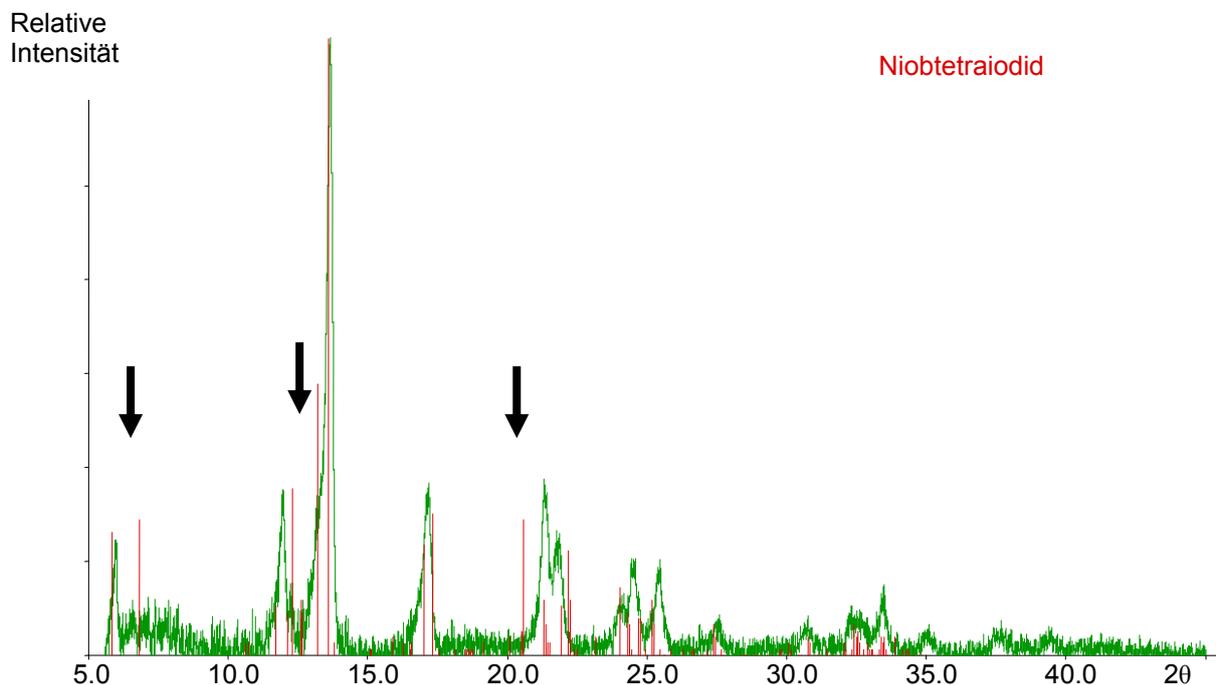


Abbildung 7-1: Pulverdiffraktogramm von NbI₄ aus Literaturdaten (rot), grün das gemessene Difraktogramm [Mo-K_{α1}].

Bei Untersuchungen im binären System Nb/Br wurden 0,2 g NbBr_5 in eine Niobampulle eingewogen und zwei Tage bei 800 °C umgesetzt. Das nach Abschrecken erhaltene Pulver enthielt wenige Kristalle von Nb_3Br_8 ; es lässt sich ein maximaler Anteil von 10 % aus dem Pulverdiffraktogramm deuten. Die übrigen Reflexe sind mit keiner bekannten Verbindung in Einklang zu bringen (Abb. 7-2).

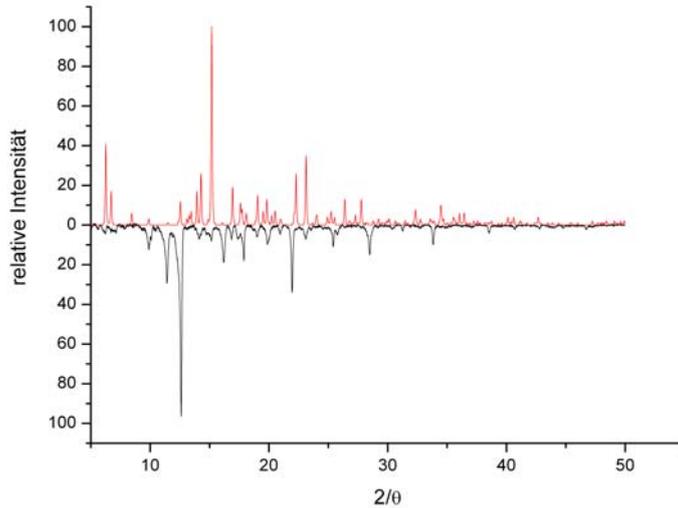


Abbildung 7-2: Simuliertes Pulverdiffraktogramm von Nb_3Br_8 aus Einkristalldaten (rot), schwarz das gemessene Difraktogramm [Mo- $K_{\alpha 1}$].

Ebenso konnten bei Syntheseversuchen in ternären Systemen zahlreiche unbekannte Pulverdiffraktogramme erhalten werden, bei denen jedoch leider bisher keine Einkristalle geeigneter Qualität für röntgenographische Untersuchungen erhalten werden konnten.

Als Beispiel sei hier die Oxidation von Nb mit CsI_3 dargestellt, die zu einem schwarzen Pulver führte, dessen Reflexe sich jedoch weder mit $\text{CsNb}_6\text{I}_{11}$ noch einem binären Iodid übereinstimmen (Abb. 7-3).

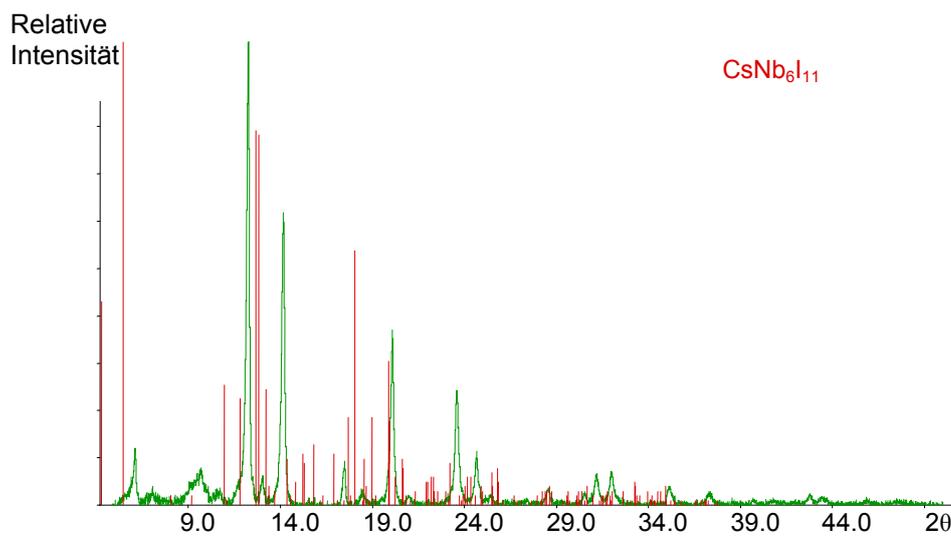


Abbildung 7-3: Pulverdiffraktogramm von $\text{CsNb}_6\text{I}_{11}$ aus Literaturdaten (rot), grün das gemessene Difraktogramm [Mo- $K_{\alpha 1}$].

Zudem wurden oft Produkte erhalten, die sich nach Öffnen der Ampulle in der Boxenatmosphäre oder beim Mörsern zersetzten. Dieses Phänomen wurde gehäuft bei Produkten des Systems A/Ta/Br beobachtet. Um solche instabilen Produkte einer röntgenographischen Untersuchung zugänglich zu machen, müsste die Ampulle in flüssigem Stickstoff ausgefroren werden, und dann außerhalb der Glovebox unter einem konstanten Stickstoffstrom geöffnet und geeignete Kristalle ausgewählt werden.

Ein neuer Ansatz zur Darstellung von Verbindungen könnte der Einsatz von Precursoren sein, welcher in jüngster Zeit ein neues binäres Wolframiodid ($W_{15}I_{47}$) ausgehend von $W(CO)_6$ zugänglich machte.^[118]

Auch ein Wechsel des Ampullenmaterials zu den zweifellos kostspieligen, dafür aber inerten Gold- oder Platinampullen könnte zu neuen Verbindungen führen. Denn die Arbeit mit Niob- und Tantalampullen birgt den Nachteil, dass es fast immer zur Reaktion des Reaktionsgemisches mit der Ampullenwand kommt. Somit ist es schwer möglich, einen Einfluss auf die Stöchiometrie der dargestellten Verbindungen zu nehmen.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Glasampullen haben den Nachteil, oft auch schon bei niedrigen Reaktionstemperaturen zu Oxidhalogeniden zu führen (siehe $AlTa_3O_2I_{12}$). Sie bieten jedoch den Vorteil, dass hier aufgrund des großen Ampullenvolumens und der niedrigen Sublimationstemperatur der Pentahalogenide der Druck innerhalb der Ampulle während der Reaktion niedrig gehalten kann. Hier könnte eine vorherige Graphitierung der Ampulleninnenwand Abhilfe schaffen.

In den bis dato erfolglosen 130 Syntheseversuchen zu ternären Tantalantimoniodiden wurden Synthesen ausgehend von den Elementen, von TaI_5 oder von SbI_3 vorgenommen; in einigen Fällen wurde Antimon im Überschuss als Flussmittel eingesetzt. Es wurden Versuche mit unterschiedlichster molarer Zusammensetzung vorgenommen und sowohl in Tantal- als auch mit Glasampullen gearbeitet. Hier scheiterte die Synthese neuer Verbindungen an der Bildung der sehr stabilen Verbindungen $TaSb_2$ und Ta_6I_{14} . Bei langer Reaktionsdauer wurde zusätzlich $TaOI_2$ gebildet. Wurden die Ampullen nicht langsam abgekühlt, sondern mit Eiswasser abgeschreckt, so bildete sich statt $TaSb_2$ oft Ta_5Sb_4 . Um eine Bildung dieser sehr stabilen Phasen zu umgehen, wurden Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen unter Zuhilfenahme von Flussmitteln (LiI/RbI , LiI/CsI) durchgeführt. Hier konnten in mehreren Fällen nicht zuordenbare Reflexe mit einer maximalen Intensität von 10 % gefunden werden. Da hier aber fünf unterschiedliche Elemente im Reaktionsgemisch vorhanden waren, können keine Rückschlüsse gezogen werden, ob es sich hierbei um ein gewünschtes Produkt oder z.B. um ein neues Lithiumoxoantimonid handelt.

8 Anhang

8.1 Thermoelektrische Materialien

Die begrenzte Menge an fossilen Brennstoffen und die durch deren Nutzung entstehenden negativen Auswirkungen auf das Weltklima stellen ein zentrales Problem unserer modernen Gesellschaft dar. Die Forschung ist bestrebt alternative Energien zu nutzen, die Treibhausgase und Umweltverschmutzung reduzieren, sowie statt fossilen regenerative Energiequellen zu nutzen. Wissenschaftler haben in den letzten Dekaden die unterschiedlichsten Ansätze verwendet um diesem Problem zu begegnen - die zur Zeit effizientesten Methoden stellen Solarzellen, Brennstoffzellen und Windräder dar.

Ein weiter Fokus liegt im Bestreben, Energie effizienter zu nutzen - so entsteht bei einem Verbrennungsprozess in einem Ottomotor ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Wärme, welcher ungenutzt an die Umgebung abgegeben wird. Diese ungenutzte Wärmeenergie versucht man in den heutigen Zeiten schwindender Rohstoffreserven wieder nutzbar zu machen.

Als geeignete Kandidaten haben sich thermoelektrische Materialien bewiesen, welche in der Lage sind, Wärme in Elektrizität umzuwandeln und umgekehrt. Thermoelektrische Generatoren (Festkörperbauteile) nutzen den Seebeck-Effekt, während thermoelektrische Kühler (Festkörperwärmepumpen) den Peltiereffekt nutzen (Abb. 8-1).

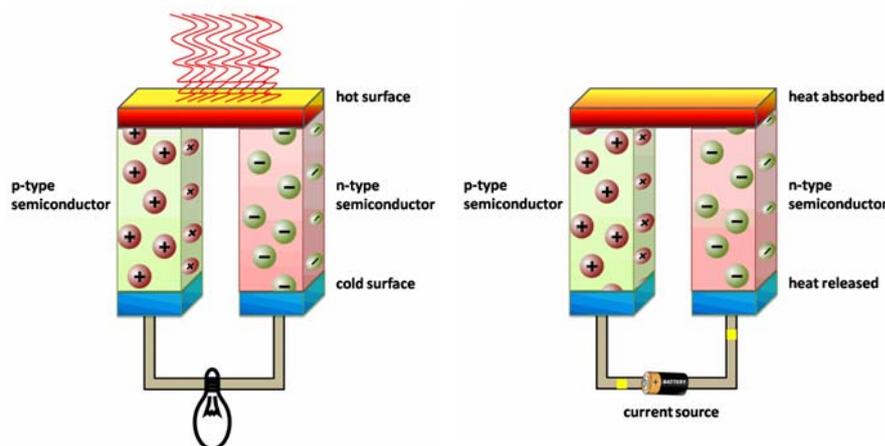


Abbildung 8-1: Seebeckeffekt (links) und Peltiereffekt (rechts).

Diese zuverlässigen und umweltfreundlichen Geräte haben jedoch einen Nachteil: niedrige Effizienz. Im Folgenden soll kurz erläutert werden, über welche Eigenschaften eine Substanz verfügen muss, um als thermoelektrisches Material genutzt werden zu können, und wie deren Effizienz soweit gesteigert werden kann, dass sie wirtschaftlich werden.

