

## 3.4 Gemischthalogenid- $[(Zr_6Z)(Cl,I)_{13}]$ -Verbindungen

### 3.4.1 $[(Zr_6B)(Cl_{2/2}^{i-i}Cl_{6/3}^{a-a-a}(Cl,I)_{10})]$

#### 3.4.1.1 Experimentelle Einzelheiten

##### 3.4.1.1.1 Synthesen

Ein Reaktionsansatz, der im quaternären System Zr/B/Cl/I unter analogen Bedingungen, wie sie im Kapitel 3.3 (Seite 39ff.) beschreiben sind, durchgeführt wurde (820°C, 40 Tage) und in dem ein hohes Cl/I- Verhältnis vorlag (Zusammensetzung  $Zr_6Cl_7IB$ ), lieferte erste Kristalle der Titelverbindung dieses Kapitels. Reaktionen, die nach der Aufklärung der Struktur nahe derjenigen Zusammensetzung durchgeführt wurden, die der kristallographisch verfeinerten entsprach, ergaben diese Verbindung in >90% Ausbeute. Einzelheiten zu der Reihe von Reaktionen, die in einem Bereich der Zusammensetzung von  $Zr_6Cl_3I_{10}B$  bis  $Zr_6Cl_{10}I_3B$  durchgeführt wurden, um die Phasenbreite festzustellen, sind in Tabelle 7 (Seite 49) zusammengestellt. Bei den iodreichsten Reaktionen wurden Kristalle der im vorherigen Kapitel beschriebenen rhomboedrischen borhaltigen Verbindung erhalten.

##### 3.4.1.1.2 Röntgenstrukturanalysen

Das Guinier-Diagramm des Reaktionsproduktes des Ansatzes der Edukt-Zusammensetzung  $Zr_6Cl_7IB$  (siehe oben) hatte eine Linienverteilung, die große Ähnlichkeiten mit derjenigen der Verbindung  $[(Zr_6B)Cl_{13}]$  [99, 100] aufwies. Röntgenbeugungsdaten wurden von einem schwarzen Einkristall aus dem obigen Reaktionsansatz bei Raumtemperatur bis  $2\theta_{max} = 50^\circ$  gemessen. Mittels der Kenntnis des Vorliegens einer primitiven tetragonalen Elementarzelle ließen sich sämtliche Linien des Guinier-Diagramms indizieren. Die Verfeinerung der Reflexpositionen ergab  $a = 12.030(1)$ ,  $c = 7.4991(8)$  Å und  $V = 1085.3(2)$  Å<sup>3</sup>. Eine Absorptionskorrektur mittels 6  $\Psi$ -Scans ergab einen Datensatz mit einem  $R_{int}$ -Wert von 2.9% für die beobachteten Daten ( $>3\sigma(I)$ ) nach Mittelung in der Laue-Gruppe 4/mmm. Die systematischen Auslöschungen ( $k + l = 2n$  für 0kl) sind vereinbar mit den Raumgruppen  $P4_2/mnm$  (Nr. 136),  $P\bar{4}n2$  (Nr. 118) und  $P4_2nm$  (Nr. 102). Aufgrund der Intensitätsstatistik wurde die erste hiervon ausgewählt und durch die anschließende erfolgreiche Verfeinerung der Struktur bestätigt. Die Zr- und Cl-Atompositionen in der asymme-

trischen Einheit wurden durch Anwendung Direkter Methoden (Shelx-86 [101]) lokalisiert. Das interstitielle B-Atom wurde aufgrund der allgemeinen Kenntnis der reduzierten Zr-Halogenide dem Strukturmodell zugefügt und isotrop verfeinert. Während nach isotroper Verfeinerung des Strukturmodells die Atome Cl1, Cl2 und Cl3 akzeptable Temperaturfaktoren aufwiesen, war derjenige des Cl4-Atoms sehr klein. Die Differenz-Fouriersynthese ergab in direkter Nähe dieser Position einen weiteren Peak, der dann als Iodatombesetzung mit fraktioneller Besetzung behandelt wurde. Hohe Korrelationskoeffizienten erforderten eine schrittweise Verfeinerung der Besetzungs- und Temperaturfaktoren. Zunächst wurde der Koeffizient des isotropen Temperaturfaktors für Cl4 und I auf  $U_{eq} = 0.02$  fixiert und der Besetzungsfaktor dieser Lage verfeinert, wobei deren Summe auf den Wert 1 fixiert wurde. Im nächsten Schritt wurden die verfeinerten Besetzungsfaktoren konstant gehalten und die Temperaturfaktoren unabhängig voneinander verfeinert. Diese Prozedur wurde mehrfach wiederholt, bis die Parameter keine Veränderungen mehr zeigten. Während dieser Prozedur verringerte sich der R-Wert um  $\sim 4\%$ . Zum Abschluß wurden alle Atome (außer B) anisotrop verfeinert, wobei Konvergenz bei  $R = 3.2\%$  und  $R_w = 2.5\%$  erreicht wurde. Die Extrema der Differenz-Fouriersynthese liegen bei  $+0.94$  und  $-0.89 \text{ e}^\ominus/\text{\AA}^3$ . Als empirische Formel ergibt sich aus dieser Verfeinerung  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.47(2)}\text{I}_{1.53}]$ . Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 8 (Seite 53) aufgeführt.

### 3.4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Struktur von  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.5}\text{I}_{1.5}]$  ist eng verwandt mit der orthorhombischen Struktur der Verbindung  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{13}]$  [19, 20, 22, 94]. Das strukturelle Gerüst von  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{13}]$  (abgeleitet aus Guinier-Pulverdaten) und von  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{13}]$  (aus der Verfeinerung von Einkristall-Röntgenstrukturdaten in der Raumgruppe Pnnm) weist zwei Arten von inter-Cluster-Konnektivitätsmustern auf, die einzigartig in der Zirconiumhalogenidchemie sind.

Die erste Besonderheit besteht darin, daß lineare Ketten von  $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{Cl}_{12}]$ -Clustern vorliegen, die parallel zu  $c$  verlaufen und durch  $\text{Cl}^{i-i}$ -Atome verknüpft werden. Diese sind vierfach planar von Zr1-Atomen umgeben, was durch die Formel  $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{Cl}_{10}^i\text{Cl}_{2/2}^{i-i}]$  wiedergegeben wird. Weitere Vertreter dieser Art der Cluster-Verknüpfung finden sich nur in einigen Seltenerdmetalliodiden, wie z.B.  $[(\text{Pr}_{12}\text{Fe}_2)\text{I}_{17}]$  [103],  $\text{Cs}_4[(\text{Sc}_6\text{C})\text{Cl}_{13}]$  [104] und in einigen kondensierten Seltenerdhalogeniden [17].

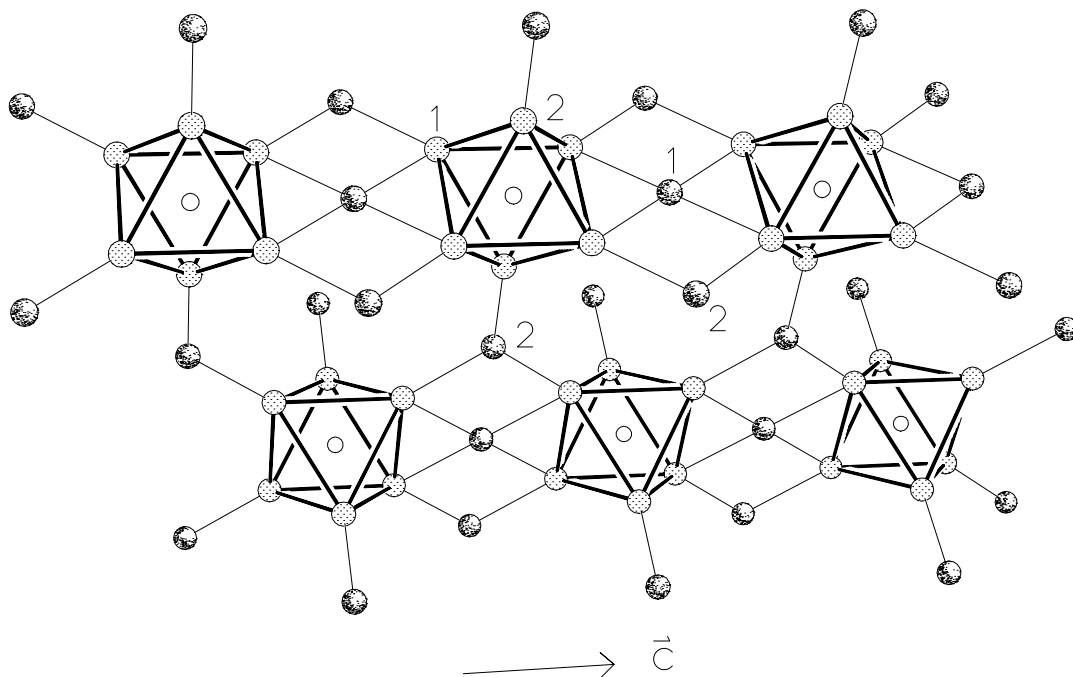
**Tabelle 8:** Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von  $[(Zr_6B)Cl_{11.5}I_{1.5}]$ .

