

## 9. Dodekahalogeno-*closo*-Dodekaborate des Caesiums

Das ladungsdelokalisierte Dodekahydro-*closo*-dodekaborat-Dianion ( $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ), welches als ein dreidimensionales aromatisches System angesehen wird, nimmt in der Bor-Chemie eine ganz ähnliche Stellung ein wie das Benzol in der Organischen Chemie [25]. Elektrophile Substitutionsreaktionen analog zu den Aromaten lassen sich deshalb ohne Schwierigkeiten an diesem System durchführen. So ist es möglich, durch Einwirkung von elementaren Halogenen ( $\text{Cl}_2 - \text{I}_2$ ) als Elektrophilen, abhängig von den Reaktionsbedingungen, Derivate von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  zu synthetisieren, in denen die Wasserstoffatome nur teilweise oder auch vollständig durch Halogenatome substituiert sind. Die Substitutionschemie des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anions war schon Mitte der sechziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. *Muetterties* et al. konnten eine große Anzahl von teil-, aber auch gemischthalogenierten Dodekaborat-Anionen sowie sogar die perhalogenierten Spezies  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$  synthetisieren [25]. Jedoch war eine Charakterisierung der von *Muetterties* erhaltenen Verbindungen nur auf die Elementaranalyse und IR-Spektroskopie beschränkt. Mitte der siebziger Jahre modifizierten *Kuznetsov* et al. die Synthesen von *closo*- $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) und untersuchten hierbei einige physikalischen Eigenschaften der festen Caesium-Salze (Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. IR-spektroskopische Eigenschaften). Auch wurden röntgenographische Untersuchungen mittels Pulverdiffraktometrie an den wasserfreien Verbindungen  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) durchgeführt [92], die daraus ermittelten Kristallsysteme und Gitterkonstanten erwiesen sich jedoch später als sehr unzuverlässig. Da weiterhin keinerlei Angaben über Strukturparameter in der Literatur anzutreffen sind, bedurfte es einer Bestimmung der Kristallstrukturen anhand von Einkristalldaten. Erst in den letzten Jahren wurden weitere persubstituierte *closo*-Dodekaborate synthetisiert und kristallographisch untersucht. *Krebs* und Mitarbeitern war es möglich, durch Hochtemperatur-Feststoffsynthesen aus Caesiumselenid, elementarem Bor und Selen bzw. Caesiumsulfid, elementarem Bor und Schwefel die Chalkogenoborate  $\text{Cs}_8[\text{B}_{12}(\text{BSe}_3)_6]$  bzw.  $\text{Cs}_8[\text{B}_{12}(\text{BS}_3)_6]$  darzustellen [93, 94]. In diesen anorganisch derivatisierten Verbindungen liegen durch Chalkogen abgesättigte  $\text{B}_{12}$ -Ikosaeder vor, welche mit  $(2n+2)$ -Gerüstelektronen den *Wade*-Regeln folgen. Hierbei substituieren trigonal-planare Seleno- bzw. Thioborat-Gruppen das  $\text{B}_{12}$ -Ikosaeder zweizählig zu einer *closo*- $[\text{B}_{12}(\text{BSe}_3)_6]^{8-}$ - bzw. *closo*- $[\text{B}_{12}(\text{BS}_3)_6]^{8-}$ -Einheit. *Hawthorne* und Mitarbeitern gelang es, durch Umsetzung von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein perhydroxid-substituiertes Derivat  $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$  zu synthetisieren und als  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  strukturell zu charakterisieren [95]. Die Veresterung des  $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ -Anions mit Carbonsäureanhydriden oder -chloriden führt schließlich zur vollständigen Organo-

derivatisierung des  $B_{12}$ -Ikosaeders. Anhand von Einkristalldaten konnten so die Strukturen von Salzen des Dodekaacetats ( $[B_{12}(OCOCH_3)_{12}]^{2-}$ ) und des Dodekabenzoats ( $[B_{12}(OCOPh)_{12}]^{2-}$ ) bestimmt werden [96]. Die Per-O-benzylisierung von  $closo-[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$  mit Benzylchlorid zu  $closo-[B_{12}(OCH_2Ph)_{12}]^{2-}$  eröffnet hier neue Aspekte, da es erstmals möglich war, durch reversible Einelektronenoxidations-Schritte über das sehr stabile Radikalanion  $hypercloso-[B_{12}(OCH_2Ph)_{12}]^{\bullet-}$  mit  $(2n+1)$ -Gerüstelektronen zum in Substanz faßbaren, neutralen  $hypercloso-B_{12}(OCH_2Ph)_{12}$  mit  $(2n)$ -Gerüstelektronen zu gelangen und dieses strukturell zu charakterisieren [97]. Bekannt und gut untersucht sind auch Salze des permethylierten Derivats  $closo-[B_{12}(CH_3)_{12}]^{2-}$  sowie seines stabilen Radikalanions  $hypercloso-[B_{12}(CH_3)_{12}]^{\bullet-}$  [98, 99].

Um die Reihe der perhalogenierten  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Spezies zu vervollständigen, war ein weiteres Ziel die Umsetzung von  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  zu  $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ . Bei früheren Fluorierungsversuchen von *Muetterties* mit elementarem Fluor bzw. wasserfreiem HF unter Inertgasatmosphäre konnten nur teilfluorierte Produkte  $[B_{12}H_{12-n}F_n]^{2-}$  isoliert werden [100]. *Kuznetsov* beschreibt in einer Veröffentlichung von 1992 die Synthese von Kalium-Salzen mit  $[B_{12}H_{12-n}F_n]^{2-}$ -Anionen ( $n = 2, 4 - 8, 10, 12$ ) durch Umsetzung von  $K_2[B_{12}H_{12}]$  mit wasserfreiem HF im Druckautoklaven. So sollen demnach höher fluorierte Derivate erst ab Reaktionstemperaturen oberhalb von  $200^\circ C$  erhalten werden. Die Synthese von  $K_2[B_{12}F_{12}]$  erfolgte daher in überkritischem HF bei ca.  $550^\circ C$ , wobei für die Reaktion eine Ausbeute von nur 39% angegeben wird. Aufgrund der enormen Reaktivität von HF bei hohen Temperaturen muß von einer teilweisen Zersetzung des Bor-Clusters ausgegangen werden, was die Ausbeute stark mindert. Die Charakterisierung aller erhaltenen fluorierten Verbindungen erfolgte mittels  $^{11}B$ - und  $^{19}F$ -NMR-Spektroskopie in Lösung sowie mittels IR-Spektroskopie. Auch wird eine Kristallstrukturanalyse von  $Cs_2[B_{12}F_{12}] \cdot H_2O$  mitgeteilt. Demzufolge kristallisiert  $Cs_2[B_{12}F_{12}] \cdot H_2O$  orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  ( $a = 981,6$ ,  $b = 1033,0$  und  $c = 1516,1$  pm;  $Z = 4$ ) [100]. Mittlerweile gelang es auch, das perfluorierte Derivat durch Reaktion von  $K_2[B_{12}H_{12}]$  mit elementarem Fluor in wasserfreiem HF als Lösungsmittel synthetisch zu reproduzieren [101], wobei es in diesem Zusammenhang sinnvoll wäre, die bereits literaturbekannten Strukturdaten für  $Cs_2[B_{12}F_{12}] \cdot H_2O$  nochmals genau zu überprüfen.

Im Rahmen dieser Dissertation werden erstmalig röntgenographische Einkristalldaten von Caesium-Dodekahalogeno-*closo*-dodekaboraten und deren Hydraten  $Cs_2[B_{12}X_{12}] \cdot n H_2O$  ( $X = Cl - I$ ,  $n = 0 - 2$ ) vorgestellt, nachdem über die Kristallstrukturen selbst nur sehr wenig an Information in der Literatur vorliegt [92].

## 9.1 Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$ ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ )

Die Darstellung der Verbindungen  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) erfolgte in Anlehnung an literaturbekannte Methoden von *Muetterties* [25]. Die dort beschriebene Arbeitsweise wurde soweit modifiziert, daß man als Ausgangssubstanz anstatt  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  direkt  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  mit dem entsprechenden elementaren Halogen ( $\text{X}_2$ ) zur Umsetzung bringt.

**$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ :** Zu einer Lösung von 4 g (9,8 mmol)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  in 100 ml Wasser wird bei Raumtemperatur unter Rühren ca. 1,5 h lang Chlorgas (500 mmol) eingeleitet. Durch Kühlung im Wasserbad läßt sich die Temperatur dabei auf ca. 20°C halten. Die schwach gelbe Reaktionslösung wird in einen Druckautoklaven mit Teflon-Einsatz umgefüllt und man kondensiert in diesen zusätzlich noch etwas überschüssiges  $\text{Cl}_2$ -Gas (100 mmol) ein. Nachdem der Autoklav 2 h lang bei 150°C im autogenen Druck erhitzt wurde, entfernt man aus der Reaktionsmischung im Vakuum das Lösungsmittel, entstandenes HCl sowie das überschüssige elementare  $\text{Cl}_2$ . Der farblose, kristalline Rückstand wird mehrmals aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert.