Ein gutes Thermoelektrikum sollte einen hohen Seebeckkoeffizienten besitzen, sowie eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine niedrige thermische Leitfähigkeit. Diese Eigenschaften werden in dem so genannten figure-of-merit zueinander in Beziehung gesetzt:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \left[\text{K}^{-1} \right]$$

Der Einfachheit halber wird jedoch meistens der dimensionslose figure-of-merit verwendet

$$ZT = T \cdot \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$

Das Produkt $S^2 \sigma$ wird *power factor* genannt und hat in Halbleitern mit kleiner Bandlücke einen höheren Wert als in Metallen. Um einen möglichst hohen figure-of-merit zu erhalten, sollte der Seebeckkoeffizient (S) möglichst hoch sein, eine gute Leitfähigkeit (σ) gegeben sein sowie eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit ($\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$)

Abb. 8-2 zeigt die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, des Seebeckkoeffizienten und der thermischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte. Isolatoren, die eine niedrige Konzentration an freien Ladungsträgern haben, werden trotz ihres hohen Seebeckkoeffizienten nicht als Materialien für thermoelektrische Anwendungen in Betracht gezogen, da die elektrische Leitfähigkeit zu gering ist. Materialien mit sehr hoher Ladungsträgerdichte wie Metalle, haben zu niedrige Seebeckkoeffizienten und eine zu hohe Wärmeleitfähigkeit, als dass man eine Anwendung als Thermoelektrika in Betracht ziehen könnte. Halbleiter mit einer niedrigen Bandlücke hingegen zeigen maximale Werte für das Produkt $S^2 \sigma$.

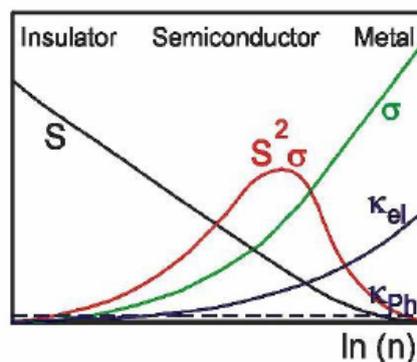


Abbildung 8-2: Abhängigkeit von S , σ und κ von der Ladungsträgerkonzentration.

8.2 Tantalantimonid, TaSb₂

Die Kristallstruktur des TaSb₂ wurde 1965 von Furuseth publiziert (monoklin, Raumgruppe C2).^[119] Nachfolgende Untersuchungen zeigen, dass die Struktur nicht azentrisch ist und die Raumgruppe auf C2/m korrigiert werden muss. Somit ist TaSb₂ isotyp zu NbSb₂.^[120]

8.2.1 Synthese

Zur Synthese von TaSb₂-Einkristallen wurden 0,9048 g Tantal (5 mmol) und 1.2176 g Antimon (10 mmol) mit 0,1269g I₂ (0.5 mmol) als Transportmittel in eine Silicaglasampulle eingewogen. Der Reaktionsansatz wurde dann folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

- Aufheizen auf 740 °C in 36 Stunden
- 24 Stunden tempern
- Abkühlen auf 300 °C in 24 Stunden
- Abkühlen auf Raumtemperatur in 1 Stunde

Als Produkt wurden lange schwarze Nadeln von TaSb₂ mit bis zu einem cm Länge in etwa 30 % Ausbeute erhalten. Die Umsetzung verläuft nicht vollständig, pulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigen, dass noch etwa 50 % Edukte (Ta und Sb) im Produktgemisch enthalten sind und sich kleinere Mengen an Ta₆I₁₄, Ta₂O₅ und TaOI₂ gebildet haben. Um phasenreines TaSb₂ für physikalische Messungen darzustellen wurde die Reaktion ohne I₂ durchgeführt, was jedoch zur unvollständigen Umsetzung führte. Abschrecken der Ampulle führte in allen Fällen zu Ta₅Sb₄ und nicht reagiertem Sb. Auch verlängerte Reaktionszeiten konnten die Ausbeute nicht verbessern, da stattdessen durch Reaktion mit der Glasampullenwand Ta₂O₅ gebildet wurde. Diese unerwünschte Nebenreaktion ließ sich durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur unterdrücken, jedoch läuft die Reaktion zu Tantalantimonid bei diesen Temperaturen nur unvollständig ab.

Um die Bildung des Oxides zu vermeiden wurde eine Methode gesucht, welche bei niedrigen Temperaturen eine vollständige Reaktion der Edukte ermöglicht. Hierzu wurde die Reaktion in verschiedenen Fluxen durchgeführt. Die Reaktion in einem LiI/RbI-Flux führte auch bei niedrigen Temperaturen zu vollständigen Umsetzungen, so dass phasenreines TaSb₂ erhalten werden konnte. Weiterhin wurde beobachtet, dass durch Verwendung des Fluxes und der daraus resultierenden niedrigen Reaktionstemperatur eine Reaktion des Tantals mit der

Ampullenwand zu Tantaloxid unterbunden wird. Das LiBr/RbI-Flussmittel konnte durch mehrmaliges kurzes Waschen mit destilliertem Wasser entfernt werden. Das erhaltene Produkt liegt als feines Pulver vor.

Folgendes Temperaturprogramm führte zu einer vollständigen Umsetzung zu TaSb₂

- Aufheizen auf 400 °C in 24 Stunden
- 24 Stunden halten
- Abkühlen auf 300 °C in 72 Stunden
- Abkühlen auf Raumtemperatur in 1 Stunde

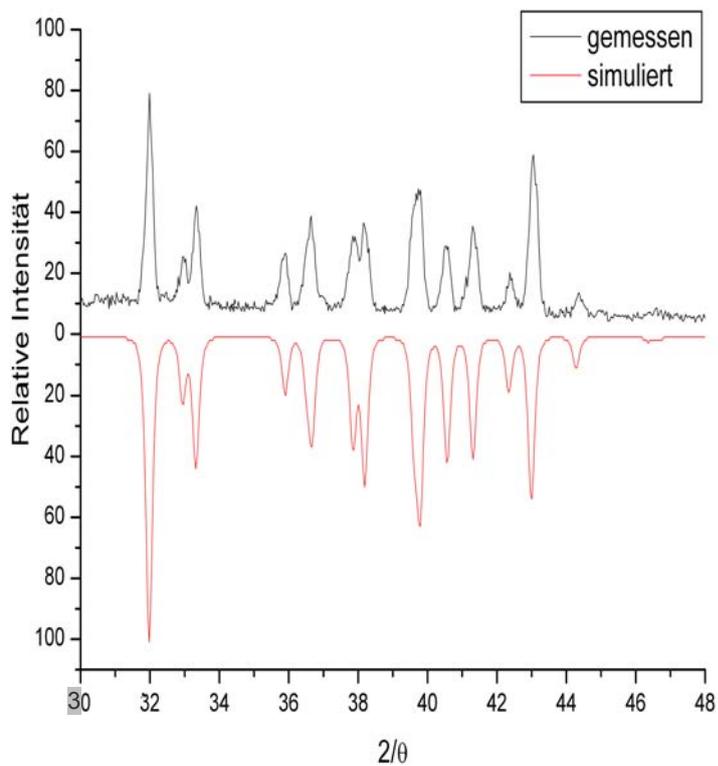


Abbildung 8-3: Pulverdiffraktogramm von TaSb₂. Schwarz gemessen, rot simuliert [Mo-K_{α1}].

Kristallstruktur

TaSb₂ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 1022,99(19)$ pm, $b = 364,82(7)$ pm, $c = 829,24(16)$ pm, $\beta = 120,374(2)^\circ$. Eine Strukturlösung sowohl in $C2/m$ als auch in $C2$ ergibt identische Gütefaktoren sowie Struktur motive.

Jedes Tantalatom ist von sechs Antimonatomen in Form eines trigonalen Prismas umgeben. Das Sb(3) Atom ist von fünf Tantalatomen in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide umgeben, zudem ist ein kurzer Abstand zu einem weiteren Sb(3)-Atom über der Grundfläche der Pyramide vorhanden. Jedes Sb(2)-Atom ist von drei Ta-Atomen und drei weiteren Sb(2)-Atomen umgeben. Die Anordnung der Sb(2)-Atome führt zu alternierend kurzen und langen Sb(2)-Sb(2)-Abständen, wobei die kurzen Sb-Sb-Abstände als kovalente Bindungen aufgefasst werden können (Abb. 8-4). Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 8-1 zusammengestellt.

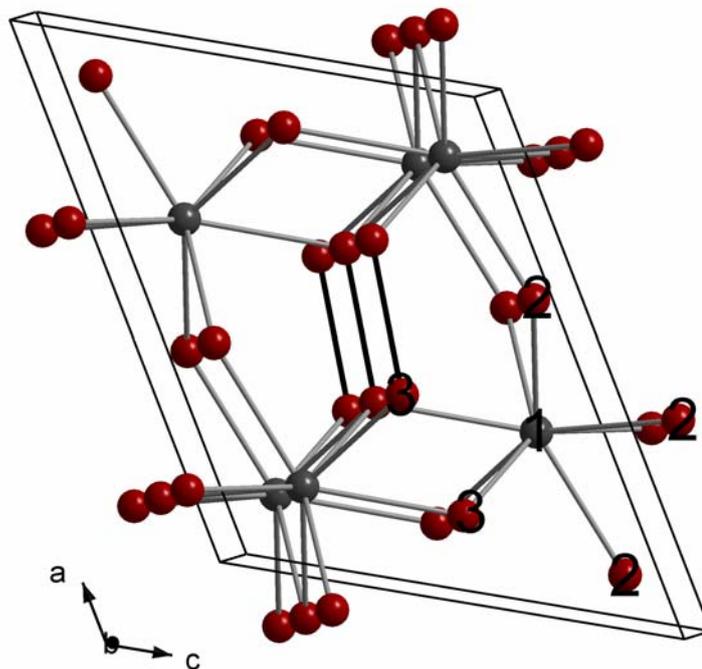


Abbildung 8-4: Elementarzelle von TaSb₂ mit Blickrichtung entlang [010]. Ta ist rot, Sb grau dargestellt.

Die interatomaren Abstände und Winkel (in pm bzw. °, berechnete Standardabweichung in Klammern) betragen: Sb(3)-Sb(3) = 276,8(1), 1x; Ta(1)-Sb(2) = 283,9(3), 2x; Ta(1)-Sb(2) = 291,3(1), 2x; Ta(1)-Sb(2) = 290,8(1), 2x; Ta(1)-Sb(2) = 288,9(1), 1x; Ta(1)-Sb(2) = 296,6(1), 1x.

Tabelle 8-1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	TaSb ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/m</i> (Nr. 12)
Zellparameter	$a = 1022,99(19)$ pm $b = 364,82(7)$ pm $\beta = 120,374(2)^\circ$ $c = 829,24(16)$ pm
Zellvolumen	$267,06(9) 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte (berechnet)	$10,557 \text{ g cm}^{-3}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallfarbe	schwarz
Strahlung	Mo-K _{α} (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur	293(2) K
Messbereich, $\theta_{\text{min/max}}$	$4,02^\circ - 29,97^\circ$
Indizes	$-14 \leq h \leq 14, -5 \leq k \leq 5, -11 \leq l \leq 11$
$F(000)$	700
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 und SHELXL-97
Anzahl Parameter	20
Reflexe gesamt, unabhängig	1268, 447
R_{int}	0,1123
S (beob./alle)	1,127/1,127
R_1 (beob./alle)	0,029/0,036
wR_2 (beob./alle)	0,072/0,073
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-4,402/ 4,351 \text{ e } 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient	$\mu = 28,568 \text{ mm}^{-1}$
Transmission $T_{\text{min/max}}$	0,1008/ 0,3771

8.2.3 Leitfähigkeitsmessung

Zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit wurden 0,0304g TaSb₂ bei 4 kN zu einem Pellet gepresst und mittels Vierpunktmethode im Temperaturbereich von 300-10 K die elektrische Leitfähigkeit ermittelt. Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt eindeutig, dass es sich bei TaSb₂ um einen elektrischen Leiter handelt, da die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur fast linear abnimmt (Abb. 8-5).

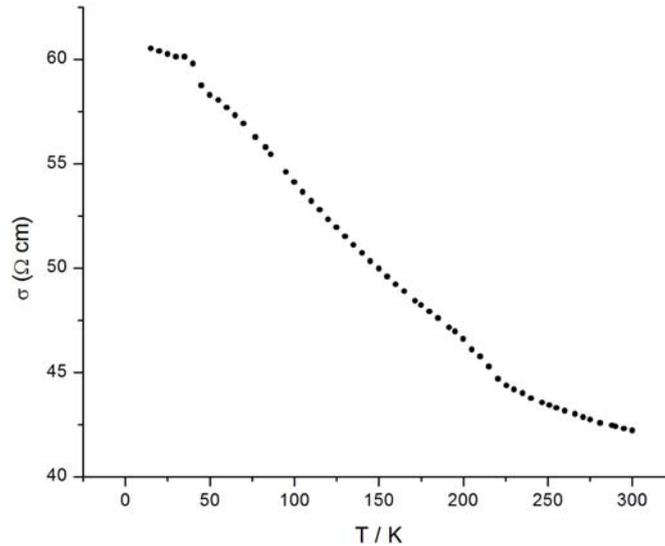


Abbildung 8-5: Elektrische Leitfähigkeit von TaSb₂ im Temperaturbereich von 5 bis 300 K.

8.2.4 Seebeckmessung

Seebeckmessungen in einem Temperaturbereich von 300-550 K an dem zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit verwendeten Pellet von TaSb₂ zeigen, dass einen Seebeckkoeffizienten von etwa 10 $\mu\text{V}/\text{K}$, der mit steigender Temperatur fast auf 0 $\mu\text{V}/\text{K}$ abfällt (Abb. 8-6). Dieses Verhalten entspricht einem metallischen Leiter und untermauert somit die aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit gewonnenen Erkenntnisse.

