

# Reduzierte Oxoniobate mit Metallclustern

Von Jürgen Köhler\*, Gunnar Svensson\* und Arndt Simon\*

Professor Rudolf Hoppe zum 70. Geburtstag gewidmet

Metallcluster – diskret oder kondensiert – sind ein Charakteristikum vieler Strukturen von Verbindungen, die Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen enthalten. Die stark reduzierten Oxoniobate fügen sich eindrucksvoll in das Konzept kondensierter Cluster ein. Sie enthalten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster, die entweder isoliert vorliegen oder nach Art eines Baukastensystems zu Oligomeren, Ketten oder Netzwerken über Spitzen der  $\text{Nb}_6$ -Oktaeder verknüpft sind. Die Analyse der Bindungsverhältnisse ermöglicht eine Zuordnung von Nb-Atomen unterschiedlicher Funktionalität und damit die quantitative Voraussage optimaler Valenzelektronenkonzentrationen für endliche oder unendliche Verbände derartig kondensierter  $\text{M}_6\text{X}_{12}$ -Cluster.

## 1. Einleitung

Metall-Metall-Bindungen und Metallcluster haben unser Verständnis der Chemie von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen verändert. Es ist noch gar nicht so lange her, daß Elementen in einem großen Teil des Periodensystems nur ganzzahlige Oxidationsstufen zugeordnet wurden. Die Einsicht in die Strukturen ihrer Verbindungen zeigt jedoch, daß die Oxidationsstufe II für Molybdän in  $\text{MoCl}_2$  – um nur ein Beispiel zu nennen – mehr oder weniger zufällig ist, da in dieser Verbindung der  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{n+}$ -Cluster auch ohne weiteres andere Werte als  $n = 4$  haben könnte. Reduzierte Niobhalogenide, d. h. Verbindungen mit Niob in einer Oxidationsstufe kleiner als V vermeiden bei all der Vielfalt ihrer Chemie und trotz streng stöchiometrischer Zusammensetzungen ganzzahlige Oxidationsstufen für Niob. Die metallreichsten Chloride und Iodide des Niobs sind  $\text{NbCl}_{14/6} = \text{NbCl}_{2.3}^{[1]}$  bzw.  $\text{NbI}_{11/6} = \text{NbI}_{1.83}^{[2]}$  und nicht Dihalogenide. Das Auftreten solch ungewöhnlicher Zusammensetzungen hängt damit zusammen, daß jeder Überschuß von Valenzelektronen an den Metallatomen in den zuvor erwähnten Verbindungen für kovalente M-M-Bindungen unter Bildung von  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ - bzw.  $[\text{Nb}_6\text{I}_8]^{3+}$ -Clustern benutzt wird. Diese Cluster mußten erst als solche erkannt werden, um die bemerkenswert streng stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{NbO}^{[3]}$  zu verstehen, einer Verbindung mit „zweiwertigem“ Niob, die formal eine Defekt-Kochsalzstruktur aufweist. Im  $\text{NbO}$ -Kristall liegt ein „Kondensat“ von  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern vor, die über alle Spitzen der  $\text{Nb}_6$ -Oktaeder verknüpft sind<sup>[4]</sup>.

Es zeigte sich, daß viele Verbindungen derartige kondensierte Cluster enthalten<sup>[5]</sup>. Insbesondere die Kondensation über gemeinsame Kanten oder Flächen von  $\text{M}_6$ -Oktaedern findet man recht häufig, und dies führt zu einer Welt von oligomeren und unendlich ausgedehnten Clustern, beispielsweise in den Oxomolybdaten<sup>[6–8]</sup> und Molybdänchalcogeniden<sup>[9, 10]</sup>. Verglichen mit dieser Art der Kondensation war die Verknüpfung über die Spitzen von  $\text{M}_6$ -Oktaedern, wie sie in  $\text{NbO}$  auftritt, selten und die Zahl der Beispiele vernachlässigbar klein. Aufgrund der Existenz von diskreten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -

Clustern in einem Oxoniobat<sup>[11]</sup> konnte man allerdings auf eine reichhaltige Chemie von Verbindungen mit kondensierten Clustern hoffen. Übergänge zwischen einer Verbindung mit isolierten Clustern und dem Endglied  $\text{NbO}$  mit allseitig spitzenverknüpften Clustern sollten darstellbar sein. Derartige Betrachtungen waren der Auslöser für die Suche nach neuen reduzierten Oxoniobaten durch Variation der Gegenkationen und des Nb/O-Verhältnisses. Ein Gerücht, daß reduzierte Oxoniobate möglicherweise bei Raumtemperatur supraleitend sind<sup>[12]</sup>, verstärkte das Interesse an diesen Oxiden und löste eine Fülle von Forschungsaktivitäten aus. Bislang wurden aber alle Hoffnungen, bei reduzierten Oxoniobaten neue Hochtemperatursupraleiter zu finden, nicht erfüllt; lediglich Supraleitung unterhalb 11 K wurde gefunden<sup>[13–16]</sup>. Es muß allerdings zur Vorsicht gemahnt werden, da Niob selbst oder Niob mit geringen Anteilen an Sauerstoff Supraleitung zwischen 6 und 9 K aufweist und als Nebenprodukt in den Phasen vorhanden sein kann<sup>[17]</sup>.

Das Feld der reduzierten Oxoniobate ist mittlerweile in einem solchen Ausmaß gewachsen, daß in diesem Stadium ein Überblick wünschenswert erscheint, der die bekannten Strukturen zusammenfaßt, die strukturellen Aspekte und Bindungsverhältnisse heraushebt und einige physikalische Eigenschaften zusammenfaßt.

## 2. Darstellung und Charakterisierung

Auf den ersten Blick erscheinen Synthesen von reduzierten Oxoniobaten nicht sehr schwierig. Sie werden als Festkörperreaktionen der entsprechenden Gemenge binärer oder ternärer Ausgangsstoffe mit Nb oder  $\text{NbO}$  als reduzierendem Agens durchgeführt. Trotz dieses ziemlich einfachen Synthesepinzips ist aus mehreren Gründen besondere Sorgfalt notwendig. Die meisten der Edukte und Produkte sind Feststoffe bis hin zu sehr hohen Temperaturen, so daß Reaktionen unterhalb 1300 K relativ langsam ablaufen. Bei diesen Temperaturen sind aber einige Komponenten, z. B. Alkalimetalloxide, flüchtig und können über die Gasphase in unerwünschter Weise mit dem Behältermaterial reagieren. Daher ist bei den Reaktionen eine Inertgasatmosphäre immer dem Vakuum vorzuziehen. Reduzierte Oxoniobate, insbesondere solche, in denen die mittlere Oxidationsstufe der Nb-Atome deutlich kleiner als IV ist, weisen sehr kleine Sauerstoff-Partialdrücke auf<sup>[18]</sup> und erfordern spezielle Be-

[\*] Dr. J. Köhler, Dr. G. Svensson<sup>(+)</sup>, Prof. Dr. A. Simon  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[+] Ständige Adresse: Arrhenius Laboratory, Dep. Inorg. Chem.  
Stockholm University, S-106 91 Stockholm (Schweden)

hältermaterialien. Meistens werden verschweißte Au-, Pt- oder Nb-Ampullen oder Korundtiegel eingesetzt, wobei in den letzten beiden Fällen die Ampulle bzw. das Reaktionsgemenge durch eine mit Ar gefüllte Quarzglasampulle zu schützen ist, siehe beispielsweise Lit.<sup>[19–21]</sup>. Quarzglas, welches sich bis ca. 1500 K einsetzen läßt, kann auch allein als Ampullenmaterial verwendet werden, jedoch ist dann die Ampullenwand nach der Reaktion mehr oder weniger angegriffen<sup>[11, 20, 22, 23]</sup>. Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindungen reagieren teilweise unter Bildung von Silikaten, und insbesondere in Gegenwart von Spuren von Feuchtigkeit führen chemische Transportreaktionen zur deutlichen Veränderung der Zusammensetzung eines Produktes, z.B. durch Bildung von Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> über SiO<sub>2</sub><sup>[24]</sup>. Mit geschlossenen Pt-Ampullen sind Temperaturen bis 1800 K möglich. Natürlich sind Nb-Ampullen am ehesten für Synthesen geeignet, da dadurch keine weitere Komponente den Edukten zugefügt wird. Nb-Ampullen können in Inertgasatmosphäre bis über 2300 K eingesetzt werden; dies ist jedoch auf die am stärksten reduzierten Verbindungen beschränkt, welche im Gleichgewicht mit elementarem Nb stehen.

Das zu Behältermaterialien Gesagte gilt natürlich auch für die Komponenten im System. Lediglich sehr elektropositive Metalle können als Gegenkationen in den reduzierten Oxoniobaten dienen, da alle anderen bis zum Element reduziert werden.

Neben Nb oder NbO wurde auch Kohlenstoff zur Reduktion von Gemengen von BaCO<sub>3</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum bei Temperaturen zwischen 1500 und 1900 K erfolgreich eingesetzt, siehe beispielsweise Lit.<sup>[25, 26]</sup>. Auch ist es möglich, BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> in strömendem Wasserstoff bei 1600 K unter Bildung von Ba<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>9</sub> zu reduzieren<sup>[27]</sup>.

Durch Einsatz von Mineralisatoren oder Flußmitteln, z.B. Alkali- oder Erdalkalimetallfluoriden, -chloriden oder -boraten, konnte die jeweils notwendige Reaktionstemperatur herabgesetzt werden. Auf diese Weise ließen sich auch Einkristalle züchten<sup>[20, 22, 28–32]</sup>. Allerdings treten unbeabsichtigte Veränderungen der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes auf. Phosphate können nicht als Flußmittel eingesetzt werden, da sie unter Bildung von NbP reduziert werden<sup>[33]</sup>. In einigen Fällen bildet sich eine Verbindung selbst bei Zusatz von Flußmitteln nicht, wie das Beispiel



*Jürgen Köhler wurde am 11. April 1953 in Bobenheim am Rhein geboren. Er studierte Chemie an der Justus-Liebig-Universität in Gießen und schloß das Studium 1984 mit einer Promotion über Oxogallate und Oxothallate der Alkalimetalle bei R. Hoppe ab. Seit 1984 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart in der Arbeitsgruppe von A. Simon. Seine Forschungsschwerpunkte liegen auf dem Gebiet der Darstellung und Charakterisierung metallreicher Oxide, reduzierter Fluoride der Seltenerdmetalle sowie der Oxidation von Metallen bei tiefen Temperaturen. Er beschäftigt sich ferner mit der Entwicklung neuer Wege zur Erkennung allgemeiner Beziehungen zwischen Kristallstrukturen.*



*Gunnar Svensson wurde 1960 in Schweden geboren. Er promovierte 1989 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stockholm bei L. Kihlborg. 1991 erhielt er ein Alexander-von-Humboldt-Stipendium und war ein Jahr als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von A. Simon tätig, wo er Arbeiten zur Darstellung und Charakterisierung reduzierter Oxoniobate fortsetzte. Seit 1992 hat er eine Stelle als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stockholm. Sein Interesse gilt der Darstellung von Oxiden und Oxonitriden der Übergangsmetalle und deren Charakterisierung mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie sowie der Röntgenstrukturuntersuchung an Pulvern und Einkristallen.*



*Arndt Simon wurde im Januar 1940 in Dresden geboren. Er studierte von 1960 an Chemie an der Universität Münster und promovierte 1966 bei H. Schäfer. Nach seiner Habilitation erhielt er 1972 eine Professur für Anorganische Chemie in Münster. Im Jahre 1974 wurde er wissenschaftliches Mitglied der Max-Planck-Gesellschaft und nahm einen Ruf als Direktor am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart an. Die Honorarprofessur an der Universität Stuttgart wurde ihm 1975 verliehen. Rufe an die Universität Münster (Nachfolge H. Schäfer, 1979) und an die Cornell University (Nachfolge M. J. Sienko, 1985) lehnte er ab. Seine Forschungsgebiete reichen von der Untersuchung metallreicher Verbindungen, wie Alkalimetallsuboxiden, Clusterverbindungen schwerer d-Metalle, metallreicher binärer und ternärer Halogenide der Lanthanoide, über apparative Entwicklungen (z.B. Guinier-Simon-Kamera) bis zu Strukturen und Phasentransformationen in Molekulkristallen. Strukturbeziehungen bei intermetallischen Verbindungen zählen ebenso zu seinen Forschungsschwerpunkten wie die Untersuchung von Supraleitern mit dem Ziel des Verständnisses der neuen Hochtemperatursupraleiter.*

$\text{NaNb}_3\text{O}_6$  zeigt. Bei Verwendung von Fluoriden als Mineralisatoren ergibt sich allerdings das Problem, daß F anstelle von O in das Kristallgitter eingebaut werden kann und durch Röntgenuntersuchungen von letzterem nicht zu unterscheiden ist.

Es stellte sich heraus, daß die Kristallstrukturen der reduzierten Oxoniobate in vielen Fällen extrem kompliziert sind. Daher waren Einkristalle die Voraussetzung zur Strukturklärung und Ermittlung der Zusammensetzung. Einige Strukturen waren allerdings glücklicherweise auch einfach genug, um mit Röntgenpulvermethoden aufgeklärt zu werden. Insbesondere bei den stark reduzierten Oxoniobaten standen anfangs nur mikrokristalline Pulver zur Verfügung; mit hochauflösender Elektronenmikroskopie konnten jedoch auch hier wertvolle Strukturinformationen erhalten werden.

### 3. Auf dem Weg zu Clustern

Neben vielen höchstoxidierten Oxoniobaten kennt man eine große Zahl von reduzierten Oxoniobaten, in welchen die Nb-Atome in einer Oxidationsstufe zwischen IV und V vorliegen. Mit wenigen Ausnahmen kristallisieren diese Verbindungen in der Perowskitstruktur<sup>[34, 35]</sup>, im tetragonalen Wolframbronze-Typ (TTB)<sup>[36, 37]</sup> und im  $\text{Ba}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ -Typ<sup>[38, 39]</sup>. Sie sind wie die Blockstrukturen<sup>[40–43]</sup> hauptsächlich aus  $\text{NbO}_6$ -Oktaedern aufgebaut und enthalten keine direkten Metall-Metall-Bindungen, selbst wenn sie metallisch sind. Im Gegensatz dazu liegt in den stärker reduzierten nichtmetallischen Oxiden  $\text{ANbO}_2$  ( $A = \text{Li, Na}$ )<sup>[44, 45]</sup> eine aufgefüllte  $\text{MoS}_2$ -Struktur vor, bei der die A-Atome Oktaederlücken zwischen den  $\text{NbO}_2$ -Schichten besetzen. Es ist nicht ungewöhnlich, daß Atome mit  $d^2$ -Konfiguration bevorzugt trigonal-prismatisch umgeben sind. Kurze Nb-Nb-Abstände ( $\text{LiNbO}_2$  290,  $\text{NaNbO}_2$  295 pm) deuten M-M-Bindungen an und diese Vorstellung wird durch Extended-Hückel(EH)-Rechnungen bestätigt<sup>[46]</sup>. Während das isotype  $\text{LiVO}_2$  einen Phasenübergang<sup>[47]</sup> unter Bildung von  $\text{V}_3$ -Dreiecken mit sehr kurzen V-V-Abständen zeigt, wurde dies bei den entsprechenden Niobaten nicht gefunden. Desintercalation von  $\text{LiNbO}_2$  führt zu  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  ( $x \approx 0.45$ ), welches unterhalb 11 K supraleitend wird<sup>[13]</sup>. Diese Eigenschaft mag mit der strukturellen Instabilität durch Ladungsdichtewellen zusammenzuhängen, d. h. mit einer Tendenz zur Verzerrung unter Bildung von Clustern. Solche Übergänge von einem delokalisierten zu einem lokalisierten elektronischen System sind gut bekannt, z. B. von  $\text{NbO}_2$ <sup>[48–50]</sup>. In der Hochtemperatur(HT)-Form von  $\text{NbO}_2$  sind die Ketten *trans*-kantenverknüpfter  $\text{NbO}_6$ -Oktaeder unverzerrt, die Elektronen sind delokalisiert, und die Verbindung zeigt metallische Leitfähigkeit. In der Tieftemperatur(TT)-Form ist jede zweite gemeinsame Kante aufgeweitet, und die Nb-Atome bilden über diese Kante hinweg Paare mit kurzen Nb-Nb-Abständen entsprechend einer Nb-Nb-Einfachbindung (Abb. 1)<sup>[\*]</sup>.

Ein  $\text{Nb}_2\text{O}_8$ -Cluster (Abb. 2) wurde erstmals in den isotypen Verbindungen  $\text{NaNb}_3\text{O}_6-x\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ )<sup>[20, 51]</sup>  $\text{Ca}_{0.75}\text{Nb}_3\text{O}_6$ <sup>[52]</sup> und  $\text{Ca}_{0.95}\text{Nb}_3\text{O}_6$ <sup>[53]</sup> entdeckt. Ähnliche

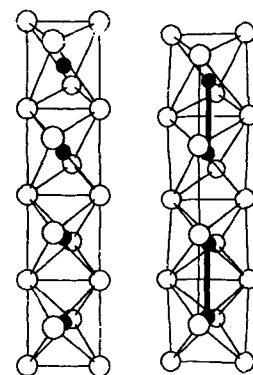
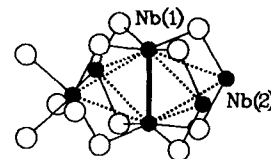


Abb. 1. Ketten *trans*-kantenverknüpfter  $\text{NbO}_6$ -Oktaeder in HT- $\text{NbO}_2$  (links) und TT- $\text{NbO}_2$  (rechts).

Baugruppen sind sowohl als molekulare Einheiten, z. B.  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{n-}$ <sup>[54]</sup>, als auch in den Kristallstrukturen reduzierter Oxorhenate der Seltenerdmetalle wie  $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ <sup>[55]</sup> gefunden worden. In den zuvor erwähnten Verbindungen mit  $\text{Nb}_2\text{O}_8$ -Clustern sind die  $\text{Nb}_2$ -Hanteln von vier weiteren oktaedrisch koordinierten Nb-Atomen umgeben (durch gestrichelte Linien in Abb. 2 angedeutet). In  $\text{NaNb}_3\text{O}_6$  betragen

Abb. 2.  $\text{Nb}_2\text{O}_8$ -Cluster in  $\text{NaNb}_3\text{O}_6$  und verwandten Verbindungen zusammen mit den umgebenden Nb-Atomen und einem Koordinationsoktaeder für eines dieser Atome. Die breite Linie entspricht einer Nb-Nb-Mehrfachbindung, die punktierten Linien deuten schwache Nb-Nb-Bindung an.



die Nb-Nb-Abstände zwischen Nb-Hantelatomen 262 pm und zwischen Nb-Hantelatomen und den äußeren Nb-Atomen 308 pm. Die entsprechenden Abstände in den isotypen Ca-Verbindungen sind ein wenig kürzer. Eine ausführliche Analyse auf der Basis von EH-Rechnungen<sup>[56]</sup> untermauert die Vorstellung, daß die Nb-Nb-Bindung innerhalb der Hantel als Doppelbindung mit zusätzlichen Bindungen zu den vier äußeren Nb-Atomen zu betrachten ist.

## 4. Grundlagen der Strukturen von Verbindungen mit $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern

Die im folgenden diskutierten Verbindungen sind teilweise sehr kompliziert, teilweise sehr einfach aufgebaut. Trotz der Verschiedenheit gibt es ein einheitliches Strukturprinzip, das in der gemeinsam dichten Packung von „Kugeln“ ähnlicher Größe besteht. Diese sind O-Atome,  $\text{Nb}_6$ -Oktaeder und „große“ A-Atome, die als Gegenkationen fungieren. Die Beschreibung wird von Verbindungen mit isolierten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern ausgehen und bei unendlich ausgedehnten Verbänden mit kondensierten Clustern enden.

### 4.1. Diskrete $\text{Nb}_6$ -Oktaeder

Seit der frühen Entdeckung einer Verbindung mit diskreten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern<sup>[11]</sup> wurde eine ganze Reihe weiterer reduzierter Oxoniobate mit solchen Baueinheiten gefunden (Tabelle 1). Ein  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}^4\text{O}_6^2$ -Cluster ist in Abbildung 3 darge-

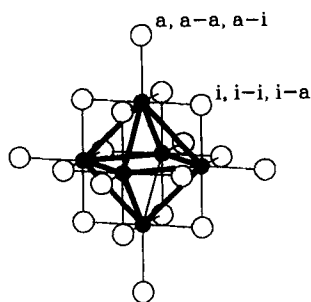
[\*] Hier und in den weiteren Abbildungen werden Nb-Atome und O-Atome durch kleine schwarze bzw. große offene Kreise wiedergegeben; große Kationen (Abb. 4 und folgende) durch schraffierte Kreise.

Tabelle 1. Gitterkonstanten [pm] und Eigenschaften der Verbindungen mit diskreten Nb<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Clustern.

