

3.6 Gemischthalogenid- $[(Zr_6Z)(Cl,I)_{15}]$ -Verbindungen

3.6.1 Experimentelle Einzelheiten

3.6.1.1 Synthesen

Auf der Suche nach neuen Cluster-Strukturen führte die systematische Variation von Alkalimetallkationen in Reaktionsansätzen führte die Verwendung Cs-haltiger Ausgangssubstanzen bei der Stöchiometrie $Cs_2Zr_6Cl_{10}I_{14}$ bei $800^\circ C$ in einem Zeitraum von 3 Wochen zu einem Reaktionsprodukt, dessen Guinier-Diagramm zunächst nicht indizierbar war und sich durch eine große Anzahl Linien auszeichnete.

Als die Einkristalluntersuchungen das Vorliegen einer Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung $A_2^I[(Zr_6Z)(X,X')_{15}]$ ergeben hatten, wurden weitere Reaktionen mit $A^I = Cs, Rb, K$ und $Z = B, C$ sowie unterschiedlichen X/X' -Verhältnissen durchgeführt.

Die präparativen Techniken entsprechen denen, die in Kapitel 2 beschrieben sind. Details der einzelnen Reaktionen sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Tabelle 25: Details der Reaktionen, die im System $A_y^I[(Zr_6Z)(Cl,I)_{15}]$ durchgeführt wurden¹.

Nummer	Edukt-Zusammensetzg.	I/Cl-Verhältnis	erhaltene Cluster-Phasen	Reaktionstemperatur	Reaktionsdauer
1	$Cs_2Zr_6Cl_{15}B$	–	$Cs_3[ZrCl_5][(Zr_6B)Cl_{15}] + Cs_x[(Zr_6B)Cl_{15}]$ (ortho.)	$800^\circ C$	14 w
2	$Cs_2Zr_6Cl_{14}IB$	0.07	$Cs_3[ZrCl_5][(Zr_6B)X_{15}]$	$800^\circ C$	10 w
3	$Cs_2Zr_6Cl_{12.5}I_{2.5}B$	0.20	$Cs_2[(Zr_6B)X_{15}]$ (ortho.)	$825^\circ C$	4 w
4	$Cs_2Zr_6Cl_{11}I_4B$	0.36	$Cs_2[(Zr_6B)X_{15}]$ (ortho.)	$800^\circ C$	5 w
5	$Cs_2Zr_6Cl_{10}I_4B$	0.40	$Cs_2[(Zr_6B)X_{15}]$ (monokl.)	$800^\circ C$	6 w
6	$Cs_2Zr_6Cl_{8.5}I_{6.5}B$	0.76	$Cs_2[(Zr_6B)X_{15}]$ (ortho.)	$800^\circ C$	4 w
7	$Cs_2Zr_6Cl_{6.5}I_{8.5}B$	1.31	$Cs_2[(Zr_6B)X_{15}]$ (ortho.)	$800^\circ C$	5 w
8	$Cs_2Zr_6Cl_5I_{10}B$	2.00	$Cs_2[(Zr_6B)X_{15}]$ (ortho.)	$800^\circ C$	10 w
9	$Cs_2Zr_6Cl_3I_{12}B$	4.00	$Cs[(Zr_6B)X_{14}]$ (ortho.)	$800^\circ C$	14 w
10	$Cs_2Zr_6Cl_{0.5}I_{14.5}B$	29.0	$Cs[(Zr_6B)X_{14}]$ (ortho.)	$800^\circ C$	14 w
11	$Rb_2Zr_6Cl_{11}I_4B$	0.36	$Rb_2[(Zr_6B)X_{15}]$ (monokl.)	$800^\circ C$	13 w
12	$K_2Zr_6Cl_{11}I_4B$	0.36	$Rb_2[(Zr_6B)X_{15}]$ (monokl.)	$800^\circ C$	5 w

¹ Weitere Reaktionen wurden mit C als interstitiellem Element durchgeführt. Die Guinier-Diagramme der Reaktionsprodukte zeigen die Anwesenheit von $A_y^I[(Zr_6C)X_{15}]$ -Phasen an, jedoch steht die detaillierte Untersuchung dieser Verbindungen noch an.

3.6.1.2 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cs}_{1.3}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$

Aus dem gleichen Reaktionsansatz, aus dem Kristalle von $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$ stammten (siehe weiter unten), wurden auch schwarze Kristalle von $\text{Cs}_{1.3}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$ entnommen. Diese Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pmma (Nr. 51) mit den Gitterkonstanten $a = 18.611(4)$, $b = 14.013(3)$ und $c = 9.707(2)$ Å.

Das Strukturmodell ließ sich bei Anpassung an F^2 -Daten und bei anisotroper Verfeinerung aller Atome (außer B) mit einer Güte von $R1 = 0.038$ bzw. $wR2 = 0.0691$ (2407 Daten) anpassen. Weitere Details dieser Einkristallstrukturuntersuchung können Tabelle 26 entnommen werden.

3.6.1.3 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$

Beugungsdaten eines schwarz gefärbten Einkristalls von $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$, der aus dem Ansatz Nr. 1 (Tabelle 25, Seite 99) entnommen war und in einem Markröhrchen geschützt war, wurden mittels eines Siemens P4-Vierkreisdiffraktometers bis zu $2\theta = 60^\circ$ vermessen, nachdem eine rhomboedrische Elementarzelle mit $a = 12.765(2)$ und $c = 34.652(6)$ Å (hexagonale Aufstellung) ermittelt worden war. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) mit 6 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Strukturmodell ließ sich bei anisotroper Verfeinerung aller Atome, außer B, mit einem Residualwert von $R1 = 0.0339$ ($wR2 = 0.077$) (1156 Daten mit $I_o > 2.0\sigma(I_o)$) anpassen. Weitere Kristalldaten und Informationen zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 27 zusammengestellt.

3.6.1.4 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14.6}\text{I}_{0.4}]$

Wie die vorangehende Verbindung kristallisiert $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14.6}\text{I}_{0.4}]$ unter den angewendeten Reaktionsbedingungen rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) mit den Gitterkonstanten $a = 12.777(2)$ und $c = 34.668(7)$ Å (hexagonale Aufstellung). Bei der isotropen Verfeinerung der Halogenlagen ergab sich für Cl3 ein sehr kleiner Temperaturfaktor und ein Elektronendichtepeak in direkter Nachbarschaft, was auf eine Teilbesetzung dieser Lage mit Iod hinwies. Daher wurde diese Lage auf zwei Positionen aufgesplittet. Die auf die Summe von 1 fixierte Besetzung beider Positionen ergab schließlich einen Iodanteil von 8.6% entsprechend der Formel $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14.57(2)}\text{I}_{0.43}]$. Die abschließenden Verfeinerungszyklen konvergierten

Tabelle 26: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}_{1.3}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$.

Kristalldaten	
Summenformel	$\text{BCl}_{15}\text{Cs}_{1.32(1)}\text{Zr}_6$
Formelgewicht $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1265.381
Kristalldimensionen $[\text{mm}]$	$0.31 \times 0.30 \times 0.11$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	Pmma (Nr. 51), 4
a $[\text{\AA}]$	18.611(4)
b $[\text{\AA}]$	14.013(3)
c $[\text{\AA}]$	9.707(2)
V $[\text{\AA}^3]$	2531.5(8)
D_x $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	3.557
μ $[\text{cm}^{-1}]$	58.33
Datensammlung	
Meßgerät	Siemens P4
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Meßtemperatur [K]	294
Meßmethode	ω -2 θ -Scans
Meßbereich $[\circ]$	$3 < 2\theta < 50$ +h, -k, -l
Zahl der gemessenen Reflexe	3297
davon symmetrieunabhängig	2407 ($R_{int} = 0.010$)
Strukturlösung und -verfeinerung	
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelxS-97 [107]) Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F^2 ; Zr, I, Cl anisotrop; B isotrop ein Skalierungsfaktor, ein linearer Extinktionskoeffizient
Absorptionskorrektur	empirisch, 7 Ψ -Scans
Transmissionsbereich	0.978 – 0.599
Zahl der Variablen	127
$R1^{1,2}$, $wR2^3$	0.0380, 0.0691
max. Restelektronendichten $[\text{e}^\ominus/\text{\AA}^3]$	+3.55 / -4.04
GOOF	1.069

¹ Für 1866 Strukturfaktoren mit $I_o > 2\sigma(I_o)$

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

$$^3 wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \text{ mit } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.034 \cdot P)^2 + 41.25P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Tabelle 27: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$.

Kristalldaten	
Summenformel	$\text{BCs}_3\text{Cl}_{20}\text{Zr}_7$
Formelgewicht $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1757.149
Kristalldimensionen $[\text{mm}]$	$0.32 \times 0.28 \times 0.12$
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe, Z	$\text{R}\bar{3}\text{c}$ (Nr. 167), 6
a $[\text{Å}]$	12.765(2)
c $[\text{Å}]$	34.652(6)
V $[\text{Å}^3]$	4890(3)
D_x $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	3.580
μ $[\text{cm}^{-1}]$	70.92
Datensammlung	
Meßgerät	Siemens P4
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)
Meßtemperatur [K]	294
Meßmethode	ω -2 θ -Scans
Meßbereich $[\circ]$	$3 < 2\theta < 60$ +h, -k, -l
Zahl der gemessenen Reflexe	5334
davon symmetrieunabhängig	1591 ($R_{int} = 0.036$)
Strukturlösung und -verfeinerung	
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelxS-97 [107]) Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F^2 ; Zr, I, Cl anisotrop; B isotrop ein Skalierungsfaktor, ein linearer Extinktionskoeffizient
Absorptionskorrektur	empirisch, 3 Ψ -Scans
Transmissionsbereich	0.997 – 0.893
Zahl der Variablen	51
$R1^{1,2}$, $wR2^3$	0.0339, 0.0770
max. Restelektronendichten $[\text{e}^\ominus/\text{Å}^3]$	+1.54 / -0.98
GOOF	1.065

¹ Für 1156 Strukturfaktoren mit $I_o > 2\sigma(I_o)$

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

$$^3 wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \text{ mit } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0245 \cdot P)^2 + 19.75P]; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

zu $R1 = 0.0459$ bzw. $wR2 = 0.1279$. Weitere Detailinformationen finden sich in Tabelle 28.