**$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ :** Zu 100 ml einer 50-prozentigen wäßrig-methanolischen Lösung von 4 g (9,8 mmol)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  wird bei 5°C unter starkem Rühren 10 ml  $\text{Br}_2$  (31,5 g, 197 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach dem Entfernen des Kühlbades werden weitere 10 ml  $\text{Br}_2$  im Überschuß zugetropft und das Reaktionsgemisch 5 h unter Rückfluß erhitzt, bis das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine vollständige Umsetzung anzeigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen  $\text{Br}_2$  bzw.  $\text{HBr}$  im Vakuum wird der farblose Rückstand mehrmals aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert.

**$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ :** Zu einer Lösung von 1,55 g (3,8 mmol)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{I}_2$  wird 5,85 g (23 mmol) elementares  $\text{I}_2$  zugegeben und die Reaktionsmischung für 10 Minuten gerührt. Eine Lösung von 3,5 ml (11,2 g, 68,5 mmol)  $\text{ICl}$  in  $\text{CH}_2\text{I}_2$  wird zum Reaktionsgemisch langsam zugetropft und das Ganze schließlich für 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nachdem man das Lösungsmittel und das überschüssige Iod bzw.  $\text{HI}$  und  $\text{HCl}$  im Vakuum entfernt hat, wird der erhaltene Rückstand zuerst aus einem Wasser-Acetonitril-Gemisch kristallisiert. Die daraus erhaltene Rohcharge wird schließlich mehrmals aus reinem Wasser umkristallisiert.

## 9.2 Charakterisierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$ (X = Cl – I)

Die erhaltenen Produkte wurden mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie an Lösungen ihrer Caesium-Salze in  $\text{D}_2\text{O}$  (gegen  $\text{BF}_3(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$  als externem Standard) sowie mittels Infrarot-Spektroskopie an KBr-Preßlingen charakterisiert.

$^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen: In Lösung besitzen die perhalogenierten  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen (X = Cl – I) perfekte  $I_h$ -Symmetrie. Aufgrund der Symmetrieäquivalenz aller Boratome ergibt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Singulett (siehe Tab. 107).

**Tabelle 107:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  (X = Cl – I)

Verbindung	$\delta$ (ppm)
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	-10,3
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$	-10,4
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$	-13,7

IR-Untersuchungen: Die Infrarotspektren zeigen die für die Schwingungen der *quasi*-ikosaedrischen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen charakteristischen Banden (siehe Tab. 108).

**Tabelle 108:** IR-Daten von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  (X = Cl – I)

Verbindung	$\nu_{\text{B-X}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta_{\text{B-B}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	534	1032
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$	438	999 / 984
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$	377	942 / 928

### 9.3 Raumtemperaturform von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ , $n = 0 - 2$ )

Anhand röntgenographischer Untersuchungen kann gezeigt werden, daß es sich bei den direkt aus wäßriger Lösung entnommenen und röntgenographisch vermessenen Einkristallen um die Dihydrate  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  handelt, welche unter Erhalt ihrer Kristallinität topotaktisch über das Monohydrat ( $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) in die wasserfreie Form  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  überführt werden können:

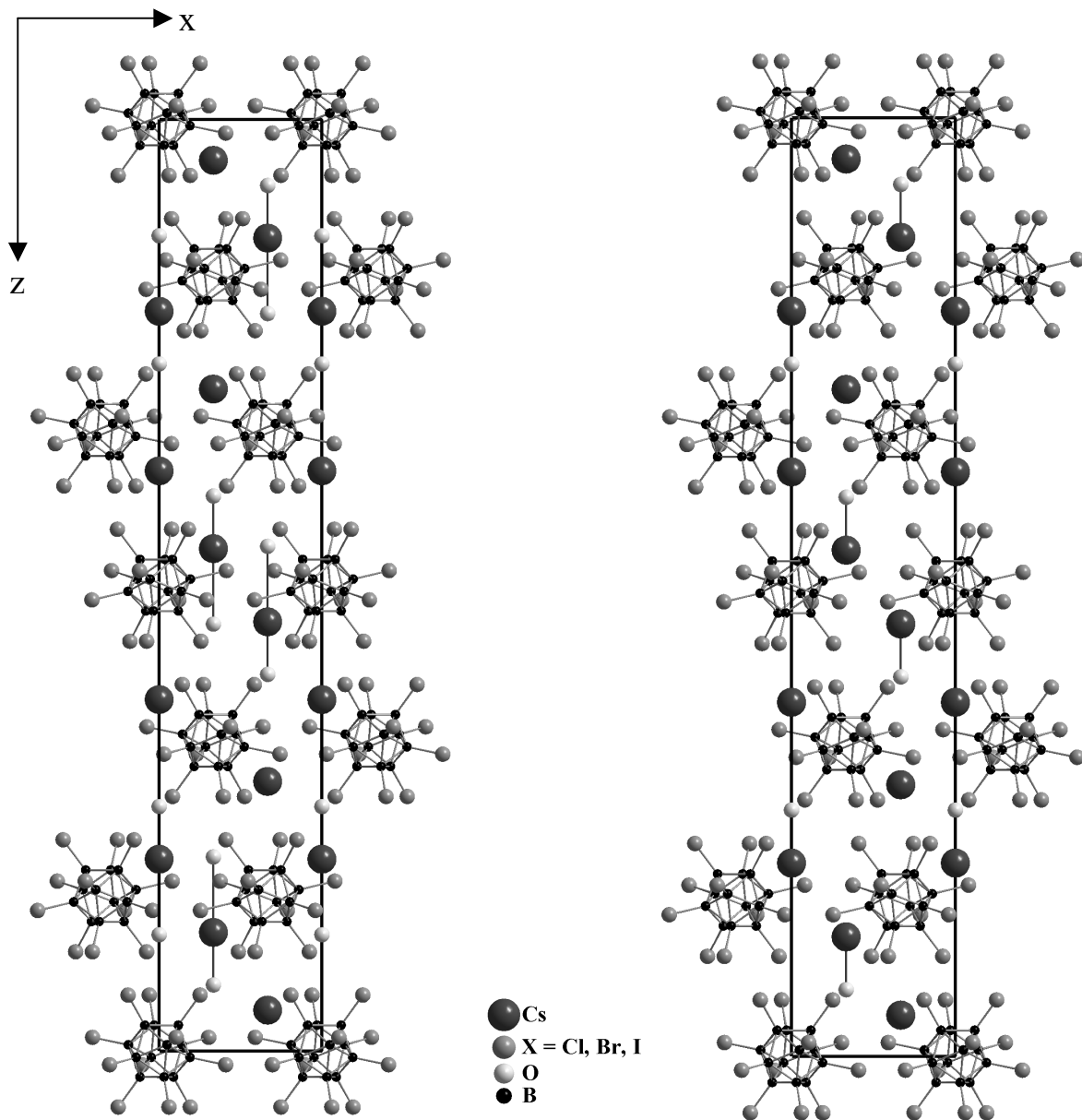


Einkristalle von den Monohydraten können gezielt isoliert werden, indem man die Dihydrate für mehrere Stunden an Luft stehen läßt, während die wasserfreien Verbindungen unter diesen Bedingungen sich erst nach ein bis zwei Tagen bilden. Das Entwässern der Dihydrate durch Verwendung eines wasserentziehenden Mittels wie  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum führt innerhalb weniger Stunden direkt zu den solvatwasserfreien Salzen  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$ . Selbst nach mehreren Tagen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konnte keine Verwitterung oder eine Änderung am Habitus der Kristalle festgestellt werden.

