

3.3 Gemischthalogenid- $[(Zr_6Z)(Cl,I)_{12}]$ -Verbindungen

3.3.1 Experimentelle Einzelheiten

3.3.1.1 Synthesen

Die Herstellung der hochreinen Ausgangschemikalien und deren Handhabung, der Einsatz und die Behandlung von Tantal- und Niobampullen als geeignete Reaktionsgefäße, die standardmäßige Charakterisierung der Edukte und Reaktionsprodukte mittels Guinier-Pulverdiffraktometrie sowie die Gewinnung präziser Gitterkonstanten durch least-squares-Verfeinerung der Positionen indizierter Reflexe aus den Guinier-Filmen ist detailliert in Kapitel 2 beschrieben.

Zum ersten Mal wurde eine Gemischthalogenidverbindung des Zirconiums auf dem Guinier-Film des Produktes einer Reaktion gefunden, die mit einer Zusammensetzung von $Zr_6Cl_4I_8Be$ bei $850^\circ C$ für einen Zeitraum von 28 Tagen durchgeführt wurde. Gleichzeitig enthielt das Guinier-Diagramm die Linien einer Verbindung mit einer damals noch unbekanntem Struktur, die sich dann später als kubische $[(Zr_6B)(Cl,I)_{14}]$ -Struktur (siehe Kapitel 3.4, S. 51ff.) herausstellte. Reaktionen, die gemäß der Zusammensetzung der Strukturverfeinerung von $[(Zr_6Be)Cl_{1.7}I_{10.3}]$ bzw. $[(Zr_6B)Cl_{1.3}I_{10.7}]$ durchgeführt wurden, ergaben die Titelverbindungen in Ausbeuten größer 90%. Weitere Reaktionen wurden mit unterschiedlichen I/Cl-Verhältnissen durchgeführt, um die Phasenbreite dieser Verbindungen festzustellen. Anzumerken ist, daß keine der hier beschriebenen Verbindungen bei Abwesenheit von Bor bzw. Beryllium in den Reaktionen erhalten werden kann.

3.3.1.2 Röntgenstrukturanalysen

$[(Zr_6Be)Cl_{1.7}I_{10.3}]$: Das von dem oben genannten Reaktionsprodukt der Umsetzung mit dem Interstitial Be erhaltene Guinier-Liniendiagramm wies große Ähnlichkeiten mit dem der rhomboedrischen $[(Zr_6Z)I_{12}]$ -Struktur [57, 58] auf, wobei jedoch die Verschiebung der Linien zu höheren Winkeln auf einen Einbau von Cl in die Iodidstruktur hinwies. Die Reflexe wurden hexagonal indiziert und die Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab $a = 14.3508(8)$, $c = 9.8777(9)$ Å und $V = 1761.7(3)$ Å³. Diese Werte sind signifikant kleiner als die von $[(Zr_6B)I_{12}]$ ($a = 14.534(1)$, $c = 9.986(1)$ Å und $V = 1825(1)$ Å³ [58]), obwohl das Be-Interstitial einen größeren Platzbedarf hat als B. Schwarze hexagonale Kristalle wurden mittels einer kleinen

Flamme in Glas-Kapillaren eingeschmolzen und Röntgenbeugungsdaten auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer gesammelt, mit dem Ziel, die Verteilung der Anionen präzise zu bestimmen. Die anfänglich primitive Zelle, die durch Indizierung von 25 zentrierten Reflexen ermittelt wurde, ließ sich in die korrekte rhomboedrische Zelle in hexagonaler Aufstellung transformieren. Beugungsdaten wurden von zwei Oktanten bis 50° in 2θ ohne die Restriktion der Rhomboederzentrierung gemessen. Aufgrund der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsstatistik wurde die Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) gewählt. Die Güte sowie der Vergleich mit den Ergebnissen einer Verfeinerung in $R3$ (Nr. 146) zeigten später, daß diese Wahl korrekt ist. Die Daten-Reduktion beinhaltet eine Lorentz- und eine Polarisations-Korrektur sowie eine Absorptionskorrektur mittels dreier Ψ -Scans. Die Mittelung der Daten in der Laue-Gruppe $\bar{3}$ ergab $R_{ave} = 3.4\%$ für die beobachteten Daten ($I > 3\sigma(I)$) [93]. Die Atompositionen von $[(Zr_6C)I_{12}]$ [57] dienten als erstes Strukturmodell und ließen sich gut verfeinern. Der isotrope Temperaturfaktor von I2 war in diesem Stadium der Verfeinerung signifikant größer der von I1, was auf eine Teilbesetzung dieser Lage mit Cl hinwies. Nach Verfeinerung des Besetzungsparameters zeigte die Differenz-Fourier-Synthese einen weiteren, ca. 2.5 \AA von den beiden nächsten Zirconiumatomen entfernten Peak nahe I2, der als Chloratom isotrop verfeinert wurde. Hierbei wurden die partiellen Besetzungen der I2- und Cl-Positionen mit der Summe auf eins fixiert verfeinert. Die endgültige Verfeinerung mit anisotroper Behandlung der I- und Zr-Atome und isotroper Behandlung der Cl- und Be-Atome konvergierte bei $R(F)$ von 4.2% ($R_w = 4.2\%$). Eine Verfeinerung des Besetzungsparameters des I1-Atoms lieferte einen Wert nahe 1, der dann auf 1 fixiert wurde. Aus der Verfeinerung der Strukturdaten ergab sich die empirische Formel $[(Zr_6Be)Cl_{1.65(4)}I_{10.35}]$. Die größten Peaks der letzten Differenz-Fourier-Synthese hatten Werte von $+2.17 e^\ominus/\text{\AA}^3$ (0.42 \AA von Zr entfernt) und $-1.53 e^\ominus/\text{\AA}^3$. Weitere Einzelheiten der Datensammlungen, Lösung- und Verfeinerung der Strukturen sind in Tabelle 2 (S. 41) zusammengestellt.