Verbindung	Raumgruppe	a	b	c	Z	Farbe	elektrische Eigenschaft [a]	Lit.
Mg <sub>3</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	<i>P</i> 3 <i>m</i> 1	604.2	–	746.6	1	dunkelgrün	h	[19, 21]
Mn <sub>3</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	<i>P</i> 3 <i>m</i> 1	608.0	–	762.7	1	dunkelgrün	h	[21]
Na(V <sub>3-x</sub> Nb <sub>x</sub> )Nb <sub>6</sub> O <sub>14</sub> ( <i>x</i> ≈ 1.0)	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>m</i>	1603.4	–	1807.9	3	golden [b]	h	[62]
Na <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Nb <sub>34</sub> O <sub>64</sub>	<i>R</i> 3̄	784.4	–	7065.0	3	golden [b]	h	[22]
Na(SiNb)Nb <sub>10</sub> O <sub>19</sub>	<i>R</i> 3̄	784.1	–	4221.8	6	rot	h	[22]
K(SiNb)Nb <sub>10</sub> O <sub>19</sub>	<i>R</i> 3̄	783.7	–	4236.0	6	golden [b]	–	[33]
K <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Nb <sub>34</sub> O <sub>64</sub>	<i>R</i> 3̄	783.0	–	7051.0	3	golden [b]	–	[33]
K <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Nb <sub>35</sub> O <sub>70</sub>	<i>P</i> 3̄	782.2	–	2632.0	1	braun	–	[33]
KSiNb <sub>10</sub> O <sub>19</sub>	<i>P</i> 6 <sub>3</sub>	779.2	–	1443.0	2	golden [b]	–	[33]
Rb <sub>4</sub> (SiNb) <sub>2</sub> Nb <sub>35</sub> O <sub>70</sub>	<i>P</i> 3̄	782.1	–	2651.2	1	golden [b]	–	[71]
Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Nb <sub>20.8</sub> O <sub>44</sub>	<i>P</i> 3̄	777.4	–	1676.5	1	schwarz	–	[11]
BaSiNb <sub>10</sub> O <sub>19</sub>	<i>P</i> 6 <sub>3</sub>	777.7	–	1451.0	2	schwarz	h	[63]
Ba <sub>2</sub> Nb <sub>15</sub> O <sub>32</sub>	<i>R</i> 3̄	777.7	–	3551.8	3	golden [b]	h	[32]
KNb <sub>8</sub> O <sub>14</sub>	<i>Pham</i>	935.2	1026.8	592.9	2	golden [b]	h	[72]
KNb <sub>8</sub> O <sub>14-x</sub> F <sub>x</sub> ( <i>x</i> ≈ 1.0)	<i>Pham</i>	932.7	1028.0	593.7	2	golden [b]	h	[72]
SrNb <sub>8</sub> O <sub>14</sub>	<i>Pham</i>	925.7	1030.1	595.4	2	golden [b]	h	[28]
BaNb <sub>8</sub> O <sub>14</sub> (I)	<i>Pham</i>	931.1	1033.1	595.4	2	golden [b]	h	[30]
BaNb <sub>8</sub> O <sub>14</sub> (II)	<i>Pcah</i>	2371.0	1036.0	942.2	8	golden [b]	h	[30, 32]
LaNb <sub>8</sub> O <sub>14</sub>	<i>Pham</i>	919.4	1033.7	596.2	2	golden [b]	h	[72]
EuNb <sub>8</sub> O <sub>14</sub>	<i>Pham</i>	927.7	1031.1	596.4	2	golden [b]	h	[73]
NaNb <sub>10</sub> O <sub>18</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	784.9	931.6	1028.1	2	golden [b]	m	[29]
		(β = 110.48°)						

[a] h = halbleitend, m = metallisch. [b] Extrinsische Eigenschaft.

stellt. Die zwölf O-Atome über den Kanten des Nb<sub>6</sub>-Oktaeders gehören zu der inneren Sphäre und bilden ein Kuboktaeder. Diese werden als O<sup>i</sup> bezeichnet, wenn sie zu einem Cluster gehören oder als O<sup>i-i</sup>, wenn sie zwei Cluster entsprechend verknüpfen<sup>[4]</sup>. Sechs O-Atome über den Spitzen der Nb<sub>6</sub>-Oktaeder bilden die äußere Ligandensphäre und sie können entweder ausschließlich zu einem Cluster (O<sup>a</sup>) gehören oder Cluster mit identischer (O<sup>a-a</sup>) bzw. unterschiedlicher Funktionalität (O<sup>i-a</sup>, O<sup>a-i</sup>) verknüpfen.

Abb. 3. Ein Nb<sub>6</sub>O<sub>12</sub>O<sub>6</sub>-Cluster mit der Notation gemäß Lit. [4].

In jeder in Tabelle 1 aufgeführten Verbindung liegen die Nb-Nb-Abstände innerhalb der Nb<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Cluster im Bereich von 279 bis 289 pm. Die Abstände der Nb-Atome zu den O<sup>a</sup>-Atomen liegen gewöhnlich zwischen 215 und 235 pm, während die Nb-O<sup>i</sup>-Abstände 202–213 pm betragen. Letztere entsprechen ungefähr  $1/2 \times \sqrt{2} \times d_{\text{Nb-Nb}}$  (285 pm). Daher ist jedes Nb-Atom nicht weiter als 5 pm von der aus vier O<sup>i</sup>-Atomen gebildeten Ebene entfernt (innerhalb des O<sub>12</sub>-Kuboktaeders). Somit besteht ein wesentlicher Unterschied zu den Nb<sub>6</sub>X<sub>12</sub>-Clustern mit X = Cl oder Br, bei denen die Abstände  $d_{\text{Nb-Nb}}$  viel kleiner als  $\sqrt{2} \times d_{\text{Nb-X}}$  sind, so daß das M<sub>6</sub>-Oktaeder relativ zum X<sub>12</sub>-Kuboktaeder stark kontrahiert ist. Wegen dieses topologischen Unterschieds sind Nb<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Cluster eher für eine Kondensation über die apicalen Atome geeignet als die entsprechenden Cluster der Halogene, unabhängig von der Tatsache, daß ein Ligandendefizit

leichter mit (zweiwertigem) Sauerstoff als mit (einwertigem) Halogen zu erreichen ist.

Wie bereits erwähnt, bilden O-Atome, Nb<sub>6</sub>-Oktaeder und, falls vorhanden, große Atome der elektropositiven Metalle A (A = Na, K, Rb, Sr, Ba, La, Eu) eine dichte Packung. Kleinere M-Atome besetzen tetraedrische (M = Al, Si, Mg, Mn), oktaedrische (M = Nb, V, Mg, Mn) und trigonal-bipyramidale Lücken (M = V, Nb) innerhalb der O-Untergitter. Diese zusätzlichen Atome stabilisieren die Strukturen und wirken als Elektronendonoren für die Nb<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Cluster.

Im folgenden wird das Prinzip der gemeinsam dichtesten „Kugelpackungen“ näher erläutert. Die bekannten Strukturtypen können mit wenigen Bauelementen beschrieben werden. Wie üblich lassen sich die dicht gepackten Anordnungen von Kugeln in 3<sup>6</sup>-Netze<sup>[57]</sup> zerlegen, wobei in den hier diskutierten Strukturen vier Sorten von Schichten auftreten. Die erste ist nur aus O-Atomen, die zweite aus A- und O-Atomen und die dritte aus O-Atomen und Nb<sub>6</sub>-Oktaedern aufgebaut. Die vierte Sorte enthält O-Atome und A-Atome zusammen mit Nb<sub>6</sub>-Oktaedern. Von den beiden letzteren ist eine unendliche Zahl unterschiedlicher Anordnungen und Zusammensetzungen denkbar. Die bislang gefundenen Arten von Schichten sind in den Abbildungen 4a–e dargestellt. Schichten, die in den Abbildungen 4a und 4b gezeigt sind, haben ein Nb<sub>6</sub>/O-Verhältnis von 1:3 bzw. 1:6. Sie repräsentieren die beiden Grenzfälle mit ausschließlich O<sup>i-i</sup>-Atomen (Schicht a, bei der O-Atome die Cluster verknüpfen) bzw. ausschließlich O<sup>i</sup>-Atomen (Schicht b). Ein besonders einfacher Fall mit sowohl O<sup>i</sup>- als auch O<sup>i-i</sup>-Atomen ist ein linearer Strang mit O<sup>i-i</sup>-Brücken, der die Zusammensetzung Nb<sub>6</sub>O<sub>4</sub>O<sub>2/2</sub><sup>i-i</sup> hat. Solche Stränge, die durch Reihen von A- und O-Atomen getrennt sind, findet man in den Schichten c, die die Zusammensetzung ANb<sub>6</sub>O<sub>6</sub> haben. Eine mögliche Variation ist der Abbruch der Ketten durch „Chemical Shear“<sup>[60a]</sup>, wie bei Schichten d mit nur einer O<sup>i-i</sup>-Brücke. Auch hier ist die Zusammensetzung Nb<sub>6</sub>O<sub>11</sub> + A<sub>2</sub>O = 2ANb<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Schließlich wurde auch noch eine Schicht der Sorte e gefunden, die dem Typ b insofern verwandt ist, als auch

hier alle O-Atome über Kanten des  $\text{Nb}_6\text{-Oktaeders}$  vom Typ  $\text{O}^i$  sind. Die unverknüpften Clusterbereiche sind darin mit gewinkelten  $\text{AO}_2$ -Ketten kombiniert und ergeben eine Schicht der Zusammensetzung  $\text{ANb}_6\text{O}_8$ .

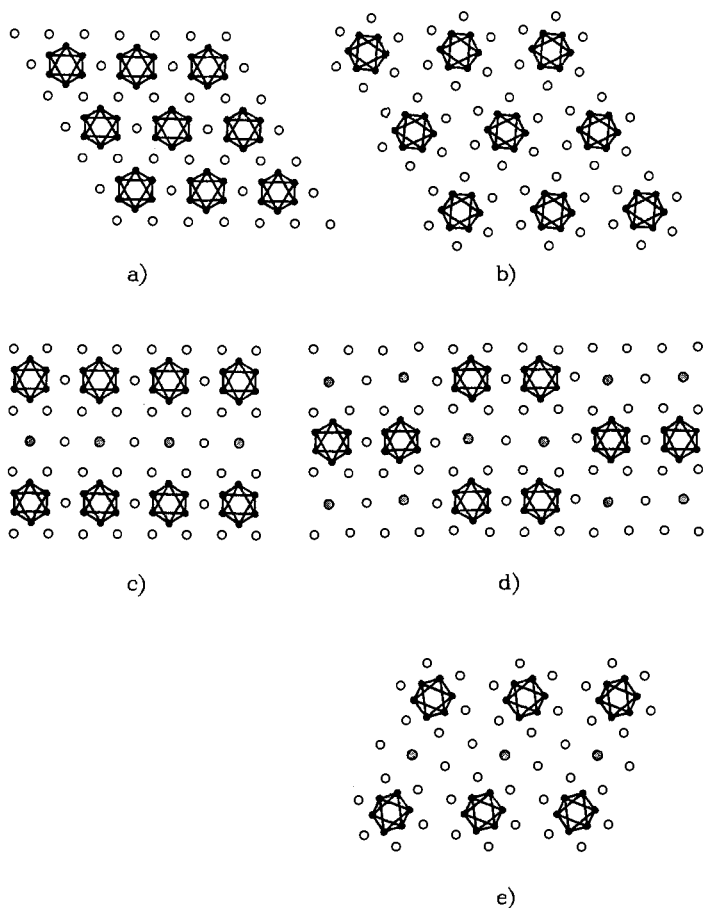


Abb. 4. Gemeinsam dicht gepackte Schichten von großen Kationen, O-Atomen und  $\text{Nb}_6\text{-Oktaedern}$ , wie sie in reduzierten Oxoniobaten mit diskreten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern gefunden wurden.

Bestimmte (triviale) Regeln sind bei der Stapelung der einzelnen Schichten zu beachten. Die Sorten a–e müssen nach Art einer kubischen Packung von benachbarten Schichten so umgeben sein, daß jeweils drei O-Atome die  $\text{Nb}_6\text{O}_6$ -Einheit ober- oder unterhalb zu einem  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster ergänzen. Die reine Packung von Schichten der Sorte a führt zwangsläufig zur Struktur von  $\text{NbO}$ . Für die im folgenden gezeigten metallreichen Oxoniobate mit diskreten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern sind die Schichten a–e immer von reinen O-Atom- oder  $\text{AO}_x$ -Schichten umgeben.

Zur Vereinfachung der Beschreibung der existierenden Strukturen von Verbindungen ist es hilfreich, die Strukturen in Schichtpakete zu zerlegen, welche sich aus den eben diskutierten Einzelschichten zusammensetzen. Alle bisher gefundenen Schichtpakete sind in Abbildung 5 zusammengefaßt. Von besonderem Interesse sind die Pakete der Sorte I, die  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster enthalten, wobei der zur Notation hinzugefügte Index a–e den Typ der zentralen Schicht gemäß Abbildung 4 anzeigt. Es werden jedoch keine Unterschiede in Bezug auf die umgebenden Schichten gemacht, die reine O- oder  $\text{AO}_x$ -Schichten sein können. Diese Unterschiede ergeben sich aus der Verknüpfung mit den Schichtpaketen II–IV.

Schichtpaket	I	II	III	IV
O	—	O	O	$\text{AO}_x$
a–e	—	O	$\text{AO}_x$	$\text{AO}_x$
O	—			
O	—		III'	
b–e	—		$\text{AO}_x$	
$\text{AO}_x$	—		O	
$\text{AO}_x$	—			
a–e	—			
$\text{AO}_x$	—			

Abb. 5. Schematische Darstellung von charakteristischen Schichtpaketen dicht gepackter Schichten in Verbindungen mit diskreten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern (siehe Text).

**Schichten a:** Die Strukturen von  $\text{M}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Mg}$ )<sup>[19, 21]</sup> und  $\text{Na}(\text{V}_{3-x}\text{Nb}_x)\text{Nb}_6\text{O}_{14}$ <sup>[62]</sup> (idealisiert  $\text{NaV}_2\text{Nb}_7\text{O}_{14}$ ) enthalten Schichtpakete des Typs  $\text{I}_a$  (Abb. 6 und 7). Die besonders einfache Anordnung in  $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$  ist gut geeignet, das Notationssystem zu erläutern. Aus der

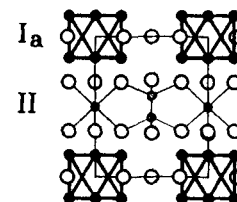


Abb. 6. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$  auf (100) im Bereich von  $-0.5 \leq x \leq +0.5$ . Kleine graue Kreise repräsentieren Mg-Atome zwischen Paketen II.  $\text{MgO}_4$ -Tetraeder und  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder sind hervorgehoben.

Folge der Pakete  $\text{I}_a, \text{II} \dots$  ergibt sich, daß Schicht a von reinen O-Atom-Schichten umgeben ist. Die Schichtpakete  $\text{I}_a$  sind primitiv gepackt. Innerhalb der Pakete II besetzen die Mg-Atome je ein Viertel der Tetraeder- und Oktaederlücken in der Weise, daß die  $\text{MO}_6$ -Oktaeder und  $\text{MO}_4$ -Tetraeder nur über Spitzen miteinander verknüpft sind. Die Struktur von  $\text{Na}(\text{V}_{3-x}\text{Nb}_x)\text{Nb}_6\text{O}_{14}$  ist mit der Folge  $\text{I}_a, \text{III}, \text{III}' \dots$  zu beschreiben. Die Schichten O,  $\text{AO}_x$ , O der Pakete III, III' sind hexagonal gepackt. Dies führt zu trigonalen Bipyramiden, deren Zentren von Nb-Atomen besetzt sind sowie zu Paaren flächenverknüpfter  $\text{O}_6$ -Oktaeder, die jeweils V-Atome enthalten, also zur Bildung von  $\text{V}_2\text{O}_9$ -Clustern. Derartige

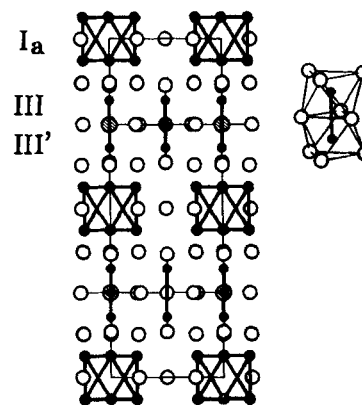


Abb. 7. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{NaV}_2\text{Nb}_7\text{O}_{14}$  auf (100) im Bereich von  $-0.5 \leq x \leq +0.5$  zusammen mit der Projektion eines  $\text{V}_2\text{O}_9$ -Clusters.

$M_2X_9$ -Cluster findet man beispielsweise auch in Halogeniden des Typs  $Cs_3M_2Cl_9$  ( $M = Cr, Mo, W$ )<sup>[60b, 61]</sup>. In den  $M_2Cl_9$ -Clustern werden die M-Atome im Falle von  $M = Mo$  oder  $W$  so ausgelenkt, daß kurze M-M-Bindungen von 261 bzw. 251 pm entstehen. Das Fehlen von M-M-Bindung für  $M = Cr$  ist an einer Auslenkung in die entgegengesetzte Richtung erkennbar ( $d_{Cr-Cr} = 313$  pm). Der  $V_2O_9$ -Cluster weist zwar die gleiche Topologie wie der Cr-Komplex auf, jedoch ist der V-V-Abstand so kurz (256 pm), daß man dennoch eine M-M-Bindung annehmen muß. Die Abstände der V-Atome zu den O-Atomen der gemeinsamen Fläche sind mit 207 pm länger als die zu den anderen O-Atomen mit 199 pm.

**Schichten b:** Sechs Strukturtypen, die Schichtpakete vom Typ  $I_b$  enthalten, sind bisher gefunden worden. Sie kristallisieren alle in trigonalen Raumgruppen mit fast gleichen Längen der  $a$ -Achsen (777–784 pm). Die Zahl der Schichten pro Elementarzelle in einer Struktur ergibt sich durch Division der Länge der  $c$ -Achse durch den mittleren Abstand zweier benachbarter Schichten ( $\approx 235$  pm).

Die einfache Folge  $I_b, III, III' \dots$  findet man in der Struktur von  $BaSiNb_{10}O_{19}$ <sup>[63]</sup>; die isotype Verbindung  $KSiNb_{10}O_{19}$ <sup>[33]</sup> ist ebenfalls bekannt (Abb. 8). Einzelne Nb-

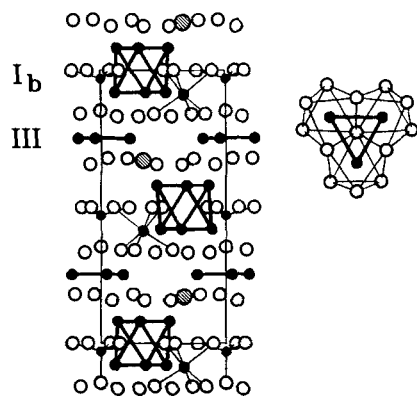


Abb. 8. Projektion der Kristallstruktur von  $BaSiNb_{10}O_{19}$  auf (210) zusammen mit der Projektion eines  $Nb_3O_{13}$ -Clusters ( $d_{Nb-Nb} = 282$  pm).

Atome besetzen Oktaederlücken und Si-Atome Tetraederlücken innerhalb der Schichtpakete  $I_b$ . Weitere Nb-Atome füllen die Oktaederlücken in  $III'$ . Die gemeinsamen Kanten dieser Koordinationsoktaeder sind leicht aufgeweitet (314 pm) und die Nb-Atome bilden  $Nb_3$ -Dreiecke mit kurzen Nb-Nb-Abständen (282 pm).  $MSiNb_{10}O_{19}$  enthält somit neben den  $Nb_6O_{12}$ -Clustern einen zweiten Cluster ( $Nb_3O_{13}$ ). Auch die  $M_3O_{13}$ -Baugruppe kennt man schon seit langem von Oxomolybdaten des Formeltyps  $M_2Mo_3O_{13}$  mit  $M = Li, Zn, Sc, Ni$  etc.<sup>[64, 65]</sup>, die eine variable Zahl von Valenzelektronen (6 bis 8) in M-M-bindenden Zuständen aufweisen<sup>[66, 67]</sup>. Eine ähnliche Variabilität der Elektronenbilanz ist für Halogenide vom Typ  $Nb_3X_8$  ( $X = Cl, Br$ )<sup>[68, 69]</sup> gefunden worden. Wie später gezeigt wird, kann in den reduzierten Oxoniobaten der  $Nb_3O_{13}$ -Cluster als Elektronenpuffer wirken.

