

3.5 Gemischthalogenid- $[(Zr_6Z)(Cl,I)_{14}]$ -Verbindungen

3.5.1 $A[(Zr_6B)I_{6/3}^{a-a-a}(Cl,I)_{12}^i]$

3.5.1.1 Experimentelle Einzelheiten

3.5.1.1.1 Synthesen

Die Linienverteilung der kubischen Struktur der $A_y^{I,II}[(Zr_6B)Cl_{12-x}I_{2+x}]$ -Phasen wurde erstmalig in dem Guinier-Diagramm des Reaktionsproduktes der Umsetzung von NaI, $ZrCl_4$, ZrI_4 , Zr-Pulver und elementarem Bor (amorph) in der Zusammensetzung $Na_2Zr_6Cl_{11}I_4B$ ($800^\circ C$, 40 Tage) erhalten. Nach erfolgter Strukturbestimmung ließ sich diese Phase in den Grenzen der Phasenbreite quantitativ (im Rahmen der Genauigkeit der Guinier-Aufnahmen) erhalten. Die Phasenbreite für die Verbindungen mit $A^I = Na$ wurde mittels einer Reihe von Reaktionen mit unterschiedlichen Cl- zu I-Verhältnissen bestimmt. Weitere Reaktionen wurden unter Verwendung verschiedener Alkali- bzw. Erdalkalisalze sowie $LaCl_3$ durchgeführt, um festzustellen, mit welchen Kationen dieser Strukturtyp existiert. Aus der Reaktion, in der $SrCl_2$ als Quelle für Kationen eingesetzt wurde, stammten Einkristalle, die ebenfalls röntgenographisch untersucht wurden. Weitere Einzelheiten zu diesen Reaktionen, Zielverbindungen, Reaktionsbedingungen, resultierenden Cluster-Phasen und Nebenprodukten sind in Tabelle 15 (s. Seite 77) angegeben.

3.5.1.1.2 Röntgenstrukturanalyse von $Na[(Zr_6B)Cl_{10.9}I_{3.1}]$

Schwarze Einkristalle der Substanz, die sich als $Na[(Zr_6B)Cl_{10.9}I_{3.1}]$ herausstellte, wurden in Mark-Röhrchen unter Argon-Schutzgas eingeschmolzen. Röntgenbeugungsdaten wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Siemens P4-Vierkreisdiffraktometers (Graphit-monochromatisierte $MoK\alpha$ -Strahlung) gesammelt. Von den Reflexen der Beugungskugel wurde ein Oktant bis 56° in 2θ gemessen. Die Rohdaten wurden einer Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur und anschließend einer empirischen Absorptionskorrektur mittels 4 Ψ -Scans unterzogen. Die Struktur wurde in der kubischen Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) mit Hilfe Direkter Methoden gelöst (Programm XS des ShelxTl-Plus-Programmpaketes [105]) und

Tabelle 15: Einzelheiten der Durchführung der Reaktionen im System $A^{I,II}/Zr/Cl/I/B$.

Nr.	Ziel- verbindung	T [°C]	Hauptphase/ Nebenprodukte		Gitterkonstanten ¹	
					a [Å]	V [Å ³]
1 ²	Na ₂ Zr ₆ Cl ₁₁ I ₄ B	800	A[(Zr ₆ B)(Cl,I) ₁₄] / NaCl		13.313(1)	2352.5(3)
2	NaZr ₆ Cl ₁₂ I ₂ B	800	kub. A[(Zr ₆ B)(Cl,I) ₁₄] / –		13.196(1)	2298.0(5)
3	NaZr ₆ Cl ₁₀ I ₄ B	800	kub. A[(Zr ₆ B)(Cl,I) ₁₄] / –		13.3297(5)	2368.4(3)
4	NaZr ₆ Cl ₈ I ₆ B	800	kub. A[(Zr ₆ B)(Cl,I) ₁₄] / –		13.5078(8)	2464.6(4)
5	NaZr ₆ Cl ₆ I ₈ B	800	kub. A[(Zr ₆ B)(Cl,I) ₁₄] / –		13.7011(6)	2572.0(3)
6	NaZr ₆ Cl ₄ I ₁₀ B	800	A[(Zr ₆ B)(Cl,I) ₁₄] ³ / –		a = 15.787(2) b = 14.109(2) c = 12.505(2)	2785.2(2)
7	Na ₅ Zr ₆ Cl ₈ I ₈ B	800	kub. A[(Zr ₆ B)(Cl,I) ₁₄] / NaI		13.5181(8)	2470.3(4)
8	Mg _{0.5} Zr ₆ Cl ₁₁ I ₃ B	850	A ⁴ / –			
9	Ca _{0.5} Zr ₆ Cl ₁₁ I ₄ B	850	kub. A[(Zr ₆ B)(Cl,I) ₁₄] / –		13.295(2)	2350.1(9)
10 ²	Sr _{0.5} Zr ₆ Cl ₁₁ I ₃ B	850	kub. A[(Zr ₆ B)(Cl,I) ₁₄] / –		1326.2(2)	2332.3(9)
11	Ba _{0.5} Zr ₆ Cl ₁₁ I ₄ B	800	kub. A[(Zr ₆ B)(Cl,I) ₁₄] / –		13.334(1)	2370.9(5)
12	La _{0.33} Zr ₆ Cl ₁₁ I ₃ B	850	A ⁴ / –			

¹ Aus Guinier-Daten (CuK α) mit Si als interner Standard

² Reaktion, von der Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse entnommen wurden.

³ Orthorhombische [Nb₆Cl₁₄]-Struktur [108].

⁴ Siehe Kapitel 3.4.

mit dem Programm Shelxl-93 [106] verfeinert. Die X2-Lage, die zunächst unter der Annahme einer vollen Besetzung mit Iod verfeinert wurde, wies einen sehr großen isotropen Temperaturfaktor auf, was auf eine Teilbesetzung mit Chlor hinwies. Daher wurde sie auf eine Iodposition und eine näher an der Zr–Zr-Kante liegende Chlorposition aufgeteilt, wobei die Summe der Besetzungen beider Teilpositionen auf 1 fixiert wurde. Die Besetzung der Kationenlage (8c) verfeinerte zu einem Wert nahe 50%, auf welchem sie dann fixiert wurde, da dieses einer optimalen CZE-Zahl von 14 entspricht. Die anisotrope Verfeinerung aller Atome mit Ausnahme des interstitiellen Bors ergab Residual-Werte von $R1 = 0.0254$ und $wR2 = 0.0687$ (Anpassungen an F^2) und eine endgültige Zusammensetzung von $Na[(Zr_6B)Cl_{10.94(1)}I_{3.06}]$. Zur Berechnung von Abständen und Winkeln wurden in den letzten Verfeinerungsschritten die präziseren Gitterkonstanten, die aus den Guinier-Aufnahmen erhalten wurden, verwendet. Weiterhin wurden von dem Einkristall der Röntgenstrukturanalyse Achs-Schwenkaufnahmen mit sehr langen Belichtungszeiten aufgenommen. Das

Fehlen von Überstrukturreflexen stellte sicher, daß sowohl die Kationenpositionen als auch die Halogenpositionen mit partiellem Cl- bzw. I-Anteil statistisch und nicht geordnet besetzt sind. Weitere Einzelheiten zur Datensammlung und -behandlung sind in Tabelle 16 aufgeführt.

3.5.1.1.3 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Sr}_{0.5}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.3}\text{I}_{2.7}]$

Röntgenbeugungsdaten eines schwarzen Einkristalls dieser Verbindung wurden von der gesamten Ewald-Kugel mittels eines Enraf-Nonius Kappa CCD-Diffraktometers ($h, k, l = \pm 17$) gemessen. Aufgrund der guten Übereinstimmung des Pulverdiagramms dieser Verbindung mit dem der oben beschriebenen natriumhaltigen Verbindung und des daraus abgeleiteten Vorliegens isotypen Phasen wurden die Atomkoordinaten der obigen Verbindung als Startparameter für die Verfeinerungen benutzt. Die Verfeinerung (an F-Daten, Programm XLS3 des ShelxTL-Plus Programmpaketes [105]) konvergierte bei $R = 0.0573$, $R_w = 0.0766$, wobei sich eine endgültige Zusammensetzung von $\text{Sr}_{0.5}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.34(2)}\text{I}_{2.66}]$ ergab. Einzelheiten dieser Strukturbestimmung sind in Tabelle 17 (s. Seite 80) zusammengefaßt.

Die Linienverteilungen der Guinier-Diagramme beider Verbindungen, die mit Hilfe der verfeinerten Atomkoordinaten berechnet wurden, stimmen gut mit den experimentell erhaltenen Diagrammen überein.