3.6.1.5 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12.1}\text{I}_{2.9}]$

Aus dem Reaktionsansatz Nr. 3 (Tabelle 25) wurden schwarze Kristalle erhalten, die in der orthorhombischen Raumgruppe $Pm\bar{m}a$ (Nr. 51) mit den Gitterkonstanten $a = 19.304(4)$, $b = 14.617(3)$ und $c = 9.921(2)$ Å kristallisieren. Beugungsdaten wurden mit einem konventionellen Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer gewonnen. Die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten und die Übereinstimmung der Raumgruppe und der Atompositionen, die durch die Strukturlösung mittels Direkter Methoden erhalten wurden, bestätigten das Vorliegen einer Gemischthalogenidvariante der $\text{CsK}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ -Struktur [47]. Von den 8 nicht-Cluster-verbrückenden Halogenlagen der asymmetrischen Einheit erwiesen sich 4 als gemischt mit I und Cl besetzt. Wie üblich, wurden diese Lagen auf ein näher an der Zr-Zr-Kante liegendes Cl-Atom und ein weiter entferntes I-Atom aufgeteilt und die einzelnen Besetzungsfaktoren verfeinert, wobei die Summe jeweils auf 1 fixiert war. Dabei zeigte sich, daß die Iodlagen nur zu maximal 16% besetzt waren. Das abschließende Strukturmodell ließ sich bei anisotroper Verfeinerung der Cs-, Zr- und Cl- Atome sowie isotroper Verfeinerung der I- und B-Atome mit einer Güte von $R1 = 0.0893$ bzw. $wR2 = 0.275$ anpassen. Hieraus resultierte eine Zusammensetzung von $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12.11(7)}\text{I}_{2.89}]$. Weitere Details können Tabelle 29 entnommen werden.

3.6.1.6 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.8}\text{I}_{4.2}]$

Die Röntgenbeugungsdaten der schwarzen kristallinen Produkte aus den Reaktionsansätzen, in denen ein Cl/I-Verhältnis zwischen ~ 2.5 bis ~ 1.4 vorlag, ließen sich nicht mit Elementarzellen orthorhombischer, sondern mit monokliner Metrik indizieren. Ein vollständiger Datensatz wurde von einem Kristall gemessen, der dem Produkt der Reaktion Nr. 5 (Tabelle 25, Seite 99) entnommen wurde. Die Titelverbindung, deren Zusammensetzung sich als $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.8}\text{I}_{4.2}]$ erwies, kristallisiert in der Raumgruppe $P2/c$ (Nr. 13) mit den Gitterkonstanten $a = 14.929(2)$, $b = 9.998(2)$, $c = 19.850(4)$ Å und $\beta = 91.01(1)^\circ$. In der asymmetrischen Einheit liegen neben Cluster-verknüpfenden X^a -Atomen insgesamt 12 ausschließlich Oktaederkanten-überbrückende X^i -Lagen vor, von denen 7 gemischt mit Cl und I besetzt sind. Deren Verfeinerung erfolgte, wie zuvor, auf Splitpositionen. Das

Tabelle 28: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14.6}\text{I}_{0.4}]$.

Kristalldaten	
Summenformel	$\text{BCl}_{19.57(2)}\text{Cs}_3\text{I}_{0.43}\text{Zr}_7$
Formelgewicht $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1796.400
Kristalldimensionen $[\text{mm}]$	$0.35 \times 0.35 \times 0.22$
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe, Z	$R\bar{3}c$ (Nr. 167), 6
a $[\text{Å}]$	12.777(2)
c $[\text{Å}]$	34.668(7)
V $[\text{Å}^3]$	4910(2)
D_x $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	3.652
μ $[\text{cm}^{-1}]$	74.39
Datensammlung	
Meßgerät	Siemens P4
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)
Meßtemperatur [K]	294
Meßmethode	ω -2 θ -Scans
Meßbereich $[\circ]$	$3 < 2\theta < 68$ -h, +k, \pm l
Zahl der gemessenen Reflexe	9882
davon symmetrieunabhängig	1591 ($R_{int} = 0.036$)
Strukturlösung und -verfeinerung	
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelxS-97 [107]) Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F^2 ; Zr, I, Cl anisotrop; B isotrop ein Skalierungsfaktor, ein linearer Extinktionskoeffizient
Absorptionskorrektur	empirisch, 7 Ψ -Scans
Transmissionsbereich	0.966 – 0.744
Zahl der Variablen	67
$R1^{1,2}$, $wR2^3$	0.0459, 0.1279
max. Restelektronendichten $[\text{e}^\ominus/\text{Å}^3]$	+1.74 / -2.20
GOOF	1.094

¹ Für 1143 Strukturfaktoren mit $I_o > 2\sigma(I_o)$

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

³ $wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$ mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0615 \cdot P)^2 + 128.1P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 29: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12.1}\text{I}_{2.9}]$.

Kristalldaten	
Summenformel	$\text{BCl}_{12.11(7)}\text{Cs}_2\text{I}_{2.89}\text{Zr}_6$
Formelgewicht $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1649.17
Kristalldimensionen $[\text{mm}]$	$0.28 \times 0.27 \times 0.09$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	Pmma (Nr. 51), 4
a $[\text{Å}]$	19.304(4)
b $[\text{Å}]$	14.617(3)
c $[\text{Å}]$	9.921(2)
V $[\text{Å}^3]$	2785.5(2)
D_x $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	3.913
μ $[\text{cm}^{-1}]$	93.75
Datensammlung	
Meßgerät	Siemens P4
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)
Meßtemperatur [K]	294
Meßmethode	ω -2 θ -Scans
Meßbereich $[\circ]$	$3 < 2\theta < 50$ +h, +k, +l
Zahl der gemessenen Reflexe	2499
davon symmetrieunabhängig	2485
Strukturlösung und -verfeinerung	
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelxS-97 [107]) Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F^2 ; Zr, I, Cl anisotrop; B isotrop ein Skalierungsfaktor
Absorptionskorrektur	empirisch, 7 Ψ -Scans
Transmissionsbereich	0.985 – 0.788
Zahl der Variablen	146
$R1^{1,2}$, $wR2^3$	0.0893, 0.2750
max. Restelektronendichten $[\text{e}^\ominus/\text{Å}^3]$	+2.71 / -3.97
GOOF	1.032

¹ Für 1321 Strukturfaktoren mit $I_o > 2\sigma(I_o)$

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

$$^3 wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \text{ mit } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1326 \cdot P)^2 + 74.2P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

endgültige Strukturmodell, in dem alle Atome außer B1, B2 und die unter 10% besetzten Iodatome auf den Splitlagen X5, X8 und X10 mit anisotropen Temperaturfaktoren behandelt wurden, ließ sich mit einer Güte von $R1 = 0.0726$ bzw. $wR2 = 0.1726$ anpassen. Die aus diesen Verfeinerungen resultierende Formel lautet $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.81(4)}\text{I}_{4.19}]$. Weitere Einzelheiten zu dieser Einkristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 30 zusammengestellt.

3.6.1.7 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{8.8}\text{I}_{6.2}]$

Eine weitere Steigerung des Iodanteils in dem System $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15-x}\text{I}_x]$ ergab für $x > 6$ Kristalle, die wiederum ein orthorhombisch indizierbares Beugungsbild lieferten. $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{8.8}\text{I}_{6.2}]$ kristallisiert isotyp zu $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{11.39}\text{I}_{3.21}]$ in der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{m}\text{a}$ (Nr. 51) mit den Gitterkonstanten $a = 20.120(4)$ $b = 15.192(3)$ und $c = 10.157(2)$ Å. Röntgenbeugungsdaten wurden mit Hilfe eines STOE-IPDS-Diffraktometers gesammelt. In dieser Struktur sind alle inneren Halogenlagen gemischt mit I und Cl besetzt.

Nachdem in den anfänglichen aus Direkten Methoden (ShelxS-97) [107] gewonnenen Strukturmodell drei der insgesamt vier X^a -Halogenlagen der asymmetrischen Einheiten Iodatomen zugeordnet wurden und der vierten Lage einem Chloratom, zeigte sich bei fortschreitender Verbesserung des Strukturmodells signifikante Elektronendichte neben dem Cl3-Atom, so daß auch diese Lage auf eine Cl- und eine I-Position aufgeteilt wurde. Dabei verringerte sich der R1-Wert um ca. 3.5%.

Das abschließende Strukturmodell lieferte bei anisotroper Verfeinerung aller Schweratome (außer den Cl-Atomen mit partieller Besetzung und den B-Atomen) die Residual-Werte $R1 = 0.0579$ und $wR2 = 0.1426$, wobei sich eine Zusammensetzung von $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{8.77(9)}\text{I}_{6.23}]$ ergab. Weitere Detailinformationen sind in Tabelle 31 zu finden.

3.6.2 Ergebnisse und Diskussion

Wie in der einleitenden Übersicht (Kapitel 3.1, Seite 26ff.) dargestellt, zeichnet sich die Gruppe der Zr-Cluster-Strukturen, in denen ein Zirconium/Halogen-Verhältnis von 6:15 vorliegt, durch eine einzige Art der Cluster-Verknüpfung aus, welche durch $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{X}_{12}^i\text{X}_{6/2}^{a-a}]$ beschrieben wird. Erstaunlich ist jedoch, daß dieses Konnektivitätsmuster in bisher 6 unterschiedlichen Strukturtypen realisiert ist, wobei als

Tabelle 30: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.8}\text{I}_{4.2}]$.