Zur Synthese von  $KSiNb_{10}O_{19}$  ist eine ausreichende Menge Si notwendig. Andernfalls wird  $K(Si_xNb_{1-x})Nb_{10}O_{19}$ <sup>[33]</sup>, eine Verbindung mit fast gleicher Zusammensetzung, aber einer vollständig anderen Struktur gebildet, die zu  $Na(Si_xNb_{1-x})Nb_{10}O_{19}$  ( $x \approx 0.75$ )<sup>[22, 70]</sup> isotyp ist (Abb. 9). In dieser

Struktur sind Schichtpakete des Typs  $I_b$  direkt miteinander verknüpft, und solche Zwillingschichtpakete alternieren mit Paketen  $III$  und  $III'$  unter Bildung einer Folge  $I_b, I_b, III, III' \dots$  Wie in  $BaSiNb_{10}O_{19}$  sind Oktaeder- und Tetraederlücken innerhalb  $I_b$  durch Nb- bzw. Si-Atome besetzt. Trotzdem gibt es einen entscheidenden Unterschied. Das Tetraeder hat eine gemeinsame Fläche mit dem benachbarten Oktaeder, und daher können beide Lücken nur alternativ mit Nb bzw. Si besetzt sein (Abb. 9). Das Verhältnis  $Si^{IV}/Nb^V$  ist ungefähr 0.75; seine Veränderung ist eine weitere Möglichkeit für eine Optimierung der Elektronenbilanz. Die Besetzung der Oktaederlücken innerhalb  $III$  und  $III'$  durch Nb-Atome folgt dem gleichen Muster wie in  $BaSiNb_{10}O_{19}$ . Die direkte Nachbarschaft zweier solcher Schichtpakete bietet aber eine weitere Möglichkeit der Clusterbildung. Sie erfolgt durch paarweise Annäherung von Nb-Atomen zwischen den Schichtpaketen ( $d_{Nb-Nb} = 274$  pm). Die  $NbO_6$ -Oktaeder sind wie in der TT-Form von  $NbO_2$  (Abb. 1 b) über gemeinsame Kanten verknüpft und ermöglichen die Bildung einer Nb-Nb-Bindung für  $Nb^{IV}$  mit  $d^1$ -Konfiguration.

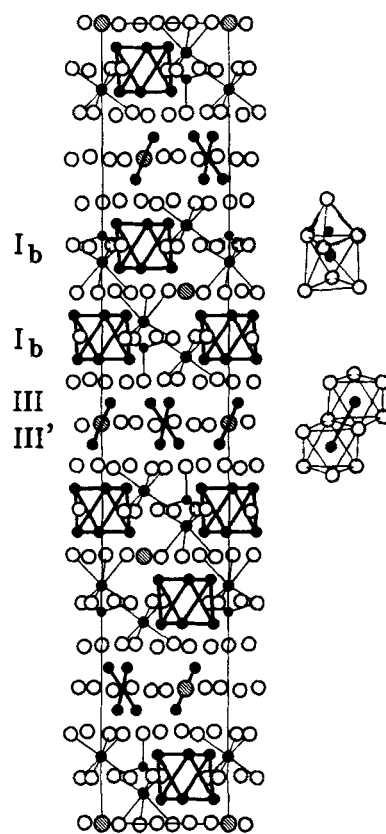


Abb. 9. Projektion der Kristallstruktur von  $Na(Si_xNb_{1-x})Nb_{10}O_{19}$  auf (210) zusammen mit der Projektion eines  $Nb_2O_{10}$ -Clusters mit der Oktaederlücke und benachbarter Tetraederlücke, welche alternativ mit Nb bzw. Si besetzt sind.

$A_3Al_2Nb_{34}O_{64}$  ( $A = Na, K$ )<sup>[22, 33]</sup> ist ein weiteres Beispiel eines Strukturtyps, der alle bislang diskutierten Strukturelemente enthält und trotz seiner Kompliziertheit das zugrundeliegende Baukastensystem veranschaulicht. Die Struktur wird durch die Folge  $I_b, III', I_b, III, I_b, III, III' \dots$  beschrieben (Abb. 10). Einzelne Nb-Atome besetzen Oktaederlücken innerhalb der Schichtpakete  $I_b$ , Al-Atome Tetraederlücken. M-M-gebundene  $Nb_2$ -Einheiten liegen wie in  $Na(Si_xNb_{1-x})Nb_{10}O_{19}$  zwischen benachbarten Schichtpa-

keten III, III' vor. Die Oktaederlücken werden wie in  $\text{BaSiNb}_{10}\text{O}_{19}$  besetzt. Allerdings sind die Nb-Nb-Abstände innerhalb der  $\text{Nb}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten mit 317 pm deutlich länger.

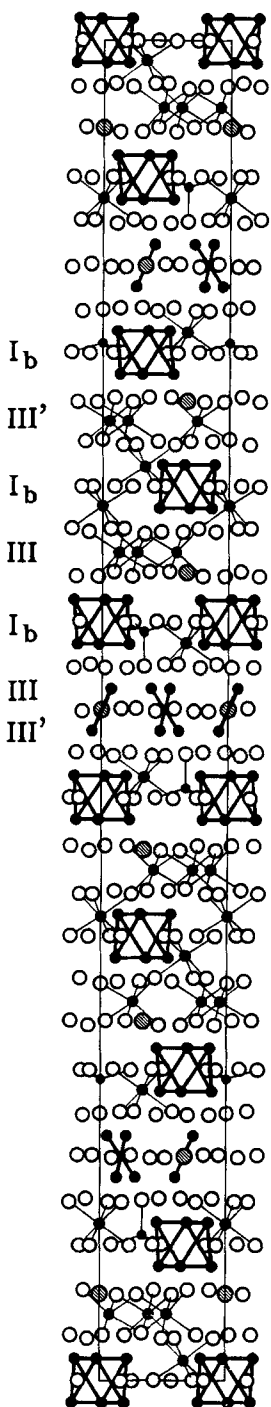


Abb. 10. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{64}$  auf (210).

In den Kristallstrukturen von  $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{Nb}_{20.8}\text{O}_{44}$ <sup>[11]</sup> und  $\text{M}_4(\text{SiNb})_2\text{Nb}_{35}\text{O}_{70}$  (M = K, Rb)<sup>[33, 71]</sup> sowie von  $\text{Ba}_2\text{Nb}_{15}\text{O}_{32}$ <sup>[32]</sup> tritt ein neues Strukturelement auf (Abb. 11–13). Das Vorliegen direkt benachbarter  $\text{AO}_6$ -Schichten führt zur Bildung eines Schichtpaketes der Sorte IV. Lediglich ein Siebtel der darin enthaltenen Oktaederlücken können besetzt werden, woraus sich höher oxidierte Verbindungen mit einem Verhältnis  $\text{O}/\text{Nb} \geq 2.0$  ergeben, im Gegensatz zu den vorher diskutierten Verbindungen mit  $\text{O}/\text{Nb} < 2.0$ . Die relativ schwache Verknüpfung zwischen den Schichten eines Paketes IV führt immer zu plättchenförmigen

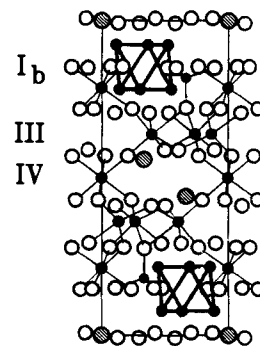


Abb. 11. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{Nb}_{20.8}\text{O}_{44}$  auf (210).

gen Kristallen und einer leichten Spaltbarkeit parallel zu IV. Diese schwächere Bindung zwischen den Schichten hat aber nicht nur mechanische, sondern auch chemische Konsequenzen. Der Abstand zwischen  $\text{AO}_6$ -Schichten und somit auch die Größe der einen Oktaederlücke ist variabel. Deren Besetzung durch Nb-Atome in verschiedenen Oxidationsstufen (IV, v oder zwischenvalent) führt zu einem weiteren Elektronenpuffer in reduzierten Oxoniobaten.

Die Besonderheit eines bereits besprochenen Puffers, der  $\text{Nb}_3\text{O}_{13}$ -Einheit, tritt im Falle von  $\text{Rb}_4(\text{SiNb})_2\text{Nb}_{35}\text{O}_{70}$ <sup>[71]</sup> zutage. Wie aus Abbildung 12 hervorgeht, gibt es darin zwei verschiedene solcher Einheiten. Diejenigen zwischen

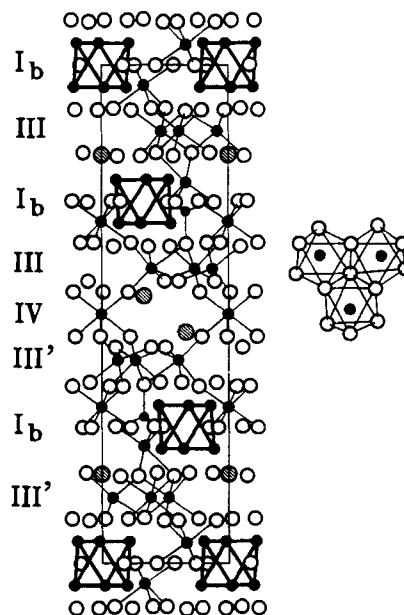


Abb. 12. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_4(\text{SiNb})_2\text{Nb}_{35}\text{O}_{70}$  auf (210) zusammen mit der Projektion einer  $\text{Nb}_3\text{O}_{13}$ -Einheit ( $d_{\text{Nb-Nb}} = 335$  pm).

Schichtpaketen I<sub>b</sub> weisen Nb-Nb-Abstände von 306 pm auf, die möglicherweise schwache Nb-Nb-Bindung andeuten, im Gegensatz zu jenen zwischen Schichtpaketen I<sub>b</sub> und IV mit  $d_{\text{Nb-Nb}} = 335$  pm. Es ist bemerkenswert, daß verkürzte Nb-Nb-Abstände innerhalb der  $\text{Nb}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten nur beobachtet werden, wenn diese zwischen Schichtpaketen der Sorte I eingebettet sind, vgl.  $\text{BaSiNb}_{10}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{Nb}_{20.8}\text{O}_{44}$  und  $\text{Ba}_2\text{Nb}_{15}\text{O}_{32}$ .

$\text{Rb}_4(\text{SiNb})_2\text{Nb}_{35}\text{O}_{70}$  zeigt eine äußerst diffizile Elektronenverteilung. Zu den eben diskutierten Puffersystemen kommt noch die Variabilität des  $\text{Si}^{\text{IV}}/\text{Nb}^{\text{V}}$ -Verhältnisses in

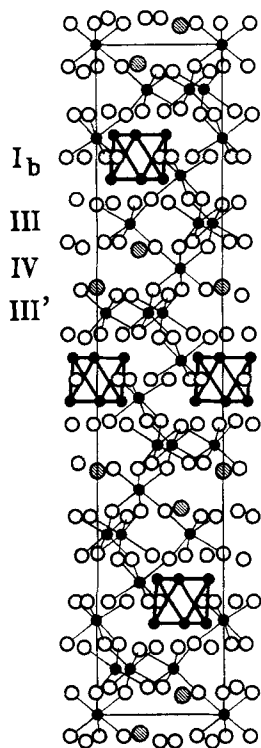


Abb. 13. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_2\text{Nb}_{15}\text{O}_{32}$  auf (210).

Tetraeder- und Oktaederlücken mit gemeinsamer Fläche hinzu, vgl. auch  $\text{Na}(\text{Si}_x\text{Nb}_{1-x})\text{Nb}_{10}\text{O}_{19}$ . Ferner kann auch eine partielle Besetzung der Kuboktaederlücken mit Rb-Atomen nicht ausgeschlossen werden. Natürlich ergeben sich daraus beträchtliche Schwierigkeiten bei der Bestimmung einer „magischen“ Valenzelektronenkonzentration für den  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster.

**Schichten c:** Die Strukturen der Verbindungen  $\text{ANb}_8\text{O}_{14}$  ( $A = \text{K}, \text{Sr}, \text{Eu}$ )<sup>[72, 28, 73]</sup> sind in Abbildung 14 gezeigt. Die Schichtpakete  $I_c$  sind einfach gepackt, so daß sich eine Translationslänge von ungefähr 930 pm für zwei Schichtpakete  $I_c$  ergibt. Das Auffüllen der jeweiligen Lücken durch

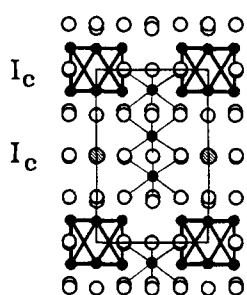


Abb. 14. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  auf (010) im Bereich von  $-0.25 \leq x \leq +0.25$ . Die  $\text{NbO}_6$ -Oktaeder sind graphisch hervorgehoben; die Schichtpakete  $I_c$  erscheinen wegen einer relativen Verschiebung um 0.5 in Blickrichtung verschieden.

Nb-Atome erfolgt in der Weise, daß zwei  $\text{NbO}_6$ -Oktaeder eine gemeinsame Ecke haben. Der Strukturteil zwischen den Clustern stellt zusammen mit den umgebenden A-Atomen einen Ausschnitt aus der Perowskitstruktur dar. Später werden noch mehr solcher Beispiele im Zusammenhang mit kondensierten Clustern beschrieben.

**Schichten d:** Größere Gegenkationen in Verbindungen der Formel  $\text{ANb}_8\text{O}_{14}$  ( $A = \text{Ba}, \text{La}$ ) führen zu Strukturen, die sich von der von  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  unterscheiden. Von  $\text{BaNb}_8\text{O}_{14}$  wurde zwar auch eine isotype Form beobachtet, die aber so ungeordnet ist, daß sie sehr breite Linien im Röntgenpulver-

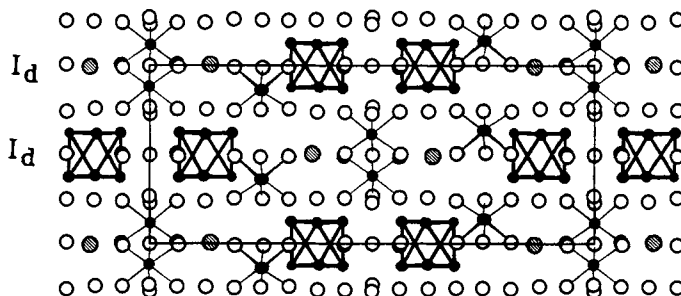


Abb. 15. Projektion der vollständig geordneten Kristallstruktur von  $\text{BaNb}_8\text{O}_{14}$  auf (100) im Bereich von  $-0.25 \leq x \leq +0.25$ . Die Schichtpakete  $I_d$  erscheinen wegen einer relativen Verschiebung um 0.5 in Blickrichtung verschieden.

diagramm zeigt<sup>[30]</sup>. Sorgfältiges Abkühlen während der Präparation führt zu einer neuen Struktur, die entweder noch leichte Unordnung aufweisen kann (C-zentrierter Gittertyp<sup>[30]</sup>) oder aber vollständig geordnet ist (primitives Gitter<sup>[32]</sup>). Die geordnete Form von  $\text{BaNb}_8\text{O}_{14}$  mit einer einfachen Stapelfolge von Paketen der Sorte  $I_d$  ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Ketten der über Atome der Sorte  $\text{O}^{i-1}$  verknüpften  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster, wie sie in  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  vorkommen, werden nach jeweils zwei Clustern unterbrochen. Diese Art von Scherung unterbricht auch die lineare Anordnung der Ba-Atome und hat zur Folge, daß das umgebende  $\text{O}_{12}$ -Kuboktaeder größer als zwischen Schichtpaketen  $I_c$  ist.  $\text{LaNb}_8\text{O}_{14}$ <sup>[72]</sup> konnte bislang nur in einer noch ungeordneten Form dargestellt werden.

**Schichten e:** Schließlich wurden Schichtpakete  $I_e$  in  $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$ <sup>[29]</sup> gefunden (Abb. 16). Im Unterschied zur Struktur von  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  sind die  $\text{Nb}_6$ -Oktaeder darin noch weiter voneinander entfernt, da überhaupt keine Brücken des Typs  $\text{O}^{i-1}$  mehr auftreten. Vier zusätzliche Nb-Atome

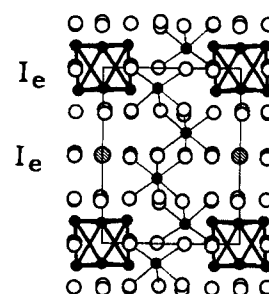


Abb. 16. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$  auf (001) im Bereich von  $-0.25 \leq x \leq +0.25$ . Die Schichtpakete  $I_e$  erscheinen wegen einer relativen Verschiebung um 0.5 in Blickrichtung verschieden.

besetzen Oktaederlücken. Diese vier  $\text{NbO}_6$ -Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu einem Kettenfragment verknüpft. Der zentrale Nb-Nb-Abstand beträgt 294, die beiden äußeren Abstände 313 pm. Die endständigen Nb-Atome eines solchen Kettenfragments haben aber relativ kurze Abstände zu den Nb-Atomen der Cluster (309 pm), im Gegensatz zu den entsprechenden Abständen in  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$ , die beträchtlich länger sind (330 pm).

Damit sind die Strukturen beschrieben, die diskrete, über O-Brücken verknüpfte  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster enthalten.

## 4.2. Kondensierte $\text{Nb}_6$ -Oktaeder

$\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster können in einer, zwei oder drei Dimensionen kondensieren. Obwohl eine recht große Anzahl solcher



Verbindungen in den letzten vier Jahren gefunden wurde, ist  $K_4Al_2Nb_{11}O_{21}$  [74, 75] die einzige mit einem oligomeren Cluster. Diese Verbindung enthält zwei  $Nb_6$ -Einheiten, die über eine gemeinsame Spitze kondensiert sind und mit den umgebenden O-Atomen einen  $[Nb_{11}O_{20}]O_1^{10}$ -Cluster bilden (Abb. 17). Die Nb-Nb-Abstände vom zentralen Nb-Atom zu acht benachbarten Nb-Atomen betragen 289 pm und sind deutlich länger als die restlichen im Cluster (280 pm bzw. 284 pm).

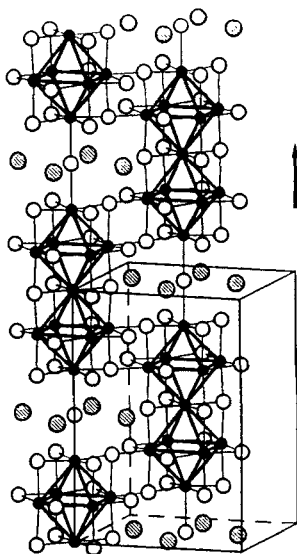


Abb. 17. Elementarzelle mit einem charakteristischen Ausschnitt aus  $K_4Al_2Nb_{11}O_{21}$ .

Jeder Cluster ist über  $O^{1-2}$ -Brücken mit acht benachbarten Clustern zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Die aus dieser Verknüpfung resultierenden kurzen Nb-Nb-Abstände von 308 pm zwischen Clustern werden später genauer analysiert. In  $z$ -Richtung sind diese Cluster recht schwach über zwei lineare  $O^{1-2}$ -Brücken gebunden [76]. K- und Al-Atome besetzen Lücken innerhalb des dreidimensionalen Clustergerüsts.

Ähnlich wie bei Verbindungen mit diskreten  $Nb_6O_{12}$ -Clustern kann auch die Struktur von  $K_4Al_2Nb_{11}O_{21}$  als gemeinsam dichte Packung von K- und O-Atomen zusammen mit den  $Nb_6$ -Einheiten aufgefaßt werden. Die Anordnung kann in Säulen mit einer alternierenden Anordnung des  $Nb_{11}O_{30}$ -Clusters und einem Fragment der Perowskitstruktur zerlegt werden.

Überträgt man die bei den diskreten  $Nb_6O_{12}$ -Clustern diskutierten Strukturprinzipien, so kann man sich eine andere Art von Verwachsung (Intergrowth) zwischen Bruchstücken des Perowskittyps und unendlich kondensierten  $Nb_6O_{12}$ -Clustern, d. h. Bruchstücken der NbO-Struktur, leicht vorstellen. Wie bereits erwähnt, führt die einfache Packung von ausschließlich  $Nb_6O_3$ -Schichten (Abb. 4a) zur NbO-Struktur. In Abbildung 18a sind drei solcher Schichten hervorgehoben. Falls eine endliche Zahl von NbO-Schichten zwischen Schichten mit O-Atomen eingebettet ist, ergeben sich Schichtpakete der allgemeinen Formel  $Nb_{3n+6}O_{3n+11}$  ( $n+1$  = Zahl der Schichten), die man durch Herausschneiden aus der NbO-Struktur parallel {111} erhält. Die Grenzfälle sind die NbO-Struktur selbst mit  $n = \infty$  und das Nb-O-Gerüst von  $Mg_3Nb_6O_{11}$  mit  $n = 0$ . Beliebige Strukturen mit  $1 \leq n \leq \infty$  sind denkbar, aber bislang noch nicht gefunden

worden. Eine ähnliche Packung von Schichten c (Abb. 4) führt zur allgemeinen Formel  $A_nNb_{4n+2}O_{6n}$ . Hier sind die Grenzfälle  $ANb_4O_6$  mit  $n = \infty$  für eine Verbindung, die mit  $A = Ba$  [31] existiert (siehe Abb. 18b) und das gleiche Nb-O-Gerüst wie  $SrNb_8O_{14}$  ( $n = 1$ ) enthält. Wiederum ist keine der denkbaren Strukturen mit  $1 < n < \infty$  bis jetzt beobachtet worden. Im Gegensatz zu der begrenzten Zahl der Strukturen mit Schichtpaketen, die parallel {111} aus der NbO-Struktur geschnitten sind, wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Intergrowth-Phasen mit Schichtpaketen parallel {100} in den Systemen K-, Sr-, Ba- und Eu-Nb-O beobachtet. Diese entpuppten sich als wahre Fundgruben für Verbindungen mit kondensierten Clustern.