3.5.1.1.4 Chemische Charakterisierung

Um den röntgenographisch ermittelten Gehalt an Iod bzw. Chlor mit einer weiteren unabhängigen Methode zu überprüfen, wurde eine chemische Analyse durchgeführt. Dazu wurden unter einem Mikroskop 77.3 mg schwarzer Kristalle der natriumhaltigen Titelverbindung ausgewählt und in 100 ml 0.1 molarer NaOH gelöst. Eine potentiometrische Titration mit 0.01 m AgNO_3 ergab einen Gesamthalogengehalt von 56.8%. Unter der Annahme, daß Na, Zr und B stöchiometrisch im Verhältnis 1:6:1 in dieser Verbindung vorliegen, berechnet sich die Zusammensetzung zu $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.1(5)}\text{I}_{2.9}]$.

Tabelle 16: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.9}\text{I}_{3.1}]$.

Kristalldaten	
Summenformel	$\text{BCl}_{10.94(1)}\text{I}_{3.06}\text{NaZr}_6$
Formelgewicht $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1356.4
Kristalldimensionen $[\text{mm}]$	$0.25 \times 0.15 \times 0.15$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe, Z	$\text{Pa}\bar{3}$ (Nr. 205), 4
a $[\text{\AA}]$	$13.313(1)^1$
V $[\text{\AA}^3]$	$2359.5(3)$
D_x $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	3.818
μ $[\text{cm}^{-1}]$	77.9
Datensammlung	
Meßgerät	Siemens P4
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Meßtemperatur $[\text{K}]$	294
Meßmethode	ω -2 θ -Scans
Meßbereich $[\circ]$	$4 < 2\theta < 56$
Zahl der gemessenen Reflexe	3499
davon symmetrieunabhängig	974
Strukturlösung und -verfeinerung	
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelxTL-Plus [105]) Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F^2 ; Zr, I, Cl anisotrop; B isotrop ein Skalierungsfaktor, ein linearer Extinktionskoeffizient
Absorptionskorrektur	empirisch, 4 Ψ -Scans
Transmissionsbereich	0.956 – 0.636
Zahl der Variablen	49
$R1^{2,3}$, $wR2^4$	0.0254, 0.0687
max. Restelektronendichten $[\text{e}^\ominus/\text{\AA}^3]$	+1.28 / -0.56
GOOF	1.013

¹ Aus Guinier-Daten mit Si als interner Standard

² Für 850 Strukturfaktoren mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

³ $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

⁴ $wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$ mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.045 \cdot P)^2 + 2.19P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 17: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Sr}_{0.5}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.3}\text{I}_{2.7}]$.

Kristalldaten	
Summenformel	$\text{BCl}_{11.34(2)}\text{I}_{2.66}\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_6$
Formelgewicht $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1341.6
Kristalldimensionen $[\text{mm}]$	$0.75 \times 0.50 \times 0.44$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe, Z	$\text{Pa}\bar{3}$ (Nr. 205), 4
a $[\text{Å}]$	$13.262(2)^1$
V $[\text{Å}^3]$	$2332.3(9)$
D_x $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	3.820
μ $[\text{cm}^{-1}]$	85.2
Datensammlung	
Meßgerät	Enraf-Nonius Kappa CCD
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)
Meßtemperatur $[\text{K}]$	294
Kristall-Detektor Abstand $[\text{mm}]$	30
Meßbereich $[\text{°}]$	$4 < 2\theta < 56$
Meßmethode	360 ϕ -Rotationen von je 1°
Aufnahmezeit pro Bild $[\text{Sec.}]$	20 (je 2 mal)
Theta-Offset $[\text{°}]$	5
Zahl der gemessenen Reflexe	20018
davon symmetrieunabhängig.	959
davon mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	946
Strukturlösung und -verfeinerung	
Strukturlösung	Atomkoordinaten der Na-haltigen Verbg.
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F; Zr, I, Cl, Sr anisotrop; B isotrop ein Skalierungsfaktor, ein linearer Extinktionskoeffizient
Absorptionskorrektur	empirisch, 4 Ψ -Scans
Zahl der Variablen	46
R^2 , R_w^3	0.0573, 0.0766
max. Restelektronendichten $[\text{e}^\ominus/\text{Å}^3]$	+2.01 / -2.47
GOOF	2.080

¹ Aus Guinier-Daten (Cu-K α) mit Si als interner Standard

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

$$^3 R_w = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w F_o^2}} \text{ mit } w = \frac{1}{\sigma^2(F_o) + (0.02 F_o)^2}$$

3.5.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Durch festkörperchemische Reaktionen im Gebiet des Gemischt-Chlorid/Iodid-Zirconium-Cluster-Systems wurde bei der Verwendung natriumhaltiger Ausgangsverbindungen ein erster Vertreter eines bislang unter den Zirconiumhalogeniden unbekanntem Strukturtyps gefunden. Es handelt sich hierbei um eine aufgefüllte Variante der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{2-x}\text{I}_{2+x}]$ -Struktur ($x < 2$) [92].

Die isotypen Phasen $\text{A}_y[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{14}]$ mit $\text{A} = \text{Na}$, $y = 1.0$; $\text{A} = \text{Ca}$, Sr , Ba und $y = 0.5$ kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$ (Nr. 205) in Form schwarzer Kristalle, die beim Zerreiben dunkelrot erscheinen.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden von zwei Vertretern dieser Gruppe durchgeführt: $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.9}\text{I}_{3.1}]$ (**I**) und $\text{Sr}_{0.5}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.3}\text{I}_{2.7}]$ (**II**). Verfeinerte Atomkoordinaten, äquivalente isotrope Temperaturfaktoren und ausgewählte Abstände sind für beide Verbindungen in den Tabellen 18 und 19 aufgeführt. Gitterparameter aus Guinier-Pulver-Diagrammen für Vertreter mit unterschiedlichen Kationen und unterschiedlichen Cl/I-Verhältnissen sind in Tabelle 15 angegeben.

Auch in den hier untersuchten Verbindungen liegen die für reduzierte Zr-Halogenide typischen (Zr_6Z) -Oktaeder, hier mit $\text{Z} = \text{B}$, vor, deren Kanten von insgesamt 12 X^i -Atomen überbrückt und deren 6 exo-Positionen von X^a -Atomen besetzt sind. Diese Cluster-Einheiten von $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.9}\text{I}_{3.1}]$ und $\text{Sr}_{0.5}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.3}\text{I}_{2.7}]$ sind in Abbildung 16 gezeigt. In der kubischen Elementarzelle sind die Zentren der (Zr_6B) -Oktaeder auf den Zellecken und den Mitten der begrenzenden Zellflächen lokalisiert. Da die Hauptachsen der Oktaeder, die auf den Zellecken liegen, eine andere Neigung aufweisen als diejenigen auf den Flächenmitten, liegt kein F-zentriertes, sondern ein primitives Gitter vor. Abbildung 17 zeigt die Clusteranordnung in der Elementarzelle. Das dreidimensionale Cluster-Netzwerk dieser Struktur wird durch Iodatome erreicht, die gleichzeitig an drei unterschiedliche (Zr_6Z) -Oktaeder als I^a -Atome gebunden sind. Diese Halogenlage hat keinen (kristallographisch nachweisbaren) Chloranteil. Die anderen beiden kristallographisch unabhängigen Halogenlagen sind nicht an der Cluster-Verknüpfung beteiligt, d.h. sie haben X^i -Funktionalität, woraus insgesamt die Formulierung $[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl},\text{I})_{12}\text{X}_{6/3}^{a-a-a}]$ resultiert, die ebenfalls in Abbildung 17 zu sehen ist. Diese Cluster-Verknüpfung unterscheidet deutlich die Titelverbindungen von den anderen Vertretern der $\text{A}[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{X}_{14}]$ -Stöchiometrie, von denen bisher schon mehr als 45 Verbindungen mit $\text{A} = \text{Li} \cdots \text{Cs}$, Tl ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I und $\text{Z} = \text{B}$, C , Al , Si , Ge , P , K , Cr , Mn , Fe und Co strukturell untersucht worden

Tabelle 18: Na[(Zr₆B)Cl_{10.9}I_{3.1}] und Sr_{0.5}[(Zr₆B)Cl_{11.3}I_{2.7}]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Position	x	y	z	U _{eq} ¹
Na[(Zr₆B)Cl_{10.9}I_{3.1}]:					
Zr	24d	0.65380(3)	0.43523(3)	0.04682(3)	0.0153(2)
I1	8c	0.36717(2)	x	x	0.0236(2)
Cl1	24d	0.59867(8)	0.37679(9)	0.22052(8)	0.0229(3)
I2 ²	24d	0.6224(7)	0.2323(4)	-0.0211(8)	0.0213(10)
Cl2 ²	24d	0.1192(6)	0.2416(3)	0.0210(7)	0.0237(8)
B	4a	0.5	0.5	0.0	0.0170(20)
Na ³	8c	0.2182(4)	x	x	0.0420(20)
Sr_{0.5}[(Zr₆B)Cl_{11.3}I_{2.7}]:					
Zr	24d	0.65528(4)	0.43607(4)	0.04607(4)	0.0137(2)
I1	8c	0.37047(3)	x	x	0.0204(2)
Cl1	24d	0.6009(1)	0.3784(1)	0.2207(1)	0.0199(5)
I2 ⁴	24d	0.620(2)	0.241(2)	-0.014(2)	0.0620(70)
Cl2 ⁴	24d	0.1217(5)	0.2437(6)	0.0226(5)	0.0200(10)
B	4a	0.5	0.5	0.0	0.0150(40)
Sr ⁵	8c	0.2183(7)	x	x	0.1070(30)

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

² Split-Position: I2: 17.7%; Cl2: 82.3%

³ 50% Besetzung

⁴ Split-Position: I2: 10.4%; Cl2: 89.6%

⁵ 25% Besetzung

sind

[27, 53–55, 57, 58, 94, 96]. Sie alle kristallisieren in einer aufgefüllten, orthorhombischen [Nb₆Cl₁₅]-Struktur mit der Cluster-Verknüpfung [(Zr₆Z)X₁₀ⁱX_{2/2}^{i-a}X_{2/2}^{a-i}X_{4/2}^{a-a}] [108].