Tabelle 2: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Strukturen von [(Zr₆Be)Cl_{1.7}I_{10.3}] und [(Zr₆B)Cl_{1.3}I_{10.7}].

Kristalldaten		
Summenformel	BeCl _{1.65(4)} I _{10.35} Zr ₆	BeCl _{1.27(3)} I _{10.73} Zr ₆
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	1928.3	1916.6
Kristalldimensionen [mm]	0.12 × 0.12 × 0.08	0.09 × 0.09 × 0.04
Kristallsystem	rhomboedrisch	rhomboedrisch
Raumgruppe, Z	R $\bar{3}$ (h) (Nr. 148), 3	R $\bar{3}$ (h) (Nr. 148), 3
a [Å]	14.3508(8) ¹	14.389(1)
c [Å]	9.8777(9)	9.915(2)
V [Å ³]	1761.7(3)	1777.8(5)
D _x [g·cm ⁻³]	5.453	5.503
μ [cm ⁻¹]	163.4	166.4
Datensammlung		
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4	Rigaku AFC6R
verwendete Röntgenstrahlung	Mo - K _α (λ = 0,71073 Å)	
Meßtemperatur [K]	294	294
Meßmethode	ω-2θ-Scans	
Meßbereich [°]	4 < 2θ < 50	4 < 2θ < 50
Zahl der gemessenen Reflexe	2324	1237
davon symmetrieunabhängig	564	604
Strukturlösung und -verfeinerung		
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelxTl-Plus [105]) Differenz-Fourier-Synthesen	
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F; Zr, I anisotrop; Cl, B bzw. Be isotrop ein Skalierungsfaktor, ein linearer Extinktionskoeffizient	
Absorptionskorrektur	empirisch, Ψ-Scans	empirisch, Ψ-Scans
Transmissionsbereich	0.73 – 1.00	0.45 – 1.00
Zahl der Variablen	35	35
R ² [%]	4.19	3.20
Rw ³ [%]	4.17	3.01
max. Restelektronendichten [e [⊖] /Å ³]	+2.17 / -1.53	+1.61 / -1.44
GOOF	1.791	1.463

¹ Aus Guinier-Daten mit Si als interner Standard

$$^2 R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^3 Rw = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum wF_o^2}} \text{ mit } w = 1/[\sigma^2(F_o) + (0.01F_o)^2]$$

[(Zr₆B)Cl_{1.3}I_{10.7}]: Diese Verbindung, die das gleiche Linienmuster wie [(Zr₆Be)Cl_{1.7}I_{10.3}] aufweist, wurde als Produkt derjenigen Reaktion gefunden, die den höchsten Iodanteil im Zr/Cl/I/B-System hatte. Röntgenbeugungsdaten wurden von zwei Oktanten ($2\theta_{max} = 50^\circ$) mit einem Rigaku AFC6R Diffraktometer gemessen. Die Strukturlösung und -verfeinerung nahm einen ähnlichen Verlauf wie oben beschrieben, nachdem eine Absorptionskorrektur mit dem Mittelwert aus 6 Ψ -Scans angewendet wurde. Die X2-Lage wurde wiederum auf eine Iod- und eine Chlorposition aufgeteilt. Die abschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Zr- und I-Atome und isotropen für die Cl- und B-Atome konvergierte bei $R1 = 3.2\%$ und $Rw = 3.0\%$, wobei der größte Wert der Restelektronendichte $+1.6 \text{ e}^\ominus/\text{\AA}^3$ betrug. Weitere relevante Daten befinden sich in Tabelle 2 (S. 41).