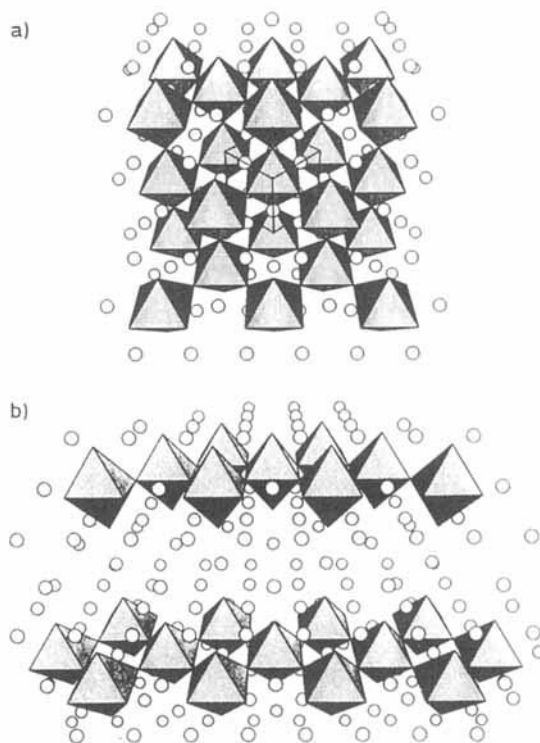


Abb. 18. Projektion der Strukturen von a) NbO längs [111] mit 3D-kondensierten  $Nb_6$ -Oktaedern und b)  $BaNb_4O_6$  längs [112] mit 2D-kondensierten  $Nb_6$ -Oktaedern.

Die Atomanordnungen von NbO [3, 77] und  $BaNbO_3$  [34, 78, 79] sind kompatibel (Abb. 19). Daher können beide in kleinsten Domänen miteinander verwachsen. Entweder ist das dreidimensionale Kondensat der  $Nb_6O_{12}$ -Cluster in NbO durch systematischen Einschub von Perowskit-Bruchstücken unterbrochen, oder Teile der NbO-Struktur

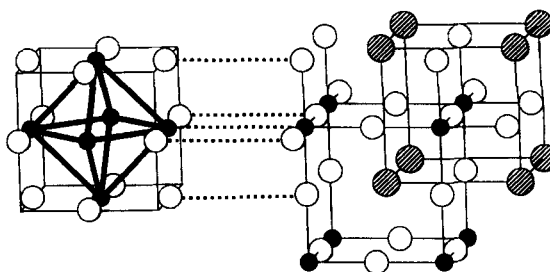


Abb. 19. Topologische Verwandtschaft der Kristallstruktur von NbO (links,  $a = 421$  pm) und  $BaNbO_3$  (rechts,  $a = 408.5$  pm mit  $Ba_{0.95}NbO_3$ ).

sind in Bereiche der Perowskitstruktur eingeschoben. Daraus resultiert eine bemerkenswert komplexe Chemie. Die Verwachsung von Perowskit- und Nb-O-Struktur längs [100] führt letztendlich zu einer kurzen Achse (410–419 pm). Diese kurze Repetitionseinheit entspricht sowohl der Höhe der Nb<sub>6</sub>- als auch der NbO<sub>6</sub>-Oktaeder und macht diese Verbindungen daher zu ausgezeichneten Kandidaten für Untersuchungen mit hochauflösender Elektronenmikroskopie (*High Resolution Electron Microscopy*, HREM).

#### 4.2.1. Der $\alpha$ -Phasoid

Die hohen Schmelzpunkte von Nioboxiden und BaO sind die Ursache für eine beträchtliche Unordnung in Oxoniobaten, wenn diese ohne Flußmittel bei „maßvollen“ Temperaturen (1300–1500 K) dargestellt werden. Das Phasendiagramm des Systems BaO-NbO-NbO<sub>2</sub> ist in Abbildung 20 gezeigt. HREM-Aufnahmen von Proben, deren Zusammen-

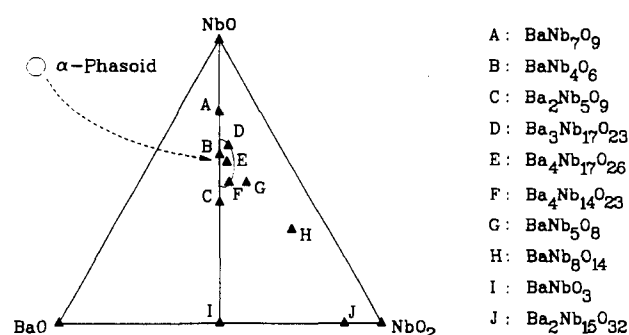


Abb. 20. Das System BaO-NbO-NbO<sub>2</sub>. Der Bereich mit der ungefähren Zusammensetzung des  $\alpha$ -Phasoids ist eingekreist.

setzungen in der Nähe der Linie NbO/BaNbO<sub>3</sub> liegen, sind in Abbildung 21 wiedergegeben. Kristallite in einem Feld nahe NbO zeigen perfekt geordnete Bereiche der NbO-Struktur, die durch einzelne Perowskitschichten unterbrochen sind (Abb. 21 a). Die Metallatome der Nb<sub>6</sub>-Oktaeder in den NbO-Schichtpaketen erscheinen als große schwarze Flecken oder als Kreuze, während die Perowskit-Schichtpakete deutlich als helle Streifen erkannt werden. Kristallite mit einem Überschuß der Perowskitkomponente sind in Abbildung 21 b gezeigt. Ausgedehnte Bereiche von Perowskit sind durch einzelne Schichten der NbO-Struktur getrennt. Das quadratische Netz der Metallatome in den Perowskitdomänen ist deutlich zu erkennen. Eine Änderung der Zusammensetzung in Richtung NbO führt zu der Verbindung Ba<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>9</sub> mit regelmäßigem schichtartigem Aufbau (Abb. 21 c). Deren Struktur wird später ausführlich diskutiert. Bewegt man sich noch weiter in Richtung auf NbO, so findet man eine bemerkenswerte Verbindung mit einem Ba/Nb-Verhältnis von ungefähr 1:4, die als homogene „Phase“ in der eingekreisten Region auf der rechten Seite der Linie BaNbO<sub>3</sub>/NbO liegt<sup>[80]</sup>.

In Kristalliten dieser Verbindung sind die zuvor diskutierten zweidimensional ausgedehnten Blöcke beider Strukturtypen in eindimensionale Fragmente aufgebrochen (Abb. 22 a). Die dunklen Kreuze entsprechen wiederum Strängen von

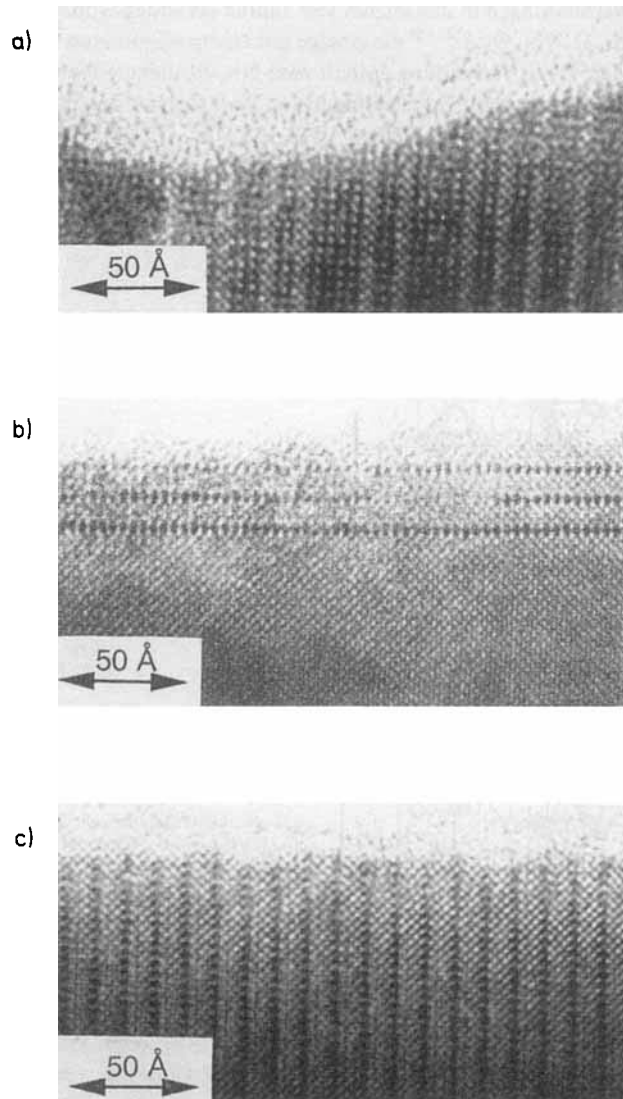


Abb. 21. a) HREM-Aufnahme eines Kristallits, der 1D-Intergrowth von Perowskit (hell) in NbO (dunkel) zeigt. b) HREM-Aufnahme eines Kristallits, der 1D-Intergrowth von NbO in BaNbO<sub>3</sub> zeigt. c) HREM-Aufnahme von Ba<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>9</sub> längs [001]. Dunkle Lamellen von NbO sind durch ein quadratisches Gitter von dunklen Flecken, die Ba- und Nb-Atomen entsprechen, durchsetzt.

Nb<sub>6</sub>-Oktaedern, während die kleineren Flecken dazwischen den Ba- und Nb-Atomen der Perowskitbereiche entsprechen. Trotz des hohen Anteils von Unordnung in den Kristalliten kann man davon ausgehen, daß die Säulen längs der Blickrichtung nicht unterbrochen sind und auch die Zahl der Defekte längs dieser Säulen sehr begrenzt ist<sup>[81–83]</sup>.

An dieser Stelle erhebt sich die Frage nach der Bedeutung des Begriffs „Phase“. Der weniger starre Begriff „Phasoid“, der von Magné<sup>[84, 85]</sup> eingeführt wurde, ist für ungeordnete Intergrowth-Strukturen sicherlich zutreffender. Eine solche ungeordnete Phase, im Ba-Nb-O-System  $\alpha$ -Phasoid genannt<sup>[82]</sup>, ist thermodynamisch instabil, bildet sich aber, da sich ihre Bildungsenthalpie nur wenig von der Bildungsenthalpie möglicher diskreter Phasen unterscheidet. Die Reaktion endet unter milden Reaktionstemperaturen mit der Bildung des  $\alpha$ -Phasoids<sup>[86]</sup>.

Die eindimensionalen Strukturelemente des  $\alpha$ -Phasoids, die sich von den schichtartigen Intergrowth-Phasen nahe NbO oder nahe BaNbO<sub>3</sub> unterscheiden, verdienen zusätzliche Aufmerksamkeit. Die verschiedenen Arten von Inter-

growth sind möglicherweise auf kleine, aber signifikante Unterschiede in der Metrik von NbO und BaNbO<sub>3</sub> zurückzuführen. So passen sich offensichtlich vereinzelte Schichten der Minoritätskomponente der Metrik der Majoritätskomponente an. Wenn dagegen das Verhältnis BaNbO<sub>3</sub>/Nb<sub>3</sub>O<sub>3</sub> nahe eins liegt, werden große und speziell zweidimensional ausgedehnte Blöcke vermieden, da sich kleine Bruchstücke der beiden Grenzstrukturen leichter einander angleichen können.

Die HREM-Aufnahmen des  $\alpha$ -Phasoids sind trotz der Komplexität leicht zu deuten. In Abbildung 22 b ist der im Gesamtbild markierte Ausschnitt vergrößert und zusammen mit den zwei möglichen Strukturmodellen (Abb. 22 c und d) gezeigt. Die kleineren Flecken in den Perowskitblöcken ent-

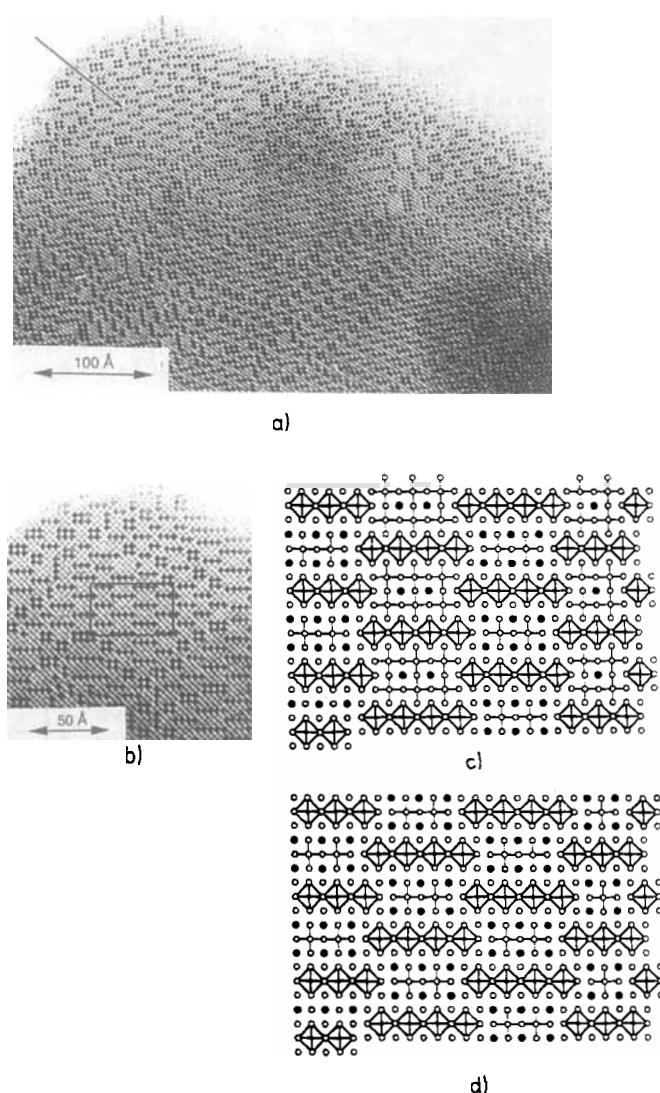


Abb. 22. a) HREM-Aufnahme des  $\alpha$ -Phasoids. Anordnungen großer dunkler Flecken oder Kreuze entsprechen NbO-Blöcken, kleinere Flecken dazwischen den Ba- und Nb-Atomen in den Perowskitblöcken. b) Vergrößerung des in a) markierten Bereichs. Zwei unterschiedliche Interpretationen des bezeichneten Bereichs sind in c) und d) dargestellt. In c) ist die Perowskitmatrix zwischen den NbO-Blöcken als kohärent angenommen, in d) sind die Perowskitblöcke zwischen den NbO-Blöcken unabhängig orientiert. Die Modelle ergeben ein Nb/Ba-Verhältnis von 5.2 in c) und 3.4 in d).

sprechen Ketten von Nb- und O-Atomen (41 bzw. 8 Elektronen) sowie Ba-Atomen (56 Elektronen) längs der Blickrichtung mit einem Abstand von ungefähr 290 pm zueinander.

Die durchschnittliche Elektronenzahl in beiden Typen von Strängen ist daher ziemlich ähnlich. Strukturmodelle mit unterschiedlicher Verteilung der Metallatome auf den projizierten Positionen ergeben daher mehr oder weniger identische Simulationen der HREM-Aufnahmen. Dies erschwert die Unterscheidung zwischen den Modellen, wie sie in den Abbildungen 22 c und 22 d gezeigt sind, doch Daten von geordneten Phasen aus Röntgenstrukturanalysen (siehe unten) und strukturelle Betrachtungen<sup>[82]</sup> bestätigen das in Abbildung 22 d wiedergegebene Modell.

In Abbildung 22 a sind Bereiche mit ziemlich geordneten Verteilungen von Blöcken einheitlicher Größe erkennbar, so daß man von „Mikrophasen“ sprechen könnte. Trotz der kleinen Ausdehnung dieser Bereiche hilft eine solche Vorstellung, den bezüglich Struktur und Zusammensetzung variablen  $\alpha$ -Phasoid besser zu verstehen. Die Mikrophasen können einfach als Glieder von vielen verschiedenen homologen Reihen betrachtet werden.

Zur Vereinfachung der Diskussion wird die nachfolgend beschriebene Notation zur Beschreibung der Cluster-Substrukturen benutzt. Die Bruchstücke der NbO-Struktur werden durch die Matrix  $[p \times q \times r]$  beschrieben, wobei die Zahlen  $p$ ,  $q$  und  $r$  die Zahl kondensierter Nb<sub>6</sub>-Oktaeder in den drei Raumrichtungen angeben. Der diskrete Nb<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Cluster wird demnach durch  $[1 \times 1 \times 1]$  und NbO durch  $[\infty \times \infty \times \infty]$  symbolisiert. Ein entsprechendes Zahlentripel  $\{s \times t \times u\}$  beschreibt die Perowskitblöcke, wobei  $s$ ,  $t$  und  $u$  sowohl der Zahl der Perowskiteinheiten als auch der Zahl der A-Atome entspricht. Gewöhnlich ist jeder NbO-Block mit einem benachbarten über O<sup>1-</sup>-Brücken verknüpft, wodurch sich ziemlich kurze Nb-Nb-Abstände von ungefähr 300 pm zwischen den Clustern ergeben. Die O<sup>1-</sup>-Verknüpfung trennt auch die Perowskitblöcke voneinander und ermöglicht so ihre phasenverschobene Orientierung.

Eine unendliche Zahl von homologen Reihen kann aus den Kombinationen  $[p \times q \times r]$  und  $\{s \times t \times u\}$  abgeleitet werden. Aus praktischen Gründen werden jedoch nur vier Serien in Betracht gezogen (Abb. 23). Entsprechend der oben gegebenen Notation werden sie durch  $[p \times q \times \infty]$  mit  $1 \leq q \leq \infty$  und  $p = \text{konstant}$  beschrieben. Steigende Werte für  $q$  entsprechen einer Zunahme der Blockgröße der NbO-Teilstruktur und, damit einhergehend, der Größe der Perowskitblöcke. Die Endglieder aller Reihen sind vom Typ  $[p \times \infty \times \infty]$  und repräsentieren Strukturen, die zweidimensional kondensierte Nb<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Cluster enthalten. Diese Strukturen gehören zur Reihe A<sub>s</sub>Nb<sub>s</sub> + 3pO<sub>3s</sub> + 3p, wobei  $s$  der Zahl der Perowskit-Schichtpakete  $\{s \times \infty \times \infty\}$  und  $p$  der Zahl der NbO-Schichtpakete  $[p \times \infty \times \infty]$  entspricht.

#### 4.2.2. Geordnete Strukturen

Die präparative Aufspaltung von Homogenitätsbereichen in konkrete geordnete Linienphasen durch sorgfältige Wahl der Darstellungsbedingungen wurde mehrfach beschrieben<sup>[87–91]</sup>. Auch einige der vorhergesagten Phasen aus den homologen Reihen reduzierter Oxoniobate (Abb. 23) sind synthetisiert worden (Tabelle 2). Die größte Vielfalt zeigen Oxoniobate mit Ba, auf die im folgenden der Schwerpunkt der Diskussion gelegt ist.