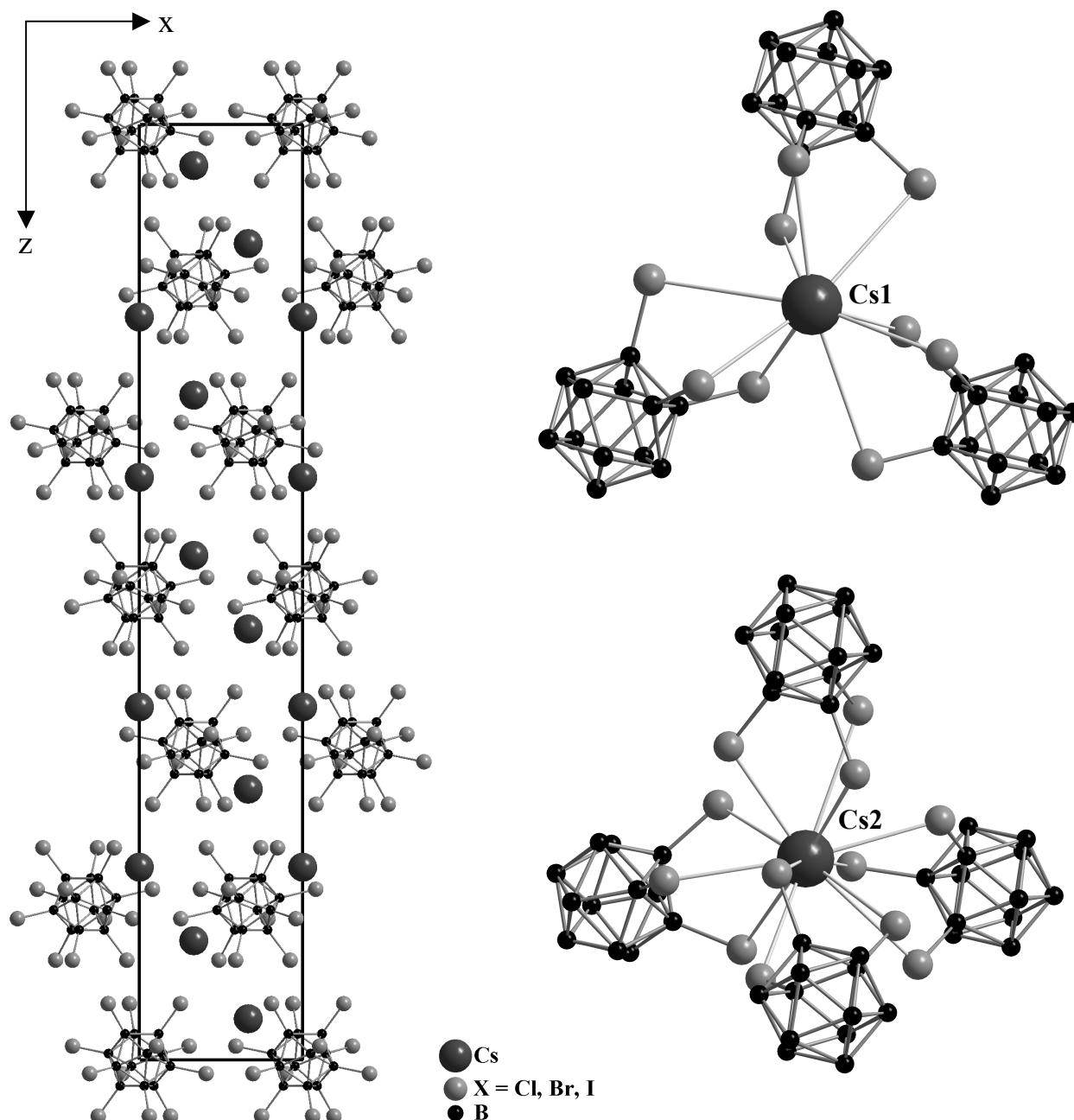
#### 9.3.1 Strukturbeschreibung

Sowohl die perhalogenierten Salze  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) als auch ihre Mono- und Dihydrate (Tab. 109 – 115) kristallisieren isostrukturell in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148) mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle in einem bisher noch nicht beschriebenen Strukturtyp (Abb. 114, *links*). Die Gitterkonstanten vergrößern sich bei gleich bleibendem Kation ( $\text{Cs}^+$ ) in Abhängigkeit vom Halogensubstituenten am  $\text{B}_{12}$ -Ikosaeder von Chlor über Brom nach Iod hin ( $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ :  $a = 959,67(3)$ ,  $c = 4564,2(2)$  pm;  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ :  $a = 997,92(3)$ ,  $c = 4766,4(2)$  pm;  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ :  $a = 1047,05(4)$ ,  $c = 5018,3(3)$  pm; siehe Tab. 116), was sich auch in den molaren Volumina ( $V_m$ ) widerspiegelt. Die Gitterkonstanten der Mono- und Dihydrate unterscheiden sich von denen für die entsprechenden wasserfreien Verbindungen nur unwesentlich (siehe Tab. 109). Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter für die hydratwasserfreien Verbindungen sind in den Tabellen 117 – 118, 120 – 121 und 123 – 124 wiedergegeben. Interatomare Abstände finden sich in Tabelle 119, 122 und 125. Abbildung 113 zeigt eine Projektion der Elementarzelle der Mono- und Dihydrate entlang der  $[110]$ -Richtung. In den Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ,  $n = 0 - 2$ ) befinden sich die alle Bor- und Halogenatome ( $\text{B}1 - \text{B}4$  bzw.  $\text{X}1 - \text{X}4$ ) der

$[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen auf allgemeinen Lagen  $18f$  ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ; Lagesymmetrie: 1), sowie die beiden röntgenographisch unterschiedlichen Caesium-Kationen (Cs1 und Cs2) jedoch auf teilspeziellen Lagen  $6c$  ( $x/a = y/b = 0$ ,  $z/c$ ; Lagesymmetrie: 3.). In den Strukturen liegt jeweils eine kubisch dichteste Kugelpackung aus zwei kristallographisch unabhängigen, *quasi*-ikosaedrischen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen ( $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ :  $d(\text{B}-\text{B}) = 178 - 179$  pm und  $d(\text{B}-\text{Cl}) = 179 - 180$  pm;  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ :  $d(\text{B}-\text{B}) = 177 - 180$  pm und  $d(\text{B}-\text{Br}) = 195 - 197$  pm;  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ :  $d(\text{B}-\text{B}) = 177 - 182$  pm und  $d(\text{B}-\text{I}) = 214 - 217$  pm, siehe Tab. 119, 122 und 125) mit Schwerpunkten in  $x/a = y/b = z/c = 0$  (*Wyckoff*-Lage  $3a$ ; Lagesymmetrie:  $\bar{3}$ .) und  $x/a = y/b = 0$ ,  $z/c = 1/2$  (*Wyckoff*-Lage  $3b$ ; Lagesymmetrie:  $\bar{3}$ .) vor.



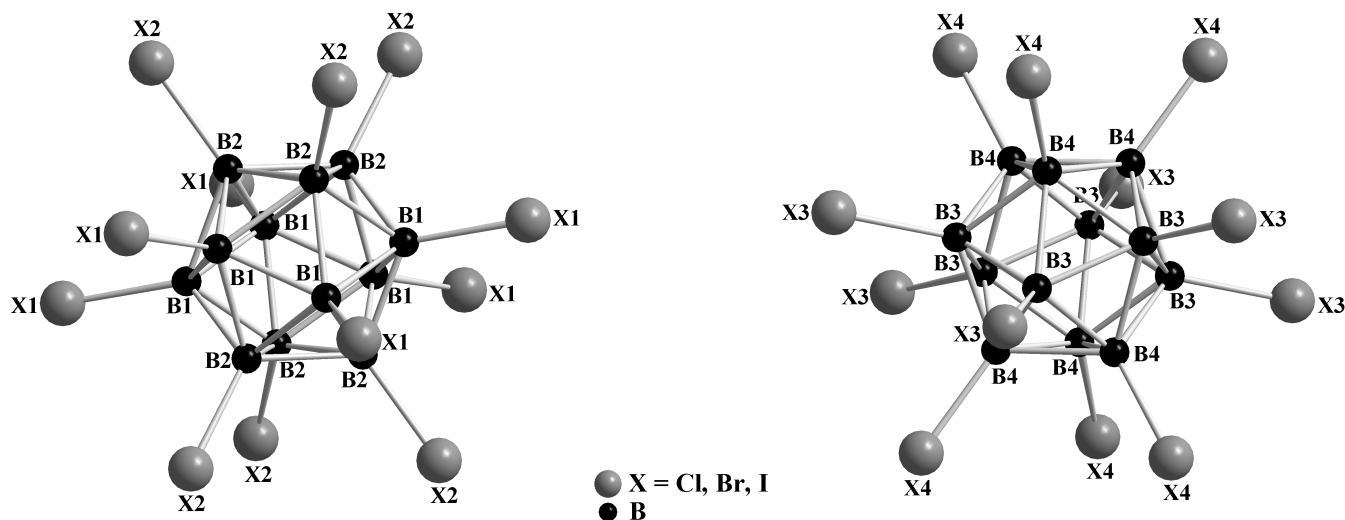
**Abb. 113:** Elementarzelle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Cl} - \text{I}$ ) (*links*) und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Cl} - \text{I}$ ) (*rechts*) mit Blick entlang der  $[110]$ -Richtung