Kristalldaten	
Summenformel	$\text{BCl}_{10.81(4)}\text{Cs}_2\text{I}_{4.19}\text{Zr}_6$
Formelgewicht $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1738.939
Kristalldimensionen $[\text{mm}]$	$0.31 \times 0.28 \times 0.26$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	$\text{P}2/\text{c}$ (Nr. 13), 4
a $[\text{Å}]$	14.929(2)
b $[\text{Å}]$	9.998(2)
c $[\text{Å}]$	19.850(4)
β $[\text{°}]$	91.01(1)
V $[\text{Å}^3]$	2963(1)
D_x $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	3.899
μ $[\text{cm}^{-1}]$	97.93
Datensammlung	
Meßgerät	Siemens P4
verwendete Röntgenstrahlung	$\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)
Meßtemperatur $[\text{K}]$	294
Meßmethode	ω - 2θ -Scans
Meßbereich $[\text{°}]$	$3 < 2\theta < 55$ +h, +k, \pm l
Zahl der gemessenen Reflexe	8860
davon symmetrieunabhängig	6798
Strukturlösung und -verfeinerung	
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelxS-97 [107]) Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F^2 ; Zr, I, Cl anisotrop; I5, I8, I10 und B isotrop ein Skalierungsfaktor, ein linearer Extinktionskoeffizient
Absorptionskorrektur	empirisch, 7 Ψ -Scans
Transmissionsbereich	0.951 – 0.768
Zahl der Variablen	284
$R1^{1,2}$, $wR2^3$	0.0726, 0.1749
max. Restelektronendichten $[\text{e}^\ominus/\text{Å}^3]$	+2.21 / -2.80
GOOF	1.025

¹ Für 3793 Strukturfaktoren mit $I_o > 2\sigma(I_o)$

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

$$^3 wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \text{ mit } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0577 \cdot P)^2 + 43.4P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Tabelle 31: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{8.8}\text{I}_{6.2}]$.

Kristalldaten	
Summenformel	$\text{BCl}_{8.77(9)}\text{Cs}_2\text{I}_{6.23}\text{Zr}_6\text{B}$
Formelgewicht $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1919.950
Kristalldimensionen $[\text{mm}]$	$0.24 \times 0.21 \times 0.17$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	Pmma (Nr. 51), 4
a $[\text{Å}]$	20.120(4)
b $[\text{Å}]$	15.192(3)
c $[\text{Å}]$	10.157(2)
V $[\text{Å}^3]$	2785.5(2)
D_x $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	4.108
μ $[\text{cm}^{-1}]$	112.03
Datensammlung	
Meßgerät	STOE IPDS
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)
Meßtemperatur [K]	294
Meßbereich $[\text{°}]$	$4 < 2\theta < 56$
Meßmethode	200 ϕ -Rotationen von je 2°
Aufnahmezeit pro Bild [Min.]	3
Zahl der gemessenen Reflexe	29767
davon symmetrieunabhängig	4012 ($R_{int} = 0.034$)
Strukturlösung und -verfeinerung	
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelxS-97) Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F^2 ; alle Atome außer Cl und B anisotrop; ein Skalierungsfaktor
Zahl der Variablen	172
$R1^1$, $wR2^2$	0.0579, 0.1426
max. Restelektronendichten $[\text{e}^\ominus/\text{Å}^3]$	+3.02 / -4.05
GOOF	1.036

$$^1 R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \text{ für 2831 Daten mit } I_o > 2\sigma(I_o)$$

$$^2 wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \text{ mit } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0528 \cdot P)^2 + 43.571P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

bestimmende Faktoren für die Bildung jedes einzelnen Typs in erster Linie die Art und Atomgröße des Interstitials, die Anzahl und der Raumbedarf der Kationen sowie die Größe der X-Atome anzusehen sind.

In diesem Wechselspiel zwischen den einzelnen strukturbestimmenden Faktoren kann erwartet werden, daß das Vorliegen zweier unterschiedlicher Halogensorten in den Reaktionen interessante strukturelle Veränderungen in bekannten Strukturtypen sowie neuartige Strukturtypen hervorbringt.

In den folgenden Abschnitten werden Verbindungen aus der Gruppe der $A_2^I[(Zr_6Z)(X,X')_{15}]$ -Phasen beschrieben, die aus Reaktionen mit $A^I = Cs$ (Rb, K); $Z = B$, $X = Cl$, $X' = I$ und verschiedenen Cl/I-Verhältnissen erhalten wurden. In dieser Serie von Verbindungen lassen sich tatsächlich Strukturparameter finden, die den Einfluß unterschiedlich großer Halogenatome auf die dreidimensionale Cluster-Anordnung widerspiegeln.

3.6.2.1 $Cs_{1,3}[(Zr_6B)Cl_{15}]$

Im Rahmen der Serie von Reaktionen, die die Bildung einzelner Vertreter der Phase $A_2^I[(Zr_6Z)(X,X')_{15}]$ mit $A^I = Cs$, $X = Cl$, $X' = I$ als Ziel hatten, wurde eine Reaktion (Nr. 1 in Tabelle 25) ganz ohne iodhaltige Ausgangsverbindungen durchgeführt. Das Reaktionsprodukt bestand interessanterweise aus zwei Clusterverbindungen, die beide bisher noch nicht vollständig strukturell charakterisiert worden sind, wohl aber zu bekannten Strukturtypen gehören.

Die hier beschriebene Verbindung $Cs_{1,3}[(Zr_6B)Cl_{15}]$ gehört zum $Cs[Nb_6Cl_{15}]$ - bzw. $K[(Zr_6C)Cl_{15}]$ -Strukturtyp. Als borhaltige Vertreter sind bisher $CsK[(Zr_6B)Cl_{15}]$, $Rb_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$ und $CsRb[(Zr_6B)Cl_{15}]$ beschrieben [47].

Die verfeinerten Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren von $Cs_{1,3}[(Zr_6B)Cl_{15}]$ sind in Tabelle 32 (Seite 110) und ausgewählte Atomabstände in Tabelle 33 (Seite 111) zusammengestellt. Das strukturelle Grundgerüst der Titelverbindung wird aus zwei kristallographisch unabhängigen $[(Zr_6B)X'_{12}]$ -Clustern gebildet, die über X^{a-a} -Brücken verknüpft sind. Diese beiden unabhängigen Einheiten in $Cs_{1,3}[(Zr_6B)Cl_{15}]$ zeigt Abbildung 23 (Seite 112). Die beiden Cluster sind wie in allen Verbindungen der Zusammensetzung $[(Zr_6Z)X_{15}]$ über exo-Halogenatome gemäß $[(Zr_6Z)X_{12}^i X_{6/3}^{a-a}]$, verknüpft. In der $K[(Zr_6C)Cl_{15}]$ -Struktur bilden die beiden unabhängigen Cluster zwei unterschiedliche Clusterketten aus. Die erste Kette, die aus B1-zentrierten Clustern (Cluster **I**) besteht, bildet ausschließ-

Tabelle 32: Cs_{1.3}[(Zr₆B)Cl₁₅]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Position	x	y	z	U _{eq} ¹
Zr1	8l	0.47098(3)	0.38440(5)	0.34121(7)	0.0166(2)
Zr2	4j	0.61505(5)	0.5	0.4202(1)	0.0167(2)
Zr3	8l	0.33752(3)	0.11603(5)	0.14581(7)	0.0155(2)
Zr4	2e	0.25	0	0.3777(1)	0.0143(3)
Zr5	2e	0.75	0	0.0878(1)	0.0169(3)
Cl1	8l	0.4377(1)	0.2507(2)	0.1553(2)	0.0283(4)
Cl2	2e	0.25	0	0.6455(4)	0.037(1)
Cl3	2f	0.25	0.5	0.6812(4)	0.0228(8)
Cl4	4h	0	0.2460(2)	0.5	0.0246(6)
Cl5	4j	0.4368(2)	0.5	0.1500(3)	0.0246(6)
Cl6	8l	0.59606(9)	0.3728(1)	0.2371(2)	0.0258(4)
Cl7	8l	0.34037(9)	0.3755(1)	0.4116(2)	0.0232(4)
Cl8	4k	0.25	0.2550(2)	0.1413(3)	0.0248(6)
Cl9	4j	0.4423(1)	0	0.1473(3)	0.0291(7)
Cl10	8l	0.3450(1)	0.1273(1)	0.4063(2)	0.0222(4)
Cl11	8l	0.1523(1)	0.1262(2)	0.8866(2)	0.0279(4)
Cs1	4k	0.25	0.2518(2)	0.6614(2)	0.0255(5)
Cs2	2f	0.25	0.5	0.0586(3)	0.0824(6)
Cs3	2c	0	0	0.5	0.292(3)
B1	2d	0.5	0.5	0.5	0.009(3)
B2	2e	0.25	0	0.143(2)	0.005(3)

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

lich gewinkelte Brücken mit Zr–Cl^{a-a}–Zr-Winkeln von 137.2(2)^o aus. Diese Ketten verlaufen parallel zu a. Dagegen bilden Cluster, die um B2 herum aufgebaut sind, lineare Ketten, die parallel zu c verlaufen. Diese beiden senkrecht zueinander verlaufenden Ketten werden über Cl11-Atome mit Zr–Cl1^{a-a}–Zr-Winkeln von 133.2(8)^o miteinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Abbildung 24, Seite 113). Bei den Atomabständen findet man keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden unabhängigen Clustern. Für Cluster **I** betragen die Mittelwerte $\bar{d}(\text{Zr–Zr})$ 3.242 Å, $\bar{d}(\text{Zr–B})$ 2.293 Å, $\bar{d}(\text{Zr–Cl}^i)$ 2.538 Å und $\bar{d}(\text{Zr–Cl}^a)$ 2.690 Å, während für Cluster **II** die Werte 3.235 Å, 2.287 Å, 2.537 Å und 2.614 Å gefunden werden. Alle diese Werte liegen im jeweiligen Erwartungsbereich. Interessant bei der Titelverbindung ist die Kationenverteilung. In der K[(Zr₆C)Cl₁₅]- bzw. [Cs(Nb₆Cl₁₅)]-Struktur gibt es prinzipiell 3 Lagen, die von Halogenatomen begrenzt ausreichend Platz für Alkalimetallkationen bieten. Die drei Lagen **a**, **b**, und **c** unterscheiden sich in ihrer Größe, wobei in CsK[(Zr₆B)Cl₁₅] das Kaliumion die 10-fach koordinierte Lage **a**

Tabelle 33: Interatomare Abstände in $\text{Cs}_{1.3}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$.