Wie bei den meisten der vorne beschriebenen Gemischthalogenid-Cluster-Verbindungen des Zr wird das dreidimensionale Cluster-Netzwerk nur von einer Halogenart gebildet (hier: I). Eine Teilbesetzung dieser Lage mit Cl würde bei unveränderter Position der (Zr₆B)-Einheiten ungünstig lange Zr–Cl-Bindungen ergeben. Mit einem dreidimensional geordneten Aufbau scheint eine partielle I,Cl-

Tabelle 19: Ausgewählte Abstände [\AA] in $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.9}\text{I}_{3.1}]$ und $\text{Sr}_{0.5}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.3}\text{I}_{2.7}]$.

Atome	$\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.9}\text{I}_{3.1}]$	$\text{Sr}_{0.5}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.3}\text{I}_{2.7}]$
Zr-Zr	3.278(1)	3.257(1)
	3.248(1)	3.275(1)
Zr-B	2.307(1)	2.309(1)
Zr-I1 ^{a-a-a}	3.194(1)	3.182(1)
Zr-Cl1 ⁱ	2.548(1)	2.543(2)
	2.561(1)	2.556(2)
Zr-Cl2 ⁱ	2.562(5)	2.574(7)
	2.568(7)	2.591(8)
Zr-I2 ⁱ	2.777(8)	2.75(3)
	2.879(6)	2.68(2)
I1...I2	3.939(9)	3.93(2)
	4.247(9)	4.20(2)
I2...I2	3.917(9)	3.99(3)
	4.04(1)	4.01(4)
I1...Cl1	3.651(1)	3.646(2)
	3.763(1)	3.775(2)
I1...Cl2	4.034(8)	3.992(7)
	4.145(8)	4.153(7)
I2...Cl2	3.79(1)	3.79(3)
	3.875(9)	3.83(3)
	4.04(1)	4.12(3)
	4.24(1)	4.19(3)
A-Cl1	2.767(3)	2.755(5)
A-Cl2	2.95(1)	2.91(1)
A-I1	3.435(8)	3.50(1)
A-I2	2.99(1)	3.06(3)

Besetzung dieser Lage nicht verträglich zu sein. Dreifach Cluster-verbrückende X^{a-a-a} -Funktionen sind bisher in der Chemie der frühen Übergangsmetallhalogenide eher selten. Die $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12-x}\text{I}_{2+x}]$ -Struktur und die hier beschriebene aufgefüllte Zr-Variante sind bisher die einzigen mit I^{a-a-a} -Brücken. Vergleichbare Cl-Funktionen werden in den beiden orthorhombischen $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{X}_{13}]$ -Strukturen gefunden (vgl. Kapitel 3.4). Da die I^{a-a-a} -Atome auf dreizähligen Achsen lokalisiert sind, weisen sie drei gleichlange I1-Zr-Bindungen der Länge 3.194(1) \AA (**I**) bzw. 3.182(1) \AA (**II**) auf. Dreifach koordinierte I-Atome finden sich in anderen Verbindungen als I^{a-i} - (bzw. I^{i-a} -) Funktionen, so z.B. in der orthorhombischen Verbindung $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{14}]$ ($[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}]$ -Struktur) [57]. Diese unsymmetrischen Brücken weisen eine längere Zr- I^{a-i} - (3.416(1) \AA) und zwei kürzere Zr- I^{i-a} -Bindungen (3.160(1) \AA) auf.

Das I1-Atom der Titelphasen liegt nicht genau in der Ebene der drei umgebenden

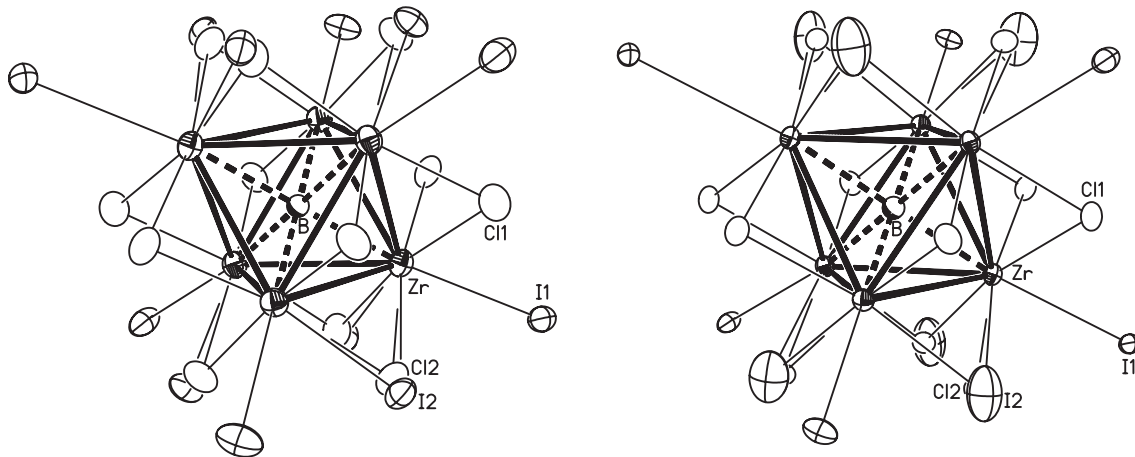


Abbildung 16: Einzelne $[(Zr_6B)(X,X')_{18}]$ -Cluster in Kristallen von $Na[(Zr_6B)Cl_{10.9}I_{3.1}]$ (links) und $Sr_{0.5}[(Zr_6B)Cl_{11.3}I_{2.7}]$ (rechts). Es sind jeweils beide Positionen der mit Cl und I gemischt besetzten Lagen gezeigt. Thermische Ellipsoide mit 70%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Zr–Zr-Bindungen sind hervorgehoben.

Zr-Atome, sondern um 0.456 \AA (**I**) bzw. 0.506 \AA (**II**) darüber, wodurch sich Zr–I1–Zr-Winkel von $118.0(1)^\circ$ (**I**) bzw. $117.5(1)^\circ$ (**II**) ergeben. Die Abweichung von einer planaren Koordination könnte entweder durch ein Streben nach tetraedrischer Anordnung der Elektronenpaare oder durch Wechselwirkung mit den Alkali- (bzw. dem Erdalkali-) Kationen (siehe Abbildung 18) verursacht sein.

Im Gegensatz zu der X^a -Lage, die ausschließlich mit Iod besetzt ist, sind die inneren Halogenlagen hauptsächlich mit Chlor besetzt. In den $[(Zr_6Z)(X,X')_{12}]$ - und $[(Zr_6Z)(X,X')_{13}]$ -Phasen ($[(Zr_6Be)Cl_{1.6}I_{10.4}]$, $[(Zr_6B)Cl_{1.3}Cl_{10.7}]$ und $[(Zr_6B)Cl_{11.5}Cl_{1.5}]$; siehe weiter vorne) sind alle *inneren* X-Lagen, die nicht an inter-Cluster-verbrückenden Funktionen beteiligt sind, statistisch gemischt mit I und Cl besetzt, wobei die einzelnen Splitposition kristallographisch aufgelöst werden konnten. In den Strukturen von **I** und **II** dagegen (und ebenso in der von $[Nb_6Cl_{12-x}I_{2+x}]$ mit $x < 2$) zeigt das Cl1-Atom keinerlei Substitution durch Iod. Dieses resultiert offensichtlich aus den Größen der Halogenatome. Das verbrückende I1-Atom ist von 3 Cl1-Atomen mit einem Abstand von $3.652(1) \text{ \AA}$ sowie 3 weiteren bei $3.761(1) \text{ \AA}$ umgeben (**I**) ($3 \times 3.646(2) \text{ \AA}$ und $3 \times 3.775(2) \text{ \AA}$ in **II**). Diese Abstände sind für nichtbindende $I \cdots I$ - (van-der-Waals-) Abstände zu kurz, die, wie