3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Initiiert durch jüngste Ergebnisse aus Untersuchungen von Zirconiumbromidsystemen, bei denen Cluster-Strukturen gefunden wurden, die sich bisher weder bei der Umsetzung von Zirconiumchloriden noch von Zr-Iodiden erhalten ließen, wurden mit dem Ziel, neue Strukturtypen zu erhalten, Reaktionen durchgeführt, in denen gleichzeitig zwei unterschiedliche Halogensorten eingesetzt wurden. Die Ergebnisse unterstützen die Unterschiede, die bereits zwischen den reinen Chloriden und Iodiden bestehen (siehe Einleitung) und illustrieren deutlich die größenabhängigen Eigenschaften, die unter dem Begriff *Matrix-Effekte* bekannt sind [95]. Erste Ergebnisse dieser Umsetzungen sind die Verbindungen [(Zr₆Be)Cl_{1.7}I_{10.3}] und [(Zr₆B)Cl_{1.3}I_{10.7}]. Die Atomkoordinaten, äquivalent-isotropen Temperaturfaktoren sowie ausgewählte Atomabstände, die mit Hilfe der präziseren Gitterkonstanten aus den Guinier-Diagrammen berechnet wurden, sind für beide Verbindungen in den Tabellen 3 bis 5 aufgeführt. Die isotypen Verbindungen [(Zr₆Be)Cl_{1.7}I_{10.3}] und [(Zr₆B)Cl_{1.3}I_{10.7}] kristallisieren in der rhomboedrischen [(Zr₆Z)I₁₂]-Struktur in der Raumgruppe $R\bar{3}$ [57, 58]. In diesem Strukturtyp sind bisher die Verbindungen [(Zr₆Z)Br₁₂] (mit Z = H, Be und B) [26, 94], [(Zr₆Z)I₁₂] (mit Z = H, Be, B und C) [57, 58] und [(Zr₆Z)Cl₁₂] (mit Z = H, Be) [94] bekannt. Wie in allen Zirconium-Cluster-Phasen liegen auch hier als Basisstruktureinheiten [(Zr₆Z)X₁₂]-Cluster vor, in denen die 12 Kanten der oktaedrischen (Zr₆Z)-Einheit von Halogenatomen Xⁱ überbrückt sind. Alle 6 Oktaederspitzen sind an exo-Halogenfunktionen X^a gebunden. Dieses ist für beide Verbindungen in Abbildung 6 gezeigt, in der sowohl die I2-Positionen als auch die Iod

Tabelle 3: $[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{1.7}\text{I}_{10.3}]$ und $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{1.3}\text{I}_{10.7}]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Position	x	y	z	U_{eq}^1
$[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{1.7}\text{I}_{10.3}]$					
Zr	18f	0.15072(9)	0.0425(1)	0.1410(1)	0.0117(5)
I1	18f	0.35249(7)	0.1011(1)	0.33391(9)	0.0256(5)
I2 ²	18f	0.1277(2)	0.1787(3)	0.3307(3)	0.0249(8)
Cl ²	18f	0.119(2)	0.165(3)	0.295(2)	0.030(8)
Be	3a	0	0	0	0.0001(62)
$[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{1.3}\text{I}_{10.7}]$					
Zr	18f	0.14682(6)	0.04163(8)	0.13586(7)	0.0091(3)
I1	18f	0.35212(4)	0.10132(6)	0.33331(5)	0.0205(3)
I2 ³	18f	0.1271(1)	0.1783(1)	0.3288(2)	0.0187(5)
Cl ³	18f	0.119(2)	0.166(3)	0.294(2)	0.027(6)
B	3a	0	0	0	0.0001(35)

$$^1 U_{eq} = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i^* a_j^* U_{ij} a_i a_j$$

² Split-Position: 72.6(7)% I2 und 27.4% Cl

³ Split-Position: 78.8(4)% I2 und 21.2% Cl

substituierenden Cl-Positionen dargestellt sind (die $\bar{3}$ -Achse liegt vertikal).