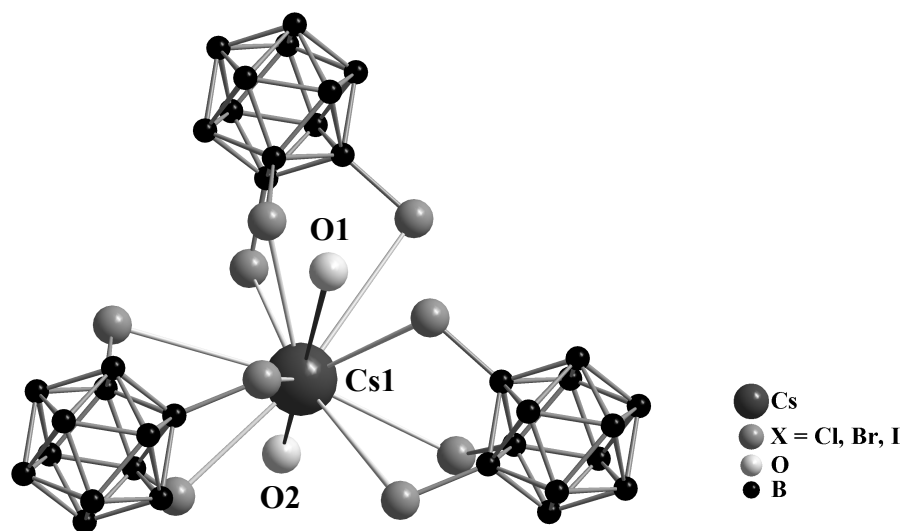
**Abb. 114:** Blick auf die Elementarzelle entlang der [110]-Richtung (*links*) sowie Koordinationsumgebung von Cs1 und Cs2 (*rechts*) in den Kristallstrukturen von hydratwasserfreiem Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>] (X = Cl – I)

Die röntgenographisch unabhängigen [B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>-Cluster (Abb. 115) differenzieren sich in ihrer relativen Orientierung innerhalb des Kristallgitters. Durch geordnete Halbbesetzung der Tetraeder- und Vollbesetzung der Oktaederlücken (unter Auslenkung aus der Ideallage) einer jeden Zwischenschicht mit Cs<sup>+</sup> bildet sich eine Struktur aus, in der (Cs1)<sup>+</sup> trigonal aplanar von drei und (Cs2)<sup>+</sup> tetraedrisch von vier [B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen umgeben wird (siehe Abb. 114, *rechts*). Dabei sind stets Ikosaeder-Dreiecksflächen aus Halogenatomen koordinativ wirksam. Es resultiert für Cs1 daher eine Gesamtkoordinationszahl von neun ( $d(\text{Cs1-Cl}) = 357, 367$

und 399 pm;  $d(\text{Cs1-Br}) = 370, 379$  und  $422$  pm;  $d(\text{Cs1-I}) = 389, 392$  und  $458$  pm; je  $3\times$ ) und für Cs2 eine von zwölf in Form eines Kuboktaeders ( $d(\text{Cs2-Cl}) = 365, 369, 375$  und  $378$  pm;  $d(\text{Cs2-Br}) = 379, 382, 389$  und  $398$  pm;  $d(\text{Cs2-I}) = 397, 404, 407$  und  $420$  pm; je  $3\times$ , siehe Tab. 119, 122 und 125).



**Abb. 115:** Blick auf die beiden röntgenographisch unterschiedlichen *quasi*-ikosaedrischen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Cluster in den Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Cl} - \text{I}$ ;  $n = 0 - 2$ )

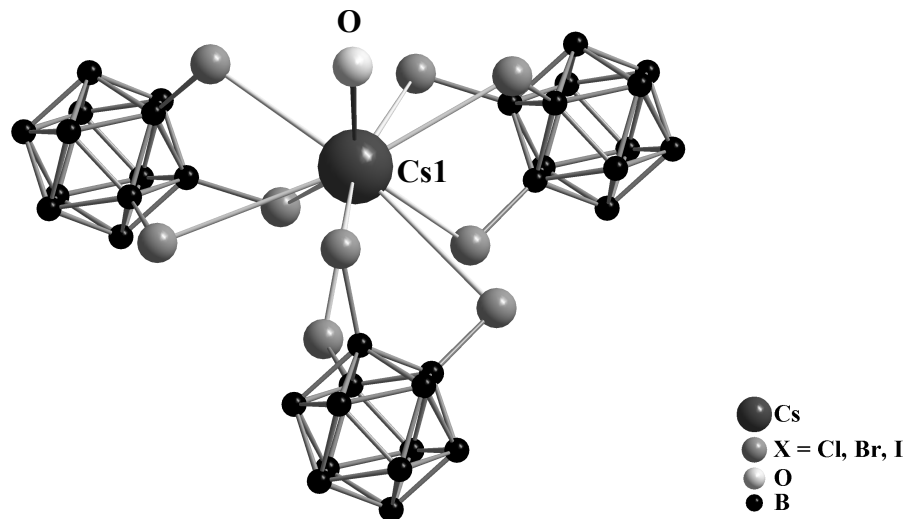


**Abb. 116:** Koordinationsumgebung von  $(\text{Cs1})^+$  in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Cl} - \text{I}$ ) in Form einer asymmetrischen trigonalen Bipyramide

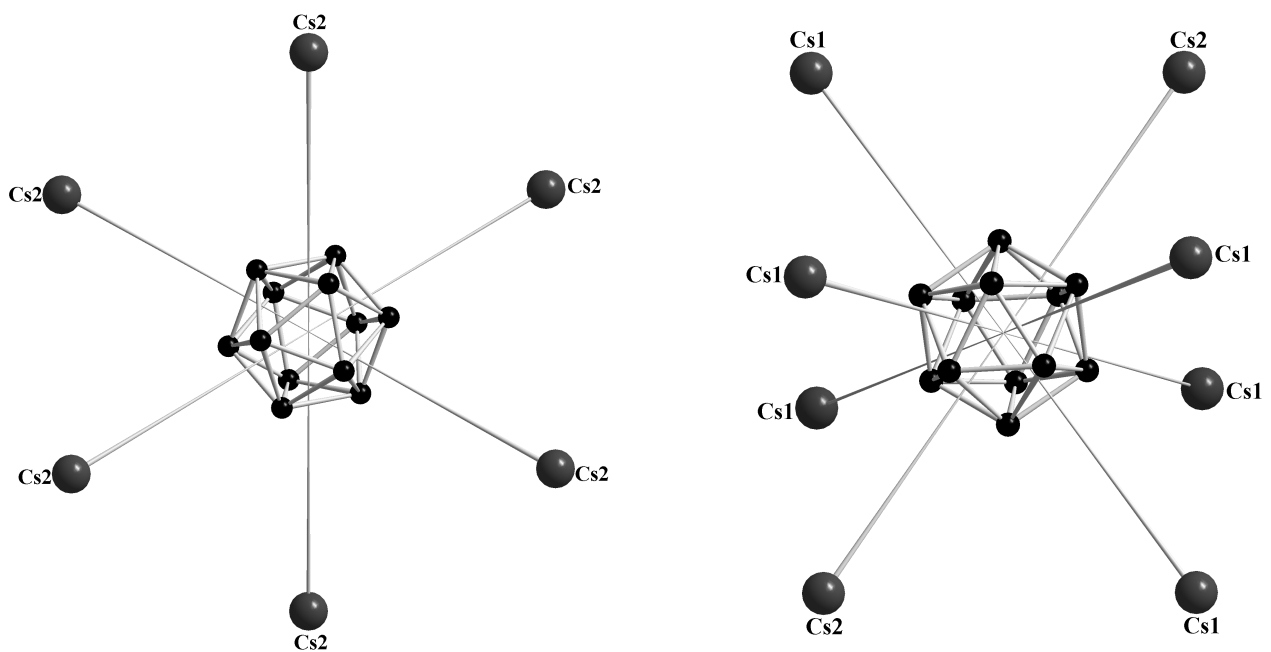
Im Dihydrat wird die unvollständige Koordinationssphäre ( $\text{CN} = 9$ ) von  $(\text{Cs1})^+$  durch zwei Wassermoleküle (O1 und O2) auf den teilspeziellen Lagen  $6c$  ( $x/a = y/b = 0, z/c$ ; Lagesymmetrie: 3.) in apikaler Position zur asymmetrischen trigonalen Bipyramide



( $d(\text{Cs1}-\text{O}) = 310$  bzw.  $388$  pm, Tab. 115) mit Basalfläche aus drei  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Clustern (CN = 11) ergänzt (Abb. 116). Im Monohydrat (O auf der teilspeziellen Lage  $6c$  mit  $x/a = y/b = 0$ ,  $z/c$ ; Lagesymmetrie: 3.) liegt  $(\text{Cs1})^+$  in tetraedrischer Koordination von einem  $\text{H}_2\text{O}$ - und drei  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Liganden (CN = 10) vor ( $d(\text{Cs1}-\text{O}) = 291$  pm, Abb. 117; Tab. 114).