Atome	Anzahl/Cluster	Abstand	Atome	Anzahl/Cluster	Abstand
Zr–Zr					
Zr1–Zr1	x2	3.240(2)	Zr3–Zr3	x2	3.258(1)
Zr1–Zr1	x2	3.266(2)	Zr3–Zr3	x2	3.252(2)
Zr1–Zr2	x4	3.225(1)	Zr3–Zr4	x4	3.219(1)
Zr1–Zr2	x4	3.248(1)	Zr3–Zr5	x4	3.231(1)
\bar{d}		3.242	\bar{d}		3.235
Zr–B					
Zr1–B1	x4	2.3003(8)	Zr3–B2	x4	2.3016(8)
Zr2–B1	x2	2.277(1)	Zr4–B2	x1	2.27(2)
\bar{d}		2.296	Zr5–B2	x1	2.24(2)
			\bar{d}		2.286
Zr–Cl ⁱ					
Zr1–Cl4	x2	2.535(2)	Zr3–Cl8	x2	2.540(2)
Zr1–Cl5	x2	2.544(2)	Zr3–Cl9	x2	2.539(2)
Zr1–Cl6	x1	2.543(2)	Zr3–Cl10	x1	2.537(2)
Zr1–Cl7	x1	2.528(2)	Zr3–Cl11	x1	2.527(2)
Zr2–Cl6	x1	2.542(2)	Zr4–Cl10	x1	2.527(2)
Zr2–Cl7	x1	2.529(2)	Zr5–Cl11	x1	2.548(2)
\bar{d}		2.538	\bar{d}		2.537
Zr–Cl ^a					
Zr1–Cl1	x1	2.674(2)	Zr3–Cl1	x1	2.654(2)
Zr2–Cl3	x2	2.698(2)	Zr4–Cl2	x1	2.599(4)
\bar{d}		2.690	Zr5–Cl2	x1	2.589(4)
			\bar{d}		2.614
Cs–Cl					
Cs1–Cl2	x1	3.531(2)	Cs2–Cl3	x1	3.663(5)
Cs1–Cl3	x1	3.484(2)	Cs2–Cl5	x2	3.588(3)
Cs1–Cl6	x2	3.472(2)	Cs2–Cl7	x4	4.197(3)
Cs1–Cl7	x2	3.423(3)	Cs2–Cl8	x2	3.525(3)
Cs1–Cl10	x2	3.511(2)	\bar{d}		3.853
Cs1–Cl11	x2	3.343(3)	Cs3–Cl4	x2	3.447(3)
\bar{d}		3.451	Cs3–Cl9	x2	3.588(3)
			Cs3–Cl10	x4	3.511(2)
			\bar{d}		3.514

mit einem mittleren Cl–K-Abstand von 3.438 Å besetzt. Das gegenüber K^{\oplus} größere Cs-Ion besetzt dagegen die Lagen **b** (9-fach koordiniert) und **c** (8-fach koordiniert) mit mittleren Cs–Cl-Abständen von 3.752 Å (**b**) und 3.508 Å (**c**). Insbesondere der durch die umgebenden Anionen gebildete Polyeder der Lage **c** ist dabei so geformt, daß ein Kation mehrere eng benachbarte, energetisch gleichwertige Positionen einnehmen kann, was entweder durch ein Splitmodell oder durch ein sehr elongiertes Ellipsoid in der Strukturberechnung modelliert werden muß. In der Titelverbindung ist der **a**-Hohlraum etwas größer und kann daher auch Cs-Kationen aufnehmen. Der mittlere Cs1–Cl-Abstand auf der **a**-Lage beträgt 3.451 Å. Dennoch wird sie zu nicht mehr als 32.4% besetzt. Dieses führt zu Clustern, die im Mittel nicht die optimalen 14 CZE, sondern nur 13.33 haben. Offensichtlich wird mit der partiellen Besetzung dieser Kationenlage und dem nicht-Erreichen einer optimalen Clusterelektronenzahl der für dieses System stabilste energetische Kompromiß eingegangen. Die in der Titelverbindung vorliegenden Kationenumgebungen sind in Abbildung 25 graphisch dargestellt, wobei die nach zwei Seiten offene Umgebung von Cs3 (**c**) mit einer eher ringartigen Cl-Umgebung eine deutliche Elongation senkrecht zu diesem Ring aufweist.

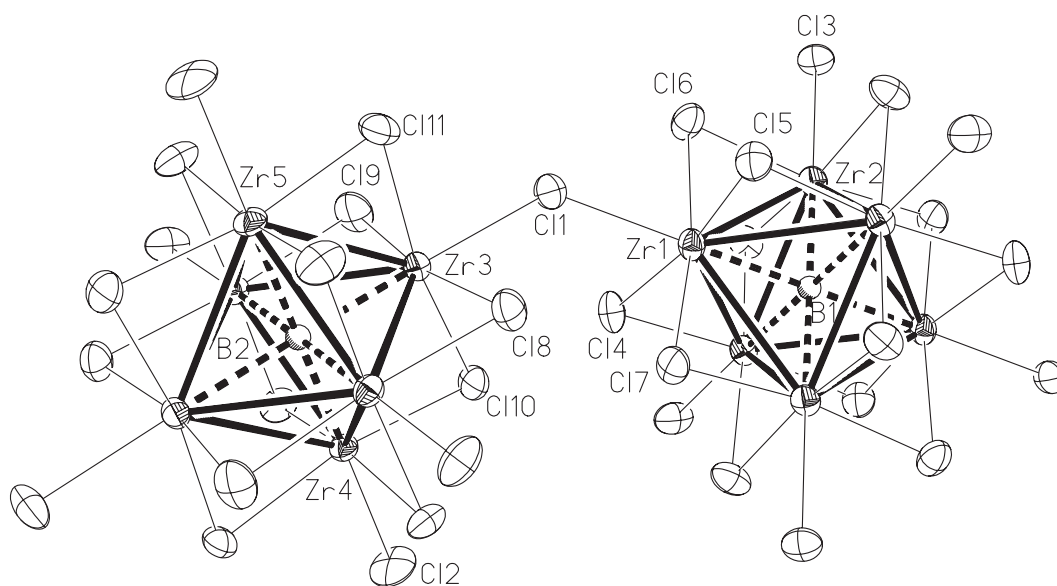


Abbildung 23: Ansicht der beiden symmetrieunabhängigen Cluster in $Cs_{1.3}[(Zr_6B)Cl_{15}]$ (thermische Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Zr–Zr-Bindungen hervorgehoben).

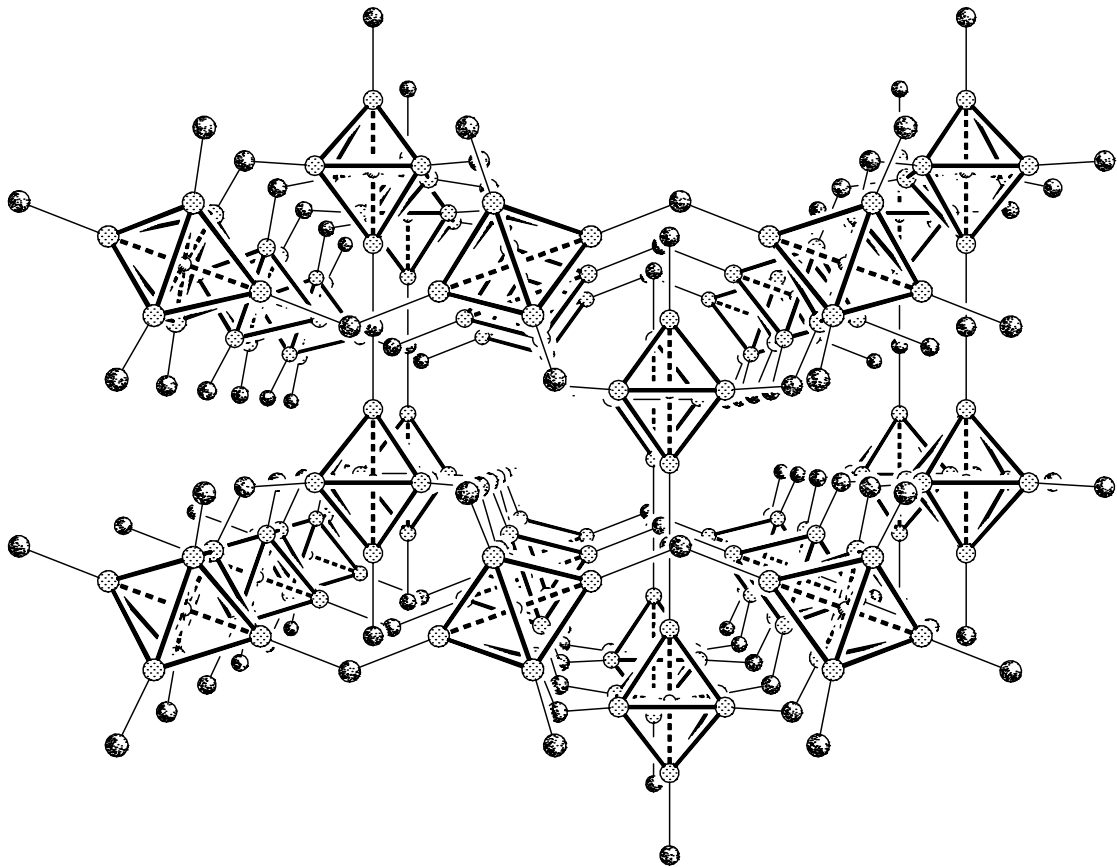


Abbildung 24: [010]-Ansicht der Struktur von $\text{Cs}_{1.3}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$; a verläuft horizontal, c vertikal; ohne Cl^{I} und Cs; Zr-Zr-Bindungen sind hervorgehoben.

