

**Über metallreiche Halogenide und
Chalkogenide früher Übergangsmetalle:
Synthesen, Strukturen, Eigenschaften**

Vom Fachbereich 6 (Chemie–Geographie)

der

Gerhard-Mercator-Universität-GH Duisburg

zur Erlangung der *venia legendi* im

Lehrgebiet ANORGANISCHE CHEMIE

genehmigte Habilitationsschrift

von

Dr. rer. nat. Martin Köckerling

aus

Olsberg

Genehmigt am:

16. Februar 2001

Die experimentellen und theoretischen Untersuchungen,
die zu den in der vorliegenden Arbeit
zusammengestellten Ergebnissen geführt haben,
wurden in der Zeit von November 1994 bis Januar 2000
im Fachbereich 6, Fachgebiet Festkörperchemie
im Institut für Synthesechemie
der Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg,
sowie während zweier Aufenthalte im Arbeitskreis von
Prof. Dr. J. D. Martin an der North Carolina State University
(Raleigh NC, USA) im Juni 1996 und November 1998
durchgeführt.

Meinem verehrten Mentor und Lehrer,
Herrn Prof. Dr. G. HENKEL
möchte ich herzlichst für all seine Unterstützung,
Diskussionsbereitschaft und Hilfe danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Hintergrund	15
2	Allgemeines und experimentelle Methoden	17
2.1	Allgemeines	17
2.2	Präparative Methoden	17
2.2.1	Allgemeine Voraussetzungen	17
2.2.2	Käuflich erworbene Ausgangsverbindungen	18
2.2.3	Präparation und Reinigung der Ausgangsverbindungen	18
2.2.4	Festkörperchemische Cluster-Synthesen	21
2.2.5	Lösungsmittelchemische Cluster-Umsetzungen	22
2.3	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen	22
2.4	Röntgenpulveruntersuchungen nach der Guinier-Methode	23
2.5	Chemische Analysen	24
2.6	Magnetische Untersuchungen	24
2.7	Berechnung elektronischer Strukturen – Bandstrukturrechnungen	25
3	Reduzierte Zirconiumhalogenide	26
3.1	Stand der Forschung	26
3.1.1	Struktursystematik	26
3.1.2	Bindungsverhältnisse	34
3.2	Forschungsziele	38
3.3	Gemischthalogenid- $[(Zr_6Z)(Cl,I)_{12}]$ -Verbindungen	39
3.3.1	Experimentelle Einzelheiten	39
3.3.1.1	Synthesen	39
3.3.1.2	Röntgenstrukturanalysen	39
3.3.2	Ergebnisse und Diskussion	42
3.4	Gemischthalogenid- $[(Zr_6Z)(Cl,I)_{13}]$ -Verbindungen	51
3.4.1	$[(Zr_6B)(Cl_{2/2}^{i-i}Cl_{6/3}^{a-a-a}(Cl,I)_{10}^i)]$	51
3.4.1.1	Experimentelle Einzelheiten	51
3.4.1.1.1	Synthesen	51
3.4.1.1.2	Röntgenstrukturanalysen	51
3.4.1.2	Ergebnisse und Diskussion	52
3.4.2	$[(Zr_6B)Cl_{2/2}^{i-i}I_{6/3}^{a-a-a}(Cl,I)_{10}^i]$	62