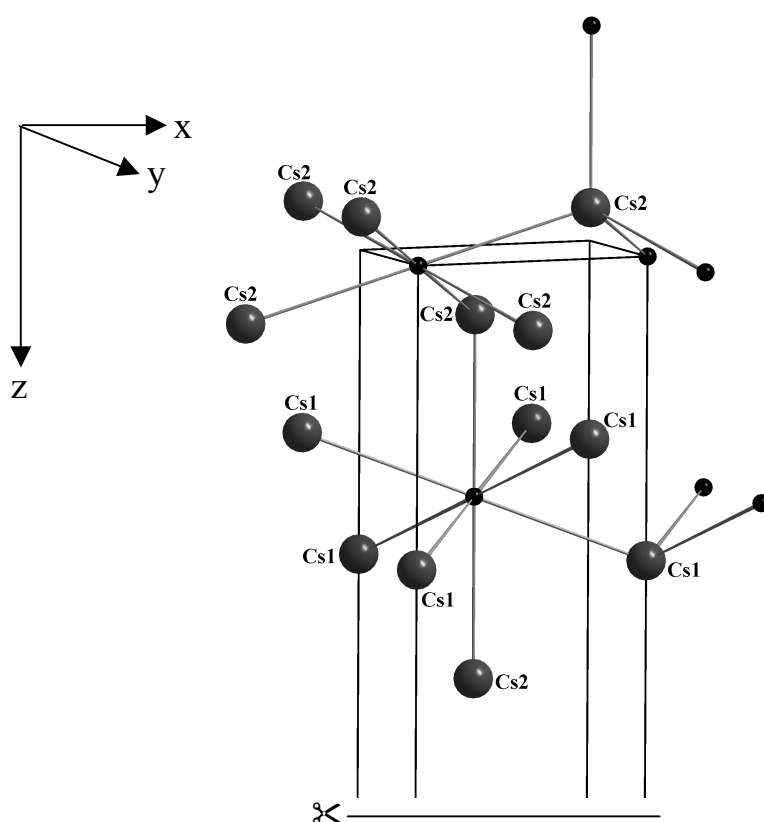


**Abb. 117:** Koordinationsumgebung von  $(\text{Cs1})^+$  in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) in Form eines Tetraeders



**Abb. 118:** Umgebung der *quasi*-ikosaedrischen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Cluster durch Caesium-Kationen in den Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ;  $n = 0 - 2$ )

Wie aus den Abbildungen 118 und 119 ersichtlich ist, unterscheiden sich die beiden kristallographisch unabhängigen  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Anionen deutlich in ihrer Kationenumgebung. Die Boratome B3 und B4 bilden eine Clustersorte mit Schwerpunkten auf der Lage  $3a$  ( $x/a = y/b = z/c = 0$ ), wobei diese von sechs  $(Cs2)^+$ -Kationen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben wird. Im Gegensatz dazu bilden die Boratome B1 und B2 die zweite Clustersorte mit Schwerpunkten auf der Lage  $3b$  ( $x/a = y/b = 0, z/c = 1/2$ ). Diese ist nun von acht  $Cs^+$ -Kationen ( $6 \times Cs1 + 2 \times Cs2$ ) in Form eines verzerrten Würfels umgeben. Die Caesium-Kationen befinden sich dabei stets über den Ikosaeder-Dreiecksflächen aus Bor-, besser Halogenatomen (siehe Abb. 118).



**Abb. 119:** Umgebung der Clusterschwerpunkte (kleine schwarze Kugeln) durch Caesium-Kationen (große graue Kugeln) in einem Ausschnitt der Elementarzellen von  $Cs_2[B_{12}X_{12}] \cdot n H_2O$  ( $X = Cl - I; n = 0 - 2$ )

Die mittleren Bindungslängen der Bor-Halogen-Bindungen in den  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Anionen ( $d(B-Cl) = 180$  pm,  $d(B-Br) = 196$  pm und  $d(B-I) = 216$  pm) sind im Vergleich zu denen in festen Bortrihalogeniden ( $BCl_3$ :  $d(B-Cl) = 175$  pm [102],  $BBr_3$ :  $d(B-Br) = 189$  pm [103] und  $BI_3$ :  $d(B-I) = 211$  pm [104]) leicht aufgeweitet, bewegen sich aber dennoch im Bereich der Summe ihrer Kovalenzradien ( $r_{kov}(B) = 82$  pm,  $r_{kov}(Cl) = 99$  pm,  $r_{kov}(Br) = 114$  pm und  $r_{kov}(I)$

= 133 pm). Gut vergleichbar sind unter anderem die Bor-Brom-Abstände mit jenen in der kürzlich veröffentlichten Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Br}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [105]. Hierbei rangieren zehn unterschiedliche Bor-Brom-Abstände im *closo*- $[\text{B}_{10}\text{Br}_{10}]^{2-}$ -Anion in einem Bereich zwischen 190 und 199 pm, was einem Mittelwert von 195 pm entspricht. Für die Koordinationsumgebung von  $\text{Cs}^+$  relevante Caesium-Brom-Abstände befinden sich in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Br}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  im Bereich zwischen 363 und 469 pm und vermitteln den drei röntgenographisch unterschiedlichen Caesium-Kationen Koordinationszahlen von zehn. Die koordinativ wirksamen Wassermoleküle komplettieren auch in diesem Fall die Koordinationssphären von  $\text{Cs}^+$ . Betrachtet man sich die intramolekularen Bor-Bor-Abstände in den  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) so fällt auf, daß diese in Abhängigkeit von der Größe des Halogensubstituenten stetig inhomogener werden. Während sich die Bor-Bor-Abstände im  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster in einem Bereich zwischen 177,7 und 179,3 pm bewegen, so liegen sie in  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  in einem weit größeren Intervall von 176,7 bis 181,6 pm (siehe dazu Tab. 119, 122, 125). Eine Verzerrung der  $\text{B}_{12}$ -Ikosaeder in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) abhängig von der Größe des Halogenatoms läßt auf sterische oder elektronische Effekte schließen. Beim Vergleich mit intramolekularen Bor-Bor-Bindungsabständen aus strukturell bereits charakterisierten persubstituierten Derivaten ( $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ :  $d(\text{B}-\text{B}) = 177,6 - 180,6$  pm [95];  $[\text{B}_{12}(\text{CH}_3)_{12}]^{2-}$ :  $d(\text{B}-\text{B}) = 178,5 - 180,7$  pm [98];  $[\text{B}_{12}(\text{OCOCH}_3)_{12}]^{2-}$ :  $d(\text{B}-\text{B}) = 177,6 - 184,3$  pm [96];  $[\text{B}_{12}(\text{OCOPh})_{12}]^{2-}$ :  $d(\text{B}-\text{B}) = 176,8 - 182,8$  pm [96] und  $[\text{B}_{12}(\text{OCH}_2\text{Ph})_{12}]^{2-}$ :  $d(\text{B}-\text{B}) = 178,1 - 182,4$  pm [97]) erkennt man, daß je sperriger der Substituent am  $\text{B}_{12}$ -Cluster wird, um so größer auch die molekulare Verzerrung der ikosaedrischen Einheit ist. In dieses Bild passen auch die  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen ( $d(\text{B}-\text{B}) = 175 - 179$  pm) der vorangegangenen Kapitel.

Theoretische Studien (DFT-Rechnungen) an den bereits erwähnten persubstituierten Derivaten belegen eine gute Übereinstimmung der intramolekularen Bor-Bor-Abstände, zwischen den anhand von Röntgenbeugungsdaten ermittelten und den theoretisch berechneten unter Berücksichtigung des jeweiligen Substituenten [106, 107]. Zudem läßt sich eine Abhängigkeit der Stabilität des Bor-Käfigs von der Elektronegativität des vorhandenen Substituenten feststellen, wobei die höchste Käfigstabilität von Substituenten mit der höchsten Elektronegativität gewährleistet wird. Bei dieser Studie wurden jedoch die Anionen  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  noch nicht mitberücksichtigt. Auch anderweitig sind für die perhalogenierten Cluster  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) in der Literatur keine theoretisch berechneten Bor-Bor-Bindungslängen anzutreffen, um diese mit den hier experimentell ermittelten zu vergleichen.