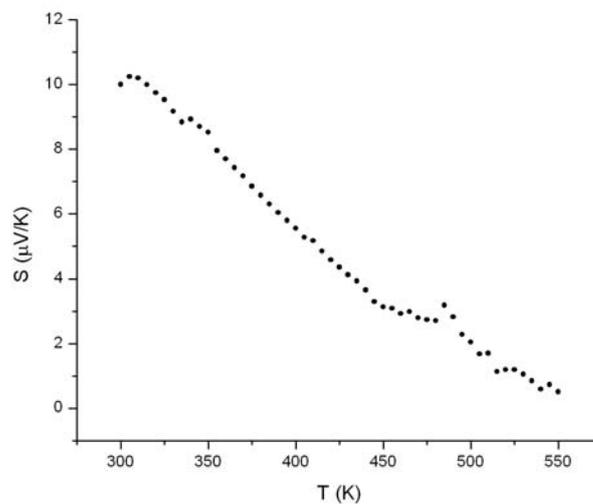


Abbildung 8-6: Elektrische Leitfähigkeit von TaSb₂ im Temperaturbereich von 5 bis 300 K.

8.3 Kristalldaten

8.3.1 NbI₅

Tabelle 8-2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren.

		x	y	z	U(eq)
Nb(1)	4e	-0,2237(2)	0,4996(3)	0,4439(2)	0,026(1)
I(1)	4e	0,0001(2)	0,2668(2)	0,4210(1)	0,027(1)
I(2)	4e	-0,3896(2)	-0,2448(2)	0,4881(1)	0,036(1)
I(3)	4e	-0,3898(2)	0,2433(3)	0,3171(1)	0,036(1)
I(4)	4e	-0,1984(2)	0,2623(2)	0,6087(1)	0,035(1)
I(5)	4e	-0,1987(2)	-0,2629(2)	0,2920(1)	0,035(1)

Tabelle 8-3: Anisotrope Temperaturfaktoren.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Nb(1)	0,033(1)	0,024(1)	0,024(1)	0,002(1)	0,013(1)	0
I(1)	0,032(1)	0,022(1)	0,028(1)	-0,004(1)	0,011(1)	0,001(1)
I(2)	0,037(1)	0,033(1)	0,044(1)	-0,002(1)	0,020(1)	0,006(1)
I(3)	0,037(1)	0,033(1)	0,035(1)	-0,005(1)	0,007(1)	-0,003(1)
I(4)	0,045(1)	0,034(1)	0,030(1)	0,006(1)	0,016(1)	-0,002(1)
I(5)	0,046(1)	0,032(1)	0,029(1)	0,010(1)	0,016(1)	0,003(1)

Tabelle 8-4: Bindungslängen [pm].

Nb(1)-I(3)	264,7(3)
Nb(1)-I(2)#1	264,7(2)
Nb(1)-I(5)#1	271,0(2)
Nb(1)-I(4)	271,3(2)
Nb(1)-I(1)	292,9(2)

Tabelle 8-5: Winkel [°].

I(3)-Nb(1)-I(2)#1	102,13(9)
I(3)-Nb(1)-I(5)#1	93,44(8)
I(2)#1-Nb(1)-I(5)#1	93,45(7)
I(3)-Nb(1)-I(4)	93,33(8)
I(2)#1-Nb(1)-I(4)	93,20(6)
I(5)#1-Nb(1)-I(4)	169,32(10)
I(3)-Nb(1)-I(1)	88,95(7)
I(2)#1-Nb(1)-I(1)	168,91(10)
I(5)#1-Nb(1)-I(1)	85,65(5)
I(4)-Nb(1)-I(1)	86,22(7)
I(3)-Nb(1)-I(1)#2	169,08(8)
I(2)#1-Nb(1)-I(1)#2	88,78(7)
I(5)#1-Nb(1)-I(1)#2	86,20(7)
I(4)-Nb(1)-I(1)#2	85,59(8)
I(1)-Nb(1)-I(1)#2	80,13(7)
Nb(1)-I(1)-Nb(1)#2	99,87(7)

Symmetrie Transformationen:

#1 $x, y+1, z$ #2 $-x, -y+1, -z+1$ #3 $x, y-1, z$

8.3.2 TaI₅**Tabelle 8-6:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren.

		x	y	z	U(eq)
I(1)	4e	0,5002(1)	0,2329(3)	0,0785(1)	0,032(1)
I(2)	4e	0,6984(1)	0,2351(3)	-0,1077(1)	0,039(1)
I(3)	4e	0,8882(1)	0,7475(3)	0,0125(1)	0,040(1)
I(5)	4e	0,6983(1)	0,7632(3)	0,2069(1)	0,040(1)
I(4)	4e	0,8884(1)	0,2496(4)	0,1816(1)	0,040(1)
Ta(1)	4e	0,7218(1)	-0,0006(2)	0,0554(1)	0,030(1)

Tabelle 8-7: Anisotrope Temperaturfaktoren.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I(1)	0,033(1)	0,030(1)	0,032(1)	-0,005(1)	0,010(1)	-0,001(1)
I(2)	0,045(1)	0,039(1)	0,033(1)	0,007(1)	0,014(1)	-0,003(1)
I(3)	0,040(1)	0,038(1)	0,045(1)	-0,001(1)	0,018(1)	0,005(1)
I(5)	0,045(1)	0,041(1)	0,033(1)	0,009(1)	0,014(1)	0,002(1)
I(4)	0,040(1)	0,039(1)	0,038(1)	-0,004(1)	0,006(1)	-0,004(1)
Ta(1)	0,031(1)	0,031(1)	0,027(1)	0,002(1)	0,009(1)	0

Tabelle 8-8: Bindungslängen [pm].

I(1)-Ta(1)	292,60(15)
I(2)-Ta(1)	270,48(16)
I(3)-Ta(1)#2	264,21(18)
I(5)-Ta(1)#2	270,86(16)
I(4)-Ta(1)	263,46(18)
Ta(1)-I(1)#1	292,32(15)

Tabelle 8-9: Winkel [°].

Ta(1)#1-I(1)-Ta(1)	99,40(5)
I(4)-Ta(1)-I(3)#3	101,19(5)
I(4)-Ta(1)-I(2)	93,24(6)
I(3)#3-Ta(1)-I(2)	93,19(5)
I(4)-Ta(1)-I(5)#3	93,15(5)
I(3)#3-Ta(1)-I(5)#3	93,10(6)
I(2)-Ta(1)-I(5)#3	170,01(4)
I(4)-Ta(1)-I(1)#1	169,71(5)
I(3)#3-Ta(1)-I(1)#1	89,10(5)
I(2)-Ta(1)-I(1)#1	86,17(4)
I(5)#3-Ta(1)-I(1)#1	86,18(5)
I(4)-Ta(1)-I(1)	89,12(5)
I(3)#3-Ta(1)-I(1)	169,70(5)
I(2)-Ta(1)-I(1)	86,22(5)
I(5)#3-Ta(1)-I(1)	86,20(5)
I(1)#1-Ta(1)-I(1)	80,60(5)

Symmetrie Transformationen:

#1 -x+1,-y,-z #2 x,y+1,z #3 x,y-1,z

8.3.3 TaBr₅**Tabelle 8-10:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren.

		x	y	z	U(eq)
Ta(1)	4h	1,0000	0,3893(1)	0,5000	0,030(1)
Ta(2)	8j	0,6668(1)	0,3893(1)	0,9791(1)	0,029(1)
Br(1)	8j	0,6142(1)	0,5000	1,2034(3)	0,033(1)
Br(2)	8j	0,6108(1)	0,3080(1)	1,2210(2)	0,043(1)
Br(3)	8j	0,5647(1)	0,4017(1)	0,7436(2)	0,041(1)
Br(4)	8j	0,7228(1)	0,3080(1)	0,7378(2)	0,043(1)
Br(5)	4i	0,7190(1)	0,5000	0,7544(3)	0,032(1)
Br(6)	8j	0,8979(1)	0,4019(1)	0,7271(2)	0,042(1)
Br(7)	8j	0,7690(1)	0,4019(1)	1,2143(2)	0,042(1)
Br(8)	8j	1,0561(1)	0,3077(1)	0,7446(2)	0,045(1)
Br(9)	4i	1,0525(1)	0,5000	0,7294(3)	0,032(1)

Tabelle 8-11: Anisotrope Temperaturfaktoren.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1)	0,029(1)	0,028(1)	0,032(1)	0	0,003(1)	0
Ta(2)	0,029(1)	0,028(1)	0,031(1)	0	0,001(1)	0
Br(1)	0,035(1)	0,031(1)	0,031(1)	0	0,007(1)	0
Br(2)	0,046(1)	0,041(1)	0,042(1)	0,006(1)	0,008(1)	-0,008(1)
Br(3)	0,034(1)	0,046(1)	0,042(1)	-0,002(1)	-0,007(1)	-0,001(1)
Br(4)	0,047(1)	0,040(1)	0,043(1)	-0,009(1)	0,008(1)	0,006(1)
Br(5)	0,034(1)	0,032(1)	0,031(1)	0	0,007(1)	0
Br(6)	0,035(1)	0,046(1)	0,045(1)	0,002(1)	0,013(1)	-0,002(1)
Br(7)	0,035(1)	0,045(1)	0,044(1)	0,003(1)	-0,008(1)	0,001(1)
Br(8)	0,046(1)	0,040(1)	0,049(1)	0,010(1)	-0,004(1)	0,007(1)
Br(9)	0,036(1)	0,031(1)	0,030(1)	0	-0,004(1)	0

Tabelle 8-12: Bindungslängen [pm].

Ta(1)-Br(8)#1	240,87(15)
Ta(1)-Br(8)	2,40,87(15)
Ta(1)-Br(6)	245,91(14)
Ta(1)-Br(6)#1	245,91(14)
Ta(1)-Br(9)	271,00(13)
Ta(1)-Br(9)#2	271,00(13)
Ta(2)-Br(4)	240,75(14)
Ta(2)-Br(2)	240,92(15)
Ta(2)-Br(3)	245,98(16)
Ta(2)-Br(7)	246,13(17)
Ta(2)-Br(5)	270,75(12)
Ta(2)-Br(1)	270,84(12)
Br(1)-Ta(2)#3	270,84(12)
Br(5)-Ta(2)#3	270,75(12)
Br(9)-Ta(1)#2	271,00(13)

Tabelle 8-13: Winkel [°].

Br(8)#1-Ta(1)-Br(8)	100,93(9)
Br(8)#1-Ta(1)-Br(6)	93,41(6)
Br(8)-Ta(1)-Br(6)	93,60(6)
Br(8)#1-Ta(1)-Br(6)#1	93,60(6)
Br(8)-Ta(1)-Br(6)#1	93,41(6)
Br(6)-Ta(1)-Br(6)#1	168,98(8)
Br(8)#1-Ta(1)-Br(9)	169,48(6)
Br(8)-Ta(1)-Br(9)	89,59(5)
Br(6)-Ta(1)-Br(9)	85,78(6)
Br(6)#1-Ta(1)-Br(9)	85,77(6)
Br(8)#1-Ta(1)-Br(9)#2	89,59(5)
Br(8)-Ta(1)-Br(9)#2	169,48(6)
Br(6)-Ta(1)-Br(9)#2	85,77(6)
Br(6)#1-Ta(1)-Br(9)#2	85,78(6)

Br(9)-Ta(1)-Br(9)#2	79,90(6)
Br(4)-Ta(2)-Br(2)	101,35(6)
Br(4)-Ta(2)-Br(3)	93,34(6)
Br(2)-Ta(2)-Br(3)	93,59(6)
Br(4)-Ta(2)-Br(7)	93,53(6)
Br(2)-Ta(2)-Br(7)	93,39(6)
Br(3)-Ta(2)-Br(7)	169,06(5)
Br(4)-Ta(2)-Br(5)	89,51(5)
Br(2)-Ta(2)-Br(5)	169,14(5)
Br(3)-Ta(2)-Br(5)	85,79(6)
Br(7)-Ta(2)-Br(5)	85,77(6)
Br(4)-Ta(2)-Br(1)	169,22(5)
Br(2)-Ta(2)-Br(1)	89,43(5)
Br(3)-Ta(2)-Br(1)	85,76(6)
Br(7)-Ta(2)-Br(1)	85,90(6)
Br(5)-Ta(2)-Br(1)	79,71(4)
Ta(2)-Br(1)-Ta(2)#3	100,26(6)
Ta(2)-Br(5)-Ta(2)#3	100,31(6)

Symmetrie Transformationen:

#1 $-x+2, y, -z+1$ #2 $-x+2, -y+1, -z+1$ #3 $x, -y+1, z$

8.3.4 TaI₄**Tabelle 8-14:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren.

		x	y	z	U(eq)
Ta(1)	2i	0,6139(1)	0,0879(1)	0,8357(1)	0,031(1)
Ta(2)	2i	0,6883(1)	0,3288(1)	0,7200(1)	0,032(1)
I(1)	2i	0,9849(1)	0,2419(1)	0,8315(1)	0,040(1)
I(2)	2i	0,9265(2)	0,5736(1)	0,8094(1)	0,046(1)
I(3)	2i	0,5279(1)	0,3203(1)	0,9690(1)	0,035(1)
I(4)	2i	0,4212(1)	0,4583(1)	0,6655(1)	0,046(1)
I(5)	2i	0,7070(2)	-0,1280(1)	0,7150(1)	0,051(1)
I(6)	2i	0,8452(2)	0,2885(1)	0,4962(1)	0,050(1)
I(7)	2i	0,3783(1)	0,0986(1)	0,6386(1)	0,036(1)
I(8)	2i	0,7456(1)	0,0540(1)	1,0776(1)	0,038(1)

Tabelle 8-15: Anisotrope Temperaturfaktoren.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1)	0,032(1)	0,029(1)	0,032(1)	0,008(1)	-0,001(1)	0,006(1)
Ta(2)	0,033(1)	0,030(1)	0,033(1)	0,009(1)	0	0,005(1)
I(1)	0,030(1)	0,042(1)	0,048(1)	0,016(1)	0,001(1)	0,007(1)
I(2)	0,047(1)	0,032(1)	0,053(1)	0,007(1)	-0,001(1)	0,001(1)
I(3)	0,041(1)	0,032(1)	0,033(1)	0,006(1)	0,004(1)	0,010(1)
I(4)	0,045(1)	0,043(1)	0,056(1)	0,020(1)	-0,001(1)	0,016(1)
I(5)	0,066(1)	0,040(1)	0,051(1)	0,001(1)	-0,005(1)	0,025(1)
I(6)	0,052(1)	0,055(1)	0,037(1)	0,007(1)	0,010(1)	0,006(1)
I(7)	0,038(1)	0,034(1)	0,033(1)	0,007(1)	-0,005(1)	0,005(1)
I(8)	0,034(1)	0,040(1)	0,039(1)	0,016(1)	-0,005(1)	0,001(1)

Tabelle 8-16: Bindungslängen [pm].