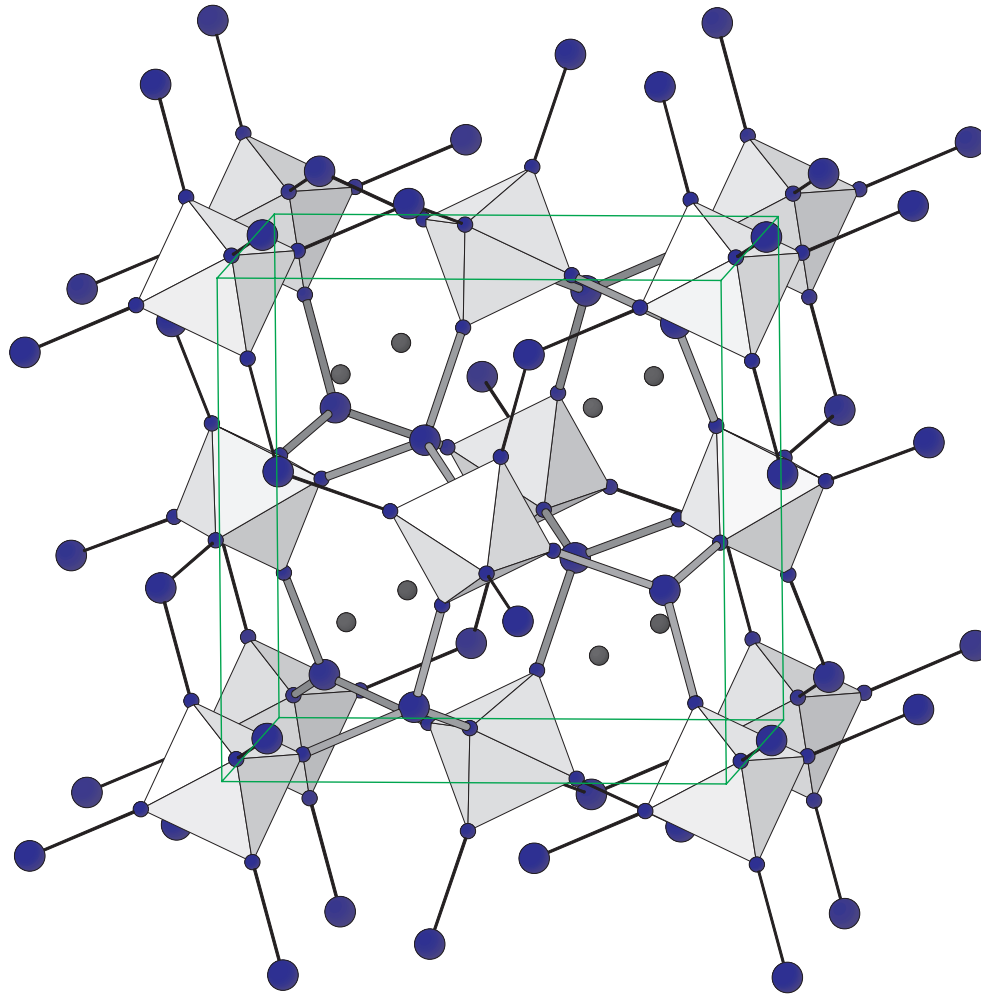


Abbildung 17: Perspektivische Ansicht der Elementarzelle von $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.9}\text{I}_{3.1}]$, in der die I^{a-a-a} -Verknüpfungen durch dicke Linien hervorgehoben sind (ohne X^i -Halogenide).

z.B. in Kapitel 3.3 diskutiert, nicht kürzer als $\sim 3.9 \text{ \AA}$ werden können. Daher würde eine partielle Besetzung der Cl1-Lage mit I zu stark abstoßenden $\text{I} \cdots \text{I}$ -Kontakten führen. Diese Überlegung zeigt, daß sich diese Struktur nur bilden kann, wenn simultan kleine und größere Halogenatome vorhanden sind. Die zweite X^i -Lage ist dagegen gemischt mit Cl und I besetzt (**I**: 82.3(3)% Cl; **II**: 89.6(4)% Cl; Rest: I), wobei die partiell besetzten Cl- und I-Atompositionen kristallographisch aufgelöst werden konnten. Die resultierenden I-Positionen sind um mehr als 3.9 \AA von den nächsten I-Atomen entfernt, so daß es hier nicht zu destabilisierenden $\text{I} \cdots \text{I}$ -Kontakten kommt.

Zur Kontrolle des Ergebnisses der Röntgenstrukturanalyse wurde eine quantitative chemische Halogenbestimmung (potentiometrische Ag-Titration) mit ausgewählten Kristallen von **I** durchgeführt. Der ermittelte Gesamthalogengehalt von 56.8% ergibt als Zusammensetzung die Formel $\text{NaZr}_6\text{Cl}_{11.1}\text{I}_{2.9}\text{B}$, was in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist.

Innerhalb der $[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{X},\text{X}')_{12}]^i$ -Einheiten liegen die mittleren Abstände im Erwartungsbereich für borzentrierte Cluster mit 14 CZE (**I**: Zr–Zr: 3.263 Å, Zr–Clⁱ: 2.564 Å, Zr–B: 2.307 Å; **II**: Zr–Zr: 3.266 Å, Zr–Clⁱ: 2.566 Å, Zr–B: 2.306 Å). Vergleichswerte liegen z.B. in $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14}]$ vor: Zr–Zr: 3.246 Å, Zr–Clⁱ: 2.535 Å, Zr–B: 2.295 Å [94]. Der (Zr₆B)-Oktaeder (trigonales Antiprisma) ist entlang der dreizähligen Achse leicht gestaucht, was aus den Zr–Zr-Abständen von 3.278(1) Å (**II**: 3.275(1) Å) innerhalb der Zr₃-Dreiecke, die senkrecht auf den $\bar{3}$ -Achsen stehen, verglichen mit 3.248(1) Å (**II**: 3.257(1) Å) senkrecht dazu, hervorgeht.

Die Koordinationsgeometrie der Kationen in **I** und **II** kann als verzerrt oktaedrisch bezeichnet werden, wobei 3 A–Cl1- und 3 A–(Cl2, I2)-Kontakte sowie ein längerer zu I1 vorliegen. Diese Kationenumgebung ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Kationen liegen auf 18c-Wyckhoff-Lagen der Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$. In **I** ergibt die 50%ige Besetzung dieser Lage (25%ige in **II**) eine bezüglich der Cluster-Bindungsverhältnisse optimale Anzahl der CZE von 14 [19, 96].

Der mittlere Kationen–Cl-Abstand in **I** beträgt 2.86 Å (**II**: 2.84 Å), ein Wert, der der Summe der effektiven Ionenradien [110] von 2.83 Å (**II**: 2.99 Å) sehr nahe kommt.

Da offensichtlich das dreidimensionale Cluster-Netzwerk relativ rigide ist, kann der Hohlraum nicht aufgeweitet werden, um Kationen anderer Größe aufzunehmen. Bereits Kaliumionen sind zu groß, so daß Reaktionen mit K-haltigen Ausgangsmaterialien völlig andere Strukturen liefern (siehe weiter hinten, Kapitel 3.6). Ebenso resultiert ein anderer Strukturtyp, wenn deutlich kleinere Kationen wie etwa $\text{Mg}^{2\oplus}$ in Synthesen eingesetzt werden.

Nachdem die Strukturen von **I** und **II** ermittelt waren, wurden die Reaktionen Nr. 2–6 in Tabelle 15 durchgeführt, um die Phasenbreite von **I** festzustellen. Da aus sterischen Gründen auf die Cl1-Lage kein Iod eingebaut werden kann, erstreckt sich die prinzipiell mögliche Phasenbreite für $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_6^i\text{I}_2^{a-a}(\text{Cl}_{6-x}\text{I}_x)^i]$ über $0 \leq x \leq 6$. Die experimentellen Ergebnisse in Tabelle 15 zeigen, daß dieser gesamte Substitutionsbereich, d.h. von $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}\text{I}_2]$ bis $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_6\text{I}_8]$, existiert.