### 9.3.2 Strukturdaten für $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ( $n = 1, 2$ )

**Tabelle 109:** Kristallographische Daten von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2$ )

<b>Kristallographische Daten:</b>	<b>n = 1</b>	<b>n = 2</b>
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (No. 148)	
Gitterkonstanten: a (in pm)	994,38(6)	997,26(4)
c (in pm)	4766,1(4)	4765,3(3)
Zahl der Formeleinheiten	6	
berechnete Dichte ( $D_x$ in $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3,346	3,375
molares Volumen ( $V_m$ in $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	409,63	411,94
<b>Meßparameter:</b>		
Meßgerät, Strahlung	IPDS (Fa. Stoe), Mo-K $\alpha$ : $\lambda = 71,07$ pm	
Meßbereich	$\pm h_{\max} = 13$ ; $\pm k_{\max} = 13$ ; $\pm l_{\max} = 62$	$\pm h_{\max} = 13$ ; $\pm k_{\max} = 11$ ; $\pm l_{\max} = 62$
$\Theta_{\max}$ (in grd)	27,8	27,9
F(000)	3588	3660
Absorptionskoeffizient ( $\mu$ in $\text{mm}^{-1}$ )	20,30	20,19
<b>Datenreduktion:</b>		
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm <i>X-SHAPE</i> [26]	
Zahl der gemessenen Reflexe	12722	13162
davon symmetrieunabhängig	2148	2198
$R_{\text{int}}$ ; $R_{\sigma}$	0,120; 0,084	0,121; 0,072
<b>Strukturverfeinerung:</b>		
Strukturbestimmung	Programm <i>SHELXS-86</i> [32]	
Strukturverfeinerung	Programm <i>SHELXL-93</i> [33]	
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [57]	
$R_1$ für n Reflexe mit $ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$	0,039	0,156
n	1275	1386
$R_1$ ; $wR_2$ ; GooF (für alle Reflexe)	0,083; 0,088; 0,846	0,184; 0,226; 1,260
Extinktionskoeffizient (g)	0,00021(2)	0,0004(2)
Restelektronendichten ( <i>max.</i> ; <i>min.</i> ) ( $\rho$ in $\text{e}^- \cdot 10^6 / \text{pm}^3$ )	1,07; -1,17	2,91; -1,84

**Tabelle 110:** Lageparameter für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] · H<sub>2</sub>O

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs1	6c	0	0	0,20743(2)
Cs2	6c	0	0	0,37487(2)
B1	18f	0,1863(9)	0,1372(9)	0,4930(2)
B2	18f	0,0291(9)	0,1145(9)	0,4719(2)
B3	18f	0,1801(9)	0,0324(9)	0,0067(2)
B4	18f	0,0936(9)	0,1123(9)	0,0284(2)
Br1	18f	0,39768(9)	0,29825(9)	0,48424(2)
Br2	18f	0,06333(9)	0,24778(9)	0,43921(2)
Br3	18f	0,38748(9)	0,06901(9)	0,01509(2)
Br4	18f	0,19967(9)	0,24032(9)	0,06078(2)
O	6c	0	0	0,2685(5)

**Tabelle 111:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> (U<sub>ij</sub>/pm<sup>2</sup>) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] · H<sub>2</sub>O

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs1	530(4)	U <sub>11</sub>	568(7)	0	0	½U <sub>11</sub>
Cs2	448(3)	U <sub>11</sub>	401(4)	0	0	½U <sub>11</sub>
B1	357(45)	299(43)	280(46)	34(36)	59(37)	162(37)
B2	256(40)	318(42)	243(43)	51(33)	28(34)	134(35)
B3	288(41)	322(43)	255(46)	25(35)	43(34)	171(35)
B4	367(46)	305(43)	248(46)	-76(35)	-46(37)	149(37)
Br1	271(4)	414(5)	454(5)	42(4)	21(3)	55(3)
Br2	499(5)	341(4)	302(4)	58(3)	-4(4)	196(4)
Br3	278(4)	559(5)	651(7)	37(4)	-29(4)	234(4)
Br4	572(6)	460(5)	407(5)	-162(4)	-144(4)	224(4)
O	3092(220)	U <sub>11</sub>	646(156)	0	0	½U <sub>11</sub>

<sup>a)</sup> Für Cs, Br, O und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$

**Tabelle 112:** Lageparameter für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs1	6c	0	0	0,20765(8)
Cs2	6c	0	0	0,37462(8)
B1	18f	0,184(3)	0,138(3)	0,4932(8)
B2	18f	0,027(3)	0,117(3)	0,4715(8)
B3	18f	0,185(3)	0,037(3)	0,0071(8)
B4	18f	0,093(3)	0,117(3)	0,0278(8)
Br1	18f	0,3972(3)	0,2984(3)	0,48427(8)
Br2	18f	0,0629(3)	0,2476(3)	0,43912(8)
Br3	18f	0,3880(3)	0,0706(3)	0,01514(8)
Br4	18f	0,1984(3)	0,2404(3)	0,06088(8)
O1	6c	0	0	0,273(2)
O2	6c	0	0	0,125(2)

**Tabelle 113:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> (U<sub>ij</sub>/pm<sup>2</sup>) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs1	585(14)	U <sub>11</sub>	641(25)	0	0	½U <sub>11</sub>
Cs2	502(12)	U <sub>11</sub>	462(19)	0	0	½U <sub>11</sub>
B1	327(75)	249(64)	311(73)	26(77)	138(69)	21(76)
B2	538(79)	143(69)	405(75)	-71(78)	-73(70)	149(69)
B3	248(71)	436(70)	524(79)	292(74)	94(70)	302(74)
B4	416(78)	332(73)	505(74)	-276(72)	-123(74)	218(72)
Br1	338(14)	497(17)	511(18)	48(13)	31(12)	76(12)
Br2	543(17)	402(15)	371(15)	61(11)	-20(11)	224(13)
Br3	310(14)	602(19)	689(23)	37(15)	-38(12)	243(13)
Br4	639(21)	521(18)	459(17)	-158(13)	-159(14)	253(15)
O1	3095(227)					
O2	1424(180)					

<sup>a)</sup> Für Cs, Br, und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$ ; für O als "isotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-8\pi^2(U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)]$

**Tabelle 114:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] · H<sub>2</sub>O

[B <sub>12</sub> Br <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion:					
B1	– B2	175,8	B2	– B1	175,8
	– B2'	177,5		– B1'	177,5
	– B2''	178,9		– B2	177,5 (2×)
	– B1	179,2 (2×)		– B1''	178,9
	– Br1	194,7		– Br2	196,3
B3	– B4	176,9	B4	– B3	176,9
	– B3	177,1 (2×)		– B3'	178,3
	– B4'	178,3		– B3''	179,2
	– B4''	179,2		– B4	179,5 (2×)
	– Br3	194,9		– Br4	194,1
Cs1	– Br1	368,8 (3×)	Cs2	– Br2	378,4 (3×)
	– Br2	378,0 (3×)		– Br3	382,1 (3×)
	– Br1'	419,5 (3×)		– Br4	386,6 (3×)
	– O	290,8 (1×)		– Br3'	396,6 (3×)

**Tabelle 115:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O

[B <sub>12</sub> Br <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion:					
B1	– B2	176,6	B2	– B1	176,6
	– B1	177,6 (2×)		– B1'	178,5
	– B2'	178,5		– B1''	179,2
	– B2''	179,2		– B2	183,0 (2×)
	– Br1	196,6		– Br2	193,6
B3	– B4	177,1	B4	– B3	177,1
	– B4'	177,5		– B3'	177,5
	– B4''	178,9		– B3''	178,9
	– B3	181,9 (2×)		– B4	184,9 (2×)
	– Br3	192,0		– Br4	195,2
Cs1	– Br1	370,3 (3×)	Cs2	– Br2	379,3 (3×)
	– Br2	379,0 (3×)		– Br3	381,2 (3×)
	– Br1'	420,5 (3×)		– Br4	387,8 (3×)
	– O1	310,1 (1×)		– Br3'	398,5 (3×)
	– O2	388,0 (1×)			