3.4.2.1	Experimentelle Einzelheiten	62
3.4.2.1.1	Synthesen	62
3.4.2.1.2	Röntgenstrukturanalysen	62
3.4.2.1.3	Chemische Analyse	66
3.4.2.2	Ergebnisse und Diskussion	66
3.5	Gemischthalogenid- $[(Zr_6Z)(Cl,I)_{14}]$ -Verbindungen	76
3.5.1	$A[(Zr_6B)I_{6/3}^{a-a}-(Cl,I)_{12}^i]$	76
3.5.1.1	Experimentelle Einzelheiten	76
3.5.1.1.1	Synthesen	76
3.5.1.1.2	Röntgenstrukturanalyse von $Na[(Zr_6B)Cl_{10.9}I_{3.1}]$. .	76
3.5.1.1.3	Röntgenstrukturanalyse von $Sr_{0.5}[(Zr_6B)Cl_{11.3}I_{2.7}]$.	78
3.5.1.1.4	Chemische Charakterisierung	78
3.5.1.2	Ergebnisse und Diskussion	81
3.5.2	$A[(Zr_6B)I_{2/2}^{a-i}I_{2/2}^{i-a}I_{4/2}^{a-a}(Cl,I)_{10}^i]$	89
3.5.2.1	Experimentelle Einzelheiten	89
3.5.2.1.1	Synthesen	89
3.5.2.1.2	Röntgenstrukturanalyse von $Na[(Zr_6B)Cl_{5.9}I_{8.1}]$. .	89
3.5.2.1.3	Röntgenstrukturanalyse von $Cs[(Zr_6B)Cl_{2.2}I_{11.8}]$	91
3.5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	91
3.6	Gemischthalogenid- $[(Zr_6Z)(Cl,I)_{15}]$ -Verbindungen	99
3.6.1	Experimentelle Einzelheiten	99
3.6.1.1	Synthesen	99
3.6.1.2	Röntgenstrukturanalyse von $Cs_{1.3}[(Zr_6B)Cl_{15}]$	100
3.6.1.3	Röntgenstrukturanalyse von $Cs_3[ZrCl_5][(Zr_6B)Cl_{15}]$	100
3.6.1.4	Röntgenstrukturanalyse von $Cs_3[ZrCl_5][(Zr_6B)Cl_{14.6}I_{0.4}]$	100
3.6.1.5	Röntgenstrukturanalyse von $Cs_2[(Zr_6B)Cl_{12.1}I_{2.9}]$	103
3.6.1.6	Röntgenstrukturanalyse von $Cs_2[(Zr_6B)Cl_{10.8}I_{4.2}]$	103
3.6.1.7	Röntgenstrukturanalyse von $Cs_2[(Zr_6B)Cl_{8.8}I_{6.2}]$	106
3.6.2	Ergebnisse und Diskussion	106
3.6.2.1	$Cs_{1.3}[(Zr_6B)Cl_{15}]$	109
3.6.2.2	$Cs_3[ZrCl_5][(Zr_6B)Cl_{15}]$ und $Cs_3[ZrCl_5][(Zr_6B)Cl_{14.6}I_{0.4}]$. .	115

3.6.2.3	$\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12.1}\text{I}_{2.9}]$, $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.8}\text{I}_{4.2}]$ und $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{8.8}\text{I}_{6.2}]$	119
---------	--	-----

4	Neue molekulare Cluster-Verbindungen aus Festkörper-Precursoren	127
4.1	Neue molekulare Zirconiumverbindungen	127
4.1.1	Stand der Forschung	127
4.1.2	Forschungsziele	129
4.1.3	Experimentelle Einzelheiten	129
4.1.3.1	Festkörperchemische Cluster-Synthesen	129
4.1.3.2	Excisionsexperimente	130
4.1.3.3	Synthese von $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Br}_{18}]$	131
4.1.3.4	Synthese von $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Br}_{18}]$	131
4.1.3.5	Synthese von $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$	131
4.1.3.6	Röntgenstrukturanalyse von $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{Br}_{18}]$ (Z = Be, Fe)	132
4.1.3.7	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$	132
4.1.4	Ergebnisse und Diskussion	132
4.1.4.1	Löslichkeitsverhalten von Zr-Cluster-Verbindungen	132
4.1.4.2	$(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{Br}_{18}]$, Z = Be, Fe	135
4.1.4.3	$[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$	140
4.2	Ein neuer hochsymmetrischer Eisen-Cuban-Cluster	143
4.2.1	Experimentelle Einzelheiten	143
4.2.1.1	Synthese von $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$	143
4.2.1.2	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$	143
4.2.2	Ergebnisse und Diskussion	145
5	Seltenerdmetallhalogenide	149
5.1	Stand der Forschung	149
5.2	Forschungsziele	156
5.3	Experimentelle Einzelheiten	157