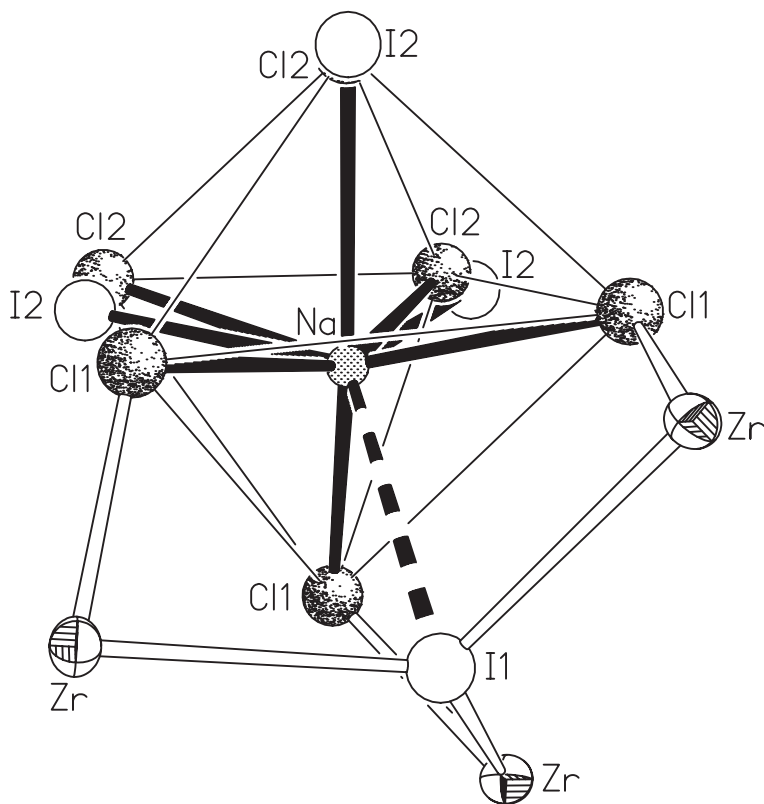


Abbildung 18: Umgebung des Na-Kations in Kristallen von $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.9}\text{I}_{3.1}]$.

Auf den ersten Blick scheint dies im Widerspruch zu stehen mit den Ergebnissen, die bei $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12-x}\text{I}_{2+x}]$ gefunden wurden, wo sich die Phasenbreite auf $x < 2$ erstreckt. Berücksichtigt man jedoch, daß in der Nb-Verbindung wesentlich kürzere Nb–Nb-Abstände (2.92 \AA) und auch kürzere Nb– X^i -Abstände vorliegen, so wird diese Phasenbreite ebenfalls plausibel. Durch diese kürzeren Abstände sinkt in der Nb-Phase der nichtbindende I1–I2-Abstand auf 3.72 \AA (der in **I** $\sim 3.9 \text{ \AA}$ beträgt), wodurch eine Substitution der X2-Lage durch I, die über $x = 2$ hinausgeht, unterbunden wird.

Die nicht nur bei den hier beschriebenen Titelverbindungen gemachte Beobachtung, daß bei Fehlen detektierbarer Nebenprodukte die röntgenographisch bestimmte Zusammensetzung immer sehr nahe an der Stöchiometrie liegt, die bei der Synthese verwendet wurde, zeigt, daß die verwendeten Reaktionsbedingungen zu einem thermodynamischen Gleichgewicht geführt haben. Damit ist das aus den Guinier-Diagrammen erhaltene Zellvolumen mit dem Iodgehalt auf der X^i -Lage korreliert.

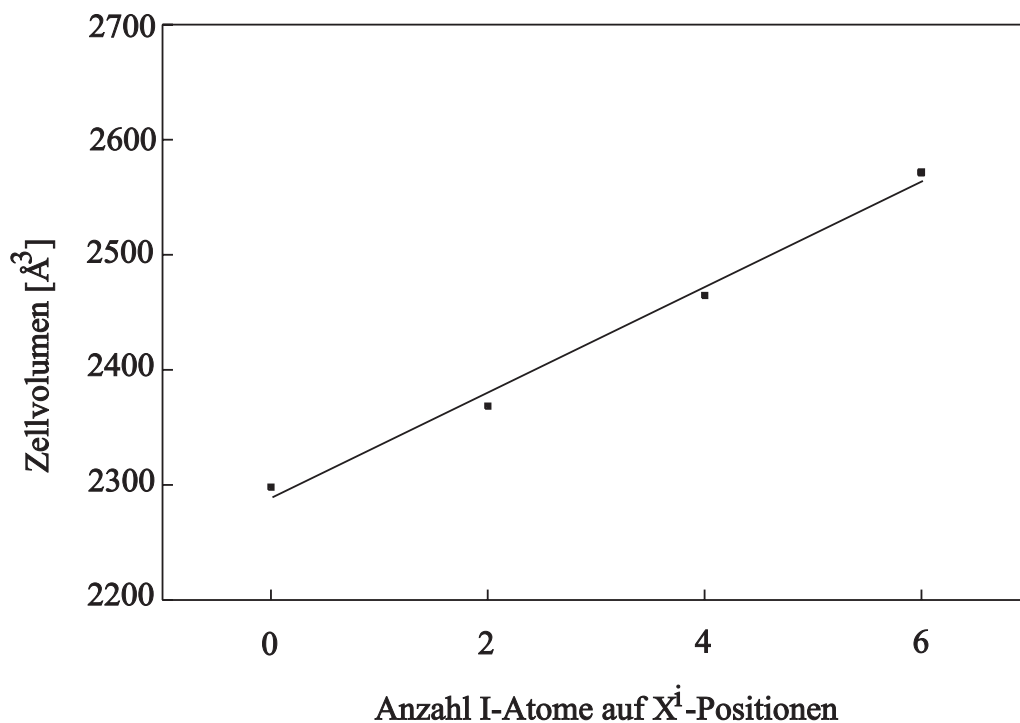


Abbildung 19: Änderung des Elementarzellenvolumens mit steigendem Iodanteil auf den Xⁱ-Positionen in Na[(Zr₆B)Cl_{10.9}I_{3.1}].

Abbildung 19, in der die Zellvolumina der Produkte der Reaktionen 2-5 gegen die Anzahl I-Atome auf Xⁱ-Lagen aufgetragen sind, zeigt durch den nahezu linearen Verlauf der Kurve, daß diese Annahme weitgehend richtig ist.

Diese Untersuchungen zeigen sehr schön, daß durch das Zusammenspiel des Strebens nach optimalen Bindungsverhältnissen innerhalb von (Zr₆Z)-Einheiten und dem Platzbedarf sowohl der Kationen als auch der Halogenatome neuartige, dreidimensional verknüpfte Festkörperstrukturen gebildet werden.

3.5.2 A[(Zr₆B)I_{2/2}^{a-i}I_{2/2}^{i-a}I_{4/2}^{a-a}(Cl,I)₁₀ⁱ]

3.5.2.1 Experimentelle Einzelheiten

3.5.2.1.1 Synthesen

Bei der Untersuchung der Phasenbreite der im vorangehenden Kapitel beschriebenen [(Zr₆B)I_{6/3}^{a-a}(Cl,I)₁₂ⁱ]-Phase wurde aus Reaktionsansätzen mit einem Iodgehalt größer $x \approx 8$ nicht mehr die kubische, sondern eine Phase erhalten, deren Linienverteilung in den Guinier-Pulverdiagrammen derjenigen der orthorhombischen Struktur von [Nb₆Cl₁₄] entspricht.

Die Präparation einzelner Vertreter dieser Gemischthalogenidphase erfolgte so, wie in den Kapiteln 2 (S. 17) und 3.5.1.1 (S. 76) beschrieben ist. Darüber hinaus wurden Kristalle einer isostrukturellen, Cs-haltigen Verbindung aus Reaktionsansätzen erhalten, die näher in Kapitel 3.6 (S. 99ff.) beschrieben sind.

3.5.2.1.2 Röntgenstrukturanalyse von Na[(Zr₆B)Cl_{5,9}I_{8,1}]

Ein schwarzer Einkristall der Titelverbindung dieses Kapitels, der in dem Produkt der Reaktion Nr. 6 (Tabelle 15, S. 77) vorhanden war, wurde zur Vermessung der Röntgenbeugungsdaten mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa CCD-Diffraktometers unter Schutzgas in ein Markröhrchen eingeschweißt. Mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator) wurde nach Ermittlung der C-zentrierten, orthorhombischen Elementarzelle mit $a = 15.787(2)$, $b = 14.109(2)$ und $c = 12.505(2)$ Å eine volle Ewald-Kugel bis $2\theta = 54^\circ$ (h: ± 18 , k: ± 17 , l: ± 14) gemessen. Die systematischen Auslöschungen ergaben die Raumgruppe Cmca (Nr. 64), was im Einklang mit der schon aus den Guinier-Daten abgeleiteten Vermutung steht, daß eine zu [Nb₆Cl₁₄] isotype Verbindung vorliegt. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden gelöst und durch Anpassung an F²-Daten verfeinert (ShelxL-97 [107]). Auch hier zeigten einige Halogenlagen zunächst abnorme Temperaturfaktoren. Diese Lagen ließen sich jeweils auf eine Cl- und eine I-Position aufteilen und verfeinern. Die abschließenden Verfeinerungszyklen konvergierten zu $R1 = 0.0324$ (1440 Daten) und $wR2 = 0.0844$, wobei die verfeinerte Zusammensetzung der Formel Na[(Zr₆B)Cl_{5,87(4)}I_{8,13}] entspricht. Weitere Details der Datensammlung und -behandlung sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von Na[(Zr₆B)Cl_{5.9}I_{8.1}].