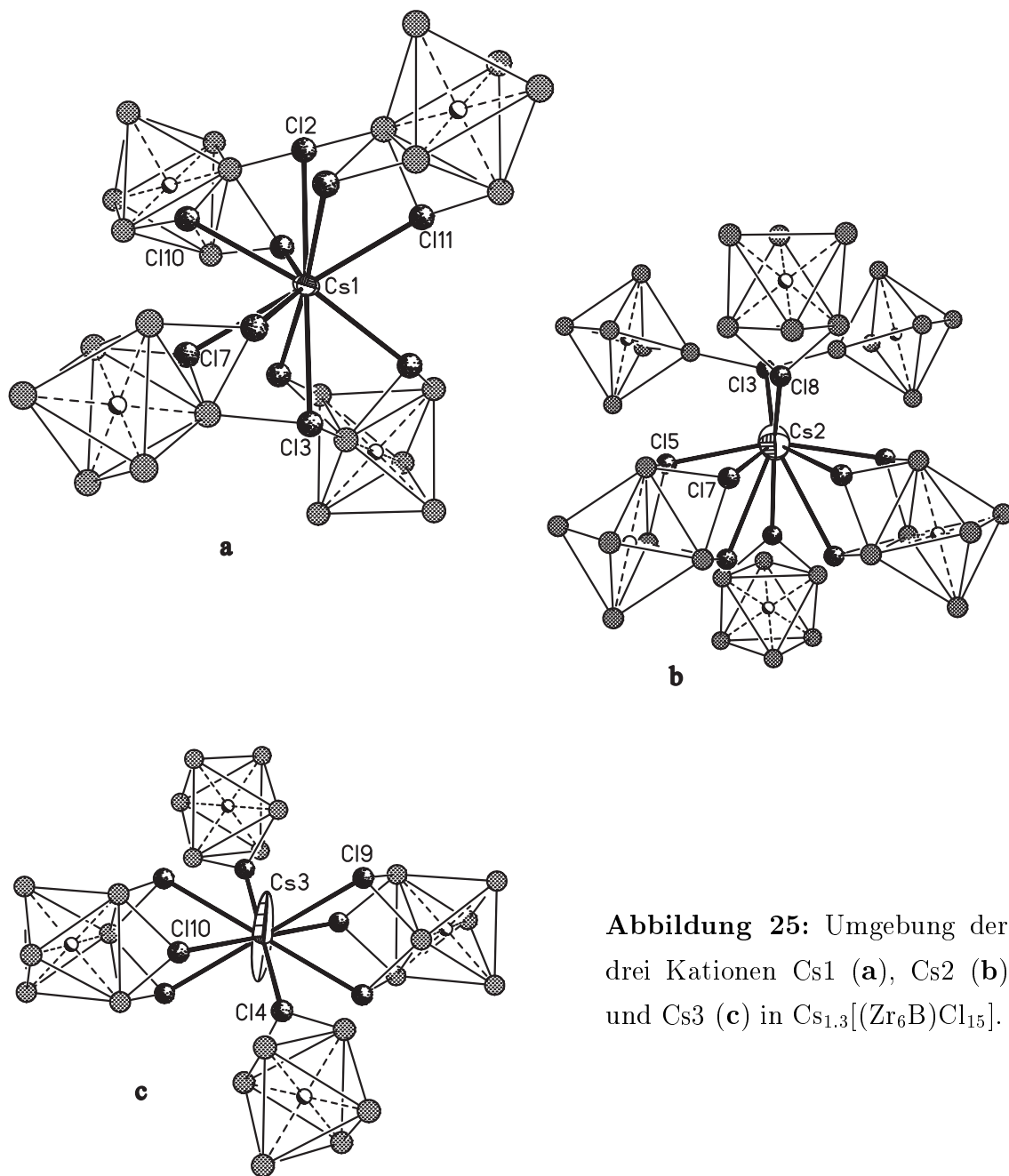


Abbildung 25: Umgebung der drei Kationen Cs1 (a), Cs2 (b) und Cs3 (c) in Cs_{1.3}[(Zr₆B)Cl₁₅].

3.6.2.2 Cs₃[ZrCl₅][(Zr₆B)Cl₁₅] und Cs₃[ZrCl₅][(Zr₆B)Cl_{14.6}I_{0.4}]

Die Verbindungen Cs₃[ZrCl₅][(Zr₆B)Cl₁₅] (**I**) und Cs₃[ZrCl₅][(Zr₆B)Cl_{14.6}I_{0.4}] (**II**) sind isotyp und nominell isovalenzelektronisch zu Cs₃[ZrCl₅][(Zr₆Mn)Cl₁₅], dem bisher einzigen literaturbeschriebenen Vertreter dieser Struktur [49].

Während bei der Synthese der entsprechenden Mn-haltigen Verbindung bei 800° (2 Wochen Reaktionszeit) interessanterweise als Nebenprodukte Cs[(Zr₆Mn)Cl₁₄] und Cs₂[ZrCl₆] entstehen [49], wird bei gleicher Temperatur, aber wesentlich längeren Reaktionszeiten (Reaktion Nr. 1 in Tabelle 25) neben der B-haltigen Titelverbindung **I** keine [(Zr₆Z)X₁₄] sondern eine weitere [(Zr₆Z)X₁₅]-Cluster-Phase, nämlich die oben beschriebene Verbindung Cs_{1.3}[(Zr₆B)Cl₁₅] gefunden. Laut Guinier-Diagramm besteht das Reaktionsprodukt aus immerhin ca. 30% der Titelfase. Rein rechnerisch bedeutet dies, daß die Ausgangskomponenten etwas Cs- und Cl-reicher gegenüber der Ausgangs-Stöchiometrie von Cs₂Zr₆Cl₁₅B gewesen sein müssen, die ursprünglich zur Reaktion eingesetzt werden sollten. Hier werden weitere detaillierte Untersuchungen klären müssen, unter welchen Reaktionsbedingungen welche Cluster-Phase mit welcher anderen im Gleichgewicht steht und welche Bedingungen zu optimalen Ausbeuten einzelner Phasen führen.

Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Cs₃[ZrCl₅][(Zr₆B)Cl₁₅] und Cs₃[ZrCl₅][(Zr₆B)Cl_{14.6}I_{0.4}] (Atomkoordinaten, äquivalente isotrope Temperaturfaktoren, ausgewählte Atomabstände) sind in den Tabellen 34 bis 36 zusammengestellt.

Tabelle 34: Cs₃[ZrCl₅][(Zr₆B)Cl₁₅]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Position	x	y	z	U _{eq} ¹
Zr1	36f	0.00908(4)	0.15144(4)	0.03861(1)	0.0101(1)
Zr2	6a	0	0	0.25	0.0209(3)
Cl1	36f	0.1661(1)	0.1569(1)	0.08452(3)	0.0174(3)
Cl2	36f	0.3248(1)	0.1491(1)	0.00030(3)	0.0169(3)
Cl3	18e	0.6475(2)	0	0.25	0.0184(4)
Cl4	18e	0.1848(2)	0	0.25	0.0313(5)
Cl5	12c	0	0	0.32043(7)	0.0317(6)
B1	6b	0	0	0	0.006(2)
Cs1	18d	0.5	0	0	0.0296(2)

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

Tabelle 35: Cs₃[ZrCl₅][(Zr₆B)Cl_{14.6}I_{0.4}]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Position	x	y	z	U _{eq} ¹
Zr1	36f	0.00862(5)	0.15089(5)	0.03853(2)	0.0106(2)
Zr2	6a	0	0	0.25	0.0382(5)
Cl1	36f	0.1661(2)	0.1571(2)	0.08451(5)	0.0197(4)
Cl2	36f	0.3241(2)	0.1493(2)	0.00027(5)	0.0184(4)
I3 ²	18e	0.676(1)	0	0.25	0.027(4)
Cl3 ²	18e	0.6471(6)	0	0.25	0.018(1)
Cl4	18e	0.1842(3)	0	0.25	0.059(1)
Cl5	12c	0	0	0.1787(1)	0.057(1)
B1	6b	0	0	0	0.007(3)
Cs1A ³	18d	0.5	0	0	0.035(2)
Cs1B ³	18d	0.530(4)	0.041(7)	0.009(2)	0.06(1)

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

² Split-Position: I3: 8.6%; Cl3: 91.4%

³ Split-Position: Cs1A: 67.0%; Cs1B: 33.0%

Wie in Ref. [49] beschrieben, besteht das Außergewöhnliche der Struktur beider Titelverbindungen darin, daß trigonal-bipyramidale ZrCl₅[⊖]-Ionen (D_{3h}) isoliert in einem Netzwerk aus [(Zr₆Z)Cl₁₂Cl_{6/2}^{a-a}]-Clustern vorliegen. Die Anordnung der Cluster läßt sich von der [Nb₆F₁₅]-Struktur ableiten, wenn man die Cluster entlang der kubischen [111]-Richtung verdreht, was einem Übergang zu einem rhomboedrischen Gitter gleichkommt [49]. Dadurch werden aus den linearen Nb–F^{a-a}–Nb-Brücken gewinkelte Zr–Cl^{a-a}–Zr-Brücken (135.74(8)^o in **I**, 136.2(3)^o in **II**). Strukturanalogien lassen sich zum kubischen ReO₃-Gitter herleiten, wenn man [Nb₆F₁₂ⁱ]-Einheiten den Re-Atomen gleichsetzt. Verbindungen, die strukturell durch eine trigonale Drehung entlang [111] aus einem kubischen ReO₃-Gitter hervorgehen, sind Trifluoride des Rh, Pd, Zn und Ru mit M–F–M-Winkeln von ~132^o [69]. Werden nicht nur die Cluster-Einheiten, sondern auch die [ZrCl₅][⊖]-Anionen bei solchen Strukturanalogieüberlegungen mit einbezogen, so kommt man zu einem quasi-Perowskit ABX_{6/2}^{a-a}: [ZrCl₅] [(Zr₆B)Cl₁₂ⁱ] Cl_{6/2}^{a-a} [49].

Während in Verbindungen wie etwa K₂[ZrCl₆][(Zr₆H)Cl₁₂] und anderen [60,64] die Chloratome, die an das vierwertige Zr gebunden sind, gleichzeitig Cl^a-Funktionen der Cluster-Einheit darstellen, liegen in den Titelverbindungen isolierte ZrCl₅[⊖]-Ionen vor. Daher können sie auch als echte Doppelsalze Cs[ZrCl₅]·Cs₂[(Zr₆Z)Cl₁₅] beschrieben werden, wobei die vorliegende Struktur die einzige ist, in der D_{3h}-ZrCl₅[⊖]-Ionen bisher

Tabelle 36: Interatomare Abstände in $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$ (**I**) und $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14.6}\text{I}_{0.4}]$ (**II**).