Lediglich drei Verbindungen mit eindimensional kondensierten Clustern wurden gefunden. Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>8</sub> ( $x =$

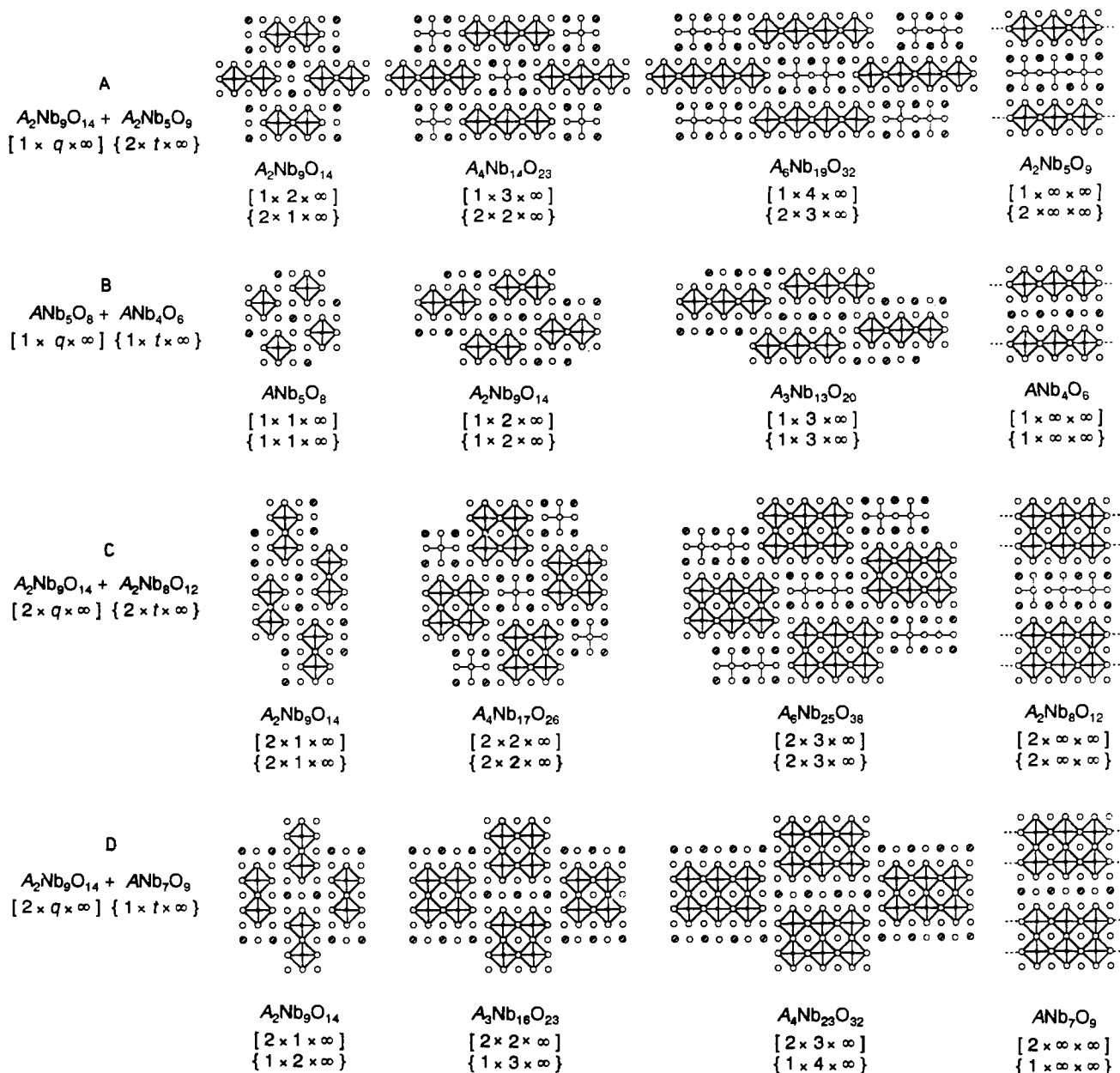


Abb. 23. Vier homologe Reihen A–D mit Intergrowth-Verbindungen von Perowskit- und NbO-Struktur. Jede homologe Reihe entspricht  $\{s \times t \times \infty\}$  mit  $s = \text{const.}$ ,  $t = 1, 2, \dots, \infty$  und  $[p \times q \times \infty]$  mit  $p = \text{const.}$ ,  $q = 1, 2, \dots, \infty$ . Die Endglieder mit  $t = q = \infty$  bilden eine eigene homologe Reihe  $A_sNb_{s+3p}O_{3s+3p}$ .

Tabelle 2. Gitterkonstanten [pm] und Eigenschaften der Verbindungen mit kondensierten  $Nb_6O_{12}$ -Clustern.

Verbindung	Raumgruppe	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>Z</i>	Farbe	elektrische Eigenschaft [a]	Lit.
$K_4Al_2Nb_{11}O_{21}$	<i>I4/mmm</i>	879.9	–	1252.7	2	schwarz	h	[32, 74, 75]
$K_4Al_2Nb_{11}O_{21-x}F_x$ ( $x \approx 0.2$ )	<i>I4/mmm</i>	878.6	–	1263.7	2	schwarz	h	[33, 74, 75]
$Ba_1-xNb_5O_8$ ( $x \approx 0.2$ )	<i>P4/m</i>	660.8	–	410.7	1	schwarz	m	[25]
$Ba_4Nb_{14}O_{23}$	<i>Cmmm</i>	2080.7	1245.2	415.1	2	schwarz	–	[93]
$Ba_{4-x}Nb_{17}O_{26}$ ( $x \approx 1.0$ )	<i>P4/m</i>	1210.0	–	418.8	1	schwarz	–	[95]
$KNb_4O_6$	<i>P4/mmm</i>	413.9	–	825.4	1	schwarz	m	[99, 100]
$BaNb_4O_6$	<i>P4/mmm</i>	418.2	–	821.3	1	schwarz	m	[26, 31, 126]
$K_2Nb_5O_9$	<i>P4/mmm</i>	413.8	–	1210.1	1	schwarz	m	[100]
$Sr_2Nb_5O_9$	<i>P4/mmm</i>	414.1	–	1204.4	1	schwarz	m	[100–102]
$Ba_2Nb_5O_9$	<i>P4/mmm</i>	417.2	–	1224.0	1	schwarz	m	[26, 31, 100]
$Eu_2Nb_5O_9$	<i>P4/mmm</i>	413.8	–	1203.7	1	schwarz	m	[73, 94]
$BaNb_7O_9$	<i>P4/mmm</i>	419.5	–	1242.6	1	schwarz	m	[97]
NbO	<i>Pm3m</i>	421.1	–	–	1	golden	m	[3, 77]

[a] h = halbleitend, m = metallisch.

(0.2)<sup>[25]</sup> enthält einzelne Ketten vom Typ  $[1 \times 1 \times \infty]$ , die mit Strängen von Perowskitseinheiten  $\{1 \times 1 \times \infty\}$  mit kuboktaedrisch von O-Atomen koordinierten Ba-Atomen alternieren (Abb. 23). Die Verbindung ist das erste Glied der Reihe B in Abbildung 23. Die vorliegende Struktur basiert auf einer Rietfeld-Verfeinerung von Neutronen-Pulverdaten, wonach die Ba-Lage unterbesetzt ist.

Dreifach-Clusterketten  $[1 \times 3 \times \infty]$  sind in  $\text{Ba}_4\text{Nb}_{14}\text{O}_{23}$ <sup>[93]</sup> gefunden worden, welches wiederum eine der in Abbildung 23 gezeigten möglichen Phasen darstellt. Diese Verbindung tritt zusammen mit dem  $\alpha$ -Phasoid auf. Dessen Struktur wurde durch HREM-Aufnahmen bestimmt; die Gitterkonstanten stammen aus Röntgenpulverdaten. Innerhalb eines jeden Perowskitblocks der Größe  $\{2 \times 2 \times \infty\}$  besetzt ein Nb-Atom eine Oktaederlücke. Viererketten  $[2 \times 2 \times \infty]$  zusammen mit Perowskitblöcken  $\{2 \times 2 \times \infty\}$  sind in  $\text{Ba}_4\text{Nb}_{17}\text{O}_{26}$ <sup>[95]</sup> gefunden worden. Das berechnete Röntgenpulverdiagramm stimmt gut mit dem beobachteten überein, jedoch sind Zweifel an der Genauigkeit der gegebenen Atomkoordinaten sicher angebracht<sup>[96]</sup>.

Exaktere Strukturdaten liegen für die Verbindungen mit zweidimensional kondensierten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern vor. Diese sind  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$ <sup>[26, 31]</sup>,  $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ <sup>[26, 31]</sup> und  $\text{BaNb}_7\text{O}_9$ <sup>[97]</sup> (Abb. 24). Sie gehören alle zur Reihe  $\Lambda_s\text{Nb}_{s+3p}\text{O}_{3s+3p}$ . Das

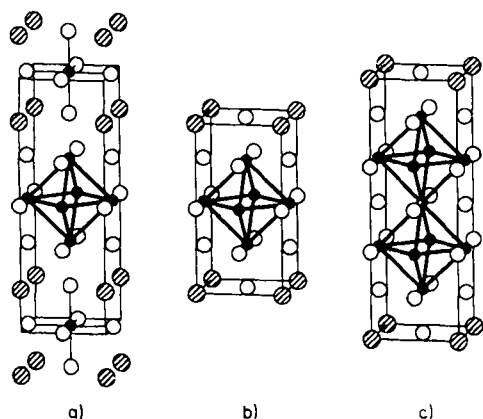


Abb. 24. Projektionen der Kristallstrukturen von a)  $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ , b)  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$  und c)  $\text{BaNb}_7\text{O}_9$  auf (100).

erste Glied mit  $s = 1$  und  $p = 1$  ist  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$ . In dessen Struktur wechseln einzelne NbO-Schichtpakete  $[1 \times \infty \times \infty]$  mit einzelnen Perowskit-Schichtpaketen  $\{1 \times \infty \times \infty\}$  ab. Die apicalen Nb-Atome in den NbO-Schichten sind gleichzeitig Bestandteil der Perowskitschichten. Ein Schritt in Richtung des ausgedehnten Perowskits  $\text{BaNbO}_3$  ist in  $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$  verwirklicht. Einzelne Schichtpakete von NbO alternieren mit Perowskit-Doppelschichten gemäß  $[1 \times \infty \times \infty]$ ,  $\{2 \times \infty \times \infty\}$  ... Nach Abbildung 24b enthalten die Perowskit-Schichtpakete zusätzlich oktaedrisch umgebene Nb-Atome. Damit haben die Ba-Atome die komplette erste und zweite Koordinationssphäre der ausgedehnten Perowskitstruktur. Auf der anderen Seite ist der entsprechende Schritt in Richtung der ausgedehnten NbO-Struktur in  $\text{BaNb}_7\text{O}_9$  realisiert. In dieser Verbindung alternieren NbO-Doppelschichten mit einzelnen Perowskitschichten gemäß  $[2 \times \infty \times \infty]$ ,  $\{1 \times \infty \times \infty\}$  ... (Abb. 24c).

Einige Verbindungen mit den zuvor beschriebenen Strukturen konnten auch mit  $\Lambda = \text{K}, \text{Sr}, \text{Eu}$  synthetisiert werden,

sicher auch wegen der Kompatibilität der Atomanordnungen und den ähnlichen Dimensionen der Zellkonstanten<sup>[98]</sup>. Dies sind „ $\text{KNb}_4\text{O}_6$ “<sup>[99, 100]</sup> und  $\text{A}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$  ( $\Lambda = \text{K}$ <sup>[100]</sup>,  $\text{Sr}$ <sup>[100, 102]</sup>,  $\text{Eu}$ <sup>[73, 94]</sup>). Die beiden letzten Verbindungen konnten auch mit zwei Arten von Kationen A,  $\text{SrBaNb}_5\text{O}_9$ <sup>[100]</sup> und  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_5\text{O}_9$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) dargestellt werden<sup>[94]</sup>.

Einkristallstrukturanalysen wurden für die Verbindungen  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$ <sup>[31]</sup>,  $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ <sup>[31]</sup>,  $\text{BaNb}_7\text{O}_9$ <sup>[97]</sup> und  $\text{Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ <sup>[101]</sup> durchgeführt. Die Lageparameter für „ $\text{KNb}_4\text{O}_6$ “<sup>[99]</sup> wurden durch Verfeinerung von Röntgenpulverdaten erhalten; lediglich Gitterkonstanten und ungefähre Atomkoordinaten sind für  $\text{K}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ <sup>[100]</sup> und  $\text{Eu}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ <sup>[73]</sup> dokumentiert. Im Hinblick auf die leichte Bildung des zuvor diskutierten  $\alpha$ -Phasoids überrascht die häufig beobachtete strukturelle Unordnung bei den Verfeinerungen nicht. Die Zusammensetzungen der Phasen können daher deutlich von den Zusammensetzungen der idealisierten Strukturen abweichen. HREM und Röntgenstrukturanalysen ergänzen einander und erst beide zusammen liefern ein Verständnis für solche Abweichungen. So zeigen beispielsweise Röntgenpulverdaten wie auch energiedisperse Mikroanalysen von einzelnen Kristalliten von „ $\text{KNb}_4\text{O}_6$ “ eine Unterbesetzung der Nb-Lage an, die sich in dem Verhältnis  $\text{Nb}/\text{K} \approx 3.4$  widerspiegelt. Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis liefern die HREM-Aufnahmen<sup>[99]</sup>. In Abbildung 25 sind Strukturdefekte zu sehen, insbesondere der Übergang eines NbO-Schichtpaketes in ein Perowskit-Schichtpaket. Das vorgeschlagene Modell für diese Art von Defekt ist in Abbildung 25 (Einschub) gezeigt. Aufgrund derartiger Defekte

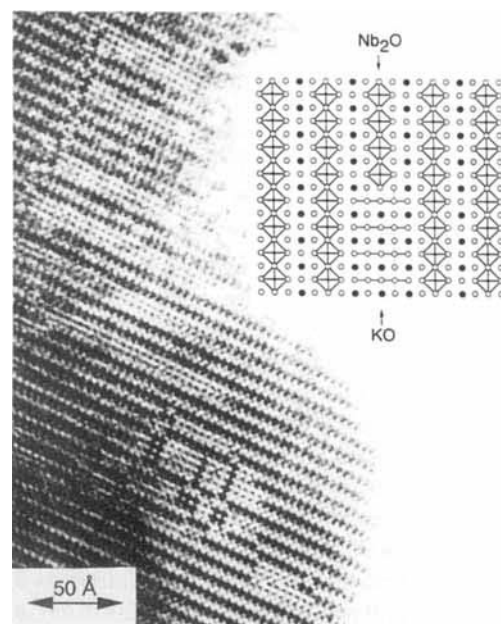


Abb. 25. HREM-Aufnahme von „ $\text{KNb}_4\text{O}_6$ “ mit geordneten und ungeordneten Bereichen. Einschub: graphische Interpretation des Übergangs von NbO- in Perowskit-Schichtpakete.

ist die Zusammensetzung der Phase als  $\text{K}_{1+x}\text{Nb}_{4-x}\text{O}_6$  mit dem experimentell bestimmten Wert  $x \approx 0.24$  anzugeben<sup>[99]</sup>. Eine weitere Art von (erwarteter) Unordnung tritt bei Kristallen von  $\text{BaNb}_7\text{O}_9$  zutage, in denen einige der NbO-Doppelschichten durch Einzelschichten ersetzt sind (Abb. 26).

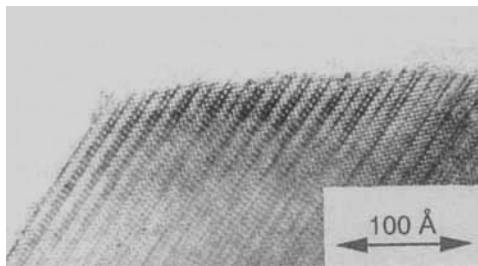


Abb. 26. HREM-Aufnahmen von  $\text{BaNb}_4\text{O}_9$  mit Defekten, die den Ersatz von  $[2 \times \infty \times \infty]$ -Paketen durch  $[1 \times \infty \times \infty]$ -Pakete zeigen.

Während HREM die Erklärung für die beobachteten Unordnungsphänomene in den reduzierten Oxoniobaten gibt, liefern Röntgenstrukturanalysen genügend genaue Strukturparameter, um beispielsweise die Analyse der gegenseitigen Anpassung von Bruchstücken der verschiedenen Strukturtypen vorzunehmen. So zeigt ein Vergleich der bekannten Bariumoxoniobate mit zweidimensional kondensierten Clustern eine Zunahme der Länge der sich entsprechenden Achsen mit dem relativen Anteil an  $\text{NbO}$ -Schichtpaketen, mit anderen Worten, dem Grad der Kondensation der  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster (Abb. 27). Der Spannungsausgleich über ei-

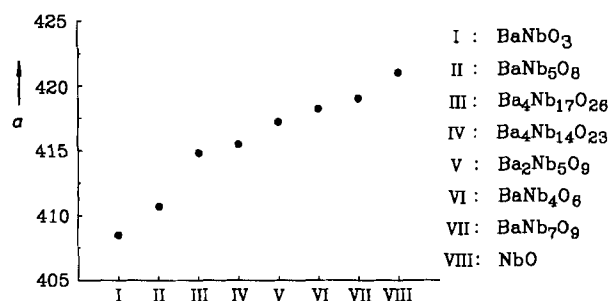


Abb. 27. Auftragung der Längen der kürzesten Achsen der reduzierten Verbindungen im Ba-Nb-O-System gegen den relativen Anteil von NbO in den Strukturen.

ne gegenseitige Anpassung der Teilstrukturen wird aus den Verzerrungen der Polyeder deutlich. Die  $\text{BaO}_{12}$ -Kuboktaeder sind in  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$ <sup>[31]</sup>,  $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ <sup>[31]</sup> und  $\text{BaNb}_7\text{O}_9$ <sup>[97]</sup> verglichen mit  $\text{Ba}_{0,95}\text{NbO}_3$  in der *a-b*-Ebene elongiert (2%) und längs der *c*-Achse gestaucht (2%). Eine stärkere Verzerrung wurde in  $\text{Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ <sup>[101]</sup> (3.0% und 3.7%) und in  $\text{KNb}_4\text{O}_6$ <sup>[99]</sup> (3.1% und 3.5%) wegen der größeren Fehlanpassung gefunden. Die mittleren A-O-Bindungslängen liegen nahe den Werten für den reinen Perowskittyp (Tabelle 3). Die Anpassung der  $\text{NbO}_6$ -Oktaeder an die  $\text{NbO}$ -Schichtpakete in der *a-b*-Ebene ergibt Nb-O-Bindungslängen von 207.0 pm in  $\text{Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$  und 208.6 pm in  $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ .

Während man die unterschiedlichen interatomaren Abstände innerhalb der Perowskitbereiche wegen der gegenseitigen Anpassung der verschiedenen Strukturteile verstehen kann, erklären solche Überlegungen nicht die Änderungen der Nb-Nb-Abstände innerhalb der  $\text{NbO}$ -Teilstrukturen. Hier muß auch die Elektronenverteilung in den Strukturen berücksichtigt werden. Die Nb-Atome in den Perowskitphasen  $\text{ANbO}_3$  (*A* = Sr, Ba) haben die Oxidationsstufe IV. Aufgrund ähnlicher Abstände innerhalb der  $\text{NbO}_6$ -Oktaeder in  $\text{A}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$  würde man diesen Nb-Atomen zunächst auch die

Oxidationsstufe IV zuordnen, d. h., daß zehn Elektronen pro Elementarzelle wie in  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$  für M-M-Bindungen in der  $\text{NbO}$ -Teilstruktur zur Verfügung ständen. In  $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$  sind aber alle Nb-Nb-Bindungen erkennbar kürzer als in  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$  (Tabelle 3). Dieser Unterschied weist auf eine

Tabelle 3. A-O- und Nb-Nb-Bindungslängen [pm] in Strukturen mit  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern zusammen mit A-O-Bindungslängen [pm] in Oxoniobaten mit Perowskitstruktur.

Verbindung	Mittelwert $d_{\text{A-O}}$	Bereich $d_{\text{A-O}}$	Mittelwert $d_{\text{Nb-Nb}}$	Bereiche $d_{\text{Nb-Nb}}$
Oxoniobate mit diskreten $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern	—	—	281	277–288
$\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{21}$	—	—	285	280–289
$\text{Ba}_{0,95}\text{NbO}_3$	289	289	—	—
$\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_5\text{O}_8$	293	292–293	287	286–288
$\text{BaNb}_4\text{O}_6$	291	289–296	293	291–296
$\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$	291	285–295	291	289–295
$\text{BaNb}_7\text{O}_9$	292	290–296	295	290–298
$\text{Sr}_{0,95}\text{NbO}_3$	285	285	—	—
$\text{Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$	287	277–293	289	287–293
$\text{KNbO}_3$	284	280–288	—	—
$\text{K}_{1-x/2}\text{Nb}_{4-x}\text{O}_6$	289	287–293	296	293–297
$\text{NbO}$	—	—	298	298

Elektronenübertragung  $\delta$  von isolierten Nb-Atomen auf die Nb-Atome im Cluster hin, so daß  $10 + \delta$  Valenzelektronen an M-M-Bindungen der Clusterschicht beteiligt sind. Die kürzeren Nb-O- und Nb-Nb-Bindungen in den  $\text{NbO}_6$ - bzw. den  $\text{Nb}_6$ -Einheiten von  $\text{Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$  sollten mit einer noch größeren Ladungsübertragung einhergehen. Dies führt zu der allgemeineren Frage der chemischen Bindung in reduzierten Oxoniobaten mit diskreten und kondensierten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

## 5. Strukturen, Eigenschaften und Bindungen

Die meisten reduzierten Oxoniobate sind gemischtvalente Verbindungen, d. h. sie enthalten Nb-Atome in verschiedenen Oxidationsstufen. Bei der Beschreibung der Phasen mit diskreten Clustern wurde mehrfach hervorgehoben, daß Strukturfragmente, z. B. eine  $\text{Nb}_3\text{O}_{13}$ -Einheit, als Elektronenpuffer wirken können. Wie die Diskussion der strukturellen Feinheiten der Intergrowth-Phasen zeigte, tritt Ladungsübertragung zwischen Perowskit- und  $\text{NbO}$ -Teilstrukturen auf. Für ein quantitatives Verständnis der Elektronenverteilungen in diesen Phasen ist aber eine genauere Analyse notwendig, wobei das Ziel einer solchen Analyse das Auffinden „magischer“ Zahlen für Elektronenkonzentrationen bestimmter diskreter und kondensierter Clusterstrukturen ist. Bindungslänge-Bindungsstärke- und Bandstrukturargumente in Verbindung mit beobachteten Eigenschaften sollen zu diesem Ziel führen.