Kristalldaten	
Summenformel	BCl _{5.87(4)} I _{8.13} NaZr ₆
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	1820.91
Kristalldimensionen [mm]	0.26 × 0.22 × 0.18
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	Cmca (Nr. 64), 4
a [Å]	15.787(2)
b [Å]	14.109(2)
c [Å]	12.505(2)
V [Å ³]	2785.5(2)
D _x [g·cm ⁻³]	4.757
μ [cm ⁻¹]	137.5
Datensammlung	
Meßgerät	Enraf-Nonius Kappa CCD
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-Kα (λ = 0.71073 Å)
Meßtemperatur [K]	294
Kristall-Detektor Abstand [mm]	30
Meßbereich [°]	4 < 2θ < 54
Meßmethode	360 φ-Rotationen von je 1°
Aufnahmezeit pro Bild [Sec.]	20 (je 2 mal)
Theta-Offset [°]	5
Zahl der gemessenen Reflexe	9456
davon symmetrieunabhängig	1440 (R _{int} = 0.053)
Strukturlösung und -verfeinerung	
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelxS-97)
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F ² ; Zr, I, Na anisotrop; teilbesetzte Cl, B isotrop ein Skalierungsfaktor, ein linearer Extinktionskoeffizient
Zahl der Variablen	75
R1 ¹ , wR2 ²	0.0322, 0.0842
max. Restelektronendichten [e [⊖] /Å ³]	+1.76 / -1.20
GOOF	1.101

$$^1 R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}; \text{ für 1227 Daten mit } I_o > 2\sigma(I_o)$$

$$^2 wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \text{ mit } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0443 \cdot P)^2 + 23.461P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

3.5.2.1.3 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cs}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{2.2}\text{I}_{11.8}]$

Die Vermessung von Röntgenbeugungsdaten eines dunkelroten Kristalls der Titelverbindung, der zum Schutz vor Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in ein Markröhrchen eingeschlossen war, erfolgte auf einem konventionellen Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer. 25 zentrierte Reflexe ließen sich in einem C-zentrierten orthorhombischen Gitter mit den in Tabelle 21 angegebenen Gitterkonstanten indizieren. Die Strukturbestimmung und erste Verfeinerung verlief ähnlich wie bei der oben beschriebenen Na-haltigen Verbindung. Relativ große thermische Auslenkungskoeffizienten der Lagen I1, I2 und I5 deuteten wieder auf eine Teilbesetzung mit Cl hin. Im Falle der X5-Lage gelang die Aufteilung auf eine Cl- und eine I-Position. In den anderen beiden Fällen ergab sich jedoch nur eine geringe Besetzung mit Cl. Aufgrund der geringen Elektronendichte dieser Cl-Positionen in direkter Nachbarschaft zu einer sehr elektronenreichen I-Position führte die Verfeinerung zu keinen physikalisch sinnvollen Parametern. Daher wurde in beiden Fällen das Cl-Atom auf der I-Lage fixiert und nur die einzelnen Besetzungsfaktoren, deren Summe auf jeweils 1 festgehalten wurde, variiert. Diese Verfeinerungen konvergierten schließlich bei $R1 = 0.040$ und $wR2 = 0.1031$, wobei sich eine Zusammensetzung von $\text{Cs}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{2.16(5)}\text{I}_{11.84}]$ ergab. Weitere Kristalldaten sowie Informationen zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung finden sich in Tabelle 21 (S. 92).

3.5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Kristalle der beiden Titelphasen dieses Kapitels wurden bei Reaktionen erhalten, die auf den Erhalt neuer Gemischthalo-genid-Zirconium-Cluster-Phasen mit Bor als Quelle für die benötigten interstitiellen Atome ausgerichtet waren, immer dann, wenn ein hohes I/Cl-Verhältnis vorlag. Atomkoordinaten, äquivalente isotrope Temperaturfaktoren und ausgewählte Abstände sind für beide Strukturen in den Tabellen 22 bis 24 zusammengestellt.

Erwartungsgemäß enthalten beide Strukturen Bor-zentrierte (Zr_6B) -Oktaeder mit 14 CZE, die jeweils von insgesamt 18 Halogenatomen umgeben sind. Abbildung 20 (Seite 93) zeigt jeweils eine solche Einheit beider Strukturen.

Tabelle 21: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von Cs[(Zr₆B)Cl_{2.2}I_{11.8}].

Kristalldaten	
Summenformel	BCl _{2.16(5)} CsI _{11.84} Zr ₆
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	2270.11
Kristalldimensionen [mm]	0.34 × 0.28 × 0.20
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	Cmca (Nr. 64), 4
a [Å]	15.696(4)
b [Å]	14.156(4)
c [Å]	12.811(4)
V [Å ³]	2847(2)
D _x [g·cm ⁻³]	5.297
μ [cm ⁻¹]	164.1
Datensammlung	
Meßgerät	Siemens P4
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-Kα (λ = 0.71073 Å)
Meßtemperatur [K]	294
Meßmethode	ω-2θ-Scans
Meßbereich [°]	3.5 < 2θ < 60
Zahl der gemessenen Reflexe	2834
davon symmetrieunabhängig	2143
Strukturlösung und -verfeinerung	
Strukturlösung	Direkte Methoden (Shelx-97, [107]) Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F ² ; Zr, I, Cs anisotrop; B, Cl isotrop ein Skalierungsfaktor, ein linearer Extinktionskoeffizient
Absorptionskorrektur	empirisch, 5 Ψ-Scans
Transmissionsbereich	0.970 – 0.621
Zahl der Variablen	61
R1 ¹ , wR2 ²	0.0404, 0.1031
max. Restelektronendichten [e [⊖] /Å ³]	+2.36 / -2.20
GOOF	1.095

$$^1 R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \text{ für 1724 Daten mit } I_o > 2\sigma(I_o)$$

$$^2 wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \text{ mit } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.045 \cdot P)^2 + 2.19P]; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Tabelle 22: Na[(Zr₆B)Cl_{5,9}I_{8,1}]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Pos.	x	y	z	U _{eq} ¹	Besetz.
Zr1	16g	0.39292(4)	0.06396(4)	0.88838(5)	0.0195(2)	1.0
Zr2	8f	0	0.36225(6)	0.89886(7)	0.0200(2)	1.0
I1	16g	0.12421(8)	0.09095(8)	0.2426(1)	0.0288(4)	0.680(4)
Cl1	16g	0.1148(8)	0.0852(9)	0.2676(9)	0.033(3)	0.320
I2	16g	0.12571(8)	0.2549(1)	0.00900(9)	0.0273(4)	0.621(4)
Cl2	16g	0.1144(6)	0.2785(6)	0.0097(7)	0.026(2)	0.379
I3	8e	0.25	0.34920(5)	0.25	0.0319(2)	1.0
I4	8f	0	0.15452(5)	0.77240(5)	0.0274(2)	1.0
I5	8d	0.2463(2)	0	0	0.0278(6)	0.462(6)
Cl5	8d	0.2710(5)	0	0	0.028(2)	0.538
B	4b	0.5	0.5	0.5	0.010(2)	1.0
Na1	16g	0.235(2)	0.330(2)	-0.383(3)	0.15(1)	0.25

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

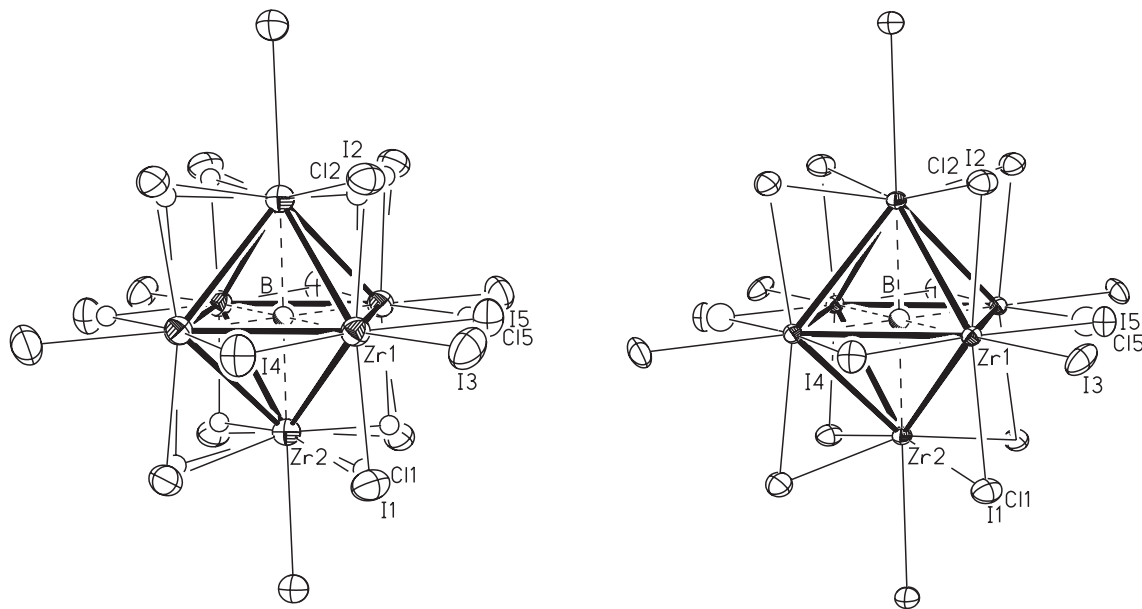


Abbildung 20: Ansicht der [(Zr₆B)(X,X')₁₈]-Cluster in Na[(Zr₆B)Cl_{5,9}I_{8,1}] (links) und Cs[(Zr₆B)Cl_{2,2}I_{11,8}] (rechts). Es sind jeweils beide Positionen der mit Cl und I gemischt besetzten Lagen gezeigt (thermische Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Zr–Zr-Bindungen hervorgehoben).