<b>Kristalldaten</b>	
Summenformel	$BCl_{11.47(2)}I_{1.53}Zr_6$
Formelgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	1159.0
Kristalldimensionen [mm]	0.14 × 0.12 × 0.06
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe, Z	$P4_2/mnm$ (Nr. 136), 2
a [Å]	12.030(1) <sup>1</sup>
c [Å]	7.4991(8)
V [Å <sup>3</sup> ]	1085.3(2)
$D_x$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	3.547
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	63.5
<b>Datensammlung</b>	
Meßgerät	Rigaku AFC6R
verwendete Röntgenstrahlung	Mo - $K\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ Å)
Meßtemperatur [K]	294
Meßmethode	$\omega$ -2 $\theta$ -Scans
Meßbereich [°]	4 < 2 $\theta$ < 50
Zahl der gemessenen Reflexe	1127
davon symmetrieunabhängig ( $I > 3\sigma(I)$ )	431
<b>Strukturlösung und -verfeinerung</b>	
Absorptionskorrektur	$\Psi$ -Scans (empirisch)
Transmissionsbereich	0.55 – 1.00
Zahl der Variablen	45
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelxTL [105]); Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F; Zr, I, Cl anisotrop; B isotrop ein Skalierungsfaktor
R <sup>2</sup>	0.0315
Rw <sup>3</sup>	0.0250
max. Restelektronendichten [e <sup>⊖</sup> /Å <sup>3</sup> ]	+1.00 / -1.05
GOOF	1.431

<sup>1</sup> Aus Guinier-Daten (Cu-K $\alpha$ ), mit Si als interner Standard

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

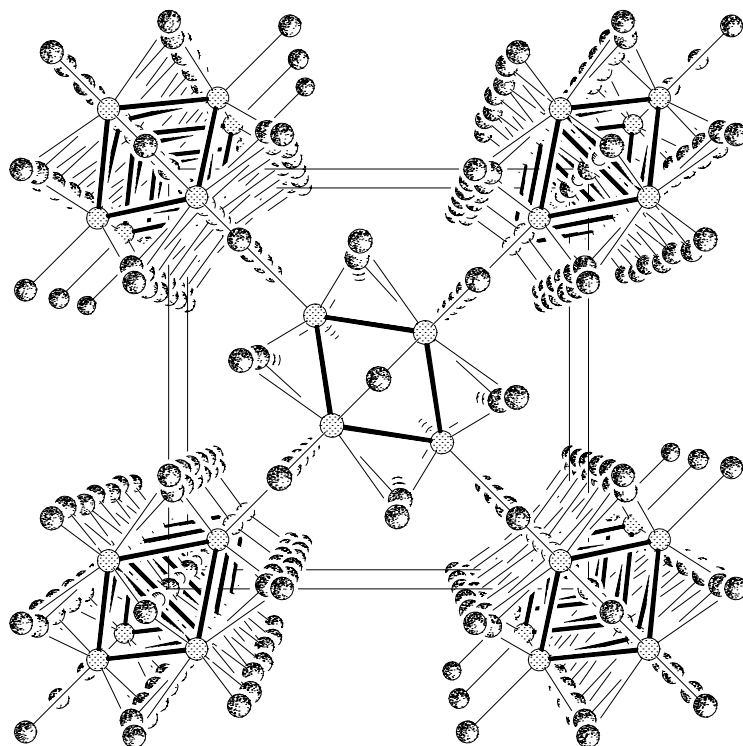
$$^3 Rw = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w F_o^2}} \text{ mit } w = 1/[\sigma^2(F_o) + (0.01 F_o)^2]$$



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der inter-Cluster-Verknüpfung in der  $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{Cl}_{13}]$ -Struktur (mit Atomnumerierung).  $\text{Cl}^i$ -Atome sind nicht dargestellt, Zr-Atome sind regulär und Cl-Atome irregulär punktiert.

Die zweite interessante Besonderheit dieser Struktur sind zwei  $\text{Cl}2^{a-a-a}$ -Atome pro Cluster, die an die exo-Positionen von je drei Oktedern gleichzeitig gebunden sind:  $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{Cl}_{10}^i\text{Cl}_{2/2}^{i-i}\text{Cl}_{6/3}^{a-a-a}]$ . Sie verknüpfen die linearen Cluster-Ketten zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Diese beiden Modi der Cluster-Verknüpfung sind in Abbildung 8 gezeigt, wobei der Übersichtlichkeit halber die  $\text{Cl}^i$ -Atome nicht dargestellt sind.

Während in der Gemischthalogenid-Titelverbindung die dreifach koordinierten Cl2-Atome genau in dem Dreieck der umgebenden Zr-Atome liegen, sind sie in den Stammverbindungen  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{13}]$  bzw.  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{13}]$  etwas oberhalb der Metall-Anordnungen platziert. Die planare Anordnung um Cl2 ist in der  $[001]$ -Projektion entlang der Cluster-Ketten in Abbildung 9 (s. Seite 55) zu sehen, die auch die pseudo-innenzentrierte Anordnung mit um  $c/2$  gegeneinander verschobene Cluster-Ketten verdeutlicht.

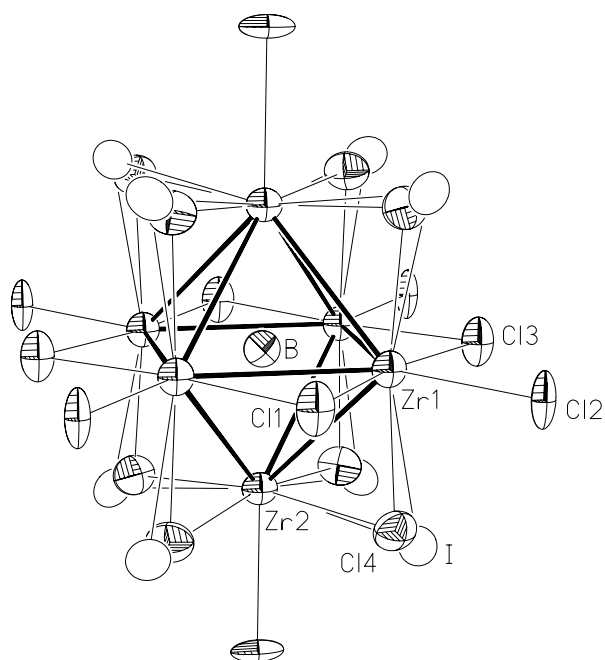


**Abbildung 9:** [001]-Projektion der Netzwerk-Struktur von  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.5}\text{I}_{1.5}]$ , a verläuft horizontal, b vertikal.

Dichtest gepackte Ebenen aus Cl,I-Atomen (+ B) senkrecht zu a sind ebenfalls sichtbar. In der Verbindung  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{13}]$  ist jeder zweite Hohlraum in den Kanälen entlang c (d.h. auf den Zellkanten,  $\frac{1}{2}, 0, 0$  u.s.w.) mit Kaliumionen gefüllt. Diese 10-fach koordinierten Hohlräume sind groß und das Cluster-Netzwerk flexibel genug, um eine größere Menge Kalium- gegen Rubidiumkationen auszutauschen. Diese Umsetzung kann mit flüssigem  $\text{RbAlCl}_4$  bei  $350^\circ\text{C}$  durchgeführt werden [100].

Die Abbildung 10 zeigt einen einzelnen  $(\text{Zr}_6\text{B})$ -Oktaeder mit allen umgebenden Halogenatomen der Titelverbindung. Die Atomkoordinaten, äquivalente isotrope Temperaturfaktoren und ausgewählte Atomabstände sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengestellt.

Durch die trans-Verbrückung der  $(\text{Zr}_6\text{B})$ -Cluster ergibt sich ein  $(\text{Zr}_4)$ -Rechteck für die basale Ebene der Metalloctaeder mit Längen von  $3.316(2) \text{ \AA}$  für die beiden durch  $\text{Cl}^{i-i}$ -Atome überbrückten Kanten und um  $0.10 \text{ \AA}$  kürzere für die durch Cl3-



**Abbildung 10:** Ein einzelner  $[(Zr_6Z)(Cl,I)_{18}]$ -Cluster in  $[(Zr_6B)Cl_{11.5}I_{1.5}]$  (Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die zu 19% besetzten Iod-Positionen, die Cl4-Atome substituieren, sind als offene Ellipsoide gezeichnet.

**Tabelle 9:**  $[(Zr_6B)Cl_{11.5}I_{1.5}]$ : Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Position	x	y	z	$U_{eq}^1$
Zr1	8j	0.40255(6)	x	0.2145(1)	1.78(2)
Zr2	4g	0.63600(9)	-x	0	1.83(4)
Cl1	2a	0	0	0	2.5(1)
Cl2	4g	0.2009(2)	-x	0	2.3(1)
Cl3	4j	0.2904(2)	x	0	2.6(1)
Cl4 <sup>2</sup>	16k	0.545(1)	0.2467(7)	0.242(2)	2.9(2)
I <sup>2</sup>	16k	0.538(1)	0.2125(8)	0.254(2)	2.7(2)
B	2b	0	0	0.5	2.3(7)

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

<sup>2</sup> Split-Position: 19.1(2)% I und 80.9% Cl4

Atome überbrückten, während die Zr1–Zr2-Abstände zu den Oktaederspitzen genau den Wert des mittleren Metall-Metall-Abstandes haben.

Der mittlere Zr–B-Abstand von 2.311 Å ist gut vergleichbar mit dem Abstand von 2.303 Å, der in der Verbindung [(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>14</sub>] [94] gefunden wird, in welcher Halogenatom-Matrix-Effekte eine untergeordnete

**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungsabstände in [(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>11.5</sub>I<sub>1.5</sub>].

Bindung	Abstand	Anzahl/Cluster
Zr1–Zr1	3.316(2)	x2
	3.217(2)	x2
Zr1–Zr2	3.269(1)	x8
$\bar{d}$	3.268	
Zr1–I <sup>i</sup>	2.828(11)	x8
Zr2–I <sup>i</sup>	2.887(13)	x8
$\bar{d}$	2.858	
Zr1–Cl3 <sup>i</sup>	2.496(3)	x4
Zr1–Cl4 <sup>i</sup>	2.549(10)	x8
Zr2–Cl4 <sup>i</sup>	2.544(12)	x8
$\bar{d}$	2.536	
Zr1–Cl1 <sup>i-i</sup>	2.708(1)	x4
Zr1–Cl2 <sup>a-a-a</sup>	2.772(1)	x4
Zr2–Cl2 <sup>a-a-a</sup>	2.774(1)	x2
Zr1–B	2.310(1)	x4
Zr2–B	2.314(1)	x2
$\bar{d}$	2.311	
I···Cl2	3.574 <sup>1</sup>	
	3.616 <sup>1</sup>	
I–Cl3	3.532 <sup>2</sup>	
	3.623 <sup>1</sup>	

<sup>1</sup> Innerhalb der Clusterketten

<sup>2</sup> Zwischen Clusterketten

Rolle spielen, wodurch auch die  $\bar{d}(\text{Zr-Zr})$ -Werte sehr ähnlich sind. Der kürzeste Zr···Zr-Abstand zwischen benachbarten Clustern ist 4.282 Å innerhalb der Ketten. Die Zr–Cl-Abstände wachsen in folgender Reihenfolge an: Cl3<sup>i</sup>, 2.496 Å, (über der kurzen Zr1–Zr1-Kante), Cl4<sup>i</sup>, 2.547 Å, Cl1<sup>i-i</sup>, 2.708 Å, (vierfach gebunden) und Cl2<sup>a-a-a</sup>, 2.773 Å (dreifach gebunden). Bei dem letzten Wert ist im Vergleich zu dem vorletzten zu berücksichtigen, daß exo-Bindungen des Typs Zr–X<sup>a-a</sup> charakteristisch länger sind als z.B. Zr–X<sup>i-a</sup>-Bindungen [20].