### 5.1. Bindungsordnungssummen

Ein einfacher Ansatz, Bindungslängen mit Bindungsordnungen in Beziehung zu setzen, geht auf Pauling zurück<sup>[103]</sup>. Das Konzept wurde von vielen Autoren weiterentwickelt und erfolgreich angewendet, um Oxidationsstufen<sup>[104]</sup> und Elek-

tronenkonzentrationen in M-M-gebundenen Systemen zu bestimmen, wie sie z.B. in reduzierten Oxomolybdaten vorliegen<sup>[105]</sup>. Die Ableitung einer Bindungsordnung oder Bindungsstärke  $s$ , die einem experimentellen Abstand  $r$  entspricht, erfolgt üblicherweise mit Gleichung (a), wobei  $B$  auf 37 pm festgelegt ist und  $r_0$  ein empirisch bestimmter Abstand für eine Einfachbindung zwischen zwei Elementen ist<sup>[106]</sup>.

$$s = \exp[(r_0 - r)/B] \quad (a)$$

Aus 228 verschiedenen Oxoniobaten wurde der Bezugsabstand  $r_0 = 191.1$  pm für Nb-O-Bindungen mit einer Standardabweichung von 3.1 pm ermittelt. Bindungsordnungssummen wurden für viele reduzierte Oxoniobate bestimmt. Die Ergebnisse solcher Rechnungen werden für ausgewählte Beispiele zunehmender Komplexität vorgestellt und in bezug auf mögliche Schlußfolgerungen, aber auch hinsichtlich der Grenzen der Methode diskutiert.

Die grünschwarzen Verbindungen  $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$  und  $\text{Mn}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$  sind Halbleiter. Das Oxid  $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$  ist unmagnetisch, d. h. der Diamagnetismus wird durch einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus kompensiert, wie er oft bei Clusterverbindungen mit ausschließlich gepaarten Elektronen auftritt.  $\text{Mn}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$  hat ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}} = 5.83 \mu_B$ , das nahe dem für  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen erwarteten liegt. Der ionische Grenzfall  $(\text{Mg}^{2+})_3(\text{Nb}^{16/6+})_6(\text{O}^{2-})_{11}$  ergibt 14 Elektronen in M-M-bindenden Zuständen des  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clusters.

Bindungsordnungssummen für  $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{Mn}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$ ) zeigen eindeutig eine Hierarchie der Bindungsstärken. Die Durchschnittswerte der Bindungsordnungssummen für die  $\text{O}^i$ - und  $\text{O}^a$ -Atome liegen bei 2.11 bzw. 1.84 und deuten an, daß die innere Sphäre der O-Atome stark an den  $\text{Nb}_6$ -Kern gebunden ist und einen relativ starren  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}^i$ -Cluster bildet. Die Starrheit des Clustergerüsts erlaubt nur eine unvollständige Anpassung der Größen der Lücken an die  $\text{M}^{2+}$ -Ionen. Die Mg(Mn)-Atome in den Oktaeder- und Tetraederlücken haben Bindungsordnungssummen von 2.07 (2.20) bzw. 1.80 (1.98). Aus solchen Summationen der Bindungsordnungen erhält man 13.2 (13.4) Elektronen in M-M-bindenden Zuständen des  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clusters. Die rechnerische Abweichung von 14, die ihre Ursache hauptsächlich in den kurzen Nb-O<sup>i</sup>-Abständen hat, spielt auch, wie im nächsten Beispiel gezeigt, bei der Analyse extrem komplizierter Strukturen eine Rolle.

Die Kristallstruktur von  $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{64}$  (Abb. 10) enthält vier chemisch verschiedene Nb-Atome, die nach  $(\text{Nb}_6)_3$ - $(\text{Nb}_3)_2$  $(\text{Nb}_2)_3$  $(\text{Nb})_4$  in sehr unterschiedlichen Bindungsverhältnissen vorliegen. Die goldfarbene Verbindung ist halbleitend und zeigt schwachen Paramagnetismus, der dem Curie-Weiss-Gesetz nur in einem begrenzten Temperaturbereich folgt. Zwischen 20 und 200 K wurde ein Moment  $\mu_{\text{eff}} \approx 2.2 \mu_B$  pro Formeleinheit gefunden. Summationen der Bindungsordnungen liefern eine grobe Vorstellung zur Elektronenverteilung. Ähnlich wie in  $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$  haben die  $\text{O}^i$ - und  $\text{O}^a$ -Atome der  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}^i$ -Cluster gemittelte Bindungsordnungssummen von 2.12 bzw. 1.90. Die Bindungsordnungssummen für die Al-Atome (3.05) und die Nb-Atome in den  $\text{Nb}_2\text{O}_{10}$ -Einheiten (4.00) stimmen sehr gut mit den erwarteten Werten von 3.0 bzw. 4.0 überein. Die  $\text{Nb}_2\text{O}_{10}$ -Einheit ist diamagnetisch, ebenso wie die vier  $\text{NbO}_6$ -Einheiten mit fünfwertigem Niob (Bindungsordnungssummen 4.72 bzw. 4.75).

Das Curie-Weiss-Verhalten der Verbindung muß daher entweder von den  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern, den  $\text{Nb}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten oder von beiden stammen. Ein Hinweis auf die Besetzung eines M-M-bindenden Zustands in den  $\text{Nb}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten ist möglicherweise die niedrige Bindungsordnungssumme für diese Nb-Atome (4.5 anstatt 5.0), insbesondere, da trotz einer expandierten Matrix der O-Atome in  $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{64}$  die Nb-Nb-Abstände kürzer (317 pm) als in  $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{Nb}_{20.8}\text{O}_{44}$  (330 pm) sind. Die Vorstellung einer schwachen M-M-Bindung in den  $\text{Nb}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten in  $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{64}$  wird durch die Summe der Nb-O-Bindungsordnungen für die  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster untermauert. Das beobachtete magnetische Moment kann auch aufgrund antiferromagnetischer Kopplungen erniedrigt sein.

Die komplizierte Struktur von  $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{64}$  wurde gewählt, um die diffizile elektronische Balance zwischen den verschiedenen Teilen der Struktur zu zeigen. Ähnliches findet man auch in den meisten anderen Phasen mit diskreten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern. Analysen, die sich auf den ionischen Grenzfall und das Bindungslänge-Bindungsstärke-Konzept stützen, liefern die magische Zahl von ungefähr 14 Elektronen für M-M-bindende Zustände in  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern.

Mit einer Ausnahme,  $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$ , sind alle Verbindungen mit diskreten Clustern Halbleiter oder Isolatoren. Elektronendelokalisierung tritt nur in begrenzten Bereichen wie den  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern auf. Bemerkenswerterweise wird aber der erwartete Paramagnetismus für Cluster, die im ionischen Grenzfall eine ungerade Elektronenzahl (13 oder 15) haben, nicht beobachtet. Schließt man stark antiferromagnetische Kopplung in allen Phasen aus, so muß die Erklärung für das Nichtvorhandensein von Paramagnetismus in Abweichungen von der aus Röntgenstrukturanalysen abgeleiteten Zusammensetzung gesucht werden, möglicherweise auch im Zusammenbruch von Bindungslänge-Bindungsstärke-Beziehungen bei der Anwendung auf die starren Gerüststrukturen der reduzierten Oxoniobate.

Das folgende Beispiel mag dazu dienen, beide Aspekte zu beleuchten. Goldfarbenes  $\text{Na}(\text{Si}_x\text{Nb}_{1-x})\text{Nb}_{10}\text{O}_{19}$  ( $x \approx 0.75$ ) enthält zwei kristallographisch verschiedene Sorten von Na-Atomen (Abb. 12). Besonders die Na-Atome zwischen Schichtpaketen des Typs  $\text{I}_b$  besetzen eine für  $\text{Na}^+$  viel zu große Kuboktaederlücke von O-Atomen und haben eine äußerst niedrige Bindungsordnungssumme von 0.53. Bei Ionen, die ihren Oxidationszustand ändern können, wäre eine solche Abweichung von der erwarteten Bindungsordnungssumme völlig irreführend. Eine partielle Ionisierung von Na kann aber aufgrund  $^{23}\text{Na}$ -NMR-spektroskopischer Befunde ausgeschlossen werden. Die ungewöhnlich großen Auslenkungsparameter dieser Na-Atome entsprechen vielmehr hoher thermischer Bewegung und würden eine Unterbesetzung dieser Na-Lage gut verdecken. Tatsächlich gibt es einen Hinweis auf die extrinsische Natur der goldenen Farbe der Verbindung;  $\text{Na}(\text{Si}_x\text{Nb}_{1-x})\text{Nb}_{10}\text{O}_{19}$  konnte auch in Form roter, transparenter Kristalle dargestellt werden<sup>[107]</sup>.

Die in Perowskiten, z.B.  $\text{A}_x\text{MO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{M} = \text{Nb}$ ), häufig gefundene partielle Besetzung der Kuboktaederlücken kann natürlich auch bei den reduzierten Oxoniobaten auftreten. Dies erschwert die Formulierung des ionischen Grenzfalls und das Abzählen der Elektronen in M-M-bindenden Zuständen der  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster. Ähnliche Schwierigkeiten treten bei Analysen der Strukturen mit Bindungslänge-Bindungsstärke-Beziehungen auf, wobei sich Grenzen des



Konzeptes besonders bei Strukturen mit unendlich kondensierten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern offenbaren.

In Strukturen mit NbO- und Perowskit-Schichtpaketen haben die O-Atome ähnliche Bindungsordnungssummen wie in Strukturen mit diskreten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern. Ungeöhnlich hoch sind die Werte für Atome des Typs  $\text{O}^{i-i}$ , welche von vier Nb-Atomen innerhalb der NbO-Schichtpakete koordiniert sind. Sie reichen von 2.34 in  $\text{BaNb}_7\text{O}_9$  bis 2.6 in  $\text{Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ . Derart drastisch überhöhte Werte überraschen aber nicht allzusehr, da die entsprechenden O-Atome in NbO ebenfalls Bindungsordnungssummen von 2.41 haben. Der sehr hohe Wert von 2.6 in  $\text{Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$  ist ein Ergebnis des großen Unterschieds der Metrik des Perowskits  $\text{Sr}_{0.95}\text{NbO}_3$  ( $a = 402$  pm) und von NbO ( $a = 421$  pm), der einen extremen Kompromiß in der Intergrowth-Struktur erfordert. Offensichtlich können Kovalenz und starke Polarisierungseffekte die Bindungsordnungssumme eines O-Atoms bis zu einem Wert erhöhen, der für das CO-Molekül (2.6) charakteristisch ist. Unter solchen Voraussetzungen muß die Zuordnung einer Oxidationsstufe für die oktaedrisch koordinierten Nb-Atome unklar bleiben. Die Nb-O-Bindungsordnungssummen von 4.6 und 4.3 in  $\text{Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$  bzw.  $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$  weisen auf eine Elektronenübertragung von diesen Atomen in die NbO-Schichtpakete hin und legen nahe, daß diese Atome aufgrund ihrer Zwischenvalenz zur beobachteten metallischen Leitfähigkeit<sup>[126]</sup> beitragen.

## 5.2. Bandstrukturrechnungen

Bandstrukturrechnungen nach der EH-Methode<sup>[109]</sup> wurden zur Interpretation der Bindungsverhältnisse in metallreichen Oxiden, wie reduzierten Oxomolybdaten<sup>[110, 111]</sup>,  $\text{NbO}$ <sup>[112]</sup>,  $\text{LiNbO}_2$ <sup>[46]</sup> und  $\text{NaNb}_3\text{O}_6$ <sup>[56]</sup> eingesetzt. Selbstkonsistente Bandstrukturrechnungen konnten für relativ einfache Strukturen wie NbO durchgeführt werden<sup>[113]</sup> und bestätigten die EH-Ergebnisse quantitativ<sup>[114]</sup>. Zur detaillierten Analyse der komplizierten Bindungsverhältnisse und der Verteilung der Valenzelektronen in reduzierten Oxoniobaten wurden EH-Bandstrukturrechnungen<sup>[115, 116]</sup> für eine Reihe von Verbindungen mit diskreten und kondensierten Clustern durchgeführt.

Die Natur der Orbitale in diskreten  $\text{M}_6\text{Cl}_{12}$ -Clustern ist im Detail untersucht worden<sup>[117, 118]</sup>. Abbildung 28a zeigt die entsprechenden M-M-bindenden Niveaus  $a_{1g}$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{2g}$  und  $a_{2u}$  für den  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}\text{O}_6^{3-}$ -Cluster. Sie haben alle Nb-O-antibindenden Charakter. Beim  $a_{2u}$ -Zustand dominiert dieser antibindende Beitrag und führt zu insgesamt antibindendem Charakter. In dieser Hinsicht unterscheidet sich der Oxocluster vom Chlorocluster, bei dem das  $a_{2u}$ -Niveau insgesamt nichtbindend ist und daher leicht, z.B. im  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{2+}$ -Ion<sup>[119]</sup>, besetzt werden kann. Bemerkenswerterweise ist die geschlossene Konfiguration, die in der Valence-Bond-Theorie acht Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen auf den Flächen der  $\text{M}_6$ -Oktaeder<sup>[113, 118]</sup> entspricht, im Falle der Oxocluster aufgrund der starken Metall-Ligand-Wechselwirkung benachteiligt. Die Besetzung aller M-M-bindenden Zustände ist für den  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster auch experimentell nicht beobachtet worden. Vielmehr scheint die 14-Elektronen-Spezies in der Tat in Übereinstimmung mit den Rechnungen bevorzugt zu sein.

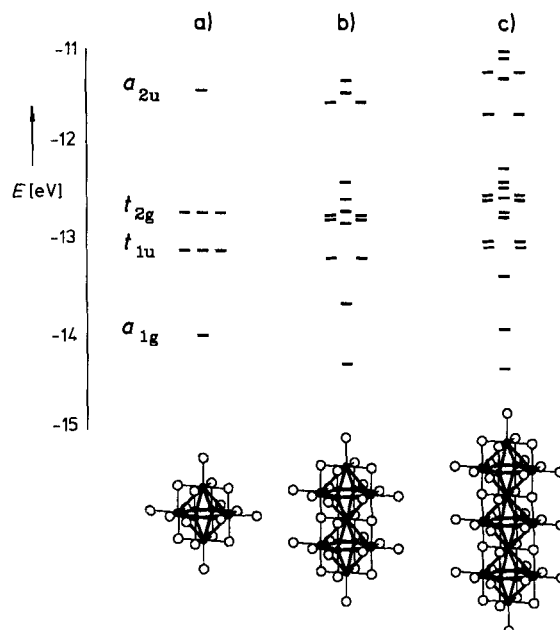


Abb. 28. Energieniveaudiagramme für die metallzentrierten Orbitale des a)  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}\text{O}_6^{3-}$ , b)  $\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}\text{O}_{10}^{3-}$  und c) des (hypothetischen)  $\text{Nb}_{16}\text{O}_{24}\text{O}_{14}^{3-}$ -Clusters. Die Diagramme wurden aus vollständigen Bandstrukturrechnungen am  $\Gamma$ -Punkt ( $k = 0$ ) erhalten. Den Rechnungen wurden entsprechende Lageparameter von a)  $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$ , b)  $\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{21}$  und c) einem aus  $\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{21}$  abgeleiteten Modell mit entsprechenden interatomaren Abständen zugrundegelegt.

Die Verzerrungen der  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster sind in allen reduzierten Oxoniobaten minimal, und daher ist das Energieniveaudiagramm des diskreten Clusters in den entsprechenden Zustandsdichten (DOS = Density Of States) der Oxoniobate mit diskreten Clustern leicht zu erkennen. Die in Abbildung 29 gezeigte Bandstruktur von  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  dient als Beispiel. Die projizierte Zustandsdichte für die Nb-Atome des

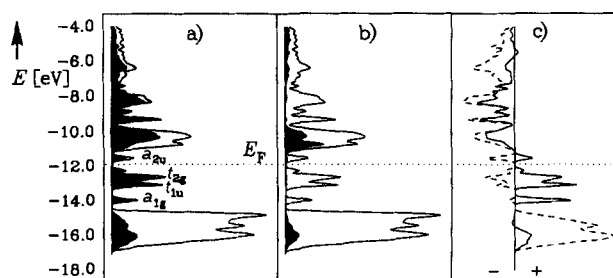


Abb. 29. a) Zustandsdichte für  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  mit der Projektion für die Nb-Atome der Cluster (schwarz). Die entsprechenden Energie-Niveaus des diskreten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clusters sind ebenfalls eingezeichnet. b) Projektion der Zustandsdichte für die oktaedrisch umgebenen Nb-Atome (schwarz) und c) COOP-Kurven für die Nb-Nb-Wechselwirkungen (durchgezogen) und Nb-O-Wechselwirkungen (gestrichelt) in den  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern.

Clusters zeigt recht schmale Bänder unterhalb des Fermi-Niveaus bei ungefähr  $-14$ ,  $-13$ , und  $-12.5$  und  $-12.2$  eV, die den sieben tief liegenden Zuständen des diskreten Clusters entsprechen. Das Band nahe  $-11.5$  eV entspricht dem  $a_{2u}$ -Orbital. Die Dominanz der Nb-O-Wechselwirkungen innerhalb des Clusters führt zu insgesamt antibindendem Charakter für dieses Band, wie in der entsprechenden Überlappungs-populations(COOP)-Kurve (COOP = Crystal Orbital Overlap Population<sup>[110]</sup>) zu erkennen ist (Abb. 29c). Die opti-



male Stabilität der Verbindung ist also mit 14 Valenzelektronen in Nb-Nb-bindenden Bändern erreicht, die vollständig aufgefüllt sind, im Einklang mit der Zustandsdichte und dem halbleitenden Verhalten der Verbindung. Der Nb<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Cluster in SrNb<sub>8</sub>O<sub>14</sub> enthält alle 14 Elektronen ohne erkennbare Übertragung negativer Ladung auf die oktaedrisch umgebenen Nb-Atome, vgl. Abbildung 29b. Die Bänder nahe dem Fermi-Niveau enthalten offensichtlich keine Beiträge von diesen Nb-Atomen.

Die Situation ändert sich erst, wenn mehr als 14 Elektronen für M-M-Bindungen in einem Nb<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Cluster zur Verfügung stehen. Dann können andere Bänder gefüllt werden, die Wechselwirkungen zwischen Clustern, Clustern und benachbarten Nb-Atomen oder zwischen oktaedrisch koordinierten Nb-Atomen beinhalten. Die Verbindung NaNb<sub>10</sub>O<sub>18</sub> ist ein solches Beispiel, bei der das dem *a*<sub>2u</sub>-Niveau entsprechende Band teilweise besetzt ist, zusätzlich aber auch das d-Band, das von den oktaedrisch koordinierten Nb-Atomen stammt (Abb. 30). Die metallische Leitfähigkeit der Verbindung läßt sich daher verstehen. Die entsprechenden COOP-Kurven zeigen stark bindende Wechselwirkungen zwischen den d-Orbitalen der oktaedrisch umgebenen Nb-Atome innerhalb des Kettenfragmentes (siehe oben), nicht aber mit den Nb-Atomen der Nb<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Cluster (Abb. 30c).

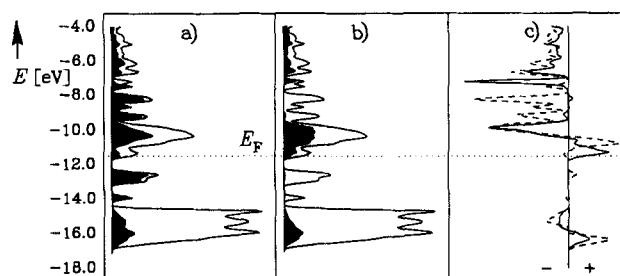


Abb. 30. Gesamte Zustandsdichte für NaNb<sub>10</sub>O<sub>18</sub> a) mit der Projektion für die Nb-Atome der Cluster (schwarz), b) mit der Projektion für die oktaedrisch umgebenen Nb-Atome (schwarz) und c) COOP-Kurven für ausschließlich Nb-Nb-Wechselwirkungen der oktaedrisch umgebenen Atome untereinander (durchgezogen) sowie mit Nb-Atomen der Cluster (gestrichelt).

Bandstrukturrechnungen für metallisches BaSiNb<sub>10</sub>O<sub>19</sub> (Abb. 31) zeigen, daß Nb-Nb-bindende Bänder besetzt sind, die sowohl den Nb<sub>6</sub>O<sub>12</sub>- als auch den Nb<sub>3</sub>O<sub>13</sub>-Clustern zuzuordnen sind. Die d-Zustände der übrigen oktaedrisch umgebenden Nb-Atome liegen weit über dem Fermi-Niveau, und daher sollten diese Atome in der Oxidationsstufe v vorliegen.