Tabelle 23: Cs[(Zr₆B)Cl_{2.2}I_{11.8}]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Pos.	x	y	z	U _{eq} ¹	Besetz.
Zr1	16g	0.39188(4)	0.06491(5)	0.89094(5)	0.0086(2)	1.0
Zr2	8f	0	0.36332(7)	0.89925(8)	0.0093(2)	1.0
I1	16g	0.12607(4)	0.08996(4)	0.24835(5)	0.0176(2)	0.818(5)
Cl1	16g	0.12607(4)	0.08996(4)	0.24835(5)	0.01931	0.182
I2	16g	0.12670(4)	0.25567(4)	0.00580(5)	0.0169(2)	0.858(4)
Cl2	16g	0.12670(4)	0.25567(4)	0.00580(5)	0.01862	0.142
I3	8e	0.25	0.34846(5)	0.25	0.0190(2)	1.0
I4	16g	0	0.16059(5)	0.76163(6)	0.0164(2)	1.0
I5	8d	0.2464(2)	0	0	0.0154(5)	0.570(3)
Cl5	8d	0.2685(8)	0	0	0.020(3)	0.430
B	4b	0.5	0.5	0.5	0.003(2)	1.0
Cs1	4a	0	0	0	0.0676(7)	1.0

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

Die dreidimensionale Anordnung dieser Cluster im Kristall entspricht einer um Alkalimetallkationen und interstitielles Bor aufgefüllten Variante der [Nb₆Cl₁₄]- ([Ta₆I₁₄]-) Struktur [108, 109], in der bisher schon mehr als 40 Vertreter der allgemeinen Formel A^I[(Zr₆Z)X₁₄] mit A^I = Li...Cs, Tl oder *unbesetzt*; Z = B, C, Al, Si, Mn, Fe, Co, Ge, P, K und Cr; X = Cl, Br und I [53–55, 57, 58, 94, 96] charakterisiert worden sind. In dieser Struktur sind die Cluster gemäß [(Zr₆Z)X₁₀ⁱX_{2/2}^{a-i}X_{2/2}^{i-a}X_{4/2}^{a-a}] zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Abbildung 21 zeigt diese Cluster-Verknüpfung in einer Ansicht einer Elementarzelle von Na[(Zr₆B)I_{8.1}Cl_{5.9}] ohne die nicht-Cluster-verbrückenden Xⁱ-Atome.

In beiden Verbindungen sind alle Cluster-verbrückenden Halogenlagen ausschließlich mit Iod besetzt.

Wie bei allen anderen bisher untersuchten Verbindungen des orthorhombischen [(Zr₆Z)X₁₄]-Typs, beobachtet man auch bei diesen Gemischthalogeniden eine tetragonale Kompression der zentralen (Zr₆B)-Einheit, die sich in kleineren Werten der beiden Zr2–B-Abstände gegenüber den vier Zr1–B-Abständen äußert (Differenz in Na[(Zr₆B)I_{8.1}Cl_{5.9}]: 0.052 Å; in Cs[(Zr₆B)I_{11.8}Cl_{2.2}]: 0.057 Å). Diese Beobachtung läßt sich damit erklären, daß die längeren Zr2–I4^a-Bindungen (3.330(1) Å und 3.368(2) Å), verglichen mit Zr1–I3^a (3.0962(7) Å und 3.1182(9) Å) zu stärkeren und damit kürzeren Zr–B- und Zr–Zr-Bindungen führen [57].

Wie anhand vieler Zr-Cluster-Strukturen gezeigt werden konnte, sind die mitt-

Tabelle 24: Interatomare Abstände in Na[(Zr₆B)Cl_{5,9}I_{8,1}] und Cs[(Zr₆B)Cl_{2,2}I_{11,8}].

Atome	Anzahl/Cluster	Na[(Zr ₆ B)Cl _{5,9} I _{8,1}]	Cs[(Zr ₆ B)Cl _{2,2} I _{11,8}]
Zr–Zr			
Zr1–Zr1	x2	3.324(1)	3.345(2)
Zr1–Zr1	x2	3.381(1)	3.394(2)
Zr1–Zr2	x4	3.313(1)	3.322(1)
Zr1–Zr2	x4	3.320(1)	3.337(1)
\bar{d}		3.329	3.343
Zr–B			
Zr1–B	x4	2.3708(6)	2.3825(8)
Zr2–B	x2	2.3188(9)	2.326(1)
\bar{d}		2.353	2.364
Zr–Xⁱ			
Zr1–I1	x2	2.859(2)	2.868(1)
Zr1–I2	x2	2.875(2)	2.878(1)
Zr1–I5	x2	2.850(2)	2.830(2)
Zr2–I1	x2	2.846(2)	2.844(1)
Zr2–I2	x2	2.851(2)	2.853(1)
\bar{d}		2.856	2.855
Zr1–Cl1	x2	2.59(1)	–
Zr1–Cl2	x2	2.565(8)	–
Zr1–Cl5	x2	2.543(6)	–
Zr2–Cl1	x2	2.56(1)	–
Zr2–Cl2	x2	2.564(9)	–
\bar{d}		2.564	–
Zr–I^{a-a}			
Zr1–I3	x4	3.0962(7)	3.1182(9)
Zr–I^{a-i}			
Zr2–I4	x2	3.330(1)	3.368(2)
Zr–I^{i-a}			
Zr1–I4	x2	2.9211(8)	2.921(1)

leren Zr–Zr- und Zr–Z-Abstände sehr sensibel von der oftmals röntgenographisch nicht eindeutig identifizierbaren Atomsorte des interstitiellen Elementes abhängig, womit sie im Zweifelsfall Rückschlüsse auf die tatsächlich vorhandene Atomsorte zulassen. In den beiden hier vorliegenden Strukturen betragen die mittleren Zr–Zr- und Zr–Z-Abstände 3.329 und 2.353 Å in Na[(Zr₆B)I_{8,1}Cl_{5,9}] bzw. 3.343 und 2.364 Å in Cs[(Zr₆B)I_{11,8}Cl_{2,2}], die mit denen gut vergleichbar sind, die in anderen borhaltigen Zr-Iodiden gefunden werden, z.B. in Cs[(Zr₆B)I₁₄], Zr–Zr: 3.366 Å, Zr–B: 2.382 Å [58].

Wie bei fast allen bisher untersuchten Gemischthalogenid-Zr-Cluster-Systemen (siehe z.B. die [(Zr₆Z)(X,X')₁₂]-Phasen, Kapitel 3.3, S. 39ff.) werden auch bei den