Atome	Anzahl/Cluster	Abstand	Atome	Anzahl/Cluster	Abstand
I			II		
Zr–Zr					
Zr1–Zr1	x6	3.2691(8)	Zr1–Zr1	x6	3.264(1)
Zr1–Zr1	x6	3.253(1)	Zr1–Zr1	x6	3.248(1)
\bar{d}		3.261	\bar{d}		3.256
Zr–B					
Zr1–B1	x6	2.3058(5)	Zr1–B1	x6	2.3024(6)
Zr–Cl ⁱ					
Zr1–Cl1	x1	2.532(1)	Zr1–Cl1	x1	2.545(2)
Zr1–Cl1	x1	2.544(1)	Zr1–Cl1	x1	2.537(2)
Zr1–Cl2	x1	2.556(1)	Zr1–Cl2	x1	2.557(2)
Zr1–Cl2	x1	2.562(1)	Zr1–Cl2	x1	2.553(2)
\bar{d}		2.549	\bar{d}		2.548
Zr–X ^{a-a}					
Zr1–Cl3	x2	2.7407(9)	Zr1–I3	x2	2.905(7)
			Zr1–Cl3	x2	2.746(3)
Zr2–Cl					
Zr2–Cl4	x3	2.359(2)	Zr2–Cl4	x3	2.354(4)
Zr2–Cl5	x2	2.441(2)	Zr2–Cl5	x2	2.472(5)
Cs–Cl					
Cs1–Cl1	x2	3.523(1)	Cs1A–Cl1	x2	3.526(2)
Cs1–Cl2	x2	3.589(1)	Cs1A–Cl2	x2	3.602(2)
Cs1–Cl2	x2	3.879(2)	Cs1A–Cl2	x2	3.881(2)
Cs1–Cl3	x2	3.6667(8)	(Cs1A–I3	x2	3.555(4)
Cs1–Cl4	x2	3.5252(7)	Cs1A–Cl3	x2	3.671(3)
Cs1–Cl5	x2	3.7119(6)	Cs1A–Cl4	x2	3.529(1)
			Cs1A–Cl5	x2	3.7120(8)
\bar{d}		3.649	\bar{d}		3.654
			$\bar{d}(\text{Cs1B})$		3.57

realisiert werden konnten [49].

Ein wichtiger Strukturaspekt scheint gerade darin zu liegen, daß die beiden Ionen des bisher nicht für sich dargestellten Komplexsalzes $\text{Cs}[\text{ZrCl}_5]$ exakt die Größe aufweisen, welche bei optimal stabilisierenden Ionenwechselwirkungen die Hohlräume der Clusteranordnung von **I** bzw. **II** ausfüllen.

Hier stellt sich nun die Frage, inwieweit eine Flexibilität bezüglich der Größen einzelner Teile der Struktur existiert. Hierzu sollen zunächst relevante Größen der borhaltigen Titelverbindung **I** mit denen von $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{Mn})\text{Cl}_{15}]$ verglichen werden. Erwartungsgemäß werden im Rahmen der Standardabweichungen identische Abstände in der $\text{Cs}[\text{ZrCl}_5]$ -Einheit und der Cs-Umgebung gefunden, wohingegen die B-zentrierte Cluster-Einheit signifikant kürzere Zr-Z ($\Delta(\text{Zr-Z}) = 0.108 \text{ \AA}$) und entsprechend kürzere Zr-Zr-Abstände ($\Delta(\text{Zr-Zr}) = 0.155 \text{ \AA}$) gegenüber dem Mn-zentrierten Cluster aufweist. Damit läßt sich der Unterschied der Zellvolumina von ca. 30 \AA^3 pro Cluster größtenteils auf das Vorliegen eines gegenüber dem Mn-zentrierten kleineren B-zentrierten Clusters zurückführen.

Die detaillierte Strukturaufklärung der B-zentrierten Titelverbindung erlaubt es somit, einen Größenbereich des Clusters anzugeben, innerhalb dessen dieser Strukturtyp realisiert werden kann. Höchst interessant ist die Perspektive, die ZrCl_5 -Einheit durch andere Einheiten vergleichbarer Größe, wie etwa VCl_5^\ominus oder NbCl_5^\ominus zu ersetzen. Ein Einbau anders geladener trigonal-bipyramidaler Komplexe würde auch einen Zugang zu Verbindungen mit anderen interstitiellen Atomen erlauben. Denkbar sind etwa Verbindungen wie $\text{Cs}_3[\text{YCl}_5][(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ oder $\text{Cs}_3[\text{CuCl}_5][(\text{Zr}_6\text{N})\text{Cl}_{15}]$.

In diesem Zusammenhang ist auch von Interesse, die Flexibilität dieser Struktur bezüglich der Substitution einzelner Cl-Atome durch z.B. I-Atome zu untersuchen. Tatsächlich gelang es mit der Titelverbindung **II**, $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14.6}\text{I}_{0.4}]$, eine isotype iodhaltige Phase zu synthetisieren. Verglichen mit den anderen Gemischthalogenuid-Zr-Cluster-Verbindungen zeigt diese jedoch eine sehr interessante Besonderheit: Eine kristallographisch eindeutig nachweisbare Iodsubstitution findet sich nicht auf den kantenüberbrückenden X^i -Lagen (Cl1 und Cl2), sondern auf den Cluster-verbrückenden X^{3^a-a} -Lagen.

Wie aus Tabelle 36 ersichtlich ist, sind die mittleren Werte für die Abstände Zr-Zr, Zr-Cl^i , Zr-Cl^a , Zr-B und Cs-Cl für **I** und **II** nahezu identisch und weisen somit auf keine grundlegende Veränderung der Struktur hin. Auch der Zr-I^a-Abstand liegt

mit 2.905(7) Å im Erwartungsbereich. Strukturchemisch möglich wird diese Substitution, da es sich um gewinkelte Zr–X^{a-a}–Zr-Brücken handelt. Das Iodatome kann hierbei mit längeren Zr–I-Abständen eine Position einnehmen, die einen spitzeren Zr–I^{a-a}–Zr-Winkel aufweist (122.5(5)^o gegenüber 136.2(3)^o für Zr–Cl^{a-a}–Zr), ohne daß es in dem Gerüst von verknüpften Clustern gleichzeitig zu destabilisierenden, d.h. zu kurzen Cl···I-Atomkontakten kommt. Diese Iodsubstitution würde jedoch bei unveränderter Lage der Cs-Ionen zu relativ kurzen Cs···I-Kontakten (<3.5 Å) führen. In der Kristallstruktur von **II** beobachtet man als Folge der Cl₃-Substitution durch Iod das Wegrücken eines Teils der Cs-Atome aus der ursprünglichen Position. Der Anteil dieser Cs-Atome entspricht dabei größenordnungsmäßig dem Anteil des Iods.

Damit ist diese Struktur eines der wenigen Beispiele dafür, daß auch Cluster-überbrückende Positionen gemischt besetzt werden können, solange für alle beteiligten Atome ungünstige Bindungs- oder Koordinationszustände aufgrund der im einzelnen vorliegenden Struktur vermieden werden können.

3.6.2.3 Cs₂[(Zr₆B)Cl_{12.1}I_{2.9}], Cs₂[(Zr₆B)Cl_{10.8}I_{4.2}] und Cs₂[(Zr₆B)Cl_{8.8}I_{6.2}]

Wie aus Tabelle 25 ersichtlich ist, führt eine Veränderung des Cl/I-Verhältnisses von bereits 14/1 auf 12.5/2.5 in den cäsiumhaltigen Reaktionsansätzen dazu, daß nicht mehr eine Verbindung mit der oben beschriebenen rhomboedrischen Struktur als Reaktionsprodukt gefunden wird, sondern ein neuer Gemischthalogenuidvertreter mit orthorhombischer K[(Zr₆C)Cl₁₅]-Struktur. Der Strukturtyp ist schon weiter oben für Cs_{1.3}[(Zr₆C)Cl₁₅] beschrieben worden, so daß im Folgenden nur die interessanten Veränderungen diskutiert werden, die mit steigendem Iodanteil auftreten. Eine Steigerung des Iodanteils gegenüber dem in Cs₂[(Zr₆B)Cl_{12.1}I_{2.9}] führt zu einer neuen, monoklinen Strukturvariante, die sich jedoch von der K[(Zr₆C)Cl₁₅]-Struktur ableiten läßt. Sie ist in Cs₂[(Zr₆B)Cl_{10.8}I_{4.2}] realisiert. Schließlich führt ein weiteres Ansteigen des Iodanteils wieder zu einem Gemischthalogenuidvertreter mit orthorhombischer K[(Zr₆C)Cl₁₅]-Struktur.