Ta(1)-I(5)	265,85(11)
Ta(1)-I(1)	273,23(10)
Ta(1)-I(7)	273,55(10)
Ta(1)-I(3)	282,91(10)
Ta(1)-I(8)	287,79(10)
Ta(1)-Ta(2)	298,09(8)
Ta(2)-I(6)	265,51(11)
Ta(2)-I(4)	272,20(10)
Ta(2)-I(2)	273,37(11)
Ta(2)-I(1)	284,18(11)
Ta(2)-I(7)	285,38(11)
Ta(2)-I(3)	291,16(10)

Tabelle 8-17: Winkel [°].

I(5)-Ta(1)-I(1)	93,12(4)
I(5)-Ta(1)-I(7)	93,42(4)
I(1)-Ta(1)-I(7)	112,59(3)
I(5)-Ta(1)-I(3)	177,94(4)
I(1)-Ta(1)-I(3)	85,26(3)
I(7)-Ta(1)-I(3)	88,38(3)
I(5)-Ta(1)-I(8)	92,56(3)
I(1)-Ta(1)-I(8)	83,88(3)
I(7)-Ta(1)-I(8)	162,10(3)
I(3)-Ta(1)-I(8)	86,01(3)
I(5)-Ta(1)-Ta(2)	120,09(3)
I(1)-Ta(1)-Ta(2)	59,47(2)
I(3)-Ta(1)-Ta(2)	60,08(2)
I(8)-Ta(1)-Ta(2)	129,92(3)
I(6)-Ta(2)-I(4)	100,31(4)
I(6)-Ta(2)-I(2)	97,11(4)
I(4)-Ta(2)-I(2)	86,00(4)
I(6)-Ta(2)-I(1)	90,00(4)
I(4)-Ta(2)-I(1)	165,94(4)
I(2)-Ta(2)-I(1)	83,25(3)
I(6)-Ta(2)-I(7)	89,69(4)

I(4)-Ta(2)-I(7)	83,76(3)
I(2)-Ta(2)-I(7)	168,58(3)
I(1)-Ta(2)-I(7)	106,00(3)
I(6)-Ta(2)-I(3)	168,27(3)
I(4)-Ta(2)-I(3)	89,25(3)
I(2)-Ta(2)-I(3)	90,27(3)
I(1)-Ta(2)-I(3)	81,79(3)
I(7)-Ta(2)-I(3)	84,57(3)
I(6)-Ta(2)-Ta(1)	111,02(3)
I(4)-Ta(2)-Ta(1)	127,01(3)
I(2)-Ta(2)-Ta(1)	128,70(3)
I(1)-Ta(2)-Ta(1)	55,91(2)
I(7)-Ta(2)-Ta(1)	55,87(2)
I(3)-Ta(2)-Ta(1)	57,37(2)
Ta(1)-I(1)-Ta(2)	64,62(3)
Ta(1)-I(3)-Ta(2)	62,55(2)
Ta(1)-I(7)-Ta(2)	64,42(3)

8.3.5 TaBr₄**Tabelle 8-18:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren.

		x	y	z	U(eq)
Ta(1)	4h	0	0,2835(1)	½	0,021(1)
Br(1)	4i	-0,1872(2)	0	0,3411(3)	0,026(1)
Br(2)	4i	0,2164(2)	½	0,6837(3)	0,027(1)
Br(3)	8j	-0,0261(2)	0,2564(2)	0,1924(2)	0,031(1)

Tabelle 8-19: Anisotrope Temperaturfaktoren.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1)	0,023(1)	0,015(1)	0,026(1)	0	0,016(1)	0
Br(1)	0,024(1)	0,017(1)	0,033(1)	0	0,016(1)	0
Br(2)	0,023(1)	0,019(1)	0,034(1)	0	0,017(1)	0
Br(3)	0,041(1)	0,023(1)	0,031(1)	0	0,026(1)	0,002(1)

Tabelle 8-20: Bindungslängen [pm].

Ta(1)-Br(3)#1	245,30(15)
Ta(1)-Br(3)	245,30(15)
Ta(1)-Br(2)	256,39(15)
Ta(1)-Br(2)#2	256,39(15)
Ta(1)-Br(1)	268,71(13)
Ta(1)-Br(1)#3	268,71(13)
Ta(1)-Ta(1)#2	308,86(15)
Br(1)-Ta(1)#3	268,71(13)
Br(2)-Ta(1)#2	256,39(15)

Tabelle 8-21: Winkel [°].

Br(3)#1-Ta(1)-Br(3)	170,99(8)
Br(3)#1-Ta(1)-Br(2)	92,68(6)
Br(3)-Ta(1)-Br(2)	92,75(6)
Br(3)#1-Ta(1)-Br(2)#2	92,75(6)
Br(3)-Ta(1)-Br(2)#2	92,68(6)
Br(2)-Ta(1)-Br(2)#2	105,93(6)
Br(3)#1-Ta(1)-Br(1)	86,64(6)
Br(3)-Ta(1)-Br(1)	86,58(6)
Br(2)-Ta(1)-Br(1)	168,25(4)
Br(2)#2-Ta(1)-Br(1)	85,83(5)
Br(3)#1-Ta(1)-Br(1)#3	86,58(6)
Br(3)-Ta(1)-Br(1)#3	86,64(6)
Br(2)-Ta(1)-Br(1)#3	85,83(5)
Br(2)#2-Ta(1)-Br(1)#3	168,25(4)
Br(1)-Ta(1)-Br(1)#3	82,42(6)
Br(3)#1-Ta(1)-Ta(1)#2	94,51(4)
Br(3)-Ta(1)-Ta(1)#2	94,51(4)
Br(2)-Ta(1)-Ta(1)#2	52,96(3)
Br(2)#2-Ta(1)-Ta(1)#2	52,96(3)
Br(1)-Ta(1)-Ta(1)#2	138,79(3)
Br(1)#3-Ta(1)-Ta(1)#2	138,79(3)
Ta(1)-Br(1)-Ta(1)#3	97,58(6)
Ta(1)-Br(2)-Ta(1)#2	74,07(6)

Symmetrie Transformationen:

#1 -x,y,-z+1 #2 -x,-y+1,-z+1 #3 -x,-y,-z+1

8.3.6 TaBr_{2,94}**Tabelle 8-22:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren.

		x	y	z	U(eq)
Ta(1)	36f	0,1160(1)	0,1430(1)	0,0364(1)	0,022(1)
Ta(2)	6a	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	-0,0833	0,094(1)
Br(1)	36f	-0,0320(1)	0,1417(1)	0,0883(1)	0,030(1)
Br(2)	36f	0,1076(1)	0,3137(1)	0,0003(1)	0,030(1)
Br(3)	18e	0,2827(2)	$\frac{1}{3}$	0,0833	0,031(1)
Br(4)	36f	0,1568(3)	0,6018(3)	-0,0369(1)	0,089(1)

Tabelle 8-23: Anisotrope Temperaturfaktoren.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ta(1)	0,021(1)	0,020(1)	0,025(1)	-0,0001(1)	-0,001(1)	0,010(1)
Ta(2)	0,096(1)	0,096(1)	0,089(2)	0	0	0,048(1)
Br(1)	0,028(1)	0,031(1)	0,030(1)	-0,007(1)	0,001(1)	0,013(1)
Br(2)	0,034(1)	0,022(1)	0,034(1)	0	-0,004(1)	0,013(1)
Br(3)	0,029(1)	0,027(1)	0,036(1)	-0,010(1)	-0,005(1)	0,014(1)
Br(4)	0,082(2)	0,071(2)	0,114(3)	0,009(2)	0,019(2)	0,038(2)

Tabelle 8-24: Bindungslängen [pm]

Ta(1)-Br(2)	257,10(16)
Ta(1)-Br(1)	257,72(16)
Ta(1)-Br(1)#2	258,82(16)
Ta(1)-Br(3)	280,83(9)
Ta(1)-Ta(1)#2	295,98(10)
Ta(1)-Ta(1)#3	295,98(10)

Ta(1)-Ta(1)#1	296,39(10)
Ta(1)-Ta(1)#4	296,39(10)
Ta(2)-Br(4B)	204,752(17)
Ta(2)-Br(4B)#5	204,752(18)
Ta(2)-Br(4B)#6	204,752(17)
Ta(2)-Br(4A)#6	253,5(4)
Br(1)-Ta(1)#3	258,82(16)
Br(2)-Ta(1)#4	257,88(15)
Br(3)-Ta(1)#10	280,83(9)
Br(4A)-Br(4B)	172,0(4)
Br(4B)-Br(4A)#9	171,9(4)

Tabelle 8-25: Winkel [°].

Br(2)-Ta(1)-Br(1)	88,03(5)
Br(2)-Ta(1)-Br(2)#1	88,256(19)
Br(1)-Ta(1)-Br(2)#1	160,04(5)
Br(2)-Ta(1)-Br(1)#2	160,15(5)
Br(1)-Ta(1)-Br(1)#2	88,36(8)
Br(2)#1-Ta(1)-Br(1)#2	88,51(5)
Br(2)-Ta(1)-Br(3)	81,21(4)
Br(1)-Ta(1)-Br(3)	82,93(5)
Br(2)#1-Ta(1)-Br(3)	77,13(5)
Br(1)#2-Ta(1)-Br(3)	78,97(4)
Br(2)-Ta(1)-Ta(1)#2	144,98(4)
Br(1)-Ta(1)-Ta(1)#2	97,24(4)
Br(2)#1-Ta(1)-Ta(1)#2	97,03(4)
Br(1)#2-Ta(1)-Ta(1)#2	54,87(4)
Br(3)-Ta(1)-Ta(1)#2	133,74(3)
Br(2)-Ta(1)-Ta(1)#3	96,93(4)
Br(1)-Ta(1)-Ta(1)#3	55,21(4)
Br(2)#1-Ta(1)-Ta(1)#3	144,74(4)
Br(1)#2-Ta(1)-Ta(1)#3	97,00(4)
Br(3)-Ta(1)-Ta(1)#3	138,13(4)
Ta(1)#2-Ta(1)-Ta(1)#3	60,0
Br(2)-Ta(1)-Ta(1)#1	97,10(4)
Br(1)-Ta(1)-Ta(1)#1	145,21(4)

Br(2)#1-Ta(1)-Ta(1)#1	54,74(4)
Br(1)#2-Ta(1)-Ta(1)#1	96,98(4)
Br(3)-Ta(1)-Ta(1)#1	131,85(4)
Ta(1)#2-Ta(1)-Ta(1)#1	60,046(13)
Ta(1)#3-Ta(1)-Ta(1)#1	90,0
Br(2)-Ta(1)-Ta(1)#4	54,99(4)
Br(1)-Ta(1)-Ta(1)#4	97,22(4)
Br(2)#1-Ta(1)-Ta(1)#4	96,65(4)
Br(1)#2-Ta(1)-Ta(1)#4	144,87(4)
Br(3)-Ta(1)-Ta(1)#4	136,08(3)
Ta(1)#2-Ta(1)-Ta(1)#4	90,0
Ta(1)#3-Ta(1)-Ta(1)#4	60,045(13)
Ta(1)#1-Ta(1)-Ta(1)#4	59,91(3)
Br(4B)-Ta(2)-Br(4B)#5	120,0
Br(4B)-Ta(2)-Br(4A)#7	96,87(8)
Br(4B)#5-Ta(2)-Br(4A)#7	128,18(9)
Br(4B)#6-Ta(2)-Br(4A)#7	42,43(10)
Br(4B)-Ta(2)-Br(4A)#8	128,18(9)
Br(4B)#5-Ta(2)-Br(4A)#8	42,42(10)
Br(4B)#6-Ta(2)-Br(4A)#8	96,87(8)
Br(4A)#7-Ta(2)-Br(4A)#8	86,64(16)
Br(4B)-Ta(2)-Br(4A)#5	96,88(8)
Br(4B)#5-Ta(2)-Br(4A)#5	42,45(10)
Br(4B)#6-Ta(2)-Br(4A)#5	128,20(9)
Br(4A)#7-Ta(2)-Br(4A)#5	166,25(17)
Br(4A)#8-Ta(2)-Br(4A)#5	84,9(2)
Br(4B)-Ta(2)-Br(4A)	42,45(10)
Br(4B)#5-Ta(2)-Br(4A)	128,20(9)
Br(4B)#6-Ta(2)-Br(4A)	96,88(8)
Br(4A)#7-Ta(2)-Br(4A)	103,62(19)
Br(4A)#8-Ta(2)-Br(4A)	166,25(17)
Br(4A)#5-Ta(2)-Br(4A)	86,63(16)
Br(4B)-Ta(2)-Br(4A)#9	42,42(10)
Br(4B)#5-Ta(2)-Br(4A)#9	96,87(8)
Br(4B)#6-Ta(2)-Br(4A)#9	128,18(9)
Br(4A)#8-Ta(2)-Br(4A)#9	86,63(16)
Br(4A)#5-Ta(2)-Br(4A)#9	103,62(19)
Br(4A)-Ta(2)-Br(4A)#9	84,9(2)
Br(4B)-Ta(2)-Br(4A)#6	128,20(9)

Br(4B)#5-Ta(2)-Br(4A)#6	96,88(8)
Br(4B)#6-Ta(2)-Br(4A)#6	42,45(10)
Br(4A)#7-Ta(2)-Br(4A)#6	84,9(2)
Br(4A)#8-Ta(2)-Br(4A)#6	103,62(19)
Br(4A)#5-Ta(2)-Br(4A)#6	86,63(16)
Br(4A)#9-Ta(2)-Br(4A)#6	166,25(17)
Ta(1)-Br(1)-Ta(1)#3	69,92(4)
Ta(1)-Br(2)-Ta(1)#4	70,27(4)
Ta(1)#10-Br(3)-Ta(1)	141,40(8)
Br(4B)-Br(4A)-Ta(2)	53,46(10)
Br(4A)#9-Br(4B)-Br(4A)	168,2(3)
Br(4A)-Br(4B)-Ta(2)	84,10(13)

Symmetrie Transformationen:

- #1 $y, -x+y, -z$ #2 $-x+y, -x, z$ #3 $-y, x-y, z$ #4 $x-y, x, -z$
#5 $-x+y, -x+1, z$ #6 $-y+1, x-y+1, z$ #7 $y-1/3, x+1/3, -z-1/6$
#8 $-x+2/3, -x+y+1/3, -z-1/6$ #9 $x-y+2/3, -y+4/3, -z-1/6$
#10 $x-y+1/3, -y+2/3, -z+1/6$

8.3.7 Nb₃Br₈**Tabelle 8-26:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren.

		x	y	z	U(eq)
Nb(1)	18h	0,4692(1)	0,5308(1)	0,0822(1)	0,014(1)
Br(1)	18h	0,1668(1)	0,3336(3)	0,1269(1)	0,018(1)
Br(2)	18h	0,8363(1)	0,6726(1)	0,0453(1)	0,017(1)
Br(3)	6c	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,1184(1)	0,016(1)
Br(4)	6c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,0320(1)	0,016(1)

Tabelle 8-27: Anisotrope Temperaturfaktoren.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Nb(1)	0,011(1)	0,011(1)	0,020(1)	0	0	0,006(1)
Br(1)	0,015(1)	0,015(1)	0,024(1)	-0,002(1)	0,002(1)	0,007(1)
Br(2)	0,014(1)	0,014(1)	0,023(1)	-0,001(1)	0,001(1)	0,006(1)
Br(3)	0,012(1)	0,012(1)	0,023(1)	0	0	0,006(1)
Br(4)	0,014(1)	0,014(1)	0,021(1)	0	0	0,007(1)

Tabelle 8-28: Bindungslängen [pm].

Nb(1)-Br(1)	256,34(18)
Nb(1)-Br(4)	256,9(3)
Nb(1)-Br(2)	268,55(15)
Nb(1)-Br(3)	280,1(2)
Nb(1)-Nb(1)#1	288,6(2)

Tabelle 8-29: Winkel [°].

Br(1)#1-Nb(1)-Br(1)	87,21(9)
Br(1)-Nb(1)-Br(4)	110,71(5)
Br(1)#1-Nb(1)-Br(2)#2	162,74(7)
Br(1)#1-Nb(1)-Br(2)	91,70(5)
Br(1)-Nb(1)-Br(2)	162,74(7)
Br(4)-Nb(1)-Br(2)	85,79(6)
Br(2)#2-Nb(1)-Br(2)	84,25(8)
Br(1)-Nb(1)-Br(3)	82,87(5)
Br(4)-Nb(1)-Br(3)	160,64(9)
Br(2)-Nb(1)-Br(3)	79,90(6)
Br(1)-Nb(1)-Nb(1)#3	55,75(4)
Br(2)-Nb(1)-Nb(1)#3	141,32(4)
Br(3)-Nb(1)-Nb(1)#3	138,45(4)
Br(1)-Nb(1)-Nb(1)#1	97,29(4)
Br(4)-Nb(1)-Nb(1)#1	55,83(4)
Br(2)-Nb(1)-Nb(1)#1	96,31(4)
Br(3)-Nb(1)-Nb(1)#1	138,45(4)
Nb(1)#3-Nb(1)-Nb(1)#1	60,0
Nb(1)-Br(1)-Nb(1)#3	68,51(8)
Nb(1)#4-Br(2)-Nb(1)	102,65(8)
Nb(1)#2-Br(3)-Nb(1)	96,90(7)
Nb(1)#1-Br(4)-Nb(1)	68,33(9)

Symmetrie Transformationen :

#1 -y+1,x-y+1,z #2 -y+1,x-y,z #3 -x+y,-x+1,z

#4 -x+y+1,-x+1,z

8.2.8 Cs₂TaI₆**Tabelle 8-30:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren.

		x	y	z	U(eq)
Cs(1)	8c	¼	¼	¼	0,048(1)
Ta(1)	4a	0	0	0	0,031(1)
I(1)	24e	0,2415(1)	0	0	0,040(1)

Tabelle 8-31: Anisotrope Temperaturfaktoren.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	0,048(1)	0,048(1)	0,048(1)	0	0	0
Ta(1)	0,031(1)	0,031(1)	0,031(1)	0	0	0
I(1)	0,027(1)	0,047(1)	0,047(1)	0	0	0

Tabelle 8-32: Bindungslängen [pm].

Cs(1)-I(1)#1	409,63(8)
Cs(1)-I(1)	409,63(8)
Cs(1)-I(1)#2	409,63(8)
Cs(1)-I(1)#3	409,63(8)
Cs(1)-I(1)#4	409,63(8)
Cs(1)-I(1)#5	409,63(8)
Cs(1)-I(1)#6	409,63(8)
Cs(1)-I(1)#7	409,63(8)
Cs(1)-I(1)#8	409,63(8)
Cs(1)-I(1)#9	409,63(8)
Cs(1)-I(1)#10	409,63(8)
Cs(1)-I(1)#11	409,63(8)
Ta(1)-I(1)	279,66(17)
Ta(1)-I(1)#12	279,66(17)
Ta(1)-I(1)#13	279,66(17)

Ta(1)-I(1)#4	279,66(17)
Ta(1)-I(1)#14	279,66(17)
Ta(1)-I(1)#2	279,66(17)
I(1)-Cs(1)#15	409,63(8)
I(1)-Cs(1)#10	409,63(8)
I(1)-Cs(1)#9	409,63(8)

Tabelle 8-33: Winkel [°].

I(1)#1-Cs(1)-I(1)	119,981(1)
I(1)#1-Cs(1)-I(1)#2	177,23(5)
I(1)-Cs(1)-I(1)#2	57,73(4)
I(1)#1-Cs(1)-I(1)#3	62,26(4)
I(1)-Cs(1)-I(1)#3	119,981(1)
I(1)#2-Cs(1)-I(1)#3	119,981(1)
I(1)#1-Cs(1)-I(1)#4	119,981(1)
I(1)-Cs(1)-I(1)#4	57,73(4)
I(1)#2-Cs(1)-I(1)#4	57,73(4)
I(1)#3-Cs(1)-I(1)#4	177,23(5)
I(1)#1-Cs(1)-I(1)#5	62,26(4)
I(1)-Cs(1)-I(1)#5	177,23(5)
I(1)#2-Cs(1)-I(1)#5	119,981(1)
I(1)#3-Cs(1)-I(1)#5	62,26(4)
I(1)#4-Cs(1)-I(1)#5	119,981(1)
I(1)#1-Cs(1)-I(1)#6	90,033(1)
I(1)-Cs(1)-I(1)#6	62,26(4)
I(1)#2-Cs(1)-I(1)#6	90,033(1)
I(1)#3-Cs(1)-I(1)#6	57,73(4)
I(1)#4-Cs(1)-I(1)#6	119,981(1)
I(1)#5-Cs(1)-I(1)#6	119,981(1)
I(1)#1-Cs(1)-I(1)#7	90,033(1)
I(1)-Cs(1)-I(1)#7	119,981(1)
I(1)#2-Cs(1)-I(1)#7	90,033(1)
I(1)#3-Cs(1)-I(1)#7	119,981(1)
I(1)#4-Cs(1)-I(1)#7	62,26(4)
I(1)#5-Cs(1)-I(1)#7	57,73(4)
I(1)#6-Cs(1)-I(1)#7	177,23(5)
I(1)#1-Cs(1)-I(1)#8	57,73(4)

I(1)-Cs(1)-I(1)#8	62,26(4)
I(1)#2-Cs(1)-I(1)#8	119,981(1)
I(1)#3-Cs(1)-I(1)#8	90,033(1)
I(1)#4-Cs(1)-I(1)#8	90,033(1)
I(1)#5-Cs(1)-I(1)#8	119,981(1)
I(1)#6-Cs(1)-I(1)#8	62,26(4)
I(1)#7-Cs(1)-I(1)#8	119,981(1)
I(1)#1-Cs(1)-I(1)#9	119,981(1)
I(1)-Cs(1)-I(1)#9	90,033(1)
I(1)#2-Cs(1)-I(1)#9	62,26(4)
I(1)#3-Cs(1)-I(1)#9	57,73(4)
I(1)#4-Cs(1)-I(1)#9	119,981(1)
I(1)#5-Cs(1)-I(1)#9	90,033(1)
I(1)#6-Cs(1)-I(1)#9	57,73(4)
I(1)#7-Cs(1)-I(1)#9	119,981(1)
I(1)#8-Cs(1)-I(1)#9	119,981(1)
I(1)#1-Cs(1)-I(1)#10	57,73(4)
I(1)-Cs(1)-I(1)#10	90,033(1)
I(1)#2-Cs(1)-I(1)#10	119,981(1)
I(1)#3-Cs(1)-I(1)#10	119,981(1)
I(1)#4-Cs(1)-I(1)#10	62,26(4)
I(1)#5-Cs(1)-I(1)#10	90,033(1)
I(1)#6-Cs(1)-I(1)#10	119,981(1)
I(1)#7-Cs(1)-I(1)#10	62,26(4)
I(1)#8-Cs(1)-I(1)#10	57,73(4)
I(1)#9-Cs(1)-I(1)#10	177,23(5)
I(1)#1-Cs(1)-I(1)#11	119,981(1)
I(1)-Cs(1)-I(1)#11	119,981(1)
I(1)#2-Cs(1)-I(1)#11	62,26(4)
I(1)#3-Cs(1)-I(1)#11	90,033(1)
I(1)#4-Cs(1)-I(1)#11	90,033(1)
I(1)#5-Cs(1)-I(1)#11	57,73(4)
I(1)#6-Cs(1)-I(1)#11	119,981(1)
I(1)#7-Cs(1)-I(1)#11	57,73(4)
I(1)#8-Cs(1)-I(1)#11	177,23(5)
I(1)#9-Cs(1)-I(1)#11	62,26(4)
I(1)#10-Cs(1)-I(1)#11	119,981(1)
I(1)-Ta(1)-I(1)#12	90,0
I(1)-Ta(1)-I(1)#13	180,0

I(1)#12-Ta(1)-I(1)#13	90,0
I(1)-Ta(1)-I(1)#4	90,0
I(1)#12-Ta(1)-I(1)#4	90,0
I(1)#13-Ta(1)-I(1)#4	90,0
I(1)-Ta(1)-I(1)#14	90,0
I(1)#12-Ta(1)-I(1)#14	90,0
I(1)#13-Ta(1)-I(1)#14	90,0
I(1)#4-Ta(1)-I(1)#14	180,0
I(1)-Ta(1)-I(1)#2	90,0
I(1)#12-Ta(1)-I(1)#2	180,0
I(1)#13-Ta(1)-I(1)#2	90,0
I(1)#4-Ta(1)-I(1)#2	90,0
I(1)#14-Ta(1)-I(1)#2	90,0
Ta(1)-I(1)-Cs(1)#15	91,39(2)
Ta(1)-I(1)-Cs(1)	91,39(2)
Cs(1)#15-I(1)-Cs(1)	177,23(5)
Ta(1)-I(1)-Cs(1)#10	91,39(2)
Cs(1)#15-I(1)-Cs(1)#10	89,967(1)
Cs(1)-I(1)-Cs(1)#10	89,967(1)
Ta(1)-I(1)-Cs(1)#9	91,39(2)
Cs(1)#15-I(1)-Cs(1)#9	89,967(1)
Cs(1)-I(1)-Cs(1)#9	89,967(1)
Cs(1)#10-I(1)-Cs(1)#	177,23(5)

Symmetrie Transformationen:

#1 $y+1/2, z+1/2, x$ #2 y, z, x #3 $-y+1/2, x, z+1/2$
#4 $-y, x, z$ #5 $x, y+1/2, z+1/2$ #6 $-y+1/2, -z, -x+1/2$
#7 $-y, -z+1/2, -x+1/2$ #8 $y+1/2, -x+1/2, -z$ #9 $-x+1/2, -y, -z+1/2$
#10 $-x+1/2, -y+1/2, -z$ #11 $y, -x+1/2, -z+1/2$ #12 $-y, -z, -x$
#13 $-x, -y, -z$ #14 $y, -x, -z$ #15 $x, y-1/2, z-1/2$

8.3.9 RbNb₄Br₁₁**Tabelle 8-34:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren.

		x	y	z	U(eq)
Nb(1)	4i	0,3593(1)	0	0,3795(1)	0,013(1)
Nb(2)	4h	½	-0,2092(1)	½	0,012(1)
Br(1)	4i	0,4142(1)	0	0,7237(1)	0,014(1)
Br(2)	8l	0,4207(1)	0,2561(1)	0,1773(1)	0,017(1)
Br(3)	4j	0,5846(1)	½	0,3571(1)	0,017(1)
Br(4)	2e	¼	0	0,0826(1)	0,018(1)
Br(5)	4k	¼	-0,2384(1)	0,5187(1)	0,018(1)
Rb(1)	2f	¼	½	0,0016(2)	0,045(1)

Tabelle 8-35: Anisotrope Temperaturfaktoren.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Nb(1)	0,010(1)	0,012(1)	0,016(1)	0	0(1)	0
Nb(2)	0,011(1)	0,010(1)	0,016(1)	0	0(1)	0
Br(1)	0,013(1)	0,015(1)	0,016(1)	0	0,001(1)	0
Br(2)	0,016(1)	0,016(1)	0,019(1)	0,003(1)	-0,002(1)	-0,002(1)
Br(3)	0,013(1)	0,012(1)	0,025(1)	0	0,003(1)	0
Br(4)	0,013(1)	0,023(1)	0,019(1)	0	0	0
Br(5)	0,013(1)	0,015(1)	0,027(1)	0,005(1)	0	0
Rb(1)	0,030(1)	0,036(1)	0,071(1)	0	0	0

Tabelle 8-36: Bindungslängen [pm].

Nb(1)-Br(2)	255,45(4)
Nb(1)-Br(2)#1	255,45(4)
Nb(1)-Br(1)	256,62(7)
Nb(1)-Br(5)#2	271,79(4)
Nb(1)-Br(5)	271,79(4)
Nb(1)-Br(4)	277,51(7)

Nb(1)-Nb(2)#3	295,42(4)
Nb(1)-Nb(2)	295,42(4)
Nb(2)-Br(1)	261,71(4)
Nb(2)-Br(1)#3	261,71(4)
Nb(2)-Br(2)#3	263,68(4)
Nb(2)-Br(2)#1	263,68(4)
Nb(2)-Br(3)#3	274,21(4)
Nb(2)-Br(3)#4	274,21(4)
Nb(2)-Nb(1)#3	295,42(4)
Nb(2)-Nb(2)#3	304,01(8)
Br(1)-Nb(2)#3	261,71(4)
Br(2)-Nb(2)#3	263,68(4)
Br(2)-Rb(1)	361,24(6)
Br(3)-Nb(2)#5	274,20(4)
Br(3)-Nb(2)#3	274,21(4)
Br(3)-Rb(1)#6	375,52(10)
Br(4)-Nb(1)#2	277,51(7)
Br(4)-Rb(1)#4	367,67(3)
Br(4)-Rb(1)	367,67(3)
Br(5)-Nb(1)#2	271,79(4)
Br(5)-Rb(1)#7	385,44(12)
Br(5)-Rb(1)#4	406,36(12)
Rb(1)-Br(2)#8	361,24(6)
Rb(1)-Br(2)#9	361,24(6)
Rb(1)-Br(2)#10	361,24(6)
Rb(1)-Br(4)#5	367,67(3)
Rb(1)-Br(3)#11	375,52(10)
Rb(1)-Br(3)#6	375,52(10)
Rb(1)-Br(5)#12	385,44(12)
Rb(1)-Br(5)#13	385,44(12)
Rb(1)-Br(5)#5	406,36(12)
Rb(1)-Br(5)#2	406,36(12)

Tabelle 8-37: Winkel [°].

Br(2)-Nb(1)-Br(2)#1	93,54(2)
Br(2)-Nb(1)-Br(1)	111,310(14)
Br(2)#1-Nb(1)-Br(1)	111,310(14)
Br(2)-Nb(1)-Br(5)#2	90,601(13)

Br(2)#1-Nb(1)-Br(5)#2	159,929(19)
Br(1)-Nb(1)-Br(5)#2	85,248(16)
Br(2)-Nb(1)-Br(5)	159,929(19)
Br(2)#1-Nb(1)-Br(5)	90,601(13)
Br(1)-Nb(1)-Br(5)	85,248(16)
Br(5)#2-Nb(1)-Br(5)	79,192(19)
Br(2)-Nb(1)-Br(4)	82,256(15)
Br(2)#1-Nb(1)-Br(4)	82,256(15)
Br(1)-Nb(1)-Br(4)	159,30(2)
Br(5)#2-Nb(1)-Br(4)	78,855(15)
Br(5)-Nb(1)-Br(4)	78,855(15)
Br(2)-Nb(1)-Nb(2)#3	56,638(10)
Br(2)#1-Nb(1)-Nb(2)#3	101,529(15)
Br(1)-Nb(1)-Nb(2)#3	56,068(10)
Br(5)#2-Nb(1)-Nb(2)#3	97,149(11)
Br(5)-Nb(1)-Nb(2)#3	141,293(19)
Br(4)-Nb(1)-Nb(2)#3	138,784(13)
Br(2)-Nb(1)-Nb(2)	101,529(15)
Br(2)#1-Nb(1)-Nb(2)	56,638(10)
Br(1)-Nb(1)-Nb(2)	56,068(10)
Br(5)#2-Nb(1)-Nb(2)	141,293(19)
Br(5)-Nb(1)-Nb(2)	97,149(11)
Br(4)-Nb(1)-Nb(2)	138,784(13)
Nb(2)#3-Nb(1)-Nb(2)	61,934(15)
Br(1)-Nb(2)-Br(1)#3	108,983(18)
Br(1)-Nb(2)-Br(2)#3	81,671(13)
Br(1)#3-Nb(2)-Br(2)#3	107,167(14)
Br(1)-Nb(2)-Br(2)#1	107,167(14)
Br(1)#3-Nb(2)-Br(2)#1	81,671(13)
Br(2)#3-Nb(2)-Br(2)#1	165,13(2)
Br(1)-Nb(2)-Br(3)#3	86,596(10)
Br(1)#3-Nb(2)-Br(3)#3	162,674(16)
Br(2)#3-Nb(2)-Br(3)#3	81,980(14)
Br(2)#1-Nb(2)-Br(3)#3	86,566(15)
Br(1)-Nb(2)-Br(3)#4	162,674(16)
Br(1)#3-Nb(2)-Br(3)#4	86,596(10)
Br(2)#3-Nb(2)-Br(3)#4	86,566(15)
Br(2)#1-Nb(2)-Br(3)#4	81,979(14)
Br(3)#3-Nb(2)-Br(3)#4	79,170(18)

Br(1)-Nb(2)-Nb(1)#3	89,069(13)
Br(1)#3-Nb(2)-Nb(1)#3	54,446(14)
Br(2)#3-Nb(2)-Nb(1)#3	54,012(10)
Br(2)#1-Nb(2)-Nb(1)#3	136,117(13)
Br(3)#3-Nb(2)-Nb(1)#3	135,922(13)
Br(3)#4-Nb(2)-Nb(1)#3	94,284(10)
Br(1)-Nb(2)-Nb(1)	54,446(14)
Br(1)#3-Nb(2)-Nb(1)	89,069(13)
Br(2)#3-Nb(2)-Nb(1)	136,117(13)
Br(2)#1-Nb(2)-Nb(1)	54,012(10)
Br(3)#3-Nb(2)-Nb(1)	94,284(10)
Br(3)#4-Nb(2)-Nb(1)	135,922(13)
Nb(1)#3-Nb(2)-Nb(1)	118,066(15)
Br(1)-Nb(2)-Nb(2)#3	54,492(9)
Br(1)#3-Nb(2)-Nb(2)#3	54,492(9)
Br(2)#3-Nb(2)-Nb(2)#3	97,434(10)
Br(2)#1-Nb(2)-Nb(2)#3	97,434(10)
Br(3)#3-Nb(2)-Nb(2)#3	140,415(9)
Br(3)#4-Nb(2)-Nb(2)#3	140,415(9)
Nb(1)#3-Nb(2)-Nb(2)#3	59,033(7)
Nb(1)-Nb(2)-Nb(2)#3	59,033(7)
Nb(1)-Br(1)-Nb(2)	69,485(14)
Nb(1)-Br(1)-Nb(2)#3	69,485(14)
Nb(2)-Br(1)-Nb(2)#3	71,017(18)
Nb(1)-Br(2)-Nb(2)#3	69,349(14)
Nb(1)-Br(2)-Rb(1)	102,407(16)
Nb(2)#3-Br(2)-Rb(1)	139,55(2)
Nb(2)#5-Br(3)-Nb(2)#3	100,830(18)
Nb(2)#5-Br(3)-Rb(1)#6	129,241(9)
Nb(2)#3-Br(3)-Rb(1)#6	129,241(9)
Nb(1)-Br(4)-Nb(1)#2	84,05(3)
Nb(1)-Br(4)-Rb(1)#4	96,532(16)
Nb(1)#2-Br(4)-Rb(1)#4	96,532(16)
Nb(1)-Br(4)-Rb(1)	96,532(16)
Nb(1)#2-Br(4)-Rb(1)	96,532(16)
Rb(1)#4-Br(4)-Rb(1)	162,38(5)
Nb(1)-Br(5)-Nb(1)#2	86,238(18)
Nb(1)-Br(5)-Rb(1)#7	128,596(14)
Nb(1)#2-Br(5)-Rb(1)#7	128,596(14)

Nb(1)-Br(5)-Rb(1)#4	89,068(16)
Nb(1)#2-Br(5)-Rb(1)#4	89,068(16)
Rb(1)#7-Br(5)-Rb(1)#4	122,557(12)
Br(2)#8-Rb(1)-Br(2)#9	106,88(2)
Br(2)#8-Rb(1)-Br(2)#10	140,51(4)
Br(2)#9-Rb(1)-Br(2)#10	58,753(13)
Br(2)#8-Rb(1)-Br(2)	58,753(13)
Br(2)#9-Rb(1)-Br(2)	140,51(4)
Br(2)#10-Rb(1)-Br(2)	106,88(2)
Br(2)#8-Rb(1)-Br(4)#5	57,554(8)
Br(2)#9-Rb(1)-Br(4)#5	57,554(8)
Br(2)#10-Rb(1)-Br(4)#5	115,659(17)
Br(2)-Rb(1)-Br(4)#5	115,659(17)
Br(2)#8-Rb(1)-Br(4)	115,659(17)
Br(2)#9-Rb(1)-Br(4)	115,659(17)
Br(2)#10-Rb(1)-Br(4)	57,554(8)
Br(2)-Rb(1)-Br(4)	57,554(8)
Br(4)#5-Rb(1)-Br(4)	162,38(5)
Br(2)#8-Rb(1)-Br(3)#11	145,62(2)
Br(2)#9-Rb(1)-Br(3)#11	67,842(11)
Br(2)#10-Rb(1)-Br(3)#11	67,842(11)
Br(2)-Rb(1)-Br(3)#11	145,62(2)
Br(4)#5-Rb(1)-Br(3)#11	95,829(14)
Br(4)-Rb(1)-Br(3)#11	95,829(14)
Br(2)#8-Rb(1)-Br(3)#6	67,842(11)
Br(2)#9-Rb(1)-Br(3)#6	145,62(2)
Br(2)#10-Rb(1)-Br(3)#6	145,62(2)
Br(2)-Rb(1)-Br(3)#6	67,842(11)
Br(4)#5-Rb(1)-Br(3)#6	95,829(14)
Br(4)-Rb(1)-Br(3)#6	95,829(14)
Br(3)#11-Rb(1)-Br(3)#6	96,92(3)
Br(2)#8-Rb(1)-Br(5)#12	122,40(2)
Br(2)#9-Rb(1)-Br(5)#12	122,40(2)
Br(2)#10-Rb(1)-Br(5)#12	92,979(14)
Br(2)-Rb(1)-Br(5)#12	92,979(14)
Br(4)#5-Rb(1)-Br(5)#12	128,36(3)
Br(4)-Rb(1)-Br(5)#12	69,258(17)
Br(3)#11-Rb(1)-Br(5)#12	54,768(17)
Br(3)#6-Rb(1)-Br(5)#12	54,768(17)

Br(2)#8-Rb(1)-Br(5)#13	92,979(14)
Br(2)#9-Rb(1)-Br(5)#13	92,979(14)
Br(2)#10-Rb(1)-Br(5)#13	122,40(2)
Br(2)-Rb(1)-Br(5)#13	122,40(2)
Br(4)#5-Rb(1)-Br(5)#13	69,258(17)
Br(4)-Rb(1)-Br(5)#13	128,36(3)
Br(3)#11-Rb(1)-Br(5)#13	54,768(17)
Br(3)#6-Rb(1)-Br(5)#13	54,768(17)
Br(5)#12-Rb(1)-Br(5)#13	59,10(2)
Br(2)#8-Rb(1)-Br(5)#5	58,124(15)
Br(2)#9-Rb(1)-Br(5)#5	58,124(15)
Br(2)#10-Rb(1)-Br(5)#5	86,04(2)
Br(2)-Rb(1)-Br(5)#5	86,04(2)
Br(4)#5-Rb(1)-Br(5)#5	53,299(17)
Br(4)-Rb(1)-Br(5)#5	109,08(3)
Br(3)#11-Rb(1)-Br(5)#5	125,882(11)
Br(3)#6-Rb(1)-Br(5)#5	125,882(11)
Br(5)#12-Rb(1)-Br(5)#5	178,341(19)
Br(5)#13-Rb(1)-Br(5)#5	122,557(12)
Br(2)#8-Rb(1)-Br(5)#2	86,04(2)
Br(2)#9-Rb(1)-Br(5)#2	86,04(2)
Br(2)#10-Rb(1)-Br(5)#2	58,124(15)
Br(2)-Rb(1)-Br(5)#2	58,124(15)
Br(4)#5-Rb(1)-Br(5)#2	109,08(3)
Br(4)-Rb(1)-Br(5)#2	53,299(17)
Br(3)#11-Rb(1)-Br(5)#2	125,882(11)
Br(3)#6-Rb(1)-Br(5)#2	125,882(11)
Br(5)#12-Rb(1)-Br(5)#2	122,557(12)
Br(5)#13-Rb(1)-Br(5)#2	178,341(19)
Br(5)#5-Rb(1)-Br(5)#2	55,78(2)

Symmetrie Transformationen:

#1 $x, -y, z$ #2 $-x+1/2, -y, z$ #3 $-x+1, -y, -z+1$
 #4 $x, y-1, z$ #5 $x, y+1, z$ #6 $-x+1, -y+1, -z$ #7 $x, y-1, z+1$
 #8 $x, -y+1, z$ #9 $-x+1/2, -y+1, z$ #10 $-x+1/2, y, z$
 #11 $x-1/2, y, -z$ #12 $-x+1/2, -y, z-1$ #13 $x, y+1, z-1$

8.3.10 AlTa₃O₂I₁₂**Tabelle 8-38:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren.

		x	y	z	U(eq)
I(1)	2i	0,3314(2)	0,2032(2)	0,0860(1)	0,038(1)
Ta(1)	1e	½	½	0	0,051(1)
Ta(2)	2i	0,4345(1)	0,3726(1)	-0,3173(1)	0,031(1)
I(2)	2i	0,6045(2)	0,6821(2)	-0,4226(1)	0,031(1)
I(3)	2i	0,1102(2)	0,5831(2)	-0,3150(1)	0,038(1)
I(4)	2i	0,1699(2)	0,7110(2)	0,0258(1)	0,038(1)
I(5)	2i	0,7607(2)	0,1791(2)	-0,3638(1)	0,039(1)
I(6)	2i	0,2607(2)	0,799(2)	-0,2603(1)	0,040(1)
O(1)	2i	0,4690(20)	0,4400(20)	-0,1651(12)	0,041(4)
Al(1)	2i	-0,0310(16)	0,5780(20)	-0,0996(10)	0,030(2)

Tabelle 8-39: Anisotrope Temperaturfaktoren.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
I(1)	0,040(1)	0,038(1)	0,037(1)	-0,002(1)	-0,007(1)	-0,005(1)
Ta(1)	0,090(1)	0,033(1)	0,035(1)	-0,007(1)	-0,033(1)	0,006(1)
Ta(2)	0,039(1)	0,029(1)	0,026(1)	-0,003(1)	-0,012(1)	-0,001(1)
I(2)	0,038(1)	0,031(1)	0,026(1)	-0,003(1)	-0,010(1)	-0,005(1)
I(3)	0,033(1)	0,038(1)	0,042(1)	-0,004(1)	-0,007(1)	0,003(1)
I(4)	0,036(1)	0,038(1)	0,039(1)	-0,004(1)	-0,009(1)	0,003(1)
I(5)	0,038(1)	0,040(1)	0,039(1)	-0,002(1)	-0,008(1)	0,004(1)
I(6)	0,041(1)	0,034(1)	0,047(1)	-0,002(1)	-0,008(1)	-0,005(1)
O(1)	0,050(9)	0,041(10)	0,032(7)	-0,014(7)	-0,013(6)	0,010(8)
Al(1)	0,025(5)	0,037(7)	0,030(5)	-0,005(5)	-0,005(4)	-0,009(5)

Tabelle 8-40: Bindungslängen [pm].

I(1)-Al(1)#1	263,7(13)
I(1)-Ta(1)	272,52(18)
Ta(1)-O(1)	195,8(13)
Ta(1)-O(1)#2	195,8(13)
Ta(1)-I(1)#2	272,52(18)
Ta(1)-I(4)#2	278,11(15)
Ta(1)-I(4)	278,11(15)
Ta(2)-O(1)	184,8(13)
Ta(2)-I(6)	265,4(2)
Ta(2)-I(5)	270,59(17)
Ta(2)-I(3)	275,59(17)
Ta(2)-I(2)	287,12(18)
Ta(2)-I(2)#3	300,20(14)
I(2)-Ta(2)#3	300,20(14)
I(3)-Al(1)	248,7(11)
I(4)-Al(1)	248,1(12)
I(4)-Al(1)#1	253,5(14)
Al(1)-I(4)#1	253,5(14)
Al(1)-Al(1)#1	255(3)
Al(1)-I(1)#1	263,7(13)

Tabelle 8-41: Winkel [°].

Al(1)#1-I(1)-Ta(1)	84,9(3)
O(1)-Ta(1)-O(1)#2	180,0(2)
O(1)-Ta(1)-I(1)#2	90,2(6)
O(1)#2-Ta(1)-I(1)#2	89,8(6)
O(1)-Ta(1)-I(1)	89,8(6)
O(1)#2-Ta(1)-I(1)	90,2(6)
I(1)#2-Ta(1)-I(1)	180,0
O(1)-Ta(1)-I(4)#2	89,2(4)
O(1)#2-Ta(1)-I(4)#2	90,8(4)
I(1)#2-Ta(1)-I(4)#2	90,84(5)
I(1)-Ta(1)-I(4)#2	89,16(5)
O(1)-Ta(1)-I(4)	90,8(4)

O(1)#2-Ta(1)-I(4)	89,2(4)
I(1)#2-Ta(1)-I(4)	89,16(5)
I(1)-Ta(1)-I(4)	90,84(5)
I(4)#2-Ta(1)-I(4)	180,00(3)
O(1)-Ta(2)-I(6)	100,3(6)
O(1)-Ta(2)-I(5)	95,0(5)
I(6)-Ta(2)-I(5)	92,87(6)
O(1)-Ta(2)-I(3)	94,0(5)
I(6)-Ta(2)-I(3)	91,04(6)
I(5)-Ta(2)-I(3)	169,48(5)
O(1)-Ta(2)-I(2)	90,1(6)
I(6)-Ta(2)-I(2)	169,45(5)
I(5)-Ta(2)-I(2)	88,02(5)
I(3)-Ta(2)-I(2)	86,37(5)
O(1)-Ta(2)-I(2)#3	171,3(6)
I(6)-Ta(2)-I(2)#3	88,28(5)
I(5)-Ta(2)-I(2)#3	86,33(5)
I(3)-Ta(2)-I(2)#3	84,03(5)
I(2)-Ta(2)-I(2)#3	81,28(5)
Ta(2)-I(2)-Ta(2)#3	98,72(5)
Al(1)-I(3)-Ta(2)	104,6(3)
Al(1)-I(4)-Al(1)#1	61,1(5)
Al(1)-I(4)-Ta(1)	107,5(3)
Al(1)#1-I(4)-Ta(1)	85,6(3)
Ta(2)-O(1)-Ta(1)	176,7(12)
I(4)-Al(1)-I(3)	109,0(5)
I(4)-Al(1)-I(4)#1	118,9(5)
I(3)-Al(1)-I(4)#1	115,7(5)
I(4)-Al(1)-Al(1)#1	60,5(5)
I(3)-Al(1)-Al(1)#1	138,4(8)
I(4)#1-Al(1)-Al(1)#1	58,4(5)
I(4)-Al(1)-I(1)#1	106,3(5)
I(3)-Al(1)-I(1)#1	106,6(5)
I(4)#1-Al(1)-I(1)#1	98,6(4)
Al(1)#1-Al(1)-I(1)#1	114,9(6)

Symmetrie Transformationen:

#1 -x,-y+1,-z #2 -x+1,-y+1,-z #3 -x+1,-y+1,-z-1

8.3.11 TaSb₂**Tabelle 8-42:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren.

		x	y	z	U(eq)
Ta(1)	4i	0,1515(1)	0	0,1892(1)	0,001(1)
Sb(2)	4i	0,4054(1)	0	0,1133(1)	0,002(1)
Sb(3)	4i	0,3529(1)	½	0,4661(1)	0,002(1)

Tabelle 8-43: Anisotrope Temperaturfaktoren.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ta(1)	0,001(1)	0,001(1)	0,002(1)	0	0,001(1)	0
Sb(2)	0,002(1)	0,002(1)	0,004(1)	0	0,003(1)	0
Sb(3)	0,002(1)	0,002(1)	0,002(1)	0	0,001(1)	0

Tabelle 8-44: Bindungslängen [pm].

Ta(1)-Sb(3)#1	283,95(6)
Ta(1)-Sb(3)	283,95(6)
Ta(1)-Sb(3)#2	288,21(8)
Ta(1)-Sb(2)#3	290,81(7)
Ta(1)-Sb(2)#4	290,81(7)
Ta(1)-Sb(2)#5	291,26(6)
Ta(1)-Sb(2)#6	291,26(6)
Ta(1)-Sb(2)	296,65(8)
Ta(1)-Ta(1)#7	310,12(8)
Sb(2)-Ta(1)#8	290,80(7)
Sb(2)-Ta(1)#9	290,80(7)
Sb(2)-Ta(1)#5	291,26(6)

Sb(2)-Ta(1)#6	291,26(6)
Sb(2)-Sb(2)#5	330,54(11)
Sb(2)-Sb(2)#6	330,54(11)
Sb(2)-Sb(2)#10	330,96(12)
Sb(3)-Sb(3)#11	276,76(13)
Sb(3)-Ta(1)#12	283,95(6)
Sb(3)-Ta(1)#2	288,21(9)
Sb(3)-Sb(3)#2	304,57(10)
Sb(3)-Sb(3)#13	304,57(10)

Tabelle 8-41: Winkel [°].

Sb(3)#1-Ta(1)-Sb(3)	79,94(2)
Sb(3)#1-Ta(1)-Sb(3)#2	64,318(19)
Sb(3)-Ta(1)-Sb(3)#2	64,319(19)
Sb(3)#1-Ta(1)-Sb(2)#3	88,107(18)
Sb(3)-Ta(1)-Sb(2)#3	140,61(2)
Sb(3)#2-Ta(1)-Sb(2)#3	76,638(17)
Sb(3)#1-Ta(1)-Sb(2)#4	140,61(2)
Sb(3)-Ta(1)-Sb(2)#4	88,108(18)
Sb(3)#2-Ta(1)-Sb(2)#4	76,638(17)
Sb(2)#3-Ta(1)-Sb(2)#4	77,70(2)
Sb(3)#1-Ta(1)-Sb(2)#5	92,378(18)
Sb(3)-Ta(1)-Sb(2)#5	147,793(19)
Sb(3)#2-Ta(1)-Sb(2)#5	139,283(13)
Sb(2)#3-Ta(1)-Sb(2)#5	69,31(2)
Sb(2)#4-Ta(1)-Sb(2)#5	115,612(15)
Sb(3)#1-Ta(1)-Sb(2)#6	147,794(19)
Sb(3)-Ta(1)-Sb(2)#6	92,378(19)
Sb(3)#2-Ta(1)-Sb(2)#6	139,283(13)
Sb(2)#3-Ta(1)-Sb(2)#6	115,612(15)
Sb(2)#4-Ta(1)-Sb(2)#6	69,31(2)
Sb(2)#5-Ta(1)-Sb(2)#6	77,55(2)
Sb(3)#1-Ta(1)-Sb(2)	79,416(19)
Sb(3)-Ta(1)-Sb(2)	79,415(19)
Sb(3)#2-Ta(1)-Sb(2)	131,70(2)

Sb(2)#3-Ta(1)-Sb(2)	135,159(16)
Sb(2)#4-Ta(1)-Sb(2)	135,159(16)
Sb(2)#5-Ta(1)-Sb(2)	68,413(18)
Sb(2)#6-Ta(1)-Sb(2)	68,413(18)
Sb(3)#1-Ta(1)-Ta(1)#7	139,794(10)
Sb(3)-Ta(1)-Ta(1)#7	139,794(10)
Sb(3)#2-Ta(1)-Ta(1)#7	119,68(2)
Sb(2)#3-Ta(1)-Ta(1)#7	57,877(16)
Sb(2)#4-Ta(1)-Ta(1)#7	57,877(16)
Sb(2)#5-Ta(1)-Ta(1)#7	57,735(16)
Sb(2)#6-Ta(1)-Ta(1)#7	57,735(16)
Sb(2)-Ta(1)-Ta(1)#7	108,62(2)
Ta(1)#8-Sb(2)-Ta(1)#9	77,70(2)
Ta(1)#8-Sb(2)-Ta(1)#5	110,70(2)
Ta(1)#9-Sb(2)-Ta(1)#5	64,388(15)
Ta(1)#8-Sb(2)-Ta(1)#6	64,388(15)
Ta(1)#9-Sb(2)-Ta(1)#6	110,70(2)
Ta(1)#5-Sb(2)-Ta(1)#6	77,55(2)
Ta(1)#8-Sb(2)-Ta(1)	135,158(16)
Ta(1)#9-Sb(2)-Ta(1)	135,158(16)
Ta(1)#5-Sb(2)-Ta(1)	111,586(18)
Ta(1)#6-Sb(2)-Ta(1)	111,586(18)
Ta(1)#8-Sb(2)-Sb(2)#5	161,40(3)
Ta(1)#9-Sb(2)-Sb(2)#5	104,799(17)
Ta(1)#5-Sb(2)-Sb(2)#5	56,565(16)
Ta(1)#6-Sb(2)-Sb(2)#5	98,06(2)
Ta(1)-Sb(2)-Sb(2)#5	55,02(2)
Ta(1)#8-Sb(2)-Sb(2)#6	104,799(17)
Ta(1)#9-Sb(2)-Sb(2)#6	161,40(3)
Ta(1)#5-Sb(2)-Sb(2)#6	98,06(2)
Ta(1)#6-Sb(2)-Sb(2)#6	56,565(15)
Ta(1)-Sb(2)-Sb(2)#6	55,02(2)
Sb(2)#5-Sb(2)-Sb(2)#6	66,99(3)
Ta(1)#8-Sb(2)-Sb(2)#10	55,413(17)
Ta(1)#9-Sb(2)-Sb(2)#10	55,413(17)
Ta(1)#5-Sb(2)-Sb(2)#10	55,283(16)
Ta(1)#6-Sb(2)-Sb(2)#10	55,283(15)

Ta(1)-Sb(2)-Sb(2)#10	161,23(3)
Sb(2)#5-Sb(2)-Sb(2)#10	110,36(3)
Sb(2)#6-Sb(2)-Sb(2)#10	110,36(3)
Sb(3)#11-Sb(3)-Ta(1)	115,74(2)
Sb(3)#11-Sb(3)-Ta(1)#12	115,74(2)
Ta(1)-Sb(3)-Ta(1)#12	79,94(2)
Sb(3)#11-Sb(3)-Ta(1)#2	111,04(3)
Ta(1)-Sb(3)-Ta(1)#2	115,680(19)
Ta(1)#12-Sb(3)-Ta(1)#2	115,680(19)
Sb(3)#11-Sb(3)-Sb(3)#2	138,13(2)
Ta(1)-Sb(3)-Sb(3)#2	58,519(19)
Ta(1)#12-Sb(3)-Sb(3)#2	104,32(3)
Ta(1)#2-Sb(3)-Sb(3)#2	57,161(18)
Sb(3)#11-Sb(3)-Sb(3)#13	138,13(2)
Ta(1)-Sb(3)-Sb(3)#13	104,32(3)
Ta(1)#12-Sb(3)-Sb(3)#13	58,519(18)
Ta(1)#2-Sb(3)-Sb(3)#13	57,161(18)
Sb(3)#2-Sb(3)-Sb(3)#13	73,58(3)

Symmetrie Transformationen:

#1 $x, y-1, z$	#2 $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$
#3 $x-1/2, y-1/2, z$	#4 $x-1/2, y+1/2, z$
#5 $-x+1/2, -y-1/2, -z$	#6 $-x+1/2, -y+1/2, -z$
#7 $-x, -y, -z$	#8 $x+1/2, y+1/2, z$
#9 $x+1/2, y-1/2, z$	#10 $-x+1, -y, -z$
#11 $-x+1, -y+1, -z+1$	#12 $x, y+1, z$
#13 $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$	

9 Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Gerd Meyer für die Freiheiten, die er mir beim Erstellen dieser Arbeit gewährte. Desweiteren für finanzielle und moralische Unterstützung sowie die Möglichkeit, einen Teil dieser Arbeit im Ausland anzufertigen und für Gewährung von Asyl in seinem Hinterzimmer zum schriftlichen Verfassen dieser Arbeit.

Prof. Dr. Anja-Verena Mudring möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken, Prof. Dr. Ladislav Bohatý für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei Dr. Ingo Pantenburg und Ingrid Müller möchte ich mich für die röntgenographischen Messungen bedanken sowie für Rat und Unterstützung sowohl auf fachlicher als auch auf persönlicher Ebene.

Dr. Peter Held danke ich für die Zwillingsverfeinerung von TaI_5 und NbI_5 sowie die nette Gesellschaft auf den DGK-Tagungen.

Bei Peter Kliesen und Horst Schumacher möchte ich mich für die durchgeführte Analytik bedanken. Ebenso gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Petra Becker-Bohatý für DSC-Messungen.

Markus Kaiser möchte ich für die EDX-Messungen danken.

Prof. Dr. Holger Kleinke sowie Katja Kleinke danke ich für die freundliche und unkomplizierte Aufnahme in den Arbeitskreis, die Einführung in thermoelektrische Materialien und physikalische Messmethoden. Dem ganzen Arbeitskreis Kleinke möchte ich für die Unterstützung bei der Einarbeitung danken. Mein besonderer Dank gilt Dr. Jalil Assoud und Bryan Kuropatwa für fachliche Unterstützung und das Erheitern meiner Mittagspause.

Ein großer Dank geht an den ganzen Arbeitskreis Meyer, Mudring und Möller, für die schöne Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit. Im Besonderen sei hier Tine, Caro, Kathrin und Thomas für lustige Tagungen und Abende gedankt.

Für die beste Mittagspause, die man sich vorstellen kann, und ihre Freundschaft möchte ich Martin und Chris danken sowie Edem, Esther und Stefan.

Ein Danke soll auch an Julia, Elli und Debbie gehen für ihre bedingungslose Freundschaft und Unterstützung in allen Lebenslagen seit dem Kindergarten.

Sandro möchte ich für die riesige Unterstützung - fachlich und emotional - danken.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, der Besten die man sich vorstellen kann, die mich immer unterstützt hat!

10 Literaturverzeichnis

- [1] B. McCollum, J. D. Corbett, *Chem. Commun.* **1968**, 1666.
- [2] B. McCollum, D. Dudis, A. Lachgar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2030.
- [3] G. Meyer, L. Jongen, A. V. Mudring, A. Möller, *Inorg. Chem. in Focus* **2005**, 2, 105.
- [4] E. Warkentin, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 187.
- [5] N. Gerlitzki, G. Meyer, A. V. Mudring, J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **2004**, 380, 211.
- [6] G. Meyer, A. Palasyuk, *Inorg. Chem. in Focus* **2006**, 3, 45.
- [7] F. Poineau, E. E. Rodriguez, P. M. Forster, A. P. Sattelberger, A. K. Cheetham, K. R. Czerwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 910.
- [8] A. F. Hølemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 35 ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [9] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [10] N. Soheilnia, J. Giraldi, A. Assoud, H. Zhang, T. M. Tritt, H. Kleinke, *J. Alloys Compd.* **2008**, 448, 148.
- [11] E. J. Corey, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 469.
- [12] H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 35.
- [13] M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3896.
- [14] W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 241.
- [15] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, VCH Weinheim, **1964**.
- [16] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 241.
- [17] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7156.
- [18] G. Meyer, R. Wiglusz, I. Pantenburg, A.-V. Mudring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 825.
- [19] H. Imoto, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 308.
- [20] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 355, 295.
- [21] B. Bajan, H.-J. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 607.
- [22] H. M. Artelt, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1993**, 206, 306.
- [23] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 339, 155.
- [24] H. G. von Schnering, D. Vu, S. L. Jin, K. Peters, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 15.

- [25] M. Ströbele, J. Glaser, A. Lachgar, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2002.
- [26] A. Simon, H. G. von Schnering, *J. Less-Com. Met.* **1966**, 11, 31.
- [27] B. Bajan, H.-J. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 818.
- [28] V. Gutmann, H. Tannenberger, *Monatsh. Chem.* **1956**, 87, 73.
- [29] D. R. Taylor, J. C. Calabrese, E. M. Larsen, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 721.
- [30] H. Schäfer, K. D Dohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 311, 134.
- [31] L. F. Dahl, D. L. Wampler, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 903.
- [32] S. Rabe, U. Müller, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 1.
- [33] R. F. Rolsten, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2952.
- [34] U. Müller, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, 35, 2502.
- [35] K. Habermehl, I. Pantenburg, P. Held, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 829.
- [36] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, R. B. W. Sandor, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, 47, 2435.
- [37] W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1990**, 191, 139.
- [38] S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Kristallogr.* **2007**, 222, 161.
- [39] W. Höhle, S. Furuseth, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1990**, 45, 952.
- [40] U. Müller, P. Klingelhöfer, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1983**, 38, 559.
- [41] W. Littke, G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 325, 122.
- [42] B. Krebs, D. Sinram, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1980**, 35, 12.
- [43] H. Schäfer, R. Gerken, H. Scholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 335, 99.
- [44] S. S. Berdonosov, A.V. Lapitskii, L.G Vlasov, *Zh. Neorgan. Khim.* **1962**, 7, 2173.
- [45] S. S. Berdonosov, A. V. Lapitskii, L. G Vlasov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1962**, 7, 1125.
- [46] H. Schäfer, R. Gerken, H. Scholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 335, 99.
- [47] R. E. McCarley, J. C. Boatman, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 547.
- [48] R. E. McCarley, J. C. Boatman, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1488.
- [49] H. Schäfer, H. Scholz, R. Gerken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 331, 154.
- [50] H. Schäfer, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833.
- [51] D. E. Sands, A. Zalkin, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 723.
- [52] P. M. Boorman, N. N. Greenwood, M. A. Hildon, H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. A.* **1967**, 2017.
- [53] F. A. Cotton, C. E. Rice, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1978**, 34, 2833.

- [54] A. Zalkin, D. E. Sands, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 615.
- [55] Y. Q. Zheng, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 471.
- [56] J. Beck, F. Wolf, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1997**, *53*, 895.
- [57] U. Müller, W. Kolitsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *410*, 32.
- [58] J. H. Levy, J. C. Taylor, P. W. Wilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1055.
- [59] K. D. S. Mucker, G. S. Smith, Q. Johnson, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1968**, *24*, 874.
- [60] G. S. Smith, Q. Johnson, R. E. Elson, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 300.
- [61] D. Brown, T. J. Petcher, A. J. Smith, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1969**, *25*, 178.
- [62] U. Müller, *Acta Crystallogr. Sec. B* **1979**, *35*, 2502-2509.
- [63] X-Area, v1.16; STOE & Cie GmbH Darmstadt (Germany), **2002**.
- [64] U. Müller, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1978**, *34*, 256.
- [65] K. Habermehl, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2007**.
- [66] Y. Nishiyama, A. Shimauchi, N. Nakazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1995**, *64*, 1042.
- [67] R. F. Rolsten, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 126.
- [68] U. Müller, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1981**, *37*, 532.
- [69] A. Zalkin, J. D. Forrester, H. D. Templeton, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 639.
- [70] F. A. Cotton, B. G. deBoer, Z. Mester, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1160.
- [71] A. Spek, PLATON, Utrecht, **1998**.
- [72] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
- [73] R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *58*, 477.
- [74] H. E. Roscoe, *Chem. News* **1878**, *37*, 26.
- [75] H.C. Brubaker, R.C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4179.
- [76] H. Schäfer, H. Scholz, R. Gerken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *331*, 154.
- [77] J. Lin, G. J. Miller, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1476.
- [78] B. Spreckelmeyer, H. Schäfer, *J. Less-Com. Met.* **1967**, *13*, 122.
- [79] B. Spreckelmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *358*, 147.
- [80] H. W. Rohm, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2356.
- [81] L. Grosse, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 123.
- [82] B. Bajan, G. Balzer, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1723.
- [83] M. E. Sägebarth, A. Simon, H. Imoto, W. Weppner, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1589.

- [84] A. Naegele, C. Day, A. Lachgar, H. J. Meyer, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2001**, 56, 1238.
- [85] A. Naegele, C. Day, A. Lachgar, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2001**, 56, 1238.
- [86] B. Bajan, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 791.
- [87] L. Jongen, G. Meyer, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, 60, i100.
- [88] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 361, 235.
- [89] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 396.
- [90] F. Ueno, H.-J. Meyer, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, 41, 308.
- [91] H. Imoto, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1241.
- [92] M. Ströbele, H. J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2005-2010.
- [93] R. K. Kennedy, P. Adler, R. Dronskowski, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2276.
- [94] R. K. Kennedy, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1991**, 35, 2276.
- [95] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 609.
- [96] G. J. Wessel, D. J. W. IJdo, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 466.
- [97] H. Henke, *Z. Kristallogr.* **2007**, 222, 477.
- [98] H. Yun, G. J. Jang, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, 63, i22.
- [99] H. C. Gäbell, G. Meyer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 43, 123.
- [100] H. Henke, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 1.
- [101] H. Henke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 311.
- [102] W. Eichler, H. J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 123.
- [103] F. J. Ewing, L. Pauling, *Z. Kristallogr.* **1928**, 68, 223.
- [104] A. Broll, A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 367, 1.
- [105] M. Ströbele, H. J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1022-1026.
- [106] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **1996**.
- [107] M. Ruck, *Acta Cryst. Sec. C* **1995**, 51, 1960.
- [108] S. Zimmermann, *Doktorarbeit*, Universität zu Köln **2008**.
- [109] WINXPOW, Powder Diffraction Software Package, v1.08; Stoe & Cie GmbH Darmstadt (Germany), **2000**.
- [110] G. M. Sheldrick, SHELXS, Göttingen, **1997**.
- [111] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.

-
- [112] G. M. Sheldrick, SHELXL, **1997**.
- [113] X-Shape 1.06, Stoe&Cie Darmstadt, **2001**.
- [114] X-RED, Data Reduction for STADI4 and IPDS, v1.22; Stoe & Cie GmbH Darmstadt (Germany), **2001**.
- [115] Diamond 2.1c, Crystal Impact Bonn, **1999**.
- [116] Origin 5.0, OriginLab Corporation Northhampton (USA), **2001**.
- [117] www.mmr.com.
- [118] M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 62.
- [119] S. Furuseth, K. Selte, A. Kjekshus, *Acta. Chem. Scand.* **1965**, 19, 7.
- [120] A. Rehr, S. M. Kauzlarich, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, 50, 1177.

11 Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken in Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

[1] Closing the last gap – The Crystal Structure of a Predicted Polymorph of TaI₅

K. Habermehl, P. Held, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **2009**, *Suppl.* 29, 20.

[2] Crystal structure and physical properties of RbNb₄Br₁₁

K. Habermehl, H. Kleinke, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 50.