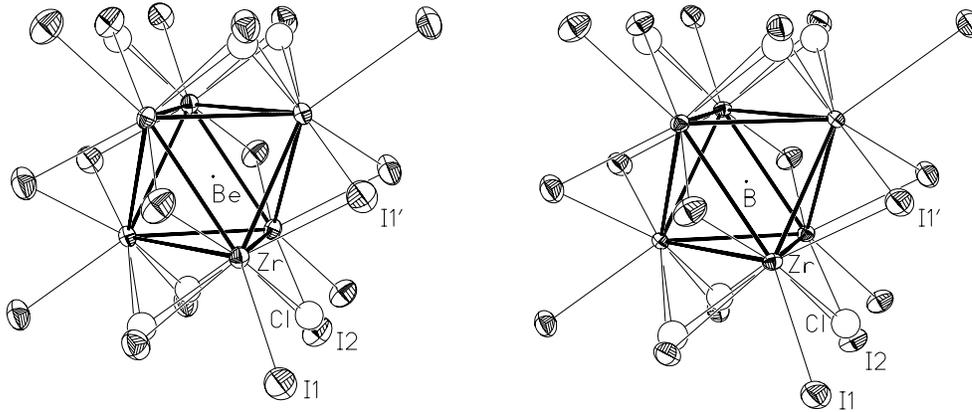


Abbildung 6: Ansicht der $[(\text{Zr}_6\text{Z})(\text{Cl},\text{I})_6\text{I}_{12}]$ -Cluster in $[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{1.7}\text{I}_{10.3}]$ (links) und $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{1.3}\text{I}_{10.7}]$ (rechts). Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Zr-Zr-Bindungen hervorgehoben, Cl-Atome als offene Ellipsoide.

Tabelle 4: Ausgewählte Atomabstände in $[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{1.7}\text{I}_{10.3}]$.

Bindung	Länge [Å]	Anzahl	Bindung	Länge [Å]	Anzahl
Zr-Zr					
in Ebenen ¹	3.345(2)	x6 ²	Zr-Cl ⁱ	2.54(3)	x6
zw. Ebenen ¹	3.391(2)	x6		2.54(2)	x6
\bar{d}	3.368		\bar{d}	2.54	
Zr-I2 ⁱ	2.834(3)	x6	Zr-Be	2.382(1)	x6
	2.844(3)	x6			
\bar{d}	2.839				
Zr-I1 ^{i-a}	2.929(1)	x6	Zr-I1 ^{a-i}	3.207(1)	x6
	2.913(2)	x6			
\bar{d}	2.921				

¹ innerhalb bzw. zwischen den Ebenen von Zr-Atomen, die senkrecht zu [001] angeordnet sind.

² Anzahl der Bindungen, die pro Cluster vorhanden sind.

Der [110]-Ausschnitt in Abbildung 7, in der die kristallographischen $\bar{3}$ -Achsen vertikal durch Z gehen, zeigt, wie die Cluster in den $[(\text{Zr}_6\text{Z})(\text{X},\text{X}')_{12}]$ -Phasen eine verknüpfte kubisch-dichte Anordnung bilden.

Tabelle 5: Ausgewählte Atomabstände in $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{1.3}\text{I}_{10.7}]$.

Bindung	Länge [Å]	Anzahl	Bindung	Länge [Å]	Anzahl
Zr-Zr					
in Ebenen ¹	3.266(1)	x6 ²	Zr-Cl ⁱ	2.56(2)	x6
zw. Ebenen	3.289(1)	x6		2.55(2)	x6
\bar{d}	3.278		\bar{d}	2.56	
Zr-I2 ⁱ	2.847(2)	x6	Zr-B	2.318(1)	x6
	2.858(2)	x6			
\bar{d}	2.853				
Zr-I1 ^{i-a}	2.940(1)	x6	Zr-I1 ^{a-i}	3.289(1)	x6
	2.917(2)	x6			
\bar{d}	2.929				

¹ innerhalb bzw. zwischen den Ebenen von Zr-Atomen, die senkrecht zu [001] angeordnet sind.

² Anzahl der Bindungen, die pro Cluster vorhanden sind.

In einer anderen Betrachtungsweise kann die Struktur in Abbildung 7 beschrieben werden als kubisch-dichte Packung aus Halogenatomen, welche die interstitiellen Be- bzw. B-Atome mit einschließen. Diese Schichten stehen senkrecht auf der kristallographischen c-Achse. Die Oktaederlücken dieser Anordnung sind gruppenweise so mit Zr-Atomen gefüllt, daß $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{X}_{12}]$ -Cluster vorliegen. Die Konnektivität der