5.3.1	Berechnung der Elektronenstrukturen monokliner SE_3I_3Z - Verbindungen	157
5.4	Ergebnisse und Diskussion	159
5.4.1	Strukturvariationen innerhalb der monoklin kristallisierenden SE_3I_3Z -Verbindungen	159
5.4.2	Bandstrukturuntersuchungen	162
5.4.3	Ausblick	173
6	Metallreiche Sulfide	175
6.1	Stand der Forschung	175
6.2	Forschungsziele	177
6.3	Experimentelle Einzelheiten	178
6.3.1	Synthesen	178
6.3.2	Messung der elektrischen Leitfähigkeit	179
6.3.3	Messungen der magnetischen Suszeptibilität	179
6.3.4	Berechnung der elektronischen Bandstruktur	181
6.4	Ergebnisse und Diskussion	182
6.4.1	Synthese und Phasenverteilung	183
6.4.2	Strukturelle Eigenschaften	184
6.4.3	Elektrische Leitfähigkeitsmessungen	186
6.4.4	Magnetische Eigenschaften	188
6.4.5	Ergebnisse elektronischer Bandstrukturberechnungen	190
7	Zusammenfassung und Ausblick	195
7.1	Zusammenfassung	195
7.2	Ausblick	201
8	Liste der aus diesen Arbeiten bisher hervorgegangenen wissen- schaftlichen Publikationen	204
9	Liste der erstmalig im Rahmen dieser Arbeiten synthetisierten und strukturell charakterisierten Verbindungen	206
10	Literaturverzeichnis	208
	Dank	227

Abbildungsverzeichnis

1	Aufbau eines $[(Zr_6Z)X_{12}^iX_6^a]$ -Clusters mit Z-zentrierter oktaedrischer Metalleinheit.	27
2	Schematische Darstellung der möglichen Verknüpfungsmodi von $[(Zr_6Z)X_{12}^i]$ -Clustern	29
3	[001]-Ansicht eines Ausschnitts der Struktur von $Rb_5[(Zr_6Be)Br_{15}]$. .	30
4	MO-Wechselwirkungsdiagramm eines leeren Zr_6X_{18} -Clusters mit einem Hauptgruppenelementatom [16].	34
5	MO-Wechselwirkungsdiagramm eines leeren $[Zr_6X_{18}]$ -Clusters mit einem Nebengruppenelementatom [16].	36
6	Ansicht der $[(Zr_6Z)(Cl,I)_6^iI_{12}]$ -Cluster in $[(Zr_6Be)Cl_{1.7}I_{10.3}]$ und $[(Zr_6B)Cl_{1.3}I_{10.7}]$	43
7	[110]-Ausschnitt der rhomboedrischen $[(Zr_6Z)(X,X')_6^iX_6]$ -Struktur . .	45
8	Schematische Darstellung der inter-Cluster-Verknüpfung in der $[(Zr_6Z)Cl_{13}]$ -Struktur	54
9	[001]-Projektion der Netzwerk-Struktur von $[(Zr_6B)Cl_{11.5}I_{1.5}]$	55
10	Ein einzelner $[(Zr_6Z)(Cl,I)_{18}]$ -Cluster in $[(Zr_6B)Cl_{11.5}I_{1.5}]$	56
11	Schematische Darstellung der Strukturverwandtschaft zwischen der $[(Zr_6Z)Cl_{13}]$ - und der $[Nb_6Cl_{14}]$ -Struktur	60
12	Vergleich des experimentellen mit dem aus der Strukturverfeinerung von $[(Zr_6B)Cl_{6.4}I_{6.6}]$ berechneten Guinier-Diagramms	66
13	Ansicht der $[(Zr_6B)(I,Cl)_{18}]$ -Cluster in Kristallen von $[(Zr_6B)Cl_{6.4}I_{6.6}]$	70
14	Veranschaulichung der relativen Anordnung der Cl^{i-i} -Atome in Clustern von $[(Zr_6B)Cl_{6.4}I_{6.6}]$	71
15	Ansicht der Cluster-Verknüpfung in Kristallen von $[(Zr_6B)Cl_{6.4}I_{6.6}]$	72
16	Einzelne $[(Zr_6B)(X,X')_{18}]$ -Cluster in Kristallen von $Na[(Zr_6B)Cl_{10.9}I_{3.1}]$ und $Sr_{0.5}[(Zr_6B)Cl_{11.3}I_{2.7}]$	84
17	Perspektivische Ansicht der Elementarzelle von $Na[(Zr_6B)Cl_{10.9}I_{3.1}]$, in der die I^{a-a-a} -Verknüpfungen hervorgehoben sind.	85
18	Umgebung des Na-Kations in Kristallen von $Na[(Zr_6B)Cl_{10.9}I_{3.1}]$	87
19	Änderung des Elementarzellenvolumens mit steigendem Iodanteil auf den X^i -Positionen in $Na[(Zr_6B)Cl_{10.9}I_{3.1}]$	88