### 9.3.3 Strukturdaten für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>] (X = Cl – I)

**Tabelle 116:** Kristallographische Daten von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>] (X = Cl – I)

<b>Kristallographische Daten:</b>	<b>X = Cl</b>	<b>X = Br</b>	<b>X = I</b>
Kristallsystem		trigonal	
Raumgruppe		R $\bar{3}$ (Nr. 148)	
Gitterkonstanten: a (in pm)	959,67(3)	997,92(3)	1047,05(4)
c (in pm)	4564,2(2)	4766,4(2)	5018,3(3)
Zahl der Formeleinheiten		6	
berechnete Dichte (D <sub>x</sub> in g/cm <sup>3</sup> )	2,334	3,283	4,001
molares Volumen (V <sub>m</sub> in cm <sup>3</sup> /mol)	365,43	412,58	478,28
<b>Meßparameter:</b>			
Meßgerät, Strahlung	IPDS (Fa. Stoe), Mo-K $\alpha$ : $\lambda = 71,07$ pm		
Meßbereich	$\pm h_{\max} = 14$	$\pm h_{\max} = 14$	$\pm h_{\max} = 14$
	$\pm k_{\max} = 14$	$\pm k_{\max} = 14$	$\pm k_{\max} = 14$
	$\pm l_{\max} = 69$	$\pm l_{\max} = 67$	$\pm l_{\max} = 67$
$\Theta_{\max}$ (in grd)	32,9	30,4	25,9
F(000)	2340	3540	4836
Absorptionskoeffizient ( $\mu$ in mm <sup>-1</sup> )	4,32	20,15	13,95
<b>Datenreduktion:</b>			
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren		
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm <i>X-SHAPE</i> [26]		
Zahl der gemessenen Reflexe	17907	20697	12574
davon symmetrieunabhängig	3032	2754	2036
R <sub>int</sub> ; R <sub><math>\sigma</math></sub>	0,060; 0,031	0,056; 0,031	0,069; 0,057
<b>Strukturverfeinerung:</b>			
Strukturbestimmung	Programm <i>SHELXS-86</i> [32]		
Strukturverfeinerung	Programm <i>SHELXL-93</i> [33]		
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [57]		
R <sub>1</sub> für n Reflexe mit $ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$	0,050	0,043	0,037
n	2450	1860	1083
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0,059; 0,140	0,065; 0,116	0,090; 0,071
Goof	1,097	0,996	0,806
Extinktionskoeffizient (g)	0,0026(3)	0,00087(6)	–
Restelektronendichten ( <i>max.</i> ; <i>min.</i> ) ( $\rho$ in e <sup>-</sup> · 10 <sup>6</sup> / pm <sup>3</sup> )	2,21; -2,23	1,02; -0,96	1,03; -0,74



**Tabelle 117:** Lageparameter für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs1	<i>6c</i>	0	0	0,20732(1)
Cs2	<i>6c</i>	0	0	0,37437(1)
B1	<i>18f</i>	0,1925(4)	0,1466(4)	0,49289(8)
B2	<i>18f</i>	0,0286(4)	0,1190(4)	0,47041(7)
B3	<i>18f</i>	0,1859(4)	0,0302(4)	0,00703(9)
B4	<i>18f</i>	0,0973(5)	0,1156(4)	0,02976(8)
Cl1	<i>18f</i>	0,3932(1)	0,3018(1)	0,48456(2)
Cl2	<i>18f</i>	0,0592(1)	0,2452(1)	0,43922(2)
Cl3	<i>18f</i>	0,3833(1)	0,0631(1)	0,01489(3)
Cl4	<i>18f</i>	0,2015(2)	0,2393(2)	0,06065(2)

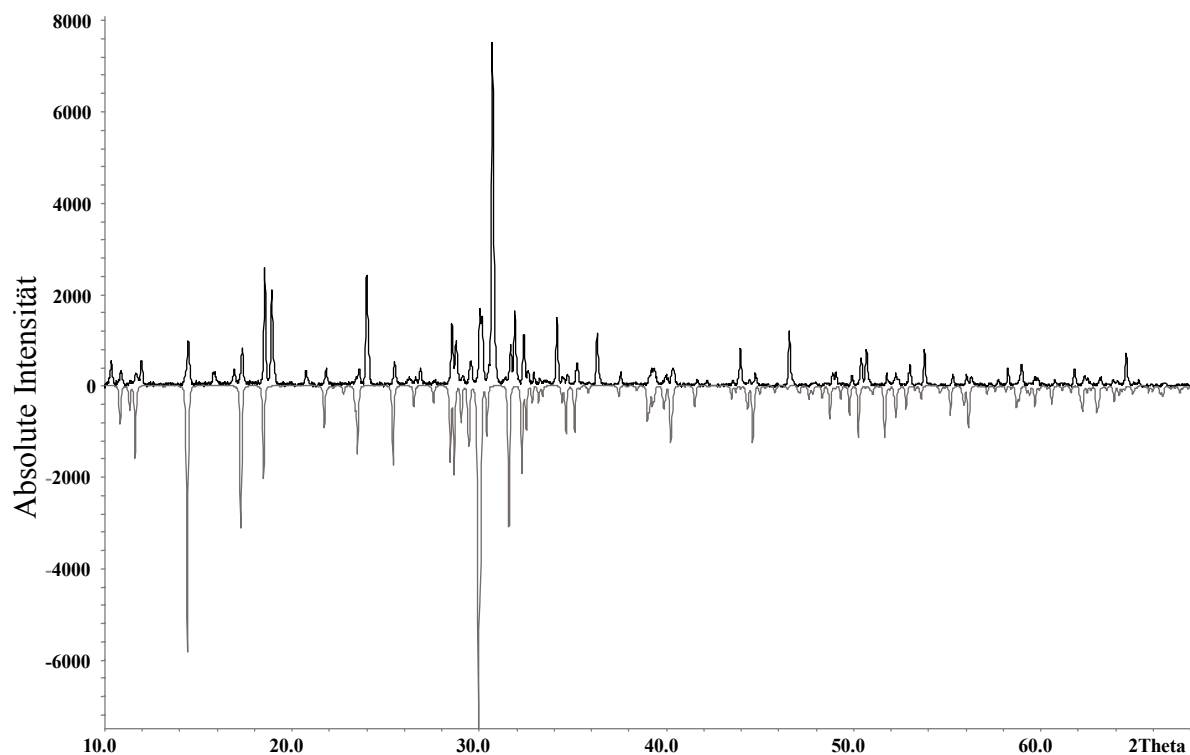
**Tabelle 118:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> (U<sub>ij</sub>/pm<sup>2</sup>) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs1	563(2)	U <sub>11</sub>	739(4)	0	0	½U <sub>11</sub>
Cs2	473(2)	U <sub>11</sub>	446(2)	0	0	½U <sub>11</sub>
B1	281(13)	336(15)	355(14)	2(11)	-11(11)	130(12)
B2	348(15)	306(14)	318(13)	25(11)	4(11)	159(12)
B3	295(14)	337(15)	451(17)	3(13)	-9(12)	167(12)
B4	348(15)	330(15)	397(15)	-62(12)	-60(12)	165(13)
Cl1	327(4)	456(5)	542(5)	38(4)	26(3)	74(3)
Cl2	560(5)	402(4)	379(4)	68(3)	-6(3)	229(4)
Cl3	329(4)	571(6)	721(6)	37(5)	-32(4)	253(4)
Cl4	616(6)	517(5)	501(5)	-172(4)	-153(4)	251(5)

<sup>a)</sup> Für Cs, Cl und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$

**Tabelle 119:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

[B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion:						
B1	– B2	178,4		B2	– B1	178,4
	– B2'	178,6			– B1'	178,6
	– B2''	179,3			– B2	178,9 (2×)
	– B1	179,3 (2×)			– B1''	179,3
	– Cl1	179,0			– Cl2	179,5
B3	– B3	177,8 (2×)		B4	– B3	178,0
	– B4	178,0			– B3'	178,6
	– B4'	178,6			– B4	178,9 (2×)
	– B4''	179,2			– B3''	179,2
	– Cl3	179,4			– Cl4	179,2
Cs1	– Cl1	356,9 (3×)		Cs2	– Cl2	364,5 (3×)
	– Cl2	367,2 (3×)			– Cl3	368,6 (3×)
	– Cl1'	399,1 (3×)			– Cl4	374,7 (3×)
					– Cl3'	378,2 (3×)

**Abb. 120:** Experimentelles (*oben*) und anhand von Einkristalldaten simuliertes (*unten*) Pulverdiffraktogramm von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

**Tabelle 120:** Lageparameter für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>]

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs1	<i>6c</i>	0	0	0,20759(2)
Cs2	<i>6c</i>	0	0	0,37472(2)
B1	<i>18f</i>	0,1866(7)	0,1385(7)	0,4931(2)
B2	<i>18f</i>	0,0300(8)	0,1155(7)	0,4717(2)
B3	<i>18f</i>	0,1789(7)	0,0324(7)	0,0068(2)
B4	<i>18f</i>	0,0901(8)	0,1103(8)	0,0283(2)
Br1	<i>18f</i>	0,39807(7)	0,29775(8)	0,48422(2)
Br2	<i>18f</i>	0,06385(7)	0,24798(7)	0,43908(2)
Br3	<i>18f</i>	0,38786(7)	0,06996(9)	0,01520(2)
Br4	<i>18f</i>	0,19946(9)	0,24076(9)	0,06089(2)