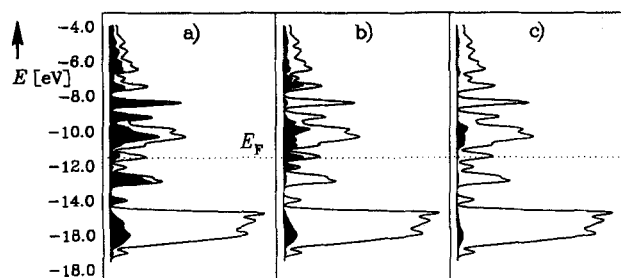


Abb. 31. Gesamte Zustandsdichte für BaSiNb<sub>10</sub>O<sub>19</sub> mit einer Projektion für a) die Nb-Atome der Cluster (schwarz), b) die Nb-Atome der Nb<sub>3</sub>O<sub>13</sub>-Einheit (schwarz) und c) die verbleibenden oktaedrisch umgebenen Nb-Atome (schwarz).

Zur Diskussion der Bindungsverhältnisse in Nb<sub>3</sub>O<sub>13</sub>-Einheiten mit verschiedenen Nb-Nb-Abständen, wie sie in BaSiNb<sub>10</sub>O<sub>19</sub>, Rb<sub>4</sub>(SiNb)<sub>2</sub>Nb<sub>35</sub>O<sub>70</sub> und Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Nb<sub>34</sub>O<sub>64</sub> vorliegen, werden die entsprechenden COOP-Kurven herangezogen (Abb. 32). Das bekannte Energieniveauschema (*a*<sub>2</sub><sup>u</sup>, *e*<sup>u</sup>, *a*<sub>1</sub><sup>u</sup>) für die entsprechenden molekularen Einheiten<sup>[117]</sup> wird nur in der COOP-Kurve der Nb<sub>3</sub>-Einheit in BaSiNb<sub>10</sub>O<sub>19</sub> mit kurzen Nb-Nb-Abständen (282 pm) widerspiegelt. Die Nb-Nb-bindenden Zustände der Nb<sub>3</sub>-Einheiten sind zu etwa 60% gefüllt. Dies entspricht etwa vier Valenzelektronen, anstatt sechs bis acht, die man üblicherweise bei Oxomolybdaten wie M<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>6</sub><sup>[130]</sup> findet. Die entsprechende COOP-Kurve für Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Nb<sub>34</sub>O<sub>64</sub> (*d*<sub>Nb-Nb</sub> = 317 pm) weist nur ein unstrukturiertes, schwach Nb-Nb-bindendes Band auf, das wenig über dem Fermi-Niveau liegt (Abb. 32b). Eine ähnliche Situation liegt in Rb<sub>4</sub>(SiNb)<sub>2</sub>Nb<sub>35</sub>O<sub>70</sub> vor, wo die Nb<sub>3</sub>-Einheiten zwischen den Schichtpaketen I<sub>b</sub> relativ kurze Nb-Nb-Abstände von 306 pm haben. Für die andere Sorte Nb<sub>3</sub>-Einheiten in dieser Verbindung (*d*<sub>Nb-Nb</sub> = 335 pm) liegt in der COOP-Kurve (Abb. 32c) der Nb-Nb-antibindende Zustand unter dem entsprechenden Nb-Nb-bindenden Zustand. Die Nb-O-Nb-Wechselwirkung ist in einem solchen Fall stärker als die direkte Nb-Nb-Wechselwirkung, ein Phänomen, das auch bei Verbindungen gefunden wird, die im CdI<sub>2</sub>-Typ kristallisieren und keine direkte M-M-Bindung zeigen<sup>[120]</sup>.

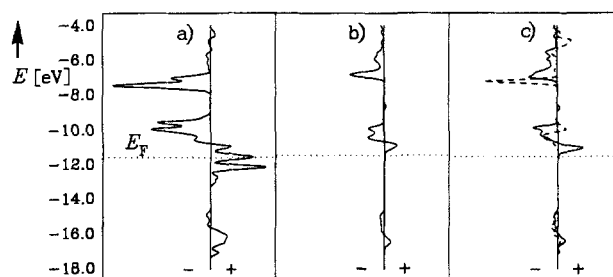


Abb. 32. COOP-Kurven für Nb-Nb-Wechselwirkungen in Nb<sub>3</sub>O<sub>13</sub>-Einheiten in a) BaSiNb<sub>10</sub>O<sub>19</sub> (*d*<sub>Nb-Nb</sub> = 282 pm), b) Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Nb<sub>34</sub>O<sub>64</sub> (*d*<sub>Nb-Nb</sub> = 315 pm) und c) Rb<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Nb<sub>35</sub>O<sub>70</sub> (*d*<sub>Nb-Nb</sub> = 306 pm (durchgezogen) und *d*<sub>Nb-Nb</sub> = 335 pm (gestrichelt)).

Bei einer Übertragung dieser Betrachtungsweise auf Strukturen mit kondensierten Clustern ist Vorsicht angebracht. Alle EH-Rechnungen wurden mit den gleichen Parametern für die verschiedenartigen Nb-Atome gemacht<sup>[116]</sup>. Da die oktaedrisch umgebenen Nb-Atome jedoch eine viel höhere Ladung als die Nb-Clusteratome haben, sind die Energien ihrer d-Zustände in der Rechnung im Verhältnis zu den Energieniveaus der Clusteratome erhöht. Bei einer relativen Verschiebung in der Größenordnung von einigen Zehntel Elektronenvolt (eV) wäre die partielle Besetzung von Bändern, die den *a*<sub>2u</sub>-Zuständen in BaSiNb<sub>10</sub>O<sub>19</sub>, Rb<sub>4</sub>(SiNb)<sub>2</sub>Nb<sub>35</sub>O<sub>70</sub> und Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Nb<sub>34</sub>O<sub>64</sub> entsprechen, ein Artefakt, und die d-Zustände der oktaedrisch koordinierten Nb-Atome nahe dem Fermi-Niveau wären tatsächlich mehr oder weniger gefüllt<sup>[131]</sup>. Diese Einschränkungen gelten ebenfalls für die graduelle Elektronenverteilung zwischen den Nb-Atomen der Cluster und den oktaedrisch umgebenen Nb-Atomen in NaNb<sub>10</sub>O<sub>18</sub>.

Als erster Schritt einer Kondensation von Nb<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Clustern kann der zuvor beschriebene Nb<sub>11</sub>O<sub>21</sub>-Cluster in

$K_4Al_2Nb_{11}O_{21}$  aufgefaßt werden, dessen M-M-bindende Niveaus in Abbildung 28 b wiedergegeben sind. Dieses Energieniveaudiagramm spiegelt sich erwartungsgemäß in der Zustandsdichte einer vollständigen Bandstruktur für  $K_4Al_2Nb_{11}O_{21}$  (Abb. 33 a) wider und zeigt die weitgehende Lokalisation der deshalb dispersionslosen Clusterzustände. Aus der Kombination von  $t_{2g}$ -Orbitalen zweier Monomere resultiert ein  $e'$ -Orbital für diesen Cluster, das ungefähr die Energie der aus  $a_{2u}$ -Orbitalen abgeleiteten Zustände hat<sup>[174]</sup>. Nach den COOP-Kurven in Abbildung 33 b haben diese Orbitale, ähnlich den  $a_{2u}$ -Orbitalen des monomeren Clusters, Nb-Nb-bindenden und stark Nb-O-antibindenden Charakter. Da es zwölf tiefliegende Niveaus gibt, erreicht dieser Cluster mit 24 Elektronen seine optimale elektronische Stabilität.

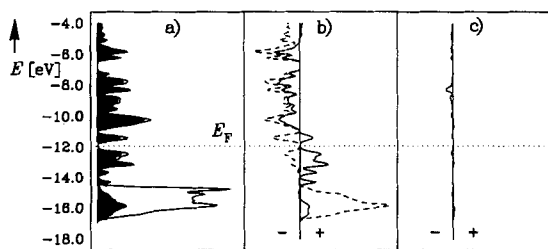


Abb. 33. a) Gesamte Zustandsdichte für  $K_4Al_2Nb_{11}O_{21}$  mit der Projektion für die Nb-Atome der Cluster (schwarz). b) COOP-Kurven für die Nb-Nb-Intra-Cluster- und Nb-O-Wechselwirkungen (gestrichelt) und c) für die Nb-Nb-Inter-Cluster-Wechselwirkungen.

Die Struktur von  $K_4Al_2Nb_{11}O_{21}$  ist gut zur Analyse von Inter-Cluster-Bindungen geeignet. Auf die zugehörigen kurzen Nb-Nb-Abstände von 305 pm über gemeinsame  $O^3-O^4$ -Kanten wurde bereits hingewiesen. Die COOP-Kurve (Abb. 33 c) für die Nb-Nb-Wechselwirkungen zwischen Clustern zeigt, daß die Inter-Cluster-Bindung verglichen mit der Intra-Cluster-Bindung vernachlässigbar klein ist. Das Gleiche gilt für die kurzen Nb-Nb-Abstände zwischen den Clusterketten in  $BaNb_5O_8$  (305 pm), so daß man annehmen kann, daß auch zwischen den eindimensionalen NbO-Bruchstücken im  $\alpha$ -Phasoid keine M-M-Bindung vorliegt.

Ein Vergleich mit  $TiO$  liegt nahe, da dessen Struktur sich von  $Ti_6O_{12}$ -Clustern ableitet, die wie in  $BaNb_5O_8$  über Spitzen der  $Ti_6$ -Oktaeder zu Ketten kondensiert sind<sup>[5, 132]</sup>. Die Bindungssituation ist aber verschieden, da es zwischen Ti-Atomen benachbarter Ketten starke Ti-Ti-Bindungen gibt. Noch extremer ist es bei der Kettenverbindung  $Ti_5Te_4$ , deren Struktur auf spitzenverknüpften  $Ti_6Se_8$ -Clustern<sup>[133]</sup> basiert. Dort dominieren sogar die Ti-Ti-Bindungen zwischen benachbarten Ketten, und ein Teil der Ti-Ti-Bindung innerhalb der Ketten fehlt.

Die Bindungsverhältnisse im hypothetischen, linearen trimeren Cluster leiten zur Diskussion von unendlich kondensierten Clustern über. Das Energieniveaudiagramm für diesen  $Nb_{16}O_{28}O_{14}^3$ -Cluster, dessen Nb-Nb- und Nb-O-Abstände auf die des dimeren Clusters normiert wurden, ist in Abbildung 28 c gezeigt. Die Nb-Nb-bindenden Zustände gruppieren sich um die Energiewerte der Niveaus für den  $Nb_6O_{12}O_6^3$ -Cluster. 17 Zustände mit Nb-Nb-bindendem Charakter liegen unterhalb und 8 wegen starker Nb-O-antibindender Wechselwirkung oberhalb der Energie der d-Orbitale für das freie Nb-Atom (–12.1 eV). Ein solcher trimere

Cluster sollte daher die optimale Stabilität mit 34 Valenzelektronen in M-M-bindenden Zuständen haben.

Bei der Diskussion von  $BaNb_5O_8$  wurde ein erster Schritt in Richtung auf Strukturen mit unendlich kondensierten Clustern bereits gemacht. Alle Verbindungen dieser Kategorie sind metallisch. Die Bandstruktur der Kettenverbindung  $BaNb_5O_8$  (Abb. 34) zeigt immer noch den „Fingerabdruck“ der Zustände des diskreten Clusters. Die Energielücke, die

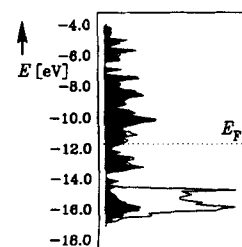


Abb. 34. Gesamte Zustandsdichte für  $BaNb_5O_8$  mit der Projektion für die Nb-Atome der Cluster (schwarz).

bei –12 eV für den mono-, di- und trimeren Cluster (Abb. 28) erkennbar ist, hat sich, in Übereinstimmung mit der metallischen Eigenschaft von  $BaNb_5O_8$ , geschlossen. Eine ähnlich optimierte Bandfüllung wie bei  $BaNb_5O_8$  mit unendlichen Ketten wurde für die Schichtverbindung  $BaNb_4O_6$  gefunden (Abb. 35). Mit weniger Elektronen wäre der Ener-

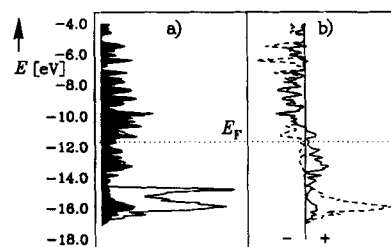


Abb. 35. a) Gesamte Zustandsdichte für  $BaNb_4O_6$  mit der Projektion der Nb-Atome der Cluster (schwarz). b) COOP-Kurven für die Nb-Nb- und Nb-O-Wechselwirkungen (gestrichelt).

giegewinn durch M-M-Bindung nicht vollständig ausgenutzt, mehr Elektronen würden stark Nb-O-antibindende Bänder besetzen. Eine der grundlegenden Fragen in der Diskussion der verwandten Struktur von  $Ba_2Nb_5O_9$  ist die Elektronenverteilung zwischen der Clusterschicht und den oktaedrisch umgebenen Nb-Atomen. Nach der Bandstruktur liegen die Bänder, die aus den d-Zuständen der letzteren Atome hervorgehen, über dem Fermi-Niveau und sind somit leer (Abb. 36). Daraus folgt, daß die M-M-bindenden Bän-

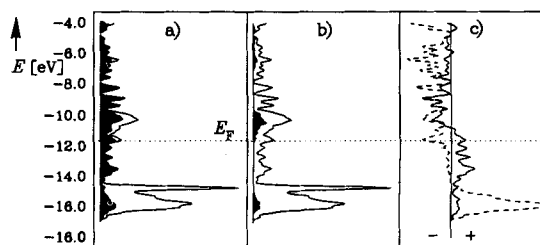


Abb. 36. Gesamte Zustandsdichte für  $Ba_2Nb_5O_9$  mit a) der Projektion für die Nb-Atome der Cluster (schwarz) und b) der Projektion für die oktaedrisch umgebenen Nb-Atome (schwarz). c) COOP-Kurven für die Nb-Nb- und Nb-O-Wechselwirkungen (gestrichelt) der Nb-Atome der Cluster.

der der  $\text{Nb}_4\text{O}_6$ -Clusterschicht in  $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$  scheinbar ein Elektron mehr (elf) als in  $\text{BaNb}_4\text{O}_9$  (zehn) enthalten. Die beobachteten durchschnittlichen Nb-O-Abstände der oktaedrisch koordinierten Nb-Atome weisen aber eher auf Vier- als auf Fünfwertigkeit dieser Atome hin. Aus Gründen, die bereits diskutiert wurden, ist das Ergebnis der Bandstrukturrechnung bezüglich der Elektronenverteilung nur mit Vorsicht zu betrachten. Aufgrund gleicher Ausgangswerte für alle Nb-Atome liegen die berechneten Energien der d-Bänder für die hoch geladenen Nb-Atome im Verhältnis zu denen für die niedrig geladenen Nb-Clusteratome zu hoch. Ein teilweiser Elektronentransfer von den Clusterschichten auf diese Ionen findet aber offensichtlich statt, woraus sich eine Oxidationsstufe  $v - \delta$  für die oktaedrisch koordinierten Nb-Atome wie in Bronzen ergibt.

Schließlich ist die Bandstruktur der bislang metallreichsten geordneten Verbindung,  $\text{BaNb}_7\text{O}_9$ , von besonderem Interesse. Die große Ähnlichkeit der Zustandsdichte von  $\text{BaNb}_7\text{O}_9$  und NbO wird beim Vergleich von Abbildung 37 mit 38 deutlich. Zwei Schichten der NbO-Struktur genügen

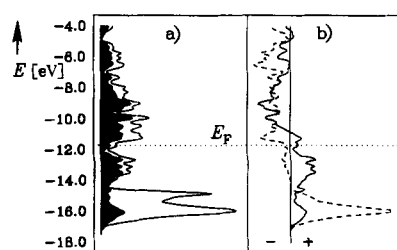


Abb. 37. a) Gesamte Zustandsdichte für  $\text{BaNb}_7\text{O}_9$  mit der Projektion für die Nb-Atome (schwarz). b) COOP-Kurven für die Nb-Nb- und Nb-O-Wechselwirkungen (gestrichelt).

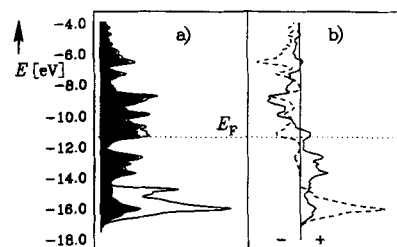


Abb. 38. a) Gesamte Zustandsdichte für NbO mit der Projektion für die Nb-Atome (schwarz). b) COOP-Kurve für die Nb-Nb- und Nb-O-Wechselwirkungen (gestrichelt).

bereits, um das Wesentliche der elektronischen Struktur von reinem NbO zu modellieren. Die COOP-Kurven zeigen eine optimale Elektronenkonzentration für beide Strukturen. Die Bänder sind gerade bis zu einem Niveau gefüllt, ab dem der Nb-O-antibindende Anteil größer als der Nb-Nb-bindende Anteil wird. Diese Situation ist mit neunzehn und drei Elektronen in M-M-bindenden Bändern für eine Formeleinheit  $\text{BaNb}_7\text{O}_9$  bzw. NbO in Einklang. Eine weitere Besetzbarkeit von M-M-bindenden Zuständen, z.B. in  $\text{BaNb}_7\text{O}_9$  durch einen partiellen Austausch von Ba durch La, scheint daher unwahrscheinlich. Dagegen könnte insbesondere in NbO eine leicht verminderte Elektronenkonzentration sicher toleriert werden, da die Bandzustände bis 0.5 eV unterhalb des Fermi-Niveaus aufgrund der Kompensation von Nb-Nb-

bindenden und Nb-O-antibindenden Beiträgen nahezu nichtbindend sind. In der Tat entspricht der experimentell gefundene partielle Austausch von Nb durch Ti in NbO diesem Ergebnis<sup>[134]</sup>.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Bandstrukturrechnungen sowohl für diskrete als auch kondensierte  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster optimale Valenzelektronenkonzentrationen liefern, die sich aus einer Balance zwischen Nb-Nb-bindenden und Nb-O-antibindenden Beiträgen ergeben. Diese optimalen Elektronenzahlen stimmen gut mit denen überein, die im ionischen Grenzfall gezählt werden.

### 5.3. Magische Elektronenzahlen

Die Strukturen der Oxoniobate mit  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Clustern überdecken das ganze Spektrum der Kondensation über Spitzen der  $\text{Nb}_6$ -Oktaeder und reichen von diskreten Clustern („nulldimensional“, 0D) über 1D-, 2D- bis hin zu 3D-kondensierten Verbänden. Daher erscheinen die Verhältnisse zunächst komplizierter als bei Oxomolybdaten<sup>[121–125]</sup> mit kantenverknüpften oder bei Molybdänchalcogeniden<sup>[9]</sup> mit flächenverknüpften  $\text{Mo}_6$ -Oktaedern, da dort nur 1D-Kondensation auftritt. Dagegen führen sowohl Kanten- als auch Flächenkondensation zum Verlust von Nichtmetallatomen vor den Kanten oder Flächen, über die die Kondensation erfolgt. Als Folge sind die Orbitale der Clusteratome in Systemen mit Kanten- und Flächenkondensation deutlich anders orientiert als im diskreten Cluster. Dagegen bleibt bei der Kondensation über Spitzen der  $\text{M}_6$ -Oktaeder die  $\text{M}_6\text{X}_{12}$ -Einheit vollständig erhalten, und nur die nach außen gerichteten Teile der M-M-bindenden Orbitale des diskreten Clusters werden zusätzlich benutzt<sup>[113]</sup>. Dies führt (nach einigem Nachdenken) direkt zur Ableitung von optimierten Elektronenkonzentrationen für den Fall der Kondensation über Spitzen.

Regeln für die optimalen Elektronenzahlen in oligomeren Clustern, die aus kantenverknüpften  $\text{Mo}_6\text{O}_{12}$ - oder flächenkondensierten  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ -Clustern aufgebaut sind, wurden bereits aufgestellt<sup>[136]</sup>. Sie ordneten die bekannten Verbindungen und wurden als Richtschnur bei der Suche nach neuen Verbindungen erfolgreich eingesetzt<sup>[135]</sup>. Diese Regeln wurden durch Zerschneiden der Ketten in  $\text{Mo}_4\text{O}_6$ - bzw.  $\text{Mo}_3\text{Se}_3$ -Fragmente (Flächen- bzw. Kantenkondensation) und Kombination der experimentell beobachteten Elektronenkonzentrationen für diese Bruchstücke mit denen einzelner  $\text{Mo}_6\text{O}_{12}$ - und  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ -Cluster abgeleitet.