20	Ansicht der $[(Zr_6B)(X,X')_{18}]$ -Cluster in $Na[(Zr_6B)Cl_{5,9}I_{8,1}]$ und $Cs[(Zr_6B)Cl_{2,2}I_{11,8}]$	93
21	Ansicht der Cluster-Verknüpfung in der Struktur von $Na[(Zr_6B)Cl_{5,9}I_{8,1}]$ (aufgefüllte $[Nb_6Cl_{14}]$ -Variante)	96
22	Ansicht der Kationenumgebungen in den Kristallstrukturen von $Na[(Zr_6B)I_{8,1}Cl_{5,9}]$ und $Cs[(Zr_6B)I_{11,8}Cl_{2,2}]$	98
23	Ansicht der beiden symmetrieunabhängigen Cluster in $Cs_{1,3}[(Zr_6B)Cl_{15}]$	112
24	$[010]$ -Ansicht der Struktur von $Cs_{1,3}[(Zr_6B)Cl_{15}]$	113
25	Umgebung der drei Cs-Kationen $Cs_{1,3}[(Zr_6B)Cl_{15}]$	114
26	Ansicht der beiden symmetrieunabhängigen Cluster in $Cs_2[(Zr_6B)Cl_{12,1}I_{2,9}]$	123
27	Ansicht der beiden symmetrieunabhängigen Cluster in $Cs_2[(Zr_6B)Cl_{10,8}I_{4,2}]$	124
28	Ansicht der beiden symmetrieunabhängigen Cluster in $Cs_2[(Zr_6B)Cl_{8,8}I_{6,2}]$	125
29	Ansicht der Strukturen und Atombezeichnungen der isolierten $[(Zr_6Z)Br_{18}]^{4\ominus}$ -Cluster in $(1-Et-3-Me-Im)_4[(Zr_6Be)Br_{18}]$ (links) und $(1-Et-3-Me-Im)_4[(Zr_6Fe)Br_{18}]$ (rechts)	136
30	Ansicht der Molekülstrukturen des $[(Zr_6C)Br_{18}]^{4\ominus}$ - und des $[ZrBr_6]^{2\ominus}$ -Anions in Kristallen von $[Ph_4P]_6[(Zr_6C)Br_{18}][ZrBr_6]$	140
31	Anordnung der Atome des $[Fe_4S_4Cl_4]^{2\ominus}$ -Cuban-Clusters in Kristallen von $[K_4(FeCl_4)(C_{12}H_{24}O_6)_4][Fe_4S_4Cl_4]$	146
32	Anordnung der Atome der $[K_4(FeCl_4)(C_{12}H_{24}O_6)_4]^{2\ominus}$ -Ionen in Kristallen von $[K_4(FeCl_4)(C_{12}H_{24}O_6)_4][Fe_4S_4Cl_4]$	147
33	$[010]$ -Ansicht zweier Vertreter der Reihe der monoklin kristallisierenden SE_3I_3Z -Verbindungen, welche die beiden Extrema der strukturellen Variationen repräsentieren: Pr_3I_3Ru (links) mit fast idealer bioktaedrischer (BO) Anordnung der Metallatome und Y_3I_3Ru (rechts) mit flächenverknüpfter bi-quadratisch-pyramidaler Metallatomanordnung (BQP).	161