Die aus der Verfeinerung der Röntgenbeugungsdaten von Einkristallen der Titelverbindungen erhaltenen Atomkoordinaten und isotropen äquivalenten Temperaturfaktoren für Cs₂[(Zr₆B)Cl_{12.1}I_{2.9}], (**I**) Cs₂[(Zr₆B)Cl_{10.8}I_{4.2}] (**II**) und Cs₂[(Zr₆B)Cl_{8.8}I_{6.2}] (**III**) sind in den Tabellen 37 bis 39 aufgeführt. Ausgewählte

Tabelle 37: Cs₂[(Zr₆B)Cl_{12.1}I_{2.9}]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Pos.	x	y	z	U _{eq} ¹	Besetz.
Zr1	8l	0.02917(8)	0.1120(1)	0.3451(1)	0.0284(4)	1.0
Zr2	4i	-0.1113(1)	0	0.4190(2)	0.0265(6)	1.0
Zr3	8l	0.16545(8)	0.3876(1)	0.1536(1)	0.0274(4)	1.0
Zr4	2f	0.25	0.5	0.3840(3)	0.0192(7)	1.0
Zr5	2f	0.25	0.5	-0.0768(3)	0.0270(8)	1.0
I1	8l	0.0574(1)	0.2501(2)	0.1423(2)	0.1096(8)	1.0
I2	2e	-0.25	0	0.2791(4)	0.038(1)	0.609(7)
Cl2	2e	-0.25	0	0.344(3)	0.060(10)	0.391
Cl3	2f	0.25	0.5	-0.3471(7)	0.046(3)	1.0
Cl4	4i	0.0647(3)	0	0.1494(6)	0.035(2)	1.0
I5	8l	-0.097(1)	0.119(1)	0.205(2)	0.109(7)	0.121(6)
Cl5	8l	-0.0924(3)	0.1279(4)	0.2413(6)	0.036(1)	0.879
Cl6	4h	0	0.2489(4)	0.5	0.035(2)	1.0
Cl7	8l	0.1569(2)	0.1212(3)	0.4175(4)	0.034(1)	1.0
I8	4j	0.0680(8)	0.5	0.158(1)	0.038(4)	0.128(6)
Cl8	4j	0.0503(6)	0.5	0.1602(9)	0.058(3)	0.872
Cl9	8l	0.1569(2)	0.3777(3)	0.4112(3)	0.030(1)	1.0
Cl10	4k	0.25	0.2519(5)	0.1517(6)	0.039(2)	1.0
I11	8l	0.138(1)	0.381(2)	-0.123(2)	0.100(8)	0.112(6)
Cl11	8l	0.1566(4)	0.3754(5)	-0.1033(6)	0.041(2)	0.888
Cs1	2e	-0.25	0	-0.1339(3)	0.077(1)	1.0
Cs2	4k	0.25	0.2501(1)	-0.3398(2)	0.0457(5)	1.0
Cs3	2d	0	0.5	0.5	0.196(2)	1.0
B1	2c	0	0	0.5	0.029(9)	1.0
B2	2f	0.25	0.5	0.147(3)	0.007(6)	1.0

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

mittlere Abstände sind für alle drei Verbindungen in Tabelle 40 (Seite 126) zusammengestellt.

Auffällig an den drei Strukturen ist zunächst, daß es zu einer (fast) vollständig geordneten Verteilung von Chlor- und Iod-Atomen auf den Cluster-verbrückenden X^a-Lagen kommt. Während die jeweils um B1 angeordneten Cluster sechs gewinkelte I^{a-a}-Brücken aufweisen, sind die beiden Lagen, welche die linearen Halogenbrücken der um B2 angeordneten Cluster bilden, fast ausschließlich mit Cl besetzt (**I**: 100%, **II**: 100%, **III**: 76%). Somit läßt sich der allgemeine Verknüpfungsmodus der hier diskutierten Verbindungen durch [(Zr₆B)I_{6/2}^{a-a}(Cl,I)₁₂]ⁱ[(Zr₆B)Cl_{2/2}^{a-a}I_{4/2}^{a-a}(Cl,I)₁₂]ⁱ beschreiben. Da die linearen Brücken parallel zu c verlaufen (siehe oben), verändert

Tabelle 38: Cs₂[(Zr₆B)Cl_{10.8}I_{4.2}]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Pos.	x	y	z	U _{eq} ¹	Besetz.
Zr1	4g	-0.1191(1)	-0.1411(2)	0.02392(7)	0.0247(3)	1.0
Zr2	4g	-0.0025(1)	0.0836(2)	0.10800(7)	0.0222(3)	1.0
Zr3	4g	0.1008(1)	-0.1638(2)	0.03528(7)	0.0254(3)	1.0
Zr4	4g	-0.40154(9)	-0.3448(2)	0.16027(7)	0.0226(3)	1.0
Zr5	4g	-0.3788(1)	-0.3490(2)	0.32497(7)	0.0226(3)	1.0
Zr6	2f	-0.5	-0.5781(2)	0.25	0.0216(5)	1.0
Zr7	2f	-0.5	-0.1176(2)	0.25	0.0199(4)	1.0
I1	4g	-0.27639(9)	-0.3319(1)	0.04316(7)	0.0565(4)	1.0
I2	2e	0	0.2150(2)	0.25	0.0309(4)	1.0
I3	4g	0.2198(1)	-0.3803(2)	0.08378(9)	0.0709(5)	1.0
Cl1	2f	-0.5	-0.8487(6)	0.25	0.046(2)	1.0
I4	4g	-0.0269(7)	-0.3716(10)	0.0684(5)	0.043(2)	0.264(6)
Cl4	4g	-0.0163(10)	-0.336(1)	0.0631(7)	0.044(3)	0.736
I5	4g	-0.2632(9)	0.035(1)	-0.0053(7)	0.040(4)	0.165(6)
Cl5	4g	-0.2431(7)	0.0230(9)	-0.0110(5)	0.039(2)	0.834
I6	4g	-0.1264(4)	0.3071(5)	0.0899(3)	0.032(1)	0.377(6)
Cl6	4g	-0.1163(9)	0.265(1)	0.0816(6)	0.031(2)	0.623
I7	4g	-0.4683(5)	-0.3412(8)	0.4497(3)	0.040(2)	0.352(6)
Cl7	4g	-0.478(1)	-0.349(2)	0.4294(6)	0.042(3)	0.648
I8	4g	-0.2393(9)	-0.363(1)	0.2314(8)	0.043(4)	0.159(6)
Cl8	4g	-0.2589(6)	-0.343(1)	0.2341(5)	0.043(2)	0.840
I9	4g	-0.6140(5)	-0.6306(6)	0.3641(4)	0.033(2)	0.309(6)
Cl9	4g	-0.6105(9)	-0.598(1)	0.3493(7)	0.034(3)	0.691
I10	4g	-0.372(1)	-0.631(2)	0.3512(10)	0.020(6)	0.066(5)
Cl10	4g	-0.3685(4)	-0.6042(5)	0.3321(4)	0.035(1)	0.934
Cl11	4g	-0.1308(3)	-0.0699(4)	0.1496(2)	0.0280(8)	1.0
Cl12	4g	0.1302(2)	0.2530(4)	0.0954(2)	0.0286(9)	1.0
Cl13	4g	0.1078(3)	-0.0866(4)	0.1603(2)	0.0289(8)	1.0
Cl14	4g	-0.3914(3)	-0.0865(4)	0.1527(2)	0.0308(9)	1.0
Cl15	4g	-0.3669(3)	-0.0903(4)	0.3342(2)	0.0309(9)	1.0
Cs1	4g	0.25187(8)	0.1554(1)	0.25490(8)	0.0565(4)	1.0
Cs2	2e	0	0.6341(3)	0.25	0.0980(9)	1.0
Cs3A	4g	0.4700(8)	0.100(2)	0.0383(7)	0.108(5)	0.251(8)
Cs3B	4g	0.490(1)	0.034(1)	0.0112(8)	0.098(6)	0.249
B1	2a	0	0	0	0.027(6)	1.0
B2	2f	-0.5	-0.349(3)	0.25	0.025(5)	1.0

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

Tabelle 39: Cs₂[(Zr₆B)Cl_{8,8}I_{6,2}]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Pos.	x	y	z	U _{eq} ¹	Besetz.
Zr1	8l	0.02946(5)	0.39073(6)	0.34899(9)	0.0362(2)	1.0
Zr2	4j	-0.10773(6)	0.5	0.4189(1)	0.0312(3)	1.0
Zr3	8l	0.16801(5)	0.10918(7)	0.1540(1)	0.0423(3)	1.0
Zr4	2e	0.25	0	0.3789(2)	0.0397(4)	1.0
Zr5	2e	0.25	0	-0.0754(2)	0.0396(4)	1.0
I1	8l	0.06281(7)	0.25038(9)	0.1488(1)	0.1084(6)	1.0
I2	2f	-0.25	0.5	0.2948(1)	0.0425(3)	1.0
I3	4i	0.227(4)	0	-0.349(6)	0.07(1)	0.24(1)
Cl3	2e	0.25	0	-0.347(6)	0.07(1)	0.76
I4	4j	0.0675(2)	0.5	0.1304(5)	0.064(1)	0.430(8)
Cl4	4j	0.0659(7)	0.5	0.170(1)	0.054(3)	0.570
I5	8l	-0.0949(1)	0.3708(2)	0.2118(3)	0.0441(7)	0.423(5)
Cl5	8l	-0.0889(4)	0.3780(6)	0.2513(8)	0.048(2)	0.577
I6	4h	0	0.241(1)	0.5	0.061(3)	0.29(2)
Cl6	4h	0	0.255(2)	0.5	0.072(9)	0.71
I7	8l	-0.1637(6)	0.3843(8)	0.594(1)	0.053(3)	0.141(5)
Cl7	8l	-0.1533(4)	0.3764(5)	0.5743(8)	0.048(2)	0.859
I8	4k	0.25	0.2570(7)	0.137(1)	0.077(3)	0.290(8)
Cl8	4k	0.25	0.245(1)	0.164(2)	0.065(4)	0.710
I9	8l	0.152(2)	0.123(2)	0.440(2)	0.056(5)	0.123(6)
Cl9	8l	0.1600(9)	0.120(1)	0.403(1)	0.057(2)	0.877
I10	4i	0.0512(2)	0	0.1585(5)	0.077(2)	0.446(8)
Cl10	4i	0.0705(8)	0	0.152(2)	0.065(4)	0.554
I11	8l	0.1438(2)	0.1230(2)	-0.1267(3)	0.0555(9)	0.388(6)
Cl11	8l	0.1623(4)	0.1233(6)	-0.0966(8)	0.056(2)	0.612
Cs1	4k	0.25	-0.24964(9)	-0.3498(2)	0.0899(5)	1.0
Cs2	2f	-0.25	0.5	-0.1324(4)	0.173(2)	1.0
Cs3	8l	0.0215(6)	0	-0.4365(9)	0.289(9)	1.0
B1	2d	0	0.5	0.5	0.027(4)	1.0
B2	2e	0.25	0	0.153(2)	0.032(4)	1.0

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

sich diese Gitterkonstante mit steigendem Iodanteil deutlich weniger als die anderen beiden (**III** verglichen mit Cs_{1,3}[(Zr₆B)Cl₁₅]: a: 8.4 % und b: 8.1, c: 4.6% Anwachsen).