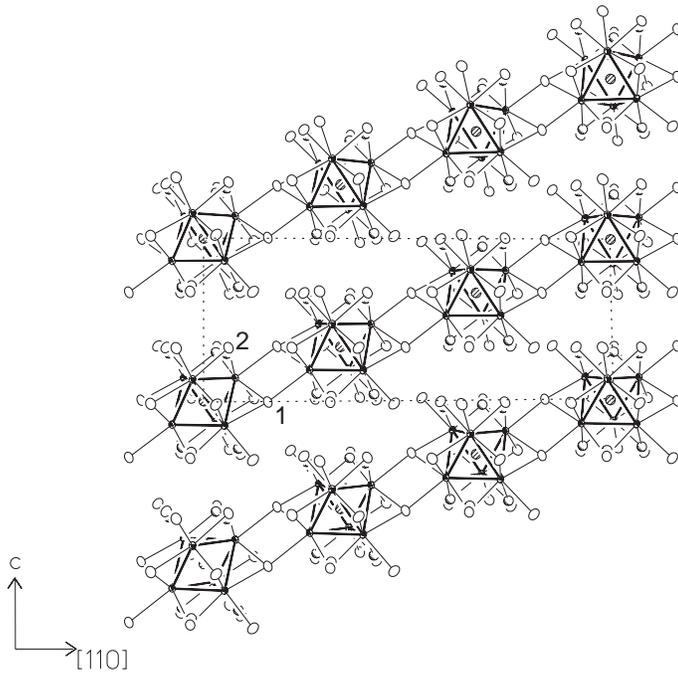


Abbildung 7: [110]-Ausschnitt der rhomboedrischen $[(Zr_6Z)(X,X')_6X_6]$ -Struktur. Die Iod-Atome sind als offene Ellipsoide gezeichnet, Cl-Atome schattiert. Zwei der sechs $Zr-I^{i-a}$ - bzw. $Zr-I^{a-i}$ -Paare der inter-Cluster-Brücken (Rhomben) sind pro Cluster eingezeichnet. Schichten der Dichtestpackung der Halogenatome (+ Interstitials) verlaufen horizontal.

Cluster und damit die unterschiedlichen Funktionalitäten der Halogenatome kann systematisch beschrieben werden als $[(Zr_6Z)(I,Cl)_6I_{6/2}^{i-a}I_{6/2}^{a-i}]$, wobei die Atome mit verbrückenden Funktionen (i-a, a-i) gleichmäßig verteilt werden. Die 6 I1-Atome, welche die Kanten der basalen Ebene eines jeden (Zr_6Z) -Oktaeders verbrücken, sind außerdem abwechselnd aufwärts und abwärts, wie in der [110]-Blickrichtung der Abbildung 7 deutlich zu sehen ist, an die exo-Positionen benachbarter Cluster gebunden, womit ihnen die Konnektivität I^{i-a} bzw. I^{a-i} zukommt. Durch diese Verknüpfungen wird das dreidimensionale Cluster-Netzwerk aufgebaut. Die verbrückenden Positionen der hier beschriebenen Struktur lassen ein weiteres wichtiges Strukturprinzip erkennen: Die Atompositionen, welche die dreidimensionale Vernetzung der Cluster bewirken, sind ausschließlich mit einem Halogentyp besetzt. In der Tat wäre zu erwarten, daß eine partielle Substitution einer solchen Position mit einem anderen Halogentyp zu wesentlich größeren Elementarzellen (geordnete Überstrukturen), niedrigeren Symmetrien oder zu völlig ungeordneten Strukturen führen würde. Dagegen ist die nicht-inter-Cluster-verbrückende Atomlage (X2) statistisch gemischt mit Iod und Chlor besetzt. In Abbildung 7 sind die sechs I2-Atome unter- bzw. oberhalb der trigonalen (Zr_6Z) -Antiprismen angeordnet. In der Strukturverfeinerung ließen sich die Positionen der Split-Komponenten auflösen und verfeinern. Es resultiert eine Besetzung mit 27.5(7)% Chlor und entsprechend 72.5% Iod in der

berylliumhaltigen Verbindung und 21.2(4)% Cl bzw. 78.8% I in der borhaltigen.

Matrix-Effekte: Die ausgeprägten und bedeutungsvollen Veränderungen, die bei dem Einbau von Chlor-Atomen in diese iodhaltige Cluster-Struktur auftreten, lassen sich unter dem Begriff *Matrix-Effekte* verstehen und diskutieren. Hierbei wird unter diesem Begriff der Einfluß von $I \cdots I$ (gegenüber $I \cdots Cl$)-Kontakten auf inter- und intra-Cluster-Abstände verstanden [95].

Deutlich sichtbar wird der strukturelle Einfluß dieses Matrix-Effektes in der Variation der $Zr-I^{a-i}$ -Abstände in $[(Zr_6Z)I_{14}]$ -Phasen, in denen die I^a -Positionen weitgehend durch $I^a \cdots I^i$ -Kontakte fixiert sind, wohingegen die Metallpositionen entsprechend der Größe der interstitiellen Atome variieren [96]. Die in diesem Zusammenhang für die beiden hier beschriebenen Gemischthalogenidverbindungen wichtigen Volumina, Abstände und Winkel sind zusammen mit den entsprechenden Daten von $[(Zr_6Z)I_{12}]$ ($Z = B, C$) in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Die nicht in dieser Tabelle aufgeführten Parameter wie etwa das c/a -Verhältnis, $\bar{d}(Zr-I2^i)$ und $\bar{d}(Zr-I2^{i-a})$ variieren nur in geringem Ausmaß. Die Größe der Metall-Cluster, angegeben durch die mittleren $Zr-Z$ - und $Zr-Zr$ -Abstände, werden im wesentlichen durch die effektive Größe der Interstitials bestimmt, wobei $C < B < Be$ ist [18, 20]. Die Anzahl Cluster-zentrierter Elektronen der Verbindungen in Tabelle 6 ist 16, 15, 15 und 14 (von links nach rechts), deren Einfluß auf strukturelle Parameter ist jedoch gering. Das a_{2u} -HOMO der ersten drei Verbindungen ist hauptsächlich $Zr-Zr$ -bindend, wobei $Zr-I^i-\pi^*$ -Effekte durch die Matrix-Effekte der intra-Cluster- $I^i \cdots I^i$ -Abstoßungen der abgeschlossenen Elektronenschalen, die im Abstandsbereich von 3.98 - 4.07 Å auftreten und dazu führen, daß die Spitzen der Zr -Oktaeder deutlich innerhalb der I^i -Würfel liegen, minimiert werden [24].

Diese Eigenschaft kann z.B. am Cluster links unten in Abbildung 7 gesehen werden. Die $trans-I1-Zr-I2$ -Winkel, die durch dieses Hereinrücken der Zr -Atome in den I^i -Würfel deutlich von 180° abweichen, sind in Tabelle 6 aufgeführt. Andere $I \cdots I$ -Wechselwirkungen in diesem dicht gepackten Cluster-Netzwerk haben leicht erkennbare Auswirkungen. Der Vergleich mit Abständen anderer Strukturen zeigt, daß $I \cdots I$ -Kontakte unterhalb 4.0 Å als sehr eng angesehen werden können, wobei der van-der-Waals-Abstand zweier Iod-Atome bei 3.96 Å liegt. Alle anderen Daten in Tabelle 6 zeigen einige signifikante Strukturveränderungen, die bei der Substitution von Iod durch Chlor auf der $I2$ -Position bei gleichem Bor-Interstitial auftreten. Hierbei lassen sich folgende interessante Aspekte feststellen:

Tabelle 6: Wichtige Volumina [\AA^3], Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in den iodreichen rhomboedrischen $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{X}_{12}]$ -Phasen.

	$[(\text{Zr}_6\text{C})\text{I}_{12}]^1$	$[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{12}]^2$	$[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{1.3}\text{I}_{10.7}]$	$[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{1.6}\text{I}_{10.4}]$
Zellvolumen	1824	1825	1778	1762
d(Zr–Z)	2.259(1)	2.327(1)	2.318(1)	2.382(1)
d(Zr–Zr)				
intra Δ	3.200(1)	3.291(1)	3.266(1)	3.345(2)
inter $\Delta-\nabla$	3.190(1)	3.292(2)	3.289(1)	3.391(2)
Differenz	0.010	0	-0.023	-0.046
Mittelwert	3.195	3.292	3.278	3.368
$\bar{d}(\text{Zr}-\text{I}^{a-i})$	3.403	3.344	3.289	3.207
$\bar{d}(\text{I} \cdot \cdot \text{I})$				
I2 $\cdot \cdot$ I2 (intra-Cluster)	3.980	4.001	3.963	3.964
I1 $\cdot \cdot$ I1 (inter-Cluster, durch Rhomben)	4.008	3.994	3.979	3.974
I1 $\cdot \cdot$ I2 (inter-Cluster, senkrecht zu c)	3.979	3.978	3.922	3.905
trans-I1–Zr–I2	3.980	3.987	3.923	3.910
% Cl auf X2-Position	157.5(1)	159.7(1)	158.6(1)	161.2(1)
	0	0	21.2(4)	27.5(7)

¹ Ref. [57]

² Ref. [58]

(a) Der Unterschied der Zellvolumina zwischen $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{I}_{12}]$ und $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{12}]$ ist bestenfalls marginal, trotz des geringfügig größeren Volumens von B verglichen mit C. Mit der Einlagerung von Cl auf I2-Positionen verringert sich das Zellvolumen um 47(1) \AA^3 (2.6%) und um weitere 16 \AA^3 bei weiterer Substitution (Be-Verbindung) trotz Vorliegens des noch größeren Interstitials Be. Der Einfluß des Wechsels des Interstitials von B nach Be auf das Zellvolumen bei gleichem Halogentyp läßt sich mit +19.5(3) \AA^3 abschätzen, ein Wert, der aus den Verbindungen $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{Br}_{12}]$ [26,27] abgeleitet ist. Der Unterschied in den Zr–Z-Bindungslängen beträgt 0.027 \AA .

(b) Interessante Veränderungen der Cluster-Proportionen finden sich auch in den Zr–Zr-Abständen, wobei zwischen denen innerhalb der Zr_3 -Dreiecke, die senk-

recht auf den $\bar{3}$ -Achsen stehen und denen, die diese Dreiecke entlang der $\bar{3}$ -Achsen verbinden, unterschieden werden muß. Die ersten sind in Tabelle 6 durch Δ , die letzteren durch $\Delta-\nabla$ symbolisiert. Die mittleren Zr-Zr-Abstände wachsen geringfügig beim Übergang der Interstitials von C über B nach Be an, wie es gemäß der Größe dieser Atome zu erwarten ist (siehe oben). Jedoch tritt gleichzeitig entlang der $\bar{3}$ -Achse eine axiale Kompression (um $0.010(1)$ Å bei C als Interstitial) bzw. deutliche Elongation ($0.023(3)$ Å, Bor und $0.046(3)$ Å, Beryllium) der Oktaeder auf. In $[(Zr_6B)Cl_{1.3}I_{10.7}]$ wird außerdem eine Verringerung der Δ -Zr-Zr-Abstände um 0.025 Å beobachtet.

(c) Der Grund für die signifikante Verringerung der Zellvolumina, die bei der Substitution von ca. 25% der $I2^i$ -Atome durch Cl beobachtet wird, findet eine mögliche Erklärung in einer deutlichen Verringerung der Matrix-Effekte (Abstoßungskräfte zwischen den Atomen bei nichtbindenden Iod··Iod-Kontakten) der beiden ternären Iodide. Diese Einflüsse lassen sich am Besten an den inter-Cluster-Abständen festmachen, die in Tabelle 6 fett hervorgehoben sind. Es handelt sich hierbei um die 6 (pro Cluster) Zr- I^{a-i} -Abstände, die bei den quaternären Vertretern um fast 0.2 Å kürzer sind als bei den ternären sowie um die $I1 \cdot \cdot I2$ Abstände zwischen benachbarten Clustern, die um ca. 0.07 Å kürzer sind. Die mit der Verkürzung der Zr- I^{a-i} -Bindungen einhergehenden Verstärkung dieser Bindung muß eine der Triebkräfte für die Cl-Substitution sein. Die kürzesten $I \cdot \cdot I$ -Abstände in $[(Zr_6C)I_{12}]$, die den Faktor darstellen, der das Zellvolumen bestimmt, sind die nach außen (von den Clustern weg) gerichteten $I1 \cdot \cdot I2$ -Kontakte zwischen benachbarten Clustern innerhalb der kubisch-dicht gepackten Schichten aus Halogenatomen sowie die $I2 \cdot \cdot I2$ -intra-Cluster-Kontakte. Eine statistische Besetzung von $\sim 25\%$ der $I2$ -Positionen mit kleineren und näher an den Zr-Atomen lokalisierten Chloratomen verringert diese beiden Arten der inter-Cluster- $I \cdot \cdot I$ -Kontakte um ~ 0.07 Å bzw. um ~ 0.02 Å sowie die intra-Cluster- $I2 \cdot \cdot I2$ -Abstände um ~ 0.03 Å, selbst in der Verbindung mit dem größeren Be-Interstitial.

Die Veränderung der Höhe der Zr_6 -Antiprismen (entlang der $\bar{3}$ -Achsen, siehe oben), welche das Resultat der stärkeren Zr- I^{a-i} -Bindungen ist, verhindert, daß gleichzeitig die Abstände zwischen den $I1$ -Atomen (quer durch die von Zr und $I1$ aufgespannten Rhomben; siehe Abbildung 7), die keine Substitution durch Cl erfahren, auf Werte unterhalb von 3.97 Å abfallen. Ebenso verbleibt damit die $I2 \cdot \cdot I2$ -Lücke entlang c oberhalb von 4.05 Å. Größen- und Abstandsprobleme dieser Art

Tabelle 7: Ergebnisse einiger Reaktionen im $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_y\text{I}_z]$ -System mit verschiedenen Chlor- zu Iod-Verhältnissen.

Eduktzusammensetzung	Chlor/Iod $y + z$ (y/z)	Produkte	Gitterkonstanten			
			a, b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	
$\text{Zr}_6\text{Cl}_{1.3}\text{I}_{10.7}\text{B}$	12	0.121	$[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{1.27}\text{I}_{10.73}]$	14.389(1) ¹	9.915(2)	1777.8(5)
$\text{Zr}_6\text{Cl}_3\text{I}_{10}\text{B}$	13	0.3	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{12}]$	14.4110(9) ¹	9.928(1)	1785.5(3)
$\text{Zr}_6\text{Cl}_5\text{I}_8\text{B}$	13	0.625	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{12}] + \mathbf{A}^2$	14.378(2) ¹	9.902(2)	1772.9(7)
$\text{Zr}_6\text{Cl}_y\text{I}_z\text{B}$	8 – 14	3.5 – 1.0	ausschließlich \mathbf{A}^2			
$\text{Zr}_6\text{Cl}_7\text{IB}$	8	7	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}] + \mathbf{A}^2$	12.014(2) ³	7.494(1)	1081.7(3)
$\text{Zr}_6\text{Cl}_{1.5}\text{I}_{11.5}\text{B}$	13	7.5	$[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.47}\text{I}_{11.53}]$	12.030(1) ³	7.4991(8)	1085.3(2)
$\text{Zr}_6\text{Cl}_9\text{IB}$	10	9	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$	11.976(2) ³	7.480(1)	1072.9(3)

¹ Rhomboedrisch, hexagonale Aufstellung

² siehe Kapitel 3.4

³ Primitiv tetragonal, siehe Kapitel 3.4

verhindern wahrscheinlich, daß die (0,0,1/2)-Position in dieser Struktur mit einem Metallkation gefüllt werden kann, wie es in der Verbindung $\text{Sc}^{III}[(\text{Sc}_6\text{C})\text{I}_{12}]$ und anderen der Fall ist [16].

Die $\text{Zr}-\text{Cl}^i$ -Abstände liegen mit Werten zwischen 2.50–2.56 Å in dem Bereich, der in vielen anderen Verbindungen mit $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}^i]$ -Einheiten vorgefunden wird [18–20].

Phasen-Breiten: Basierend auf der Annahme (siehe oben), daß ausschließlich nicht-Cluster-verbrückende Iodatome (oder allgemein: Halogenatome) durch Chloratome (allgemein: Halogenatome einer anderen Art) substituiert werden können, läßt sich die theoretisch maximale Phasenbreite für diesen Strukturtyp, in dem dann nur die I2-Position mit Cl gefüllt werden kann, mit $0 \leq x \leq 6$ für $[(\text{Zr}_6\text{Z})(\text{Cl}_x\text{I}_{6-x})^i\text{I}_6]$ angeben. Experimentell wird der Grenzwert jedoch nicht erreicht. Ergebnisse einer Serie von Reaktionen mit verschiedenen Cl/I- Verhältnissen und mit Bor als interstitiellem Element sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Diese Daten zeigen, daß die rhomboedrische $[(\text{Zr}_6\text{Z})(\text{Cl}_x\text{I}_{6-x})^i\text{I}_6]$ -Struktur mit 15 CZE nur bis zu $x = 1.5$ für $Z = \text{B}$ erhalten wird. Für $Z = \text{Be}$ mit 14 CZE wird $x = 1.4$ maximal erreicht. Bei einem größeren Cl/I-Verhältnis bildet sich eine andere Struktur, die in der obigen Tabelle mit \mathbf{A} symbolisiert und näher in Kapitel 3.4 beschrieben ist. Eine analoge Verbindung, in der Chloratome den dreidimensionalen Strukturaufbau bewirken, d.h. eine Verbindung, die der Formel $[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl}_{6-x}\text{I}_x)^i\text{Cl}_6]$ genügt, wird nicht erhalten, obwohl $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}]$ existiert [16]. Dagegen wird mit Beryllium als Interstitial bei optimalen 14 CZE ein entsprechendes Chlorid bis zu einem

Iod-Gehalt von maximal $x = 3.2$ für $[(\text{Zr}_6\text{Be})(\text{Cl}_{6-x}\text{I}_x)^i\text{Cl}_6]$ erhalten. Für die chlorreichste Verbindung wurden die Gitterkonstanten $a = 13.430(2)$, $c = 9.165(3)$ Å und $V = 1431.6(6)$ Å³ ermittelt. Die Vergleichswerte für $[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{12}]$ sind $13.161(1)$, $8.840(1)$ Å und 1324.6 Å³ [97]. Das verhältnismäßig stärkere Anwachsen von c deutet darauf hin, daß Iod auch hier statistisch die $\text{Cl}2^i$ -Position besetzt.