34	Seitenansicht entlang $[100]$ der Clusterketten mit BO -Metallatomanordnung in $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$ (links) und mit BQP -Anordnung in $\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ru}$ (rechts).	162
35	Verlauf der 1. Ionisationsenergie der Elemente der 3. Nebengruppe des PSE.	163
36	Gesamtzustandsdichte für BO - $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$ mit projizierten Zustandsdichten für Pr (gestrichelt) und Ru (schwarz ausgefüllt).	165
37	Kristallorbitalüberlappungspopulationskurven für Pr-Pr-, Pr-Ru-, Pr-I- und Ru-Ru-Wechselwirkungen bis zu 4.5 \AA in $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$	166
38	Gesamtzustandsdichte für BQP - $\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ru}$ mit projizierten Zustandsdichten für Y (gestrichelt) und Ru (schwarz ausgefüllt).	167
39	Kristallorbitalüberlappungspopulationskurven für Y-Y-, Y-Ru-, Y-I- und Ru-Ru-Wechselwirkungen bis zu 4.5 \AA in $\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ru}$	168
40	Schematische Darstellung der Differenz der Orbitalenergien zwischen Seltenerdelement und interstitiellen Element. Links großes und rechtes kleines ΔE	169
41	$[010]$ -Ansicht der BO - (A) und der BQP -Metallanordnungen (B), welche die Dichtestpackungen der Halogenatome und interstitiellen Atome zeigen.	172
42	Ansicht der Struktur von Nb_{21}S_8 entlang $[001]$	185
43	Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes einer mikrokristallinen Probe von Nb_{21}S_8	187
44	Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität einer mikrokristallinen Probe von Nb_{21}S_8 im Temperaturbereich von 40 bis 306 K.	188
45	Übergang in den supraleitenden Zustand von Nb_{21}S_8 , demonstriert durch den diamagnetischen Abschirmungseffekt und den Meissner-Effekt.	189
46	Molare Suszeptibilität von Nb_{21}S_8 (zfc) im Bereich von 1 – 5 K bei externen Feldstärken von 10, 50 und 100 G.	190
47	Die Gesamtzustandsdichte (DOS) von Nb_{21}S_8 aus selbst-konsistenten LMTO-Bandstrukturechnungen.	191

48	Fat-band Darstellung der Nb2-d- (links) und Nb6-d-Zustände (rechts) in der LMTO-Bandstruktur von Nb ₂₁ S ₈ in der Nähe des Fermi-Niveaus.	192
49	Darstellung der Brillouin-Zone von Nb ₂₁ S ₈ , in welcher die hochsymmetrischen Punkte eingezeichnet sind.	193
50	Vergrößerter Ausschnitt der Bandstruktur von Nb ₂₁ S ₈ in der Umgebung des X-Symmetriepunktes am Fermi-Niveau.	194

Tabellenverzeichnis

1	Liste der käuflich erworbenen Ausgangsverbindungen	18
2	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Strukturen von [(Zr ₆ Be)Cl _{1.7} I _{10.3}] und [(Zr ₆ B)Cl _{1.3} I _{10.7}].	41
3	[(Zr ₆ Be)Cl _{1.7} I _{10.3}] und [(Zr ₆ B)Cl _{1.3} I _{10.7}]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	43
4	Ausgewählte Atomabstände in [(Zr ₆ Be)Cl _{1.7} I _{10.3}].	44
5	Ausgewählte Atomabstände in [(Zr ₆ B)Cl _{1.3} I _{10.7}].	44
6	Wichtige Volumina [Å ³], Abstände [Å] und Winkel [°] in den iodreichen rhomboedrischen [(Zr ₆ Z)X ₁₂]-Phasen.	47
7	Ergebnisse einiger Reaktionen im [(Zr ₆ B)Cl _y I _z]-System mit verschiedenen Chlor- zu Iod-Verhältnissen.	49
8	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von [(Zr ₆ B)Cl _{11.5} I _{1.5}].	53
9	[(Zr ₆ B)Cl _{11.5} I _{1.5}]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	56
10	Ausgewählte Bindungsabstände in [(Zr ₆ B)Cl _{11.5} I _{1.5}].	57
11	Details der Reaktionen, die im System [(Zr ₆ B)(Cl,I) ₁₃] durchgeführt wurden.	63
12	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von [(Zr ₆ B)Cl _{6.4} I _{6.6}].	67
13	[(Zr ₆ B)Cl _{6.4} I _{6.6}]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten, isotropen Temperaturfaktoren.	68
14	[(Zr ₆ B)Cl _{6.4} I _{6.6}]: Wichtige Atomabstände.	69
15	Einzelheiten der Durchführung der Reaktionen im System A ^{I,II} /Zr/Cl/I/B.	77
16	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von Na[(Zr ₆ B)Cl _{10.9} I _{3.1}].	79
17	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von Sr _{0.5} [(Zr ₆ B)Cl _{11.3} I _{2.7}].	80
18	Na[(Zr ₆ B)Cl _{10.9} I _{3.1}] und Sr _{0.5} [(Zr ₆ B)Cl _{11.3} I _{2.7}]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	82