Durch die Vergrößerung der Elementarzelle mit wachsendem Iodgehalt vergrößert sich auch das Volumen des Hohlraums A1, welcher aus Platzgründen in Cs_{1,3}[(Zr₆B)Cl₁₅] nur partiell mit Cs[⊕] besetzt werden kann. In allen drei Verbindungen dieses Kapitels ist durch den Iodeinbau in die Strukturen das A1-Volumen groß genug, um eine Vollbesetzung mit Cs[⊕] zuzulassen. Dies zeigt sich deutlich im Ver-

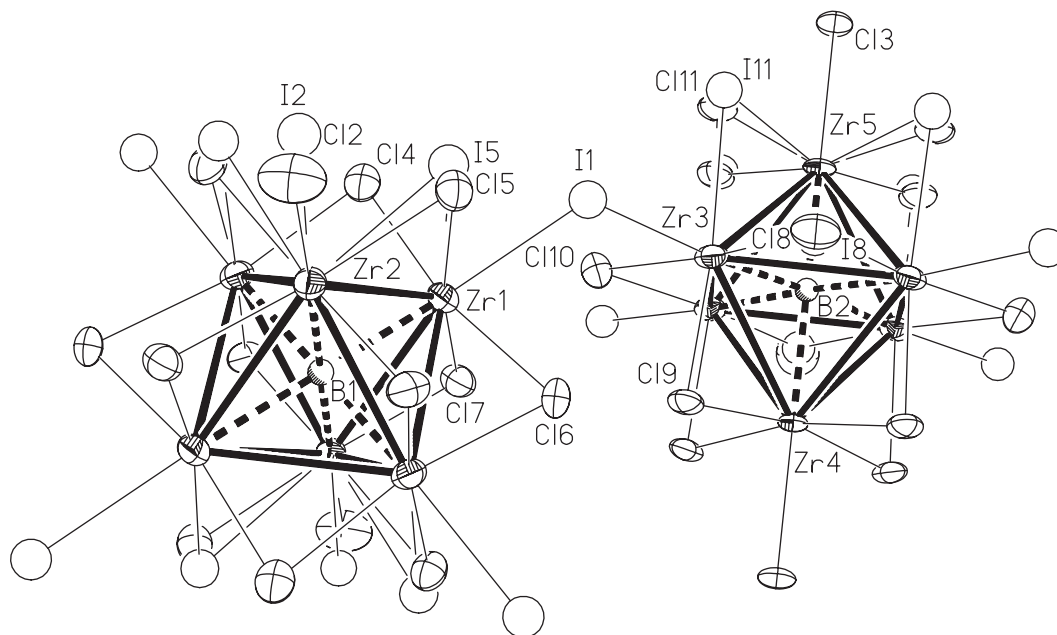


Abbildung 26: Ansicht der beiden symmetrieunabhängigen Cluster in $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12.1}\text{I}_{2.9}]$ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Zr–Zr-Bindungen hervorgehoben).

gleich des mittleren Cs1–Cl-Abstandes: Er beträgt in $\text{Cs}_{1.3}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$ 3.451 Å und ist in **I** mit 3.579 Å und in **III** mit 3.603 Å signifikant länger.

Nicht nur die X^a -Lagen werden ungleichmäßig mit I und Cl besetzt, auch die X^i -Lagen erfahren keine statistisch gleichmäßige Besetzung. In der Struktur von **I** sind nur die X5-, X8- und X11-Lagen gemischt besetzt, die anderen ausschließlich mit Cl. Der Grund hierfür ist offensichtlich: Die ausschließlich mit Cl besetzten Lagen haben kürzere Abstände zu den nächsten Halogenatomen als die gemischt besetzten, so daß eine Aufweitung der Struktur bei größerem I/Cl-Verhältnis notwendig ist, um auch auf diesen Lagen ausreichend lange $X \cdots X$ -Abstände zu erhalten, die sich nicht mehr destabilisierend auswirken. Dieses ist dann in **III** der Fall. In dieser Struktur sind alle X^i -Lagen gemischt mit I und Cl besetzt. Die notwendige Aufweitung des Cluster-Netzwerkes wird auch tatsächlich beobachtet. So sind die Zr–I^a-Abstände signifikant länger (3.039 Å bzw. 2.995 Å in **III** verglichen mit 2.940 Å bzw. 2.899 Å in **I**). Während der Strukturverfeinerung von **III** fiel signifikante Elektronendichte neben dem linear verbrückenden Cl3-Atom auf. Es stellte sich heraus, daß, ähnlich wie in $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14.6}\text{I}_{0.4}]$, diese Lage gemischt besetzt ist. Dieses I-Atom bildet

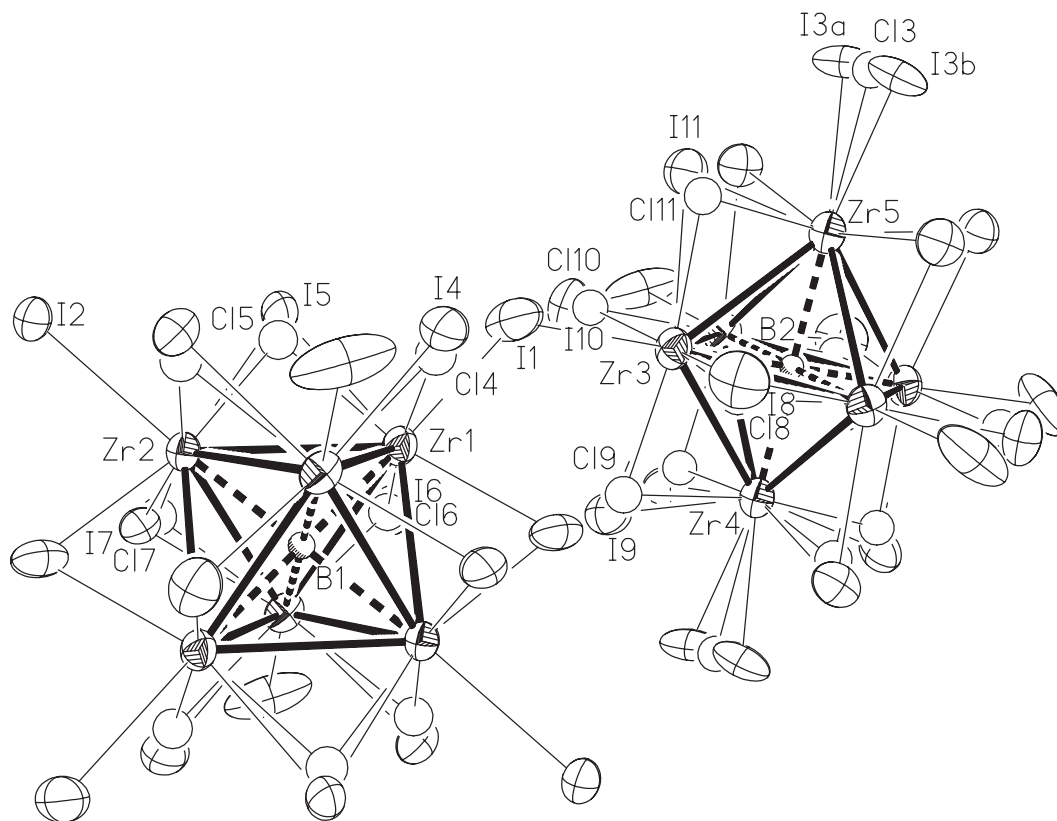


Abbildung 28: Ansicht der beiden symmetrieunabhängigen Cluster in $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{8.8}\text{I}_{6.2}]$ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Zr-Zr-Bindungen hervorgehoben).

läßt sich anhand der Daten aus Tabelle 25 abschätzen. Bei präparativen Ansätzen mit großem Iodanteil (I/Cl-Verhältnis > 4.0) weisen die Reaktionsprodukte nicht mehr die orthorhombische $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ -, sondern die $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}]$ -Struktur auf. Dieses zeigt, daß ein reines Iodid mit $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ -Struktur nicht existent ist. Mindestens ein Chloratom auf einer Cluster-verbrückenden Position scheint eine notwendige Voraussetzung für die Stabilität der Gemischthalogenuid- $\text{A}_2^I[(\text{Zr}_6\text{Z})(\text{X},\text{X}')_{15}]$ -Struktur zu sein. Für $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{0.5}^{-a}\text{I}_{2.5}^{-a}(\text{Cl}_{12-x}\text{I}_x)^i]$ läßt sich somit die Phasenbreite mit $0 \leq x \leq 7.5$ angeben.

Tabelle 40: Mittlere interatomare Abstände in $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12.1}\text{I}_{2.9}]$, $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.8}\text{I}_{4.2}]$ und $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{8.8}\text{I}_{6.2}]$.

Atome	Anzahl/Cluster	Abstand [Å]	Anzahl/Cluster	Abstand [Å]
Cluster I			Cluster II	
$\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12.1}\text{I}_{2.9}]$				
Zr–Zr	x12	3.264	x12	3.261
Zr–B	x6	2.308	x6	2.307
Zr- X^a :				
Zr–Cl	x2	2.778	x2	2.675
Zr–I	x6	2.940	x4	2.899
Zr- X^i :				
Zr–Cl	x24	2.588	x24	2.565
Zr–I	x8	2.786	x8	2.807
$\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{10.8}\text{I}_{4.2}]$				
Zr–Zr	x12	3.287	x12	3.293
Zr–B	x6	2.331	x6	2.329
Zr- X^a :				
Zr–Cl	–	–	x2	2.771
Zr–I	x6	3.057	x4	2.948
Zr- X^i :				
Zr–Cl	x24	2.596	x24	2.579
Zr–I	x24	2.826	x24	2.862
$\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{8.8}\text{I}_{6.2}]$				
Zr–Zr	x12	3.276	x12	3.275
Zr–B	x6	2.317	x6	2.318
Zr- X^a :				
Zr–Cl	–	–	x2	2.698
Zr–I	x6	3.039	x4	2.995
Zr- X^i :				
Zr–Cl	x24	2.581	x24	2.566
Zr–I	x12	2.865	x8	2.853