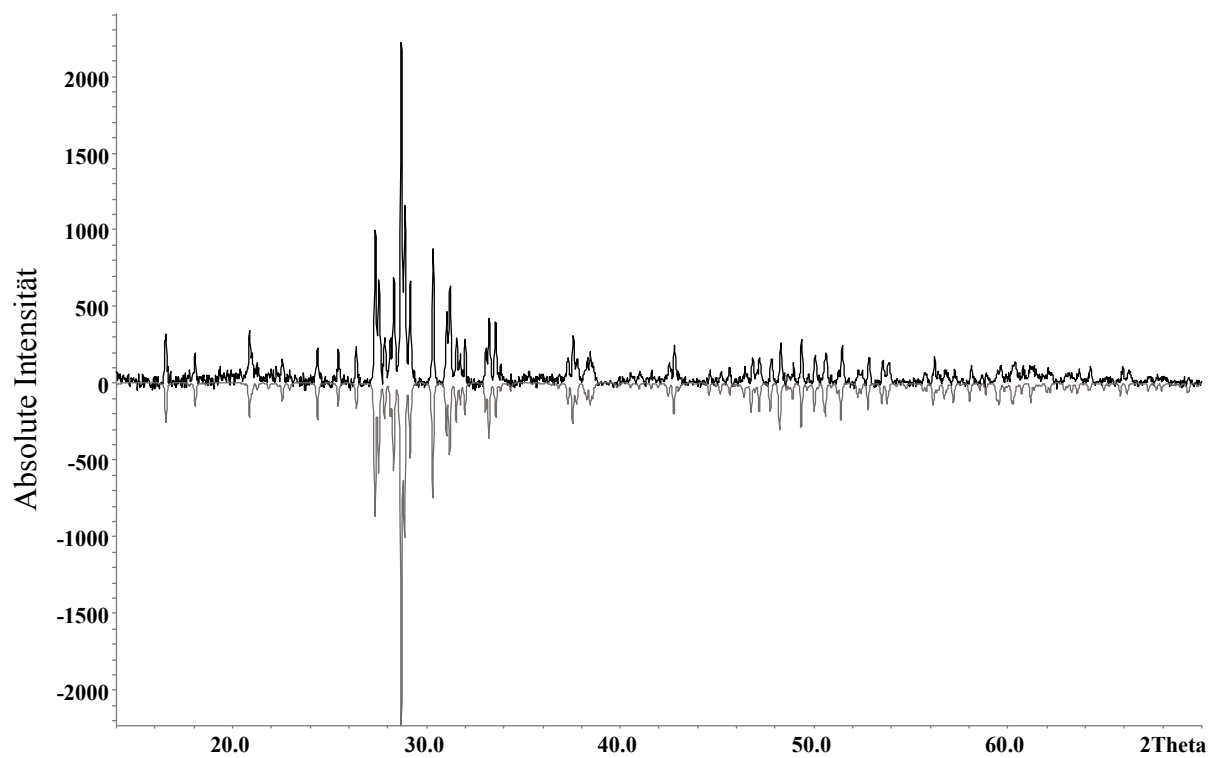
**Tabelle 121:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> (U<sub>ij</sub>/pm<sup>2</sup>) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs1	639(3)	U <sub>11</sub>	688(5)	0	0	½U <sub>11</sub>
Cs2	547(3)	U <sub>11</sub>	490(4)	0	0	½U <sub>11</sub>
B1	273(24)	369(28)	490(34)	40(25)	47(24)	84(22)
B2	537(35)	402(28)	344(28)	115(23)	26(25)	281(28)
B3	269(24)	425(28)	483(34)	5(26)	-36(21)	177(22)
B4	474(33)	439(31)	367(30)	-183(25)	-181(26)	214(27)
Br1	383(3)	519(4)	557(4)	37(3)	19(3)	104(3)
Br2	600(4)	445(3)	407(3)	62(2)	-7(3)	246(3)
Br3	388(3)	666(4)	722(5)	44(3)	-29(3)	294(3)
Br4	677(5)	573(4)	507(4)	-169(3)	-153(3)	277(3)

<sup>a)</sup> Für Cs, Br und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$

**Tabelle 122:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>]

[B <sub>12</sub> Br <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion:						
B1	– B2	178,1		B2	– B1	178,1
	– B2'	178,5			– B1'	178,5
	– B2''	179,7			– B2	179,3 (2×)
	– B1	180,0 (2×)			– B1''	179,7
	– Br1	195,0			– Br2	195,8
B3	– B3	177,1 (2×)		B4	– B3	176,9
	– B4	176,9			– B3'	176,6
	– B4'	176,6			– B4	175,8 (2×)
	– B4''	178,9			– B3''	178,9
	– Br3	196,6			– Br4	196,9
Cs1	– Br1	369,7 (3×)		Cs2	– Br2	379,0 (3×)
	– Br2	379,0 (3×)			– Br3	382,3 (3×)
	– Br1'	421,7 (3×)			– Br4	387,8 (3×)
					– Br3'	398,3 (3×)

**Abb. 121:** Experimentelles (*oben*) und anhand von Einkristalldaten simuliertes (*unten*) Pulverdiffraktogramm von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>]

**Tabelle 123:** Lageparameter für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs1	<i>6c</i>	0	0	0,20958(3)
Cs2	<i>6c</i>	0	0	0,37500(3)
B1	<i>18f</i>	0,1794(8)	0,1285(8)	0,4938(2)
B2	<i>18f</i>	0,0334(8)	0,1124(8)	0,4733(2)
B3	<i>18f</i>	0,1689(9)	0,0247(9)	0,0067(3)
B4	<i>18f</i>	0,0906(9)	0,1050(9)	0,0273(3)
I1	<i>18f</i>	0,40579(7)	0,28990(7)	0,48407(1)
I2	<i>18f</i>	0,07074(7)	0,25141(7)	0,43885(1)
I3	<i>18f</i>	0,39048(8)	0,07374(8)	0,01609(1)
I4	<i>18f</i>	0,20170(8)	0,24080(8)	0,06098(1)

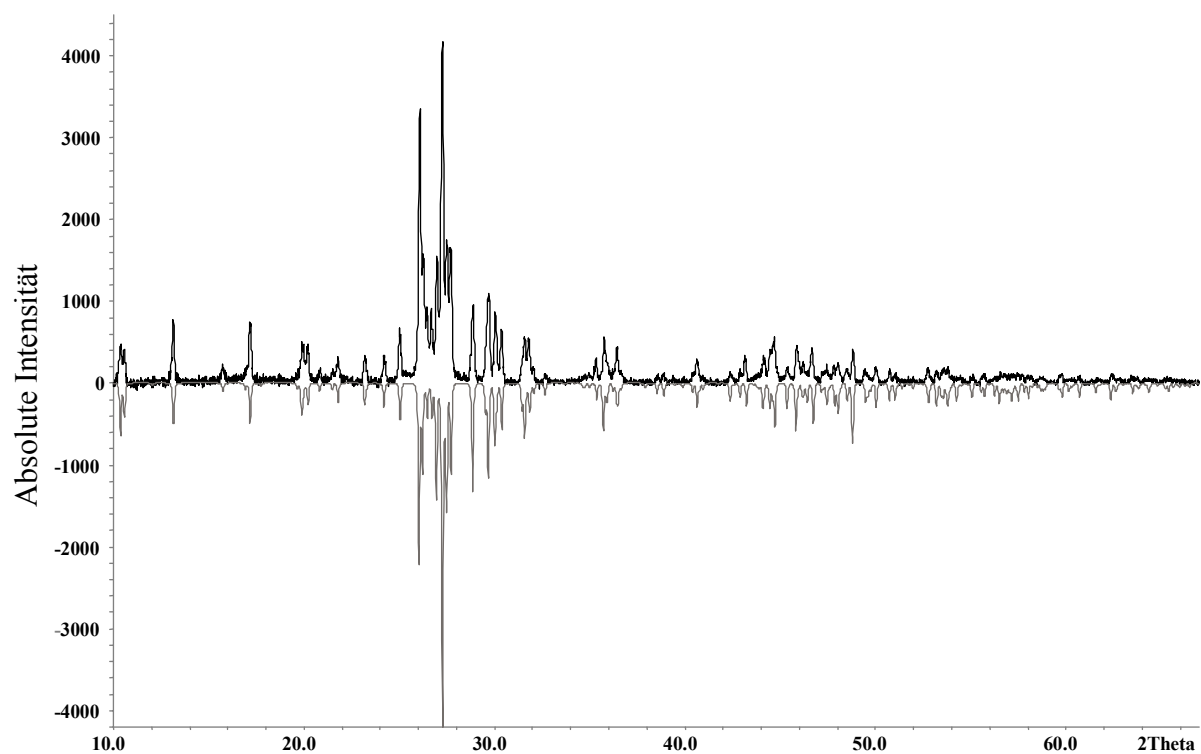
**Tabelle 124:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> (U<sub>ij</sub>/