19	Ausgewählte Abstände [\AA] in $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.9}\text{I}_{3.1}]$ und $\text{Sr}_{0.5}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.3}\text{I}_{2.7}]$	83
20	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{5.9}\text{I}_{8.1}]$	90
21	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{2.2}\text{I}_{11.8}]$	92
22	$\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{5.9}\text{I}_{8.1}]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	93
23	$\text{Cs}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{2.2}\text{I}_{11.8}]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	94
24	Interatomare Abstände in $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{5.9}\text{I}_{8.1}]$ und $\text{Cs}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{2.2}\text{I}_{11.8}]$	95
25	Details der Reaktionen, die im System $\text{A}_y^I[(\text{Zr}_6\text{Z})(\text{Cl,I})_{15}]$ durchgeführt wurden.	99
26	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}_{1.3}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$	101
27	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$	102
28	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14.6}\text{I}_{0.4}]$	104
29	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12.1}\text{I}_{2.9}]$	105
30	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.8}\text{I}_{4.2}]$	107
31	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{8.8}\text{I}_{6.2}]$	108
32	$\text{Cs}_{1.3}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	110
33	Interatomare Abstände in $\text{Cs}_{1.3}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$	111
34	$\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	115
35	$\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14.6}\text{I}_{0.4}]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	116

36	Interatomare Abstände in $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$ (I) und $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14.6}\text{I}_{0.4}]$ (II).	117
37	$\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12.1}\text{I}_{2.9}]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	120
38	$\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.8}\text{I}_{4.2}]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	121
39	$\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{8.8}\text{I}_{6.2}]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	122
40	Mittlere interatomare Abstände in $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12.1}\text{I}_{2.9}]$, $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.8}\text{I}_{4.2}]$ und $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{8.8}\text{I}_{6.2}]$	126
41	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Strukturen von $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Br}_{18}]$ und $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Br}_{18}]$	133
42	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$	134
43	$(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Br}_{18}]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	137
44	$(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Br}_{18}]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	138
45	Ausgewählte mittlere Abstände in $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Br}_{18}]$ (I) und $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Br}_{18}]$ (II).	139
46	$[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	142
47	Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$	144
48	$[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.	145
49	Ausgewählte Abstände in $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$	146
50	Die unterschiedlichen Strukturtypen der isolierten Seltenerdmetallhalogenid-Cluster-Verbindungen mit Alkalimetallkationen.	152
51	Parameter der Atomorbitale, die in den Extended-Hückel Rechnungen eingesetzt wurden.	158
52	Strukturparameter der bisher charakterisierten $\text{SE}_3\text{I}_3\text{Z}$ -Verbindungen	160
53	Ergebnisse der Extended-Hückel Rechnungen an $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$ und $\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ru}$.	164

54	Zusammenstellung der bisher bekannten metallreichen Sulfide der Metalle der Gruppen 4 und 5 des PSE.	176
55	Details der Reaktionen zur Präparation von phasenreinem Nb ₂₁ S ₈ . . .	180
56	ASA-Radien für Nb ₂₁ S ₈ , die in den TB-LMTO Rechnungen benutzt wurden.	182

Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

A	Alkali- oder Erdalkalikalation
ASA	Atomic sphere approximation
BO	Bi-oktaedrisch
BQP	Bi-quadratisch-pyramidal
COOP	Crystal orbital overlap population (Kristallorbitalüberlappungspopulation)
CZE	Cluster-zentrierte Elektronen
DFSO	Differential Fractional Site Occupation
dopp.	doppelt
DOS	Density of states (Zustandsdichte)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EHMACC	Extended Hückel Molecular and Crystal Calculations
Et	Ethyl
fc	field cooled
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LMTO	Lineare Muffin-Tin Orbital Methode
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
Ph	Phenyl
PSE	Periodensystem der Elemente
R	Alkyl- oder Arylrest
SE	Seltenerdmetallatom
subl.	sublimiert
TB	tight binding
w	Woche
X	Halogenatom
X'	Halogenatom (\neq X)
Z	interstitielles Atom
zfc	zero field cooled
1-Et-3-Me-Im	1-Ethyl-3-methylimidazolylkation
16-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan ($C_{12}H_{24}O_6$)