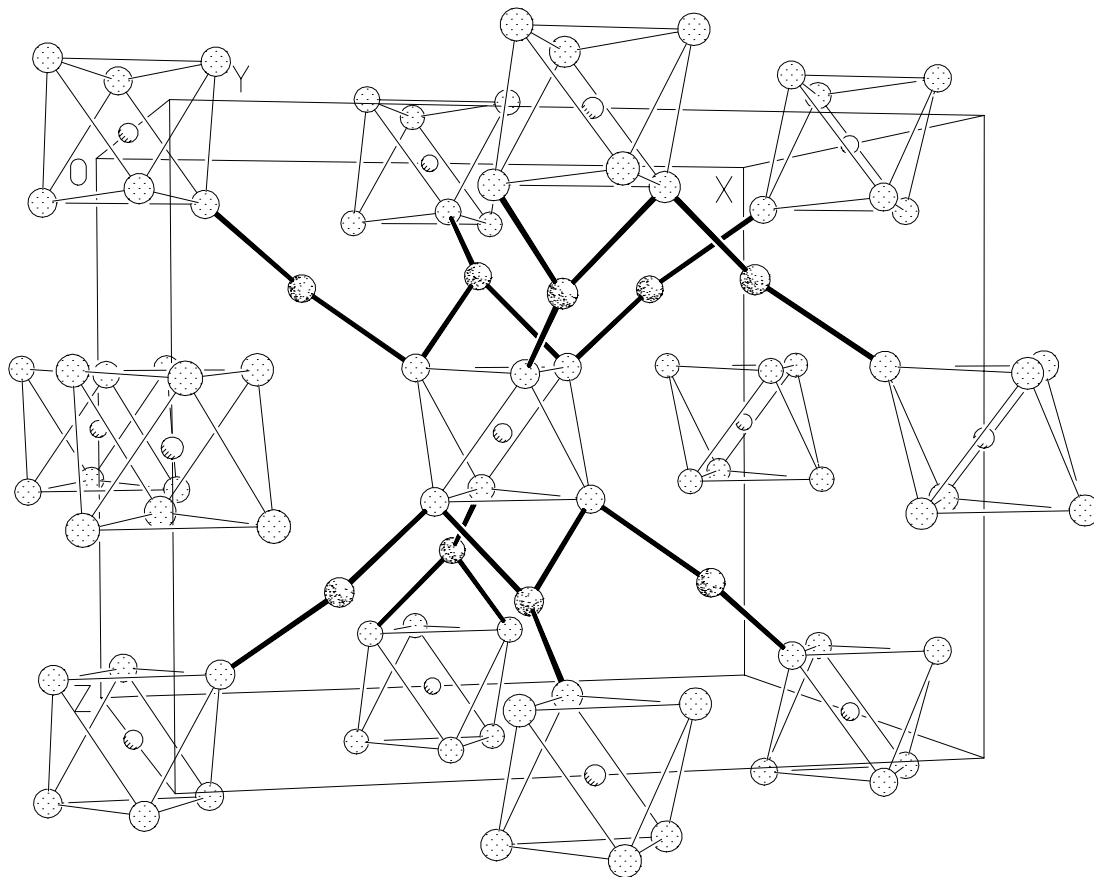


Abbildung 21: Ansicht der Cluster-Verknüpfung in der Struktur von $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{8.1}\text{Cl}_{5.9}]$ (aufgefüllte $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ -Variante, ohne nicht-Cluster-verknüpfende X^i -Halogenide).

Titelverbindungen dieses Kapitels die Cluster-verknüpfenden Atomlagen nur von einer Halogenart (hier: Iod) besetzt. Nur die inneren, nicht-Cluster-verbrückenden Lagen sind gemischt besetzt, wobei sich im Fall der Na-haltigen Verbindung alle drei X^i -Lagen (X1, X2 und X5), im Fall der Cs-haltigen Verbindung nur die X5-Lage getrennt in eine Cl- und eine I-Position auflösen ließ. Im einzelnen wurden die Lagen mit 32.0(4)% (X1), 37.9(4)% (X2) und 53.8(6)% (X5) Cl ($\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{8.1}\text{Cl}_{5.9}]$) bzw. 18.2(5)% (X1), 14.2(4)% und 43.0(3)% Cl ($\text{Cs}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{11.8}\text{Cl}_{2.2}]$) besetzt. Der Grund, warum sich die Cl-Positionen der X1- und X2-Lagen in der letzteren Verbindung nicht verfeinern ließen, ist wahrscheinlich darin zu sehen, daß nur ein geringer Cl-Gehalt vorliegt. Diesem entspricht eine geringe Elektronendichte, welche direkt

neben der hohen Elektronendichte des Iodatoms lokalisiert ist und sich dadurch nur schlecht verfeinern läßt. Die verfeinerten Cl-Positionen liegen mit Zr-Cl-Abständen von etwa 2.5 Å um ~ 0.3 Å näher an der überbrückten Zr-Kante als die entsprechenden Iodatome.

Die partielle Substitution von I durch Cl in den Titelverbindungen spiegelt sich weiterhin deutlich in dem Volumen der Elementarzellen wieder. Nimmt man eine linear-additive Abhängigkeit des Zellvolumens vom Chlor- (bzw. Iod-) Gehalt für $\text{Cs}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{14-x}\text{Cl}_x]$ mit $x = 0$ bis 14 an, so liegt der röntgenographisch bestimmte Chlorgehalt der Cs-Verbindung (mit $V = 2847(2)$ Å³) dort, wo man ihn auf einer Ausgleichsgeraden durch $V = 2099$ Å³ für $x = 14$ ($\text{Cs}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14}]$ [94]) und $V = 2950(1)$ Å³ für $x = 0$ ($\text{Cs}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{14}]$ [58]) findet. Rechnerisch ergibt sich hiermit für die Cs-haltige Verbindung aus dem Zellvolumen ein Iodgehalt von $x = 12.3$, ein Wert, der bei dieser Vorgehensweise in akzeptabler Nähe zu dem röntgenographisch bestimmten Wert von $x = 11.8$ liegt. Für einen entsprechenden Vergleich der Na-haltigen Verbindung fehlt der notwendige Referenzwert für $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{14}]$.

Strukturelle Unterschiede zwischen der Na- und der Cs-haltigen Titelverbindung finden sich in der Kationenlage. Während die größeren Cs-Ionen in $\text{Cs}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{11.8}\text{Cl}_{2.2}]$ 12-fach durch Halogenatome koordinierte Lagen (Wyckoff-Positionen 4a in Cmca) vollständig besetzen, bevorzugen die kleineren Na-Ionen in $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{8.1}\text{Cl}_{5.9}]$ sechsfach koordinierte Hohlräume in dem Cluster-Netzwerk (Lage 16g, zu 25% besetzt). Die Koordinationsumgebung beider Kationen ist in Abbildung 22 dargestellt.

Wie schon anhand eines unregelmäßigen Verlaufes des Volumens der Elementarzellen und anschließenden Struktur- und NMR-Untersuchungen an der Verbindungsreihe $\text{A}^I[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14}]$ mit $\text{A}^I = \text{Li} \cdots \text{Cs}$ bestätigt werden konnte, bevorzugen die kleinen Kationen Li^\oplus und Na^\oplus die sechsfach koordinierten Lagen, während sich K^\oplus , Rb^\oplus und Cs^\oplus -Ionen auf den 4a-Lagen der Struktur befinden [53]. Der Grund für die gefundene Lagepräferenz der einzelnen Kationen ist offensichtlich in der energetischen Optimierung der Kationen-Halogenatom-Wechselwirkungen zu sehen.

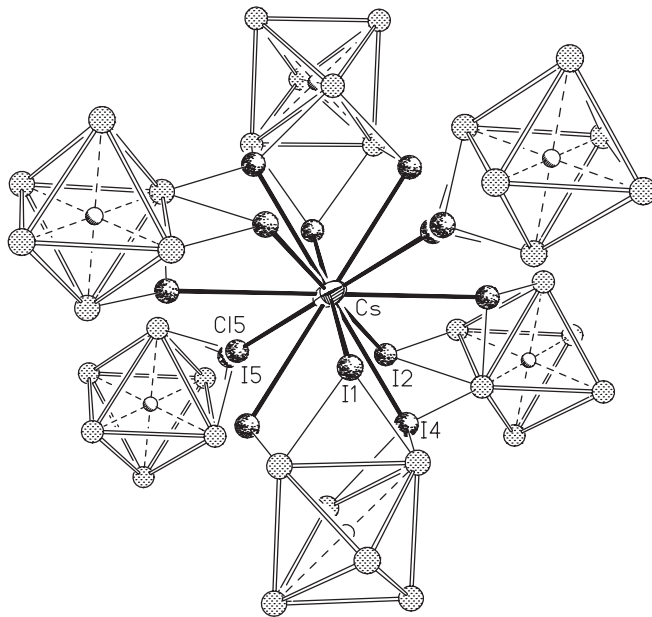
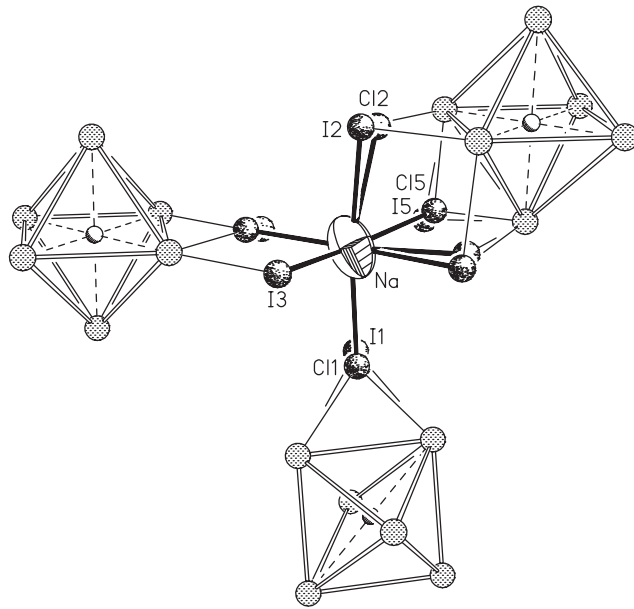


Abbildung 22: Ansicht der Kationenumgebungen in den Kristallstrukturen von $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{8.1}\text{Cl}_{5.9}]$ (oben) $\text{Cs}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{I}_{11.8}\text{Cl}_2]$ (unten).