Die Substitution von Cl durch I in [(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>11.5</sub>I<sub>1.5</sub>] hat einen wichtigen strukturellen Einfluß, der sich zunächst darin äußert, daß eine Raumgruppe mit höherer Symmetrie (tetragonal, P4<sub>2</sub>/mnm) gegenüber der Stammverbindung

[(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>13</sub>] (orthorhombisch, Pnnm) vorliegt. Dabei ist die letzte eine Symmetrie-Untergruppe der ersten [102]. Diese Änderung beinhaltet das Hinzukommen von

Spiegelebenen entlang  $[110]$  und  $[1\bar{1}0]$  (siehe Abbildung 9).

Dadurch hat der Winkel zwischen dem apikalen  $\text{Zr2-Cl}^{2^{a-a-a}}$ -Vektor und dem Dreieck, aufgespannt durch  $\text{Zr1-Cl}^{2^{a-a-a}}$ - $\text{Zr1}$ , einen Wert von genau  $180^\circ$  im Gegensatz zu  $161.3^\circ$  in  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{13}]$  (s. Abbildung 9, Seite 55). Die Cluster sind nun entlang  $[110]$  bzw.  $[1\bar{1}0]$  alternierend um genau  $90^\circ$  gedreht angeordnet, und die  $\text{Cl}^{2^{a-a-a}}$ -Brücken sind planar, was mit  $a = b$  korrespondiert, während dieser Gitterkonstanten sich um  $\sim 0.51 \text{ \AA}$  in  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{13}]$  bzw.  $\sim 0.62 \text{ \AA}$  in  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{13}]$  unterscheiden. Weiterhin sind die beiden in den orthorhombischen Strukturen unabhängigen  $\text{Cl}^i$ -Positionen in der tetragonalen Struktur äquivalent. Diese Position ist in der Titelverbindung mit 19.1(3)% Iod besetzt.

Der Grund für die Erhöhung der Symmetrie, welche bei der Substitution von im Mittel 1.5 der 8  $\text{Cl}^i$ -Atome pro Cluster, die die  $\text{Zr1-Zr2}$ -Kante überbrücken, durch deutlich größere Iodatome auftritt, ist in Größen- (Matrix-) Effekten zu sehen, wie aus Abbildung 9 deutlich wird. Die Krümmung der inter-Cluster-Verknüpfungen entlang  $[110]$  bzw.  $[1\bar{1}0]$  ist im wesentlichen auf nicht-bindende  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte (van-der-Waals-Kontakte) zurückzuführen, wobei Abstände unterhalb von  $\sim 3.5 \text{ \AA}$  als sehr kurz anzusehen sind [19, 22]. In  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{13}]$  werden folgende Werte gefunden:

- $3.42 \text{ \AA}$  für  $\text{Cl}^{i-i}\cdots\text{Cl}^{2^{a-a-a}}$ -Abstände zwischen Clustern innerhalb der Cluster-Ketten, ein Wert, der vermutlich durch die geringere effektive Ladung der verbrückenden Atome begünstigt wird.
- $3.45 \text{ \AA}$  und  $3.59 \text{ \AA}$  für  $\text{Cl}^{3,5}$ -Abstände zwischen den Cluster-Ketten. Nur der erste Wert ändert sich signifikant auf  $3.56 \text{ \AA}$  in der iodhaltigen Verbindung. Die  $\text{Cl}^3$ -Atome, die die kurze Kante der basalen Cluster-Ebenen überbrücken, sind in Abbildung 9 schlecht sichtbar. Längere  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Abstände treten zwischen den Cluster-Ketten auf ( $\text{Cl}^4\cdots\text{Cl}^5$ :  $3.62 \text{ \AA}$  und  $\text{Cl}^4\cdots\text{Cl}^2$ :  $3.60 \text{ \AA}$ ).

Wie aus Abbildung 9 entnommen werden kann, findet die Iodsubstitution nur auf den  $X^i$ -Lagen statt, die zu den relativ offenen Kanälen entlang  $[001]$  hin ausgerichtet sind. Eine Modellrechnung zeigt, daß eine Iod-Substitution von  $\text{Cl}^3$ -Atomen, die in Strängen entlang  $[001]$  abwechselnd mit  $\text{Cl}^{2^{a-a-a}}$ -Atomen angeordnet sind, sofort zu unakzeptabel kurzen  $\text{I}\cdots\text{Cl}$ -Abständen führt. Z.B. ergibt eine solche Rechnung, in der ein Atom auf eine Position entsprechend einem  $\text{Zr-X}$ -Abstand von  $2.77$



Å plaziert ist,  $X \cdots Cl_4$ -Abstände von 3.33 Å. Dieses scheint die Substitution der  $Cl_3$ -Position mit Iod völlig zu unterdrücken.

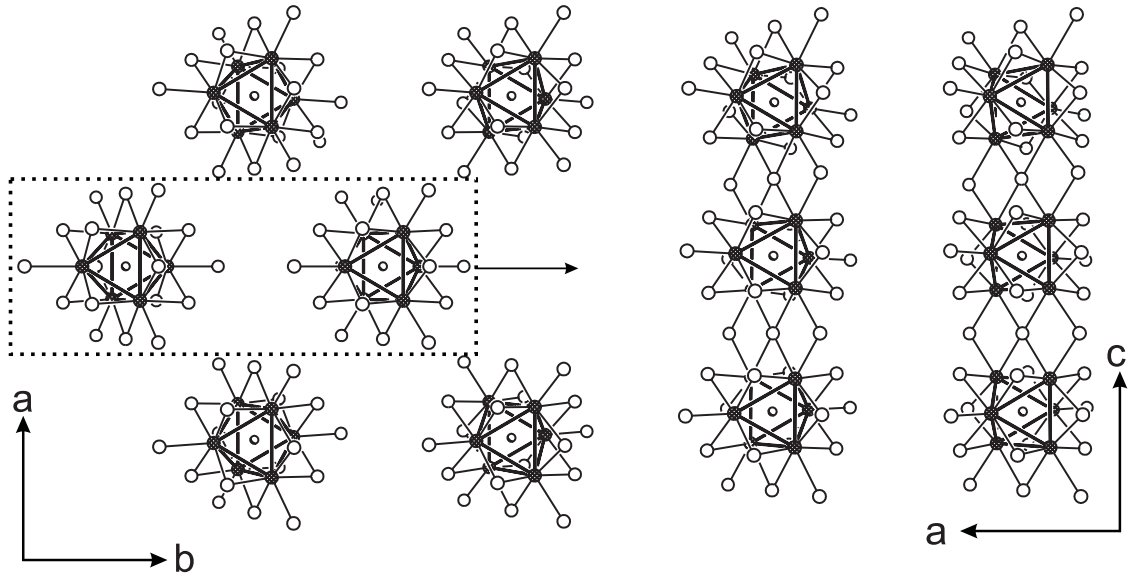
Dagegen führt die Substitution der  $Cl_4^i$ -Position mit den größeren Iod-Atomen zu weniger engen Anionenkontakten ( $I \cdots Cl_2$ : 3.57 und 3.62 Å,  $I \cdots Cl_3$ : 3.62 und 3.52 Å). Als minimaler  $I \cdots Cl$ -Anionenabstand kann der Mittelwert der Abstände in einer Anionendichtestpackung angesehen werden, der bei  $\sim 3.70$ – $3.75$  Å liegt. Offensichtlich können die gefundenen, etwas unter diesem Bereich liegenden Werte toleriert werden, solange die Iodbesetzung der  $Cl_4$ -Position nicht zu hoch ist. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß eine höhere Iodbesetzung ( $> 50\%$ ) zu  $I \cdots I$ -Kontakten innerhalb der Clusterketten von nur 3.68 Å Abstand führen würde. Dieser extrem kurze Abstand schließt eine Iodbesetzung von  $> 50\%$  definitiv aus.

Das Vorliegen des deutlich kleineren Winkels als  $180^\circ$  zwischen dem  $Cl_2^{a-a-a}$ -Zr-Vektor und der  $Zr_1-Cl_2-Zr_1$ -Ebene (s. o.;  $161.3^\circ$  in  $K[(Zr_6Be)Cl_{13}]$ ) spiegelt vermutlich den Einfluß des freien Elektronenpaares am  $Cl_2$  und das Streben nach pyramidalen (tetraedrischer) Umgebung am  $Cl_2$  wieder. In den ausschließlich  $Cl$ -haltigen Verbindungen wird letztendlich dieser Winkel (und damit die Ausbildung gewellter Clusterschichten entlang  $[110]$  bzw.  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ) durch van-der-Waals-Kontakte zwischen den  $Cl_4$ - und  $Cl_5$ -Atomen benachbarter Cluster begrenzt. Die kürzesten  $Cl_4 \cdots Cl_5$ -Abstände liegen bei 3.62 Å. Das partielle Einfügen von Iod auf die  $Cl_4$ -Position bewirkt, daß dieser Abstand größer wird, was gleichzeitig den Winkel am  $Cl_2^{a-a-a}$ -Atom auf  $180^\circ$  aufweitet, wodurch auch  $a = b$  erreicht wird.

Ein Vergleich der  $[(Zr_6Z)Cl_{13}]$ -Struktur mit den anderen bekannten Zr-Cluster-Strukturen zeigt, daß eine enge Verwandtschaft zur  $[Nb_6Cl_{14}]$ -Struktur [52] existiert, in der, in einer aufgefüllten Version, viele Cluster-Verbindungen der allgemeinen Formel  $A^I[(Zr_6Z)X_{14}]$ , mit  $X = Cl, Br, I$ ;  $Z =$  alle in Tabelle 3.1.1 (s. S. 26) aufgeführten Interstitials, außer H, Be und N, existieren [19, 22].

Die Strukturverwandtschaft ist in Abbildung 11 skizziert. Die Transformation von  $[Nb_6Cl_{14}] = \{[Nb_6Cl_{10}^i Cl_2^{i-a} Cl_{4/2}^{a-a}]\}$  nach  $[(Zr_6B)Cl_{13}] = \{[(Zr_6B)Cl_{10}^i Cl_{2/2}^{i-i} Cl_{6/3}^{a-a-a}]\}$  wird durch eine Verschiebung jeder zweiten Cluster-Reihe um  $b/2$  entlang  $b$  und Einfügen eines interstitiellen Elementes  $Z$  erreicht.

Dadurch wird aus den beiden  $Cl^{i-a}$ -Funktionen pro Cluster eine  $Cl^{i-i}$ -Funktion plus ein isoliertes  $Cl$ -Teilchen, dessen Position von einem Kation  $A^I$  ( $A^I = K$  in  $K[(Zr_6Be)Cl_{13}]$ ) eingenommen wird oder in  $[(Zr_6B)Cl_{13}]$  leer bleibt. Weiterhin werden zwei  $Cl^{a-a}$ -Funktionen pro Cluster in  $Cl^{a-a-a}$ -Funktionen umgewandelt.



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung der Strukturverwandtschaft zwischen den Clustern in  $[(Zr_6Z)Cl_{13}]$  (links,  $[001]$ -Projektion auf  $z = 1/2$ ) und in  $[(Zr_6Z)Cl_{14}]$  (rechts;  $[Nb_6Cl_{14}]$ -Typ);  $[0\bar{1}0]$ -Projektion auf  $y = 0$ ).

Darüber hinaus bergen die hier beschriebenen Substitutionsmuster in der  $[(Zr_6B)Cl_{13}]$ -Struktur einige Ähnlichkeiten mit dem Gemischthalogenuid  $[Nb_6(X,X')_{14}]$  in sich [92]. Substitution von Cl durch I in der oben beschriebenen orthorhombischen  $[Nb_6Cl_{14}]$ -Struktur führt zu einer kubischen ( $Pa\bar{3}$ )  $[Nb_6Cl_{12}^i I_{6/3}^{a-a-a}]$ -Anordnung, in der dreifach-verbrückende  $I^{a-a-a}$ -Funktionen auftreten, ähnlich den  $Cl^{a-a-a}$ -Atomen in der hier beschriebenen Titelverbindung. Weitere Iodsubstitution tritt ausschließlich auf  $Cl^i$ -Positionen auf, analog zu den Beobachtungen bei den  $[(Zr_6Z)(Cl,I)_{12}]$ -Verbindungen für  $Z = B$  oder  $Be$  (siehe Kapitel 3.3, S. 39).

**Phasenbreite:** Bedenkt man, daß die  $Cl3^i$ -Position in der tetragonalen  $[(Zr_6B)(Cl,I)_{13}]$ -Struktur aus Gründen des maximal zur Verfügung stehenden Platzes keine Substitution mit Iod zuläßt, so ist die theoretisch erreichbare Phasenbreite für  $[(Zr_6Z)Cl1^{i-i}Cl2_2^{a-a-a}Cl3_2^i(Cl_{8-x}I_x)^i]$  mit  $0 \leq x \leq 8$  anzugeben, d.h. sie würde von  $[(Zr_6B)Cl_{13}]$  bis  $[(Zr_6B)Cl_5I_8]$  reichen. Weiterhin ist aber zu bedenken, daß entlang  $[001]$  wahrscheinlich nur bestenfalls jede zweite  $Cl4$ -Position durch Iod substituiert werden kann, aufgrund der ansonsten stark abstoßend wirkenden  $I \cdots I$ -Kontakte (Abstand  $Cl4 \cdots Cl4$  entlang  $[001]$ : 3.69 Å). Die Ergebnisse einer Serie von Reaktionen, die in dem  $[(Zr_6B)Cl_yI_z]$ -System mit verschiedenen  $y$  zu  $z$ -Verhältnissen durchgeführt wurden, sind in Tabelle 7 (Seite 49) zusammengestellt.

Während hohe I/Cl-Verhältnisse die rhomboedrische  $[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl,I})_{12}]$ -Struktur ergeben, wird die Titelverbindung mit Bor als Interstitial nur bei hohen Cl/I-Verhältnissen gefunden. In den Guinier-Diagrammen der Reaktionsprodukte der Umsetzungen, in denen gemäß der Formel  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{13-x}\text{I}_x]$  ein Iod-Anteil von  $x \sim 1.63$  vorliegt, finden sich Linien einer strukturell anders aufgebauten Verbindung. Diese ist in Tabelle 7 mit **A** bezeichnet und wird für  $x \sim 1.7$  Hauptprodukt der Umsetzungen. Einzelheiten dieser Struktur sind in dem folgenden Kapitel 3.4 detailliert beschrieben.

Die Phasenbreite für die Titelverbindung läßt sich somit durch  $0 \leq x \leq 1.7$  angeben.

Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß das Studium der strukturellen Details dieser Gemischthalogenzirconium-Cluster-Verbindungen sehr schön zeigt, daß für die experimentell zugänglichen d.h. stabilen Cluster-Strukturen nicht nur die Metall–Metall und Metall–Interstitial-Bindungsstärken, die Größe und Anzahl der Kationen, die Art des Interstitials sowie die Art des Halogens, sondern auch schwache Wechselwirkungen (Matrix-Effekte), d.h. van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Halogenatomen, eine wichtige Rolle spielen.

### 3.4.2 [(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>2/2</sub>I<sub>6/3</sub><sup>a-a-a</sup>(Cl,I)<sub>10</sub>]

#### 3.4.2.1 Experimentelle Einzelheiten

##### 3.4.2.1.1 Synthesen

Wie schon in den Kapiteln 3.3 und 3.4 beschrieben, wurden bei Reaktionen in dem quaternären System Zr/B/Cl/I Produkte erhalten, deren Linien im Guinier-Diagramm sich zunächst nicht indizieren ließen und damit auf eine neuartige, bis dato unbekannte Struktur hinwiesen, die weiter vorne mit **A** bezeichnet ist. Die Synthese dieser neuen Verbindung wurde so durchgeführt, wie in den Kapiteln 2 (Seite 17ff.) und 3.3 (Seite 39ff.) beschrieben ist.

Einzelheiten zu den Reaktionsansätzen, die nach der Strukturaufklärung mit dem Ziel der Synthese der Titelverbindung, der Bestimmung der Phasenbreite sowie der Synthese isostruktureller Derivate, die z.B. Kationen enthalten, sind in Tabelle 11 aufgeführt. Reaktionsansätze, in denen Alkali- oder Erdalkalisalze vorhanden waren, lieferten in allen Fällen (mit Ausnahme eines Mg<sup>2+</sup>- bzw. La<sup>3+</sup>-haltigen Ansatzes) andere Cluster-Strukturen, die weiter hinten in dieser Arbeit beschrieben sind.

##### 3.4.2.1.2 Röntgenstrukturanalysen

Kristalle der [(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>2/2</sub>I<sub>6/3</sub><sup>a-a-a</sup>(Cl,I)<sub>10</sub>]-Phase, die stets in Form von großen, schwarzen Blöcken auftraten, wurden in Mark-Röhrchen für Röntgenbeugungsuntersuchungen mittels einer kleinen Flamme eingeschweißt.

Zu Beginn der Strukturaufklärung wurden die Gitterkonstanten mehrerer Kristalle auf Vierkreis-Diffraktometern durch Indizierung von üblicherweise 25 zentrierten Reflexen bestimmt und durch Achsaufnahmen verifiziert. Sie alle ergaben trigonale Elementarzellen mit  $a = b \approx 32 \text{ \AA}$  und  $c \approx 12.5 \text{ \AA}$ . Ein Datensatz eines solchen Kristalls zeigte sehr viele schwache Reflexe und einige ungewöhnliche, nicht-kristallographische Auslöschungen. Strukturösungen, die in der Raumgruppe  $P\bar{3}$  versucht wurden, ergaben ein Strukturmodell, das flächenverknüpfte Oktaeder enthielt. Diese Struktureinheit kommt in der Chemie der reduzierten Zirconiumhalogenide sehr selten vor. Ausnahmen bilden die Verbindungen ZrX mit Metall-Doppelschichten; X = Cl, Br [72, 73]. Dieses Strukturmodell ließ sich jedoch nicht unter einen R(F)-Wert von  $\sim 20\%$  verfeinern und wies darüber hinaus Bereiche

**Tabelle 11:** Details der Reaktionen, die im System  $[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$  durchgeführt wurden.

Nummer	Edukt-Zusammensetzg.	I/Cl-Verhältnis	erhaltene Phasen	Reaktions-temperatur	Reaktions-dauer
1	$\text{Zr}_6\text{ClI}_7$	7.0	$\text{ZrI}_3$ , $\text{ZrCl}_x\text{I}_{2+x}$	750° C	4 w
2	$\text{Zr}_6\text{I}_8\text{B}$	–	$\text{ZrI}_3$ , $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{12}]$	700° C	3 w
3	$\text{Zr}_6\text{Cl}_3\text{I}_{10}\text{B}$	3.33	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{12}]$ (> 95%)	850° C	3 w
4	$\text{Zr}_6\text{Cl}_5\text{I}_8\text{B}$	1.6	$\text{ZrI}_3$ , $\text{ZrCl}_2$	700° C	5 w
5	$\text{Zr}_6\text{Cl}_5\text{I}_8\text{B}$	1.6	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{12}]$ (90%) $[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (10%)	750° C	5 w
6	$\text{Zr}_6\text{Cl}_5\text{I}_8\text{B}$	1.6	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{12}]$ (75%) $[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (25%)	800° C	5 w
7	$\text{Zr}_6\text{Cl}_5\text{I}_8\text{B}$	1.6	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (>95%)	850° C	5 w
8	$\text{Zr}_6\text{Cl}_7\text{I}_7\text{B}$	1.0	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (>95%)	825° C	3 w
9	$\text{Zr}_6\text{Cl}_7\text{I}_7\text{B}$	1.0	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (>95%)	850° C	4 w
10	$\text{Zr}_6\text{Cl}_5\text{I}_5\text{B}$	1.0	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (>95%)	850° C	4 w
11	$\text{Zr}_6\text{Cl}_5\text{I}_5\text{B}$	1.0	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (20%) $[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{12}]$ (80%)	750° C	1 w
12	$\text{Zr}_6\text{Cl}_5\text{I}_3\text{B}$	0.6	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (70%) Zr (30%)	850° C	4 w
13	$\text{Zr}_6\text{Cl}_{10}\text{I}_4\text{B}$	0.4	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (>95%)	850° C	2.5 w
14	$\text{Zr}_6\text{Cl}_6\text{I}_2\text{B}$	0.33	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (90%) $\text{Zr}(\text{Cl},\text{I})_x\text{B}$ (10%)	800° C	3 w
15	$\text{Zr}_6\text{Cl}_7\text{I}_2\text{B}$	0.28	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (80%) $\text{Zr}_2(\text{Cl},\text{I})_2\text{B}$ (10%), Zr (10%)	800° C	3 w
16	$\text{Zr}_6\text{Cl}_7\text{IB}$	0.143	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (85%) $[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (15%)	825° C	3 w
17	$\text{Zr}_6\text{Cl}_9\text{IB}$	0.11	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ (>95%)	850° C	4 w
18	$\text{Mg}(\text{Zr}_6\text{Cl}_{11}\text{I}_3\text{B})_2$	0.09 – 0.33	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ , $\text{Mg}(\text{I},\text{Cl})_2$	850° C	4 w
19	$\text{La}(\text{Zr}_6\text{Cl}_{11}\text{I}_3\text{B})_3$	0.3 – 0.375	$[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ , $\text{LaCl}_3$	850° C	4 w
20	$\text{Zr}_6\text{Cl}_6\text{I}_6\text{Be}$	1	$[(\text{Zr}_6\text{Be})(\text{Cl},\text{I})_{12}]$ (>95%)	775° C	12 d
21	$\text{Zr}_6\text{Cl}_6\text{IBe}$	0.143	$[(\text{Zr}_6\text{Be})(\text{Cl},\text{I})_{12}]$ (>95%)	800° C	2 w

auf, in denen alle Atome physikalisch unrealistische Temperaturfaktoren aufwiesen. Guinier-Pulverdiagramme, die auf der Basis dieses Strukturmodells berechnet wurden, zeigten keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

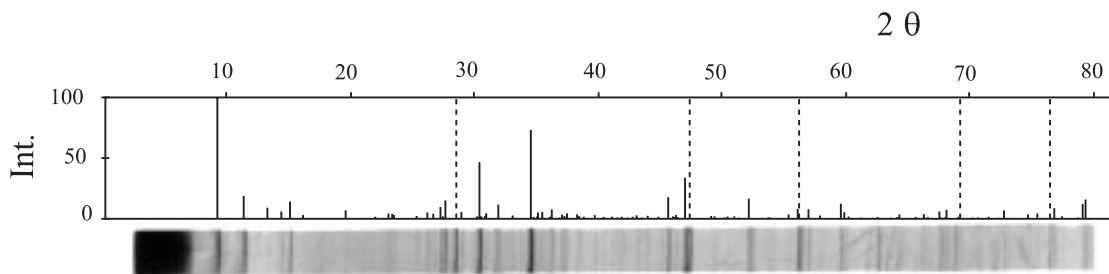
Um mehr Informationen über die Beugungssymmetrie zu erhalten, wurden die Daten einer kompletten Ewald-Kugel mittel eines Enraf-Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometers bis  $2\theta = 45^\circ$  gemessen. Dieser Datensatz wies weder die Symmetrie  $\bar{3}$  noch mmm (nach Achstransformation) auf. Der Versuch, die Struktur in der

Raumgruppe  $P\bar{1}$  zu lösen und zu verfeinern, scheiterte ebenfalls und lieferte ein ähnliches Bild wie das der Verfeinerung in der Raumgruppe  $P\bar{3}$ . An diesem Punkt wurde das Vorliegen von Kristall-Mehrlingen (Verzwilligung) in Erwägung gezogen. In der Tat ließen sich Reflexe, die auf einer zufälligen Basis aus dem CCD-Datensatz ausgewählt waren, mit Hilfe des Programms DIRAX [97] in einer orthorhombischen Zelle mit  $a = 12.346$ ,  $b = 13.404$  und  $c = 15.478$  Å indizieren. Die visuelle Inspektion verschiedener Schichten des CCD-Datensatzes (Programm LAYER [98]) ergab, daß fast alle Reflexe unter der Annahme eines meroedrischen Drillings erfaßt werden, der aus drei Komponenten der oben angegebenen orthorhombischen Zelle besteht, die jeweils um  $60^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Mit dieser Information wurde der Datensatz erneut indiziert und Batch-Nummern für jede Komponente zugefügt (HKLF5-Format, ShelxL-97 [107]). Aufgrund der Möglichkeit der Überlappung der Reflexe der verschiedenen Komponenten konnten systematische Auslöschungen zur Ermittlung der Raumgruppe nicht herangezogen werden. Daher wurden erste Lösungsversuche in mehreren niedrig-symmetrischen orthorhombischen Raumgruppen versucht. Eine erste akzeptable Lösung wurde in  $P2_12_12$  (Nr. 18) gefunden. Nach deren Strukturverfeinerung in dieser Raumgruppe wurde zusätzlich ein Symmetriezentrum lokalisiert. Nach entsprechender Änderung der Achsaufstellung wurde die Verfeinerung in der Raumgruppe  $Pbcn$  (Nr. 60) durchgeführt. Die Drillings-Verfeinerung dieses Strukturmodells (mit ShelxL-97) konvergierte bei  $R1 \sim 10\%$  mit Anteilen von  $\sim 63\%$ ,  $\sim 32\%$  und  $\sim 5\%$  für die einzelnen Komponenten. Eine Inspektion der Differenz-Elektronen-Karte zeigte, daß mehrere Peaks existierten, die sich nicht in ein sinnvolles Strukturmodell einbauen ließen. Jedoch zeigte das berechnete Guinier-Diagramm dieses Modells eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Diagramm, wodurch eindeutig gezeigt wurde, daß das verfeinerte Strukturmodell prinzipiell richtig ist. Da die Verfeinerung des Drillings-Modells so jedoch noch nicht zufriedenstellend war, wurde entschieden, nach einem anderen Kristall mit einem möglicherweise weniger komplizierten Verzwilligungs-Schema zu suchen.

Nach der Kontrolle einer ganzen Serie von Kristallen wurde schließlich eine kleine Spezies gefunden, von der die Indizierung von 20 zentrierten Reflexen die oben beschriebene orthorhombische Zelle ergab. Eine Hemisphäre Daten wurde bis zu  $54^\circ$  in  $2\theta$  auf einen P4-Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur gemessen. Um die Existenz weiterer Zwillings- oder Drillings-Komponenten zu überprüfen, wurden von

diesem Kristall Achsaufnahmen mit sehr langen Belichtungszeiten angefertigt. Diese wiesen einige sehr kleine, schwache Punkte zwischen den Reflexschichten auf. Versuche, diese Reflexe zu messen, ergaben, daß sie Intensitäten von maximal einigen wenigen  $\sigma(I)$  hatten, selbst bei sehr kleinen Scan-Geschwindigkeiten. Daher wurden sie zunächst nicht weiter berücksichtigt. Aufgrund der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsstatistik ergab sich widerspruchsfrei die Raumgruppe Pbcn (Nr. 60), was die oben beschriebene Raumgruppenwahl des Drillings-Modells bestätigte. Die Datenreduktion beinhaltete eine Lorentz- und eine Polarisationskorrektur sowie eine empirische Absorptionskorrektur mittels  $\Psi$ -Scans dreier Reflexe. Die Datenmitteilung in der Laue-Gruppe mmm ergab einen internen R-Wert von  $R_{int} = 1.7\%$ . Die Atompositionen, die sich aus dem Drillings-Modell ergeben hatten, wurden als Startmodell für die Verfeinerung eingesetzt. Nach Abschluß der isotropen Verfeinerung der Atome fand sich in der Differenz-Fouriersynthese ein Peak, der einem fehlgeordneten Iodatome zugeordnet werden konnte. Eine genaue Auswertung der Atompositionen führte dann letztendlich dazu, daß die Struktur in einem vollständig besetzten Halogenatomteilgitter beschrieben wurde, in dem die Metall-Oktaeder und ein Iodatome auf zwei Lagen fehlgeordnet sind. In der abschließenden Verfeinerung wurde die Verzwilligung mit einem Fehlordnungmodell angepaßt und nicht mittels einer expliziten Zwillings-Verfeinerung. Diese Methode mußte angewendet werden, da die schwachen Reflexe der in kleinem Anteil vorhandenen Zwillingskomponenten, deren Reflexe nicht mit denen der Hauptkomponente zusammenfielen, im Datensatz nicht vorhanden waren. Eine Überprüfung der nicht berücksichtigten schwachen Reflexe ergab, daß auch sie unter der Annahme der gleichen verdreifachten orthorhombischen Elementarzelle indiziert werden können. Da jedoch bisher für die Verfeinerung eines solchen nicht-meroedrischen Zwillings eines meroedrischen Drillings keine geeignete Software zur Verfügung steht, wurde auf weitere Versuche der Anpassung auch dieser schwachen Reflexe verzichtet.

Wie schon bei anderen Gemischthalogenid-(I,Cl)-Zirconium-Clustern (siehe vorne) gefunden wurde, sind auch in dieser Struktur die nicht-Cluster-verbrückenden Halogenpositionen gemischt besetzt. Die Split-Positionen I3 – I8 und Cl3 – Cl8 ließen sich in allen Fällen auflösen, wobei die Summe jeweils beider Besetzungsfaktoren auf den Wert 1 fixiert wurde. Darüber hinaus zeigte auch die Position X2, die auf einem Inversionszentrum liegt, kristallographisch einen Iodanteil (siehe weiter unten). Hier wurden beide Atome mit den gleichen anisotropen Temperaturfaktoren



**Abbildung 12:** Vergleich des experimentellen Guinier-Diagramms (unten) mit dem aus der Strukturverfeinerung von  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{6.4}\text{I}_{6.6}]$  berechneten (oben).

verfeinert. Sämtliche Zr- und I-Atome wurden anisotrop und die Cl- und B-Atome isotrop verfeinert. Die Anpassung dieses Modells konvergierte bei  $R1 = 6.21\%$  und  $wR2 = 14.21\%$  (Anpassungen an  $F^2$ , ShelXL-97 [107]). Die größten Peaks in der abschließenden Differenz-Fourier-Karte hatten Werte von  $+1.16 \text{ e}^\ominus/\text{Å}^3$  ( $1.03 \text{ Å}$  von I1 entfernt) und  $-0.93 \text{ e}^\ominus/\text{Å}^3$ . Die wichtigsten Daten zu diese Strukturbestimmung sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Von dem endgültigen Strukturmodell wurde zur Kontrolle ein Guinier-Liniendiagramm berechnet. Die sehr gute Übereinstimmung des berechneten Diagramms mit dem Experiment ist in Abbildung 12 gezeigt.

### 3.4.2.1.3 Chemische Analyse

Um die Richtigkeit der röntgenographisch ermittelten Formel mit einer weiteren unabhängigen Methode zu überprüfen, wurde eine potentiometrische Halogenbestimmung wie in Kapitel 2.5 (Seite 24) beschrieben durchgeführt. Ausgewählte Kristalle (36.4 mg) des Reaktionsproduktes, aus dem auch der Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse entnommen worden war, wurden in 25 ml 0.1 M NaOH-Lösung gelöst und mit 0.01 M  $\text{AgNO}_3$ -Lösung titriert. Es ergab sich ein Gesamt-halogenmassenanteil von 65.49%. Unter der Annahme von 6 Zr und 1 B-Atom pro Formeleinheit berechnet sich die Zusammensetzung zu  $\text{Zr}_6\text{BCl}_{6.46(5)}\text{I}_{6.54}$  in guter Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturanalyse.

### 3.4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

In den Guinier-Diagrammen der Produkte vieler chemischer Reaktionen, die mit dem Ziel der Synthese neuartiger Clusterverbindungen in dem quaternären System



**Tabelle 12:** Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von  $[(Zr_6B)Cl_{6.4}I_{6.6}]$ .

<b>Kristalldaten</b>	
Summenformel	$B_{Cl_{6.44(7)}}I_{6.56}Zr_6$ (Hauptkomponente, zu 82.2% besetzt.)
Formelgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	1618.964
Kristalldimensionen [mm]	0.15 × 0.08 × 0.07
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	Pbcn (Nr. 60), 4
a [Å]	12.365(2)
b [Å]	15.485(3)
c [Å]	13.405(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	2566.7(8)
D <sub>x</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	4.189
μ [cm <sup>-1</sup> ]	108.9 (MoKα)
<b>Datensammlung</b>	
Meßgerät	Siemens P4
verwendete Röntgenstrahlung	Mo - K <sub>α</sub> (λ = 0,71073 Å)
Meßtemperatur [K]	293
Meßmethode	ω-2θ-Scans
Meßbereich [°]	3 < 2θ < 54
Zahl der gemessenen Reflexe	3731
davon symmetrieunabhängig (I > 3σ(I) )	2790 (R <sub>int</sub> = 0.017)
<b>Strukturlösung und -verfeinerung</b>	
Absorptionskorrektur	Ψ-Scans (empirisch)
Transmissionsbereich	0.782 – 0.976
Zahl der Variablen	158
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelxS-97, [107]); Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F <sup>2</sup> ; Zr, I und Cl2 anisotrop; alle anderen Cl und B isotrop, ein Skalierungsfaktor ein linearer Extinktionskoeffizient
R1 <sup>1,2</sup> [%]	0.0621
wR2 <sup>3</sup> [%]	0.1421
max. Restelektronendichten [e <sup>⊖</sup> /Å <sup>3</sup> ]	+1.16 / -0.93
GOOF	1.013

<sup>1</sup> Für 1286 Strukturfaktoren mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$

$$^2 R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^3 wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; \text{ mit } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0389 \cdot P)^2 + 38.24P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

**Tabelle 13:** [(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>6.4</sub>I<sub>6.6</sub>]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten, isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Position	x	y	z	Besetz.	U <sub>eq</sub> <sup>1</sup>
Hauptkomponente:						
Zr1	8d	0.3910(2)	0.7313(1)	0.1782(1)	0.822(2)	0.0192(5)
Zr2	8d	0.3896(2)	0.5186(1)	0.1815(1)	0.822(2)	0.0192(5)
Zr3	8d	0.3900(2)	0.6271(1)	0.3915(1)	0.822(2)	0.0198(4)
I1	8d	0.2513(1)	0.87823(9)	0.08189(7)	1.0	0.0331(3)
I2	4a	0.5	0.5	0	0.292(8)	0.037(1)
Cl2	4a	0.5	0.5	0	0.708	0.037(1)
I3	4c	0.5	0.8845(5)	0.25	0.388(8)	0.032(2)
Cl3	4c	0.5	0.863(1)	0.25	0.612	0.034(7)
I4	8d	0.4992(7)	0.7527(5)	-0.0062(6)	0.432(6)	0.035(1)
Cl4	8d	0.501(2)	0.742(2)	0.012(2)	0.568	0.037(6)
I5	8d	0.2372(4)	0.6237(4)	0.0827(3)	0.478(7)	0.035(1)
Cl5	8d	0.269(1)	0.624(1)	0.090(1)	0.522	0.032(4)
I6	4c	0.5	0.369(2)	0.25	0.288(8)	0.032(3)
Cl6	4c	0.5	0.384(2)	0.25	0.712	0.04(1)
I7	8d	0.2393(4)	0.4993(3)	0.3363(4)	0.441(6)	0.036(1)
Cl7	8d	0.2706(10)	0.5049(9)	0.330(1)	0.559	0.025(3)
I8	8d	0.243(1)	0.7504(8)	0.3335(7)	0.444(6)	0.040(2)
Cl8	8d	0.256(4)	0.745(3)	0.323(2)	0.556	0.044(9)
B1	4c	0.5	0.626(2)	0.25	0.822(2)	0.022(6)
Nebenkompente:						
Zr1A	8d	0.1092(8)	0.5183(5)	0.1787(6)	0.178	0.021(2)
Zr2A	8d	0.1096(7)	0.6243(6)	0.3914(6)	0.178	0.024(2)
Zr3A	8d	0.1101(8)	0.7305(5)	0.1785(7)	0.178	0.024(2)
I9	4b	0	0.5	0	0.111(3)	0.051(3)

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

Zr/I/Cl/B durchgeführt wurden, fand sich das zunächst nicht zuzuordnende Liniemuster der Titelverbindung dieses Kapitels (siehe Kapitel 3.3, Tabelle 7, Seite 49 und Tabelle 11, Seite 63).

Die Struktur der Titelverbindung, die stets mikroverzwillingte (vervielfachte) Kristalle zu bilden scheint, wurde in der Zusammensetzung [(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>6.44(7)</sub>I<sub>6.56</sub>] bestimmt.

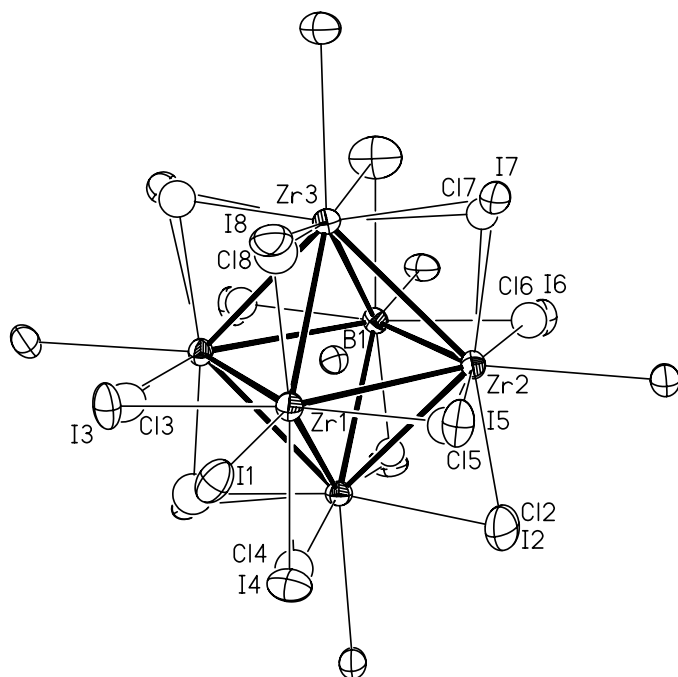
Die Atompositionen und äquivalent-isotropen Temperaturfaktoren dieser Struktur sind in Tabelle 13 und ausgewählte Atomabstände in Tabelle 14 aufgeführt.

Wie in fast allen reduzierten Zirconiumhalogenid-Cluster-Phasen findet sich auch hier als Grundbaustein der kantenüberbrückte [(Zr<sub>6</sub>Z)Cl<sub>12</sub><sup>i</sup>]-Cluster, hier mit

**Tabelle 14:**  $[(Zr_6B)Cl_{6.4}I_{6.6}]$ : Wichtige Atomabstände.

Atome		Abstand [Å]	Atome		Abstand [Å]
Hauptkomponente:					
Zr1	- B1	2.33(2)	Zr1	- C15	2.54(2)
Zr1	- C18	2.57(4)	Zr1	- C14	2.62(2)
Zr1	- C13	2.62(3)	Zr1	- I8	2.79(1)
Zr1	- I4	2.830(8)	Zr1	- I5	2.834(5)
Zr1	- I3	2.893(7)	Zr1	- I1	3.135(2)
Zr1	- Zr3	3.283(2)	Zr1	- Zr3	3.288(3)
Zr1	- Zr2	3.294(2)	Zr1	- Zr1	3.312(4)
Zr2	- B1	2.34(2)	Zr2	- Zr2	3.290(4)
Zr2	- C17	2.48(1)	Zr2	- C15	2.53(2)
Zr2	- C16	2.66(3)	Zr2	- I7	2.803(5)
Zr2	- C12	2.804(2)	Zr2	- I2	2.804(2)
Zr2	- I5	2.821(5)	Zr2	- I6	2.85(2)
Zr2	- I1	3.089(2)	Zr2	- Zr3	3.278(2)
Zr2	- Zr3	3.347(2)	Zr3	- B1	2.334(2)
Zr3	- C17	2.54(1)	Zr3	- C14	2.58(2)
Zr3	- C18	2.63(4)	Zr3	- I8	2.75(1)
Zr3	- C12	2.800(2)	Zr3	- I2	2.800(2)
Zr3	- I7	2.816(5)	Zr3	- I4	2.832(8)
Zr3	- I1	3.095(2)			
Nebenkompente:					
I1	- Zr1A	3.060(8)	I1	- Zr2A	3.079(8)
I1	- Zr3A	3.156(9)	Zr1A	- I9	2.764(9)
I3	- Zr1A	2.65(1)	C13	- Zr1A	2.92(2)
I4	- Zr3A	2.70(1)	I4	- Zr2A	2.71(1)
C14	- Zr3A	2.92(2)	C14	- Zr2A	2.97(2)
I5	- Zr1A	2.61(1)	I5	- Zr3A	2.62(1)
C15	- Zr3A	2.82(2)	C15	- Zr1A	2.82(2)
I6	- Zr3A	2.71(2)	C16	- Zr3A	2.91(3)
I7	- Zr2A	2.62(1)	I7	- Zr1A	2.67(1)
C17	- Zr2A	2.84(2)	C17	- Zr1A	2.85(2)
I8	- Zr3A	2.67(2)	I8	- Zr2A	2.67(2)
C18	- Zr3A	2.65(4)	C18	- Zr2A	2.75(4)
Zr1A	- Zr3A	3.29(1)	Zr1A	- Zr2A	3.29(1)
Zr1A	- Zr2A	3.30(1)	Zr1A	- Zr1A	3.31(2)
Zr2A	- I9	2.768(9)	Zr2A	- Zr3A	3.29(1)
Zr2A	- Zr3A	3.31(1)	Zr3A	- Zr3A	3.33(2)

Z = B. Weitere sechs Halogenatome  $X^a$  besetzen die exo-Positionen. Eine solche  $[(Zr_6B)(Cl,I)_{18}]$ -Einheit mit der Atomnumerierung ist in Abbildung 13 gezeigt.

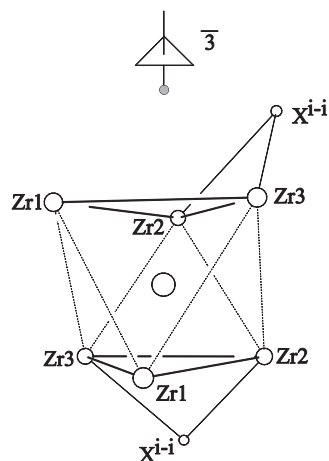


**Abbildung 13:** Ansicht der  $[(Zr_6B)(I,Cl)_{18}]$ -Cluster in Kristallen von  $[(Zr_6B)Cl_{6.4}I_{6.6}]$  (70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Zr–Zr-Bindungen sind hervorgehoben.

Diese Clustereinheit beinhaltet als einzige Symmetrieelemente eine zweizählige Achse durch I3 (Cl3), B1 und I6 (Cl6) und Inversionszentren auf den X2-Positionen. Alle exo-Positionen sind ausschließlich von Iodaten (I1) besetzt, die jeweils gleichzeitig an drei Cluster gebunden sind. Weitere inter-Cluster-Verknüpfungen werden durch  $X^{i-i}$ -Halogenatome erreicht, die vierfach planar von Zr umgeben sind. Damit kann die dreidimensionale Verknüpfung mit  $[(Zr_6B)(Cl,I)_{10}I_{6/3}^{a-a-a}Cl_{2/2}^{i-i}]$  formuliert werden. Dieses Konnektivitätsmuster und damit dieser Strukturtyp sind in der Titelverbindung erstmalig realisiert worden. Damit erhöht sich die Anzahl der überhaupt bekannten Strukturtypen für die  $[(Zr_6Z)X_{13}]$ -Familie auf zwei. Der vorher schon bekannte Strukturtyp ist bislang nur von drei Phasen bekannt (siehe vorangehendes Kapitel):  $[(Zr_6B)Cl_{13}]$ ,  $K[(Zr_6Be)Cl_{13}]$  (beide orthorhombisch) sowie  $[(Zr_6B)Cl_{13-x}I_x]$  ( $0 \leq x \leq \sim 1.7$ , tetragonal, Struktur verfeinert für  $x = 1.53(2)$ ). Alle drei Phasen enthalten lineare Ketten von Clustern, die über  $Cl^{i-i}$ -Atome zu Ketten und weiterhin über dreifach verbrückende  $Cl^{a-a-a}$ -Atome dreidimensional verknüpft sind. Iod-Substitution in der zuletzt genannten Phase tritt nur auf den nicht inter-Cluster-verbrückenden Lagen auf.

Das Neuartige der Verknüpfung der Cluster in der Titelphase besteht darin, daß

die  $\text{Cl}^{i-i}$ -Atome nicht gegenüberliegende Kanten in der fast quadratischen, basalen Ebene der  $(\text{Zr}_6\text{Z})$ -Oktaeder verbrücken, sondern eine Zr–Zr-Kante der basalen Ebene und eine Zr–Zr-Kante, die von einem Metallatom der basalen Ebene und einem Zr2-Atom, das über dieser Ebene angeordnet ist, gebildet wird. Mit Hilfe einer Symmetrieoperation läßt sich die relative Anordnung der beiden  $\text{X}^{i-i}$ -Halogenatome um ein Metall-Oktaeder in dieser Struktur idealisiert folgendermaßen veranschaulichen: Wie in Abbildung 14 skizziert, erzeugt die einmalige (!) Anwendung einer  $\bar{3}$ -Symmetrieoperation auf ein  $\text{X}^{i-i}$ -Atom, welches oberhalb des  $\text{Zr}_3$ -Metalldreiecks eine der 3 Kanten überbrückt und das ein Inversionszentrum unterhalb des Dreiecks aufweist, ein trigonales Antiprisma (= Oktaeder) aus Metallatomen und das zweite  $\text{X}^{i-i}$  Atom entsprechend der Anordnung, wie sie in dieser neuartigen Struktur vorgefunden wird<sup>1</sup>.

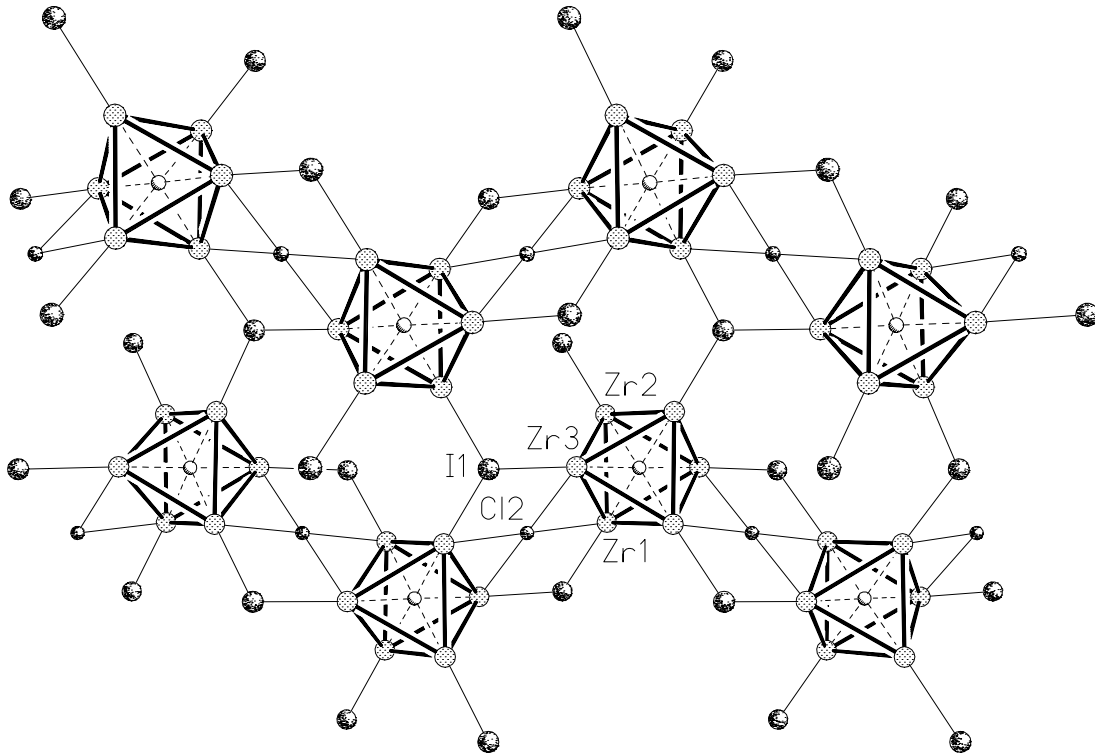


**Abbildung 14:** Veranschaulichung der relativen Anordnung der  $\text{Cl}^{i-i}$ -Atome in Clustern von  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{6.4}\text{I}_{6.6}]$ .

Aus dieser Verknüpfung ergeben sich Zickzack-Ketten von Clustern, die entlang  $[001]$  in der Struktur verlaufen (horizontal in Abbildung 15). Die dreidimensionale Verknüpfung dieser Ketten erfolgt über  $\text{I}^{a-a-a}$ -Brücken, die ebenfalls in Abbildung 15 dargestellt sind.

Außer in den im vorangehenden Kapitel schon beschriebenen  $[(\text{Zr}_6\text{Z})(\text{X},\text{X}')_{13}]$ -Verbindungen wird diese  $\text{Cl}^{i-i}$ -Verknüpfung nur noch in einigen wenigen Seltenerdmetallhalogeniden [17, 139–141, 146, 147] gefunden. Auch das Motiv der Verbrückung über  $\text{X}^{a-a-a}$ -Atome findet sich bisher nur in wenigen anderen Strukturen wie in der im vorausgehenden Kapitel beschriebenen  $[(\text{Zr}_6\text{Z})(\text{Cl},\text{I})_{13}]$ -Struktur (mit  $\text{Cl}^{a-a-a}$ -

<sup>1</sup>Anzumerken ist hier, daß die Verwendung eines  $\bar{3}$ -Symmetrieelements nur zur Beschreibung der relativen Anordnung der  $\text{X}^{i-i}$ -Atome der Cluster der Titelverbindung dient. Ein solches Symmetrieelement ist tatsächlich in dieser Struktur nicht vorhanden!



**Abbildung 15:** Ansicht der Cluster-Verknüpfung in Kristallen von  $[(Zr_6B)Cl_{6.4}I_{6.6}]$ . Zr-Zr-Bindungen sind hervorgehoben und die  $X^i$ -Atome der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Funktionen) sowie in der kubischen  $A[(Zr_6B)I_{6/3}^{a-a-a}(Cl,I)_{12}^i]$ - ( $[Nb_6I_{12-x}Cl_{2+x}]$ -) Struktur, in welcher  $I^{a-a-a}$ -Brücken vorliegen.

In der Titelverbindung dieses Kapitels ist diese  $X^{a-a-a}$ -Position ausschließlich mit Iod besetzt. Die Beobachtung der alleinigen Besetzung Cluster-verbrückender Lagen mit nur einem Halogentyp stimmt mit der Beobachtung an anderen bisher charakterisierten Gemischthalenid-Cluster-Verbindungen des Zirconiums überein.

Überraschenderweise findet sich jedoch auf der  $X^{i-i}$ -Position der hier beschriebenen Struktur anscheinend erstmalig eine Ausnahme von dieser Regel. Sie ist nach den Ergebnissen der röntgenographischen Strukturverfeinerung mit 29.1(8)% Iod (I2) und entsprechend 70.9% Chlor (Cl2) besetzt. Damit könnte diese Verbindung der erste Vertreter unter den Zr-Clustern sein, in der Iodatome eine *innen-innen*-Brückenfunktion erfüllen. Allerdings ist ein Einfluß der Kristallverdrillung auf diesen kristallographischen Befund nicht völlig auszuschließen. Jedoch kann er durch

eine Betrachtung der Zr–X-Bindungsabstände plausibel gemacht werden. In allen anderen Fällen inter-Cluster-verbrückender Halogenpositionen wird die Besetzung mit dem jeweils anderen Halogen dadurch ausgeschlossen, daß der bevorzugte Zr–X-Abstandsbereich des einen Halogentyps (Zr–Cl  $\sim$  2.45–2.8 Å und Zr–I  $\sim$  2.8–3.2 Å) nicht mit dem des anderen zusammenfällt.

So z.B. sind die Zr–I<sup>a-i</sup>- bzw. Zr–I<sup>i-a</sup>-Abstände von 3.29 Å bzw. 2.94 Å in [(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>1.3</sub>I<sub>10.7</sub>] (Kapitel 3.3) für die Ausbildung effizienter Zr–Cl-Bindungen definitiv zu lang, womit eine Substitution mit Cl eine tiefgreifende Strukturveränderung erforderlich machen würde. Aus diesem Grund wurde eine Substitutionsfehlordnung bisher nur auf nicht-Cluster-verbrückenden Lagen X<sup>i</sup> gefunden, wobei erwartungsgemäß die Cl-Atome etwas kürzere Zr–X-Bindungen ausbilden als die größeren Iod-Atome.

In der hier vorliegenden spezifischen Situation der X<sup>i-i</sup>-Position der Titelverbindung dieses Kapitels liegen die Zr–X<sup>i-i</sup>-Abstände genau in dem Bereich, der als oberster Grenze für Zr–Cl-Bindungen und als unterster Bereich für effiziente Zr–I-Bindungen anzusehen ist, wodurch hier eine Gemischtbesetzung einer inter-Cluster-verbrückenden Halogenposition mit geringem Iodanteil möglich sein könnte. Der mittlere Zr–Cl<sub>2</sub>-Abstand von 2.802(1) Å liegt sicherlich am oberen Rand, aber nicht außerhalb des Bereiches akzeptabler Bindungen, verglichen mit z.B. dem Zr–Cl<sup>a-a-a</sup>-Abstand von 2.774(1) Å in [(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>11.5</sub>I<sub>1.5</sub>]. Andererseits werden kurze Zr–I-Abstände von 2.802 Å auch bei Atomen in I<sup>i</sup>-Funktionen gefunden.

An dieser Stelle ist es wichtig festzustellen, daß die X<sub>2</sub>-Position keine ungewöhnlichen thermischen Ellipsoide aufweist. Die Auslenkungsparameter betragen 0.051, 0.036 und 0.023 Å<sup>2</sup>. Eine Ausbreitung (Elongation) senkrecht zu der Ebene, die durch die vier umgebenden Zr-Atome aufgespannt wird, würde darauf hindeuten, daß eine Atomanordnung vorliegt, die als hantelförmig beschrieben werden könnte, wobei die Iodatome mit längeren Zr–X-Abständen die Enden der Hantel und die Cl-Atome mit kürzeren Bindungslängen die Position des inneren Teils der Hantel besetzen würden. Dieses ist jedoch aufgrund des nahezu isotropen Ausbreitungsverhaltens dieser Position ausgeschlossen.

Die übrigen Halogenpositionen X<sub>3</sub> bis X<sub>8</sub> stellen ausschließlich X<sup>i</sup>-Funktionen dar. Sie sind alle statistisch mit Cl und I besetzt, wobei die Cl- und I-Positionen röntgenographisch einzeln aufgelöst werden konnten. Die Zr–Cl<sup>i</sup>-Abstände finden sich in einem Bereich von 2.48–2.66 Å, ähnlich dem, der in anderen reduzierten Zr-Chloriden

gefunden wird (s. z.B. [49]). Ebenso liegen die Zr-I<sup>i</sup>-, Zr-Zr- und Zr-B-Abstände im Erwartungsbereich. Die Mittelwerte der letzteren Bindungsabstände (Zr-Zr: 3.299 Å und Zr-B: 2.335 Å) stellen dabei sicher, daß es sich bei den interstitiellen Atomen tatsächlich um Bor in einem Cluster mit 14 CZE handelt, da diese Werte sehr empfindlich von der Anzahl CZE und der Art des Interstitials abhängen. Der mittlere Zr-I<sup>a-a-a</sup>-Abstand von 3.106 Å ist etwas kürzer als vergleichbare Abstände dreifach koordinierter Iodatome (z.B. 3.194 Å in Na[(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>11.9</sub>I<sub>3.1</sub>] oder 3.182 Å in Sr<sub>0.5</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>10.3</sub>I<sub>2.7</sub>], s. Kapitel 3.5, S. 76ff.).

Die Betrachtung nichtbindender X<sup>i</sup>·X-Abstände (speziell der Iodatome, Matrix-Effekte, s. weiter vorne) zeigt, daß sie auch bei dieser Struktur von Bedeutung sind. Der Abstand I<sup>a-a-a</sup>·X<sub>2</sub> beträgt nur 3.79 Å, während I<sup>i</sup>·X-Abstände (partiell besetzte I-Positionen) im Bereich von 3.80-3.94 Å liegen. Für direkt benachbarte Iodatome sind diese Abstände zu kurz, was bedeutet, daß die X<sup>i</sup>-Positionen mit weniger als 50% I besetzt sein müssen. Dieses wird durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigt. (s. Tabelle 13). Jedoch scheint diese Besetzung mit Iod nicht geordnet zu erfolgen, da Überstrukturreflexe nicht beobachtet werden. Eine Besetzung der X<sub>2</sub>-Position mit nur 30% Iod scheint tolerable zu sein, während eine vollständige Besetzung größere Abstände (mindestens ~3.9 Å) erfordern würden. Dieses wiederum würde um ~0.4 Å längere Zr-I<sup>a-a-a</sup>-Abstände voraussetzen, was letztendlich zu einer Aufweitung der Struktur mit ungünstig langen Zr-I<sup>a-a-a</sup>-Bindungen führen würde. Deswegen scheint dieser Strukturtyp nur auftreten zu können, wenn die X<sup>a-a-a</sup>-Position ausschließlich mit Iod, die X<sup>i-i</sup>-Lage dagegen überwiegend und die X<sup>i</sup>-Lagen mit mehr als 50% Cl besetzt sind. Das heißt, daß diese Struktur tatsächlich nur in quaternären Zr-Z-X-X'-Systemen existieren kann. Hierfür spricht auch der experimentelle Befund, daß die Reflexverteilung dieser Struktur bisher niemals in den Guinier-Diagrammen der Reaktionsprodukte von Umsetzungen mit nur einem Halogentyp beobachtet wurde.

Aus den Ergebnissen der Serie von Reaktionen, die in Tabelle 11 aufgeführt sind, läßt sich die Phasenbreite dieser Struktur für [(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>11-x</sub>I<sub>2+x</sub>] mit 0 ≤ x ≤ 6 bzw. für [(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>13-x</sub>I<sub>x</sub>] mit 2 ≤ x ≤ 8 angeben.

Das Ergebnis der Reaktion Nr. 1 bestätigt die schon oft gewonnene Erkenntnis, daß keinerlei Cluster-Phase erhalten wird, wenn kein geeignetes Interstitial zur Verfügung steht [18-20]. Aus den Ergebnissen der Reaktionen 4-7, die mit gleicher Edukt-Zusammensetzung bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden,



geht hervor, daß die optimale Temperatur für die Synthese dieser Phase zwischen 800 und 850°C liegt. Unterhalb von 800°C werden andere Cluster-Strukturen erhalten. Die Reaktionen Nr. 18 und 19 enthielten Mg- bzw. La-Salze als Edukte. Diese Kationen scheinen unter den gewählten Bedingungen in keine Cluster-Struktur eingebaut werden zu können, so daß die Titelphase und einfache binäre Mg- bzw. La-Salze nebeneinander vorliegend gefunden werden. Die letzten beiden Einträge in Tabelle 11 zeigen, daß Be-haltige Reaktionsansätze nicht zu der Titel-Phase mit 13 CZE führen, sondern stattdessen die rhomboedrische  $[(Zr_6Z)X_{12}]$ -Struktur entsteht.

Auch die Untersuchung der Titelverbindung dieses Kapitels zeigt, daß es möglich ist, völlig neue Struktur motive zu erhalten, wenn gezielt durch die Vorgabe zweier Halogenarten mit unterschiedlich großer Atomen Einfluß genommen wird auf einen einzigen, oft als geringfügig eingeschätzten Teilaspekt des Strukturaufbaus, nämlich van-der-Waals-Kontakte zwischen Halogenatomen.