Im Falle der über Spitzen kondensierten  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster ist anders vorzugehen. Schlüsselsysteme bilden dabei der diskrete  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster mit 14 Elektronen in M-M-bindenden Zuständen, also  $14/6 = 2.\bar{3}$  Elektronen für jedes der äquivalenten Nb-Atome, die Verbindung NbO mit 3D-kondensierten Clustern und 3.0 Elektronen pro äquivalentem Nb-Atom sowie der dimere  $\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}$ -Cluster mit 24 Elektronen in M-M-bindenden Zuständen und drei Sorten nicht-äquivalenter Nb-Atome. Das zentrale Nb-Atom im  $\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}$ -Cluster hat die gleiche Umgebung wie ein Nb-Atom in NbO und gibt deshalb drei Elektronen für die Dreizentren-Bindungen in insgesamt acht Flächen. Die zwei peripheren Nb-Atome sind wie im  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster gebunden und tragen daher mit  $2.\bar{3}$  Elektronen zur M-M-Bindung in jeweils vier Flächen bei. Die verbleibenden acht äquivalenten

basalen Nb-Atome müssen dann mit  $16.\bar{3}$  Elektronen ( $\approx 2.0 e^-$  pro Nb-Atom) zur M-M-Bindung beitragen, um die optimale Elektronenkonzentration von 24 für diesen Cluster zu erreichen. Das gleiche Zählchema führt zu  $2 \times 2.\bar{3}... + 2 \times 3.0 + 3 \times 4 \times 2.0 = 34.\bar{6}$  als optimale Zahl von Elektronen in M-M-bindenden Zuständen des trimeren Clusters in enger Übereinstimmung mit 17 bindenden Zuständen des berechneten Energieniveaudiagramms in Abbildung 28c.

Die Zuordnung von Elektronenzahlen für Nb-Atome mit unterschiedlicher Funktionalität gemäß Abbildung 39 führt zur einfachen Vorhersage der Elektronenkonzentrationen für alle endlich (Oligomere) und unendlich (Polymere) über Spitzen der  $M_6$ -Oktaeder kondensierten  $M_6O_{12}$ -Cluster.

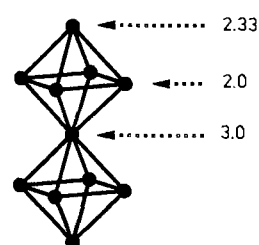


Abb. 39. Optimale Valenzelektronenzahlen für die verschiedenen Arten von Nb-Atomen in kondensierten  $Nb_6O_{12}$ -Clustern.

Tabelle 4. Magische Elektronenzahlen für kondensierte  $Nb_6O_{12}$ -Cluster.

Verbindung	Clustereinheit	ZVE [a]/Cluster berechnet	ZVE [a]/Cluster beobachtet
$Nb_6O_{12}$ -Cluster	$[1 \times 1 \times 1]$	14	13–15
$K_4Al_3Nb_{11}O_{21}$	$[1 \times 1 \times 2]$	23.67	23–24
$BaNb_5O_8$	$[1 \times 1 \times \infty]$	11	11
$Ba_4Nb_{14}O_{23}$	$[1 \times 3 \times \infty]$	31	31–32
$Ba_4Nb_{17}O_{26}$	$[2 \times 2 \times \infty]$	40	40–41
$KNb_4O_6$	$[1 \times \infty \times \infty]$	10	9
$BaNb_4O_6$	$[1 \times \infty \times \infty]$	10	10
$K_2Nb_3O_9$	$[1 \times \infty \times \infty]$	10	9
$Sr_2Nb_3O_9$	$[1 \times \infty \times \infty]$	10	10–11
$Ba_2Nb_3O_9$	$[1 \times \infty \times \infty]$	10	10–11
$Eu_2Nb_3O_9$	$[1 \times \infty \times \infty]$	10	10–11
$BaNb_7O_{13}$	$[2 \times \infty \times \infty]$	19	19
NbO	$[\infty \times \infty \times \infty]$	9	9

[a] ZVE = Zahl der Valenzelektronen in Nb-Nb-bindenden Zuständen.

Wie die Zusammenstellung in Tabelle 4 zeigt, stimmen die Voraussagen hervorragend mit den bisherigen experimentellen Befunden überein.

Eingegangen am 6. März 1992 [A 884]

- [1] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 339, 155.
- [2] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 355, 311.
- [3] G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 248, 1.
- [4] H. Schäfer, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833.
- [5] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1.
- [6] R. E. McCarley, K.-H. Lii, P. A. Edwards, L. F. Brough, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 17.
- [7] J. D. Corbett, R. E. McCarley in *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures* (Hrsg.: J. Rouxel), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 179.
- [8] H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3428.
- [9] R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 25.

- [10] R. Chevrel, M. Sergent in *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures* (Hrsg.: J. Rouxel), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 315.
- [11] D. M. Evans, L. Katz, *J. Solid State Chem.* **1973**, 6, 459.
- [12] T. Ogushi, G. N. Suresha, Y. Honjo, I. Kawano, T. Numata, Y. Hakuraku, *J. Low. Temp. Phys.* **1987**, 69, 451.
- [13] M. J. Geselbracht, T. J. Richardson, A. M. Stacy, *Nature* **1990**, 345, 324.
- [14] J. Akimitsu, J. Amano, H. Sawa, O. Nagase, K. Gyoda, M. Kogai, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1991**, 30, 1155.
- [15] Übergänge in den supraleitenden Zustand unterhalb 8 und 6 K ist in Phasen der Zusammensetzung  $Ba_{2-x}La_xNb_3O_9$  ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ) [16] gefunden worden. Der Übergang bei 8 K ist möglicherweise auf  $NbO_x$  ( $0.0 < x < 0.125$ ) zurückzuführen [17].
- [16] J. Long, J. Köhler, G. Svensson, R. K. Kremer, A. Simon, unveröffentlicht.
- [17] C. D. Wiseman, *J. Appl. Phys.* **1966**, 37, 3599.
- [18] S. Berglund, *Chem. Scr.* **1981**, 18, 73.
- [19] B. O. Marinder, *Chem. Scripta* **1977**, 11, 97.
- [20] J. Köhler, A. Simon, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 996.
- [21] R. Burnus, J. Köhler, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 536.
- [22] J. Köhler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 106.
- [23] G. Svensson, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 437.
- [24] H. Schäfer, K.-D. Dohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 299, 197.
- [25] V. G. Zubkov, V. A. Perelyayev, I. F. Berger, I. A. Kontzevaya, O. B. Makarova, S. A. Turshevskii, V. A. Gubanov, V. I. Voronin, A. V. Mirmelstein, A. E. Karkin, *Sverkhprovodimost: Fiz. Khim. Tekh.* **1990**, 3, 2121.
- [26] V. G. Zubkov, V. A. Perelyayev, I. F. Berger, V. I. Voronin, I. A. Kontzevaya, G. P. Shveikin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1990**, 312, 615.
- [27] G. Svensson, unveröffentlicht.
- [28] J. Köhler, A. Simon, S. J. Hibble, A. K. Cheetham, *J. Less-Common Met.* **1988**, 142, 123.
- [29] J. Köhler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 572, 7.
- [30] S. J. Hibble, A. K. Cheetham, J. Köhler, A. Simon, *J. Less-Common Met.* **1989**, 154, 271.
- [31] G. Svensson, J. Köhler, A. Simon, *J. Alloys Comp.* **1991**, 176, 123.
- [32] B. Hensen, S. A. Sunshine, T. Siegrist, A. T. Fiory, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 528.
- [33] R. Tischttau, Dissertation, Universität Stuttgart, **1991**.
- [34] R. Kreiser, A. Ward, *J. Solid State Chem.* **1970**, 1, 368.
- [35] D. Ridgeley, A. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6132.
- [36] F. Galasso, L. Katz, A. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5898.
- [37] A. Feltz, H. Langbein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 47.
- [38] D. Groult, J. M. Chailleux, J. Choisnet, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1976**, 19, 235.
- [39] J. M. Chailleux, D. Groult, C. Mercy, F. Studer, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1981**, 37, 122.
- [40] H. Schäfer, R. Gruehn, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 28.
- [41] A. Hibst, R. Gruehn, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1.
- [42] K. Naito, N. Kamageshira, N. Sasaki, *J. Solid State Chem.* **1980**, 35, 305.
- [43] H. Hibst, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 442, 49.
- [44] G. Meyer, R. Hoppe, *J. Less-Common Met.* **1976**, 46, 55.
- [45] G. Meyer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 424, 128.
- [46] J. K. Burdett, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1741.
- [47] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **1955**, 100, 564.
- [48] B. O. Marinder, *Ark. Kem.* **1962**, 19, 435.
- [49] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 1579.
- [50] H.-J. Schweizer, R. Gruehn, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1361.
- [51] Es ist schwierig, den Fluorgehalt in  $NaNb_3O_{6-x}F_x$  zu bestimmen, jedoch ist der maximale Wert  $x = 1.0$ . Daten für das reine Oxid  $NaNb_3O_6$  ( $x = 0$ ) sind: Raumgruppe *Immm* (Nr. 71),  $Z = 4$ ,  $a = 647.1(1)$ ,  $b = 1026.9(2)$ ,  $c = 708.7(1)$  pm (Guinier-Daten). Diffraktometer CAD4;  $MoK\alpha$ ; 330 Reflexe, 207 mit  $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$ ,  $R = 0.025$ ,  $R_w = 0.019$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 6.07 \text{ g cm}^{-3}$ . Lageparameter: Na 4e mit  $x = 0.2682(1)$ , Nb(1) 4f mit  $x = 0.2990(1)$ , Nb(2) 8l mit  $y = 0.7781(1)$ , z = 0.7298(1), O(1) 4g mit  $y = 0.1665(1)$ , O(2) 4h mit  $y = 0.6750(2)$ , O(3) 16o mit  $x = 0.7731(2)$ ,  $y = 0.3654(2)$ , z = 0.1949(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51994, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [52] S. J. Hibble, A. K. Cheetham, D. E. Cox, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2389.
- [53] P. Alemany, V. G. Zubkov, S. Alvarez, V. P. Zubkov, V. A. Perelyayev, I. Kontzevaya, A. Tyutyunnik, unveröffentlicht.
- [54] F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.* **1975**, 4, 27.
- [55] K. W. Walterson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 1485.
- [56] M. J. Calhorda, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8376.
- [57] Jeder Punkt der Netze gehört zu sechs Dreiecken. Notation nach Schläfli [58], vgl. auch [59].
- [58] W. B. Pearson, M. O'Keefe, B. G. Hyde, *Philos. Trans. Soc. London A* **1980**, 295, 553.
- [59] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley, New York, **1972**, S. 3.

- [60] a) B. G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York, 1989, S. 19; b) W. H. J. Watson, J. Waser, *Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 689.
- [61] G. J. Wessel, W. J. D. Jdo, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 466.
- [62] J. Köhler, G. Miller, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 8.
- [63] K. B. Kersting, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1991**, 93, 350.
- [64] W. H. McCarrall, L. Katz, G. B. Ansell, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5410.
- [65] G. B. Ansell, L. Katz, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 482.
- [66] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1217.
- [67] F. A. Cotton, X. Feng, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3666.
- [68] A. Simon, H. G. von Schnering, *J. Less-Common Met.* **1966**, 11, 31.
- [69] J. R. Kennedy, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2564.
- [70] Mit A = Na wurde in vielen Experimenten nur die letztere Verbindung gefunden, was neben der diffizilen Elektronenbalance die Bedeutung kritischer Größenverhältnisse unterstreicht.
- [71] J. Köhler, R. Tischttau, A. Simon, *J. Alloys Comp.* **1992**, 182, 343.
- [72] J. Köhler, R. Tischttau, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 829.
- [73] J. Köhler, R. K. Kremer, A. Simon, unveröffentlicht.
- [74] J. Köhler, A. Simon, R. Tischttau, G. Miller, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1662.
- [75]  $K_4Al_2Nb_{11}O_{21}F$ : Raumgruppe  $I4/mmm$  (Nr. 139),  $Z = 2$ ,  $a = 878.57(6)$ ,  $c = 1263.7(1)$  pm (Guinier-Daten). CAD4-Diffraktometer;  $MoK\alpha$ ; 315 mit  $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$ ,  $R = 0.097$ ,  $R_w = 0.074$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 5.35 \text{ g cm}^{-3}$ . Lageparameter: Nb(1) 2a, Nb(2) 16m mit  $x = 0.1620(2)$  und  $z = 0.1643(2)$ , Nb(3) 4e mit  $z = 0.3186$ , Al 4d, K 8j mit  $x = 0.313(1)$ , O(1) 8h mit  $x = 0.830(3)$ , O(2) 16n mit  $x = 0.335(3)$ ,  $z = 0.175(2)$ , O(3) 16m mit  $x = 0.832(2)$  und  $z = 0.328(1)$ , F 2b. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53992, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [76] Der Ersatz der Atome vom Typ  $O^{2-}$  durch F-Atome führt zur Verbindung  $K_4Al_2Nb_{11}O_{21-x}F_x$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ). Es ist nicht möglich, einen derartigen Ersatz durch Strukturanalyse zu bestimmen, er tritt allerdings klar im magnetischen Verhalten und insbesondere in den Längen der c-Achsen zu Tage, siehe Tabelle 2.
- [77] A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 843.
- [78] B. Hensen, S. A. Sunshine, T. Siegrist, R. Jimenez, *Mater. Res. Bull.* **1991**, 26, 85.
- [79] G. Svensson, P.-E. Werner, *Mater. Res. Bull.* **1990**, 25, 9.
- [80] Auf der linken Seite der Linie koexistieren  $Ba_2Nb_3O_9$ , NbO und Nb.
- [81] G. Svensson, *Solid State Ionics* **1989**, 32/33, 126.
- [82] G. Svensson, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **1990**, 1, 343.
- [83] L. Kihlberg, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, 20, 101.
- [84] A. Magnéli, *Chem. Scr.* **1986**, 26, 535.
- [85] A. Magnéli, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **1990**, 1, 1.
- [86] Ein ähnlicher Phasoid existiert im System Sr-Nb-O.
- [87] Vernier-Phasen [88] oder andere „feste Lösungen“ mit Fluoritstruktur wie das System  $CeO_2$ - $Y_2O_3$  oder die Blockstrukturen, die man bei leicht reduzierten Oxoniobaten findet, dienen als gute Beispiele [89–91]. Auf der anderen Seite können geordnete Strukturen ausgedehnte strukturelle Defekte enthalten, die dann, bei Wahl der entsprechenden Synthesbedingungen, die einzigen charakteristischen Baueinheiten einer neuen Verbindung sind, wie  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , welches vor seiner eigentlichen Darstellung als Defekt in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  erkannt worden war [92].
- [88] E. Makovicky, B. G. Hyde, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, 46, 101.
- [89] R. Wallenberg, R. Withers, D. J. M. Bevan, J. G. Thompson, P. Barlow, B. G. Hyde, *J. Less-Common Met.* **1989**, 156, 1.
- [90] K. M. Nimmo, J. S. Anderson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2328.
- [91] H. Hibst, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 442, 49.
- [92] B. Domengès, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, *Europhys. Lett.* **1987**, 4, 211.
- [93] G. Svensson, J. Köhler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [94] V. G. Zubkov, V. A. Perelyayev, D. G. Kellermann, V. E. Startseva, V. P. Dyakina, I. A. Kontzevaya, O. B. Makarova, G. P. Sveikin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1990**, 313, 367.
- [95] V. G. Zubkov, V. A. Perelyayev, G. P. Sveikin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, im Druck.
- [96] HREM-Untersuchungen belegen das Vorliegen einer stark ungeordneten Verbindung  $Ba_3Nb_6O_{23}$ , die  $[2 \times 2 \times \infty]$  und  $\{1 \times 3 \times \infty\}$  Blöcke enthält.
- [97] G. Svensson, J. Köhler, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 212.
- [98] Kubisches  $A_xNbO_3$  ( $A = \text{Sr, Ba und Eu}$ ) ist auf der A-Lage unterbesetzt mit  $0.7 \leq x \leq 0.95$  für Sr [31, 34] und  $x \approx 0.95$  für Ba und  $0.7 \leq x \leq 0.9$  für Eu [127, 128].  $KNbO_3$  kristallisiert in einer verzerrten Perowskitstruktur [129].
- [99] G. Svensson, *J. Solid State Chem.* **1991**, 90, 249.
- [100] C. F. Michelson, P. E. Rauch, F. J. DiSalvo, *Mater. Res. Bull.* **1990**, 25, 971.
- [101] G. Svensson, J. Köhler, A. Simon, *Acta Chem. Scand.* **1992**, 46, 244.
- [102] G. Svensson, *Acta Chem. Scand.* **1990**, 44, 222.
- [103] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, New York, 1960, Kap. 5, S. 145–182; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962, Kap. 7, S. 210–247.
- [104] I. D. Brown, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, 7, 359.
- [105] R. E. McCauley, *Polyhedron* **1986**, 5, 51.
- [106] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 244.
- [107] In einigen Experimenten mit NaF als Flußmittel hatten sich rote, transparente Kristalle gebildet [33]. Die Strukturverfeinerung ergab die gleichen Strukturparameter wie für die goldenen Kristalle, außer dem leicht verschiedenen  $x \approx 0.8$  und, noch wichtiger, einer ringförmigen Verteilung der Streudichte für Na um das Zentrum der zu großen kuboktaedrischen Lücke. Durch eine solche (statische) „Off-Center“-Position nimmt die Na-O-Bindungsordnungssumme von  $Na^+$  natürlich leicht zu. Der Befund erinnert an  $Na_2Si_4$ , das zuerst als schwarze Verbindung mit metallischem Glanz beschrieben wurde, bevor es in Form roter, transparenter Kristalle dargestellt werden konnte [108].
- [108] H. G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 566.
- [109] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397.
- [110] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3528.
- [111] R. A. Wheeler, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7315.
- [112] J. K. Burdett, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3101.
- [113] O. K. Andersen, S. Satpathy in *Basic Properties of Binary Oxides* (Hrsg.: A. Dominguez, J. Castaing, R. Marquez), Publ. Univ. Sevilla, **1983**, S. 21.
- [114] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, 19, 329.
- [115] EH-Näherung [109].  $H_{ij}$ -Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3686; Tight-binding-Ansatz: M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6093; spezielle k-Punkte: R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, 30, 391. R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7240.
- [116] Parameter für die EH-Rechnungen: Atomorbital-Energien  $H_{ij}$  [eV] (Koeffizienten  $\zeta_i$ ): O: 2s – 32.3 (2.275), 2p – 14.8 (2.275), Bs: 6s – 6.62 (1.214), 6p – 3.92 (1.214), Si: 3s – 17.3 (1.383), 3p – 9.2 (1.383), Al: 3s – 12.3 (1.167), 3p – 6.50 (1.167), Mg: 3s – 9.0 (1.100), 3p – 4.50 (1.100), Nb: 5s – 10.1 (1.89), 5p – 6.86 (1.85), 4d – 12.10 (4.08) Doppel- $\zeta$ -Funktionen wurden für Nb benutzt:  $C_1$  0.6401,  $\zeta_2$  1.64 und  $C_2$  0.5516.
- [117] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 10.
- [118] S. F. A. Kettle, *Theor. Chim. Acta* **1965**, 3, 211.
- [119] B. Spreckelmeyer, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 386, 27.
- [120] G. Miller, Iowa State University, persönliche Mitteilung.
- [121] C. C. Torardi, R. E. McCauley, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3963.
- [122] R. Hoffmann, R. Hoppe, K. Bauer, K. J. Range, *J. Less-Common Met.* **1990**, 161, 279.
- [123] A. Simon, W. Mertin, H. Mattausch, R. Gruehn, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 22, 845.
- [124] S. J. Hibble, A. K. Cheetham, A. R. L. Bogle, H. R. Wakerly, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3295.
- [125] P. Gougeon, P. Gall, R. E. McCauley, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 1585.
- [126] S. A. Davydov, B. N. Goshchitskii, E. A. Karkin, A. V. Mirmelstein, V. I. Voronin, V. D. Parkhomenko, V. G. Zubkov, V. A. Perelyayev, I. F. Berger, I. A. Kontzevaya, *Int. J. Mod. Phys. B* **1990**, 4, 1531.
- [127] J.-P. Fayolle, F. Studer, G. Desgardin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1975**, 13, 57.
- [128] G. V. Bazuev, G. P. Shveikin, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1985**, 30, 1497.
- [129] L. Katz, H. D. Megaw, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 639.
- [130] C. C. Torardi, R. E. McCauley, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 476.
- [131] G. Miller, Iowa State University, persönliche Mitteilung.
- [132] D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostons, A. S. Malin, *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 307.
- [133] F. Gronvold, A. Kjekshus, F. Raaum, *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 930.
- [134] G. Brauer, H. Morawietz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 317, 13.
- [135] R. Dronskowski, A. Simon, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 758.
- [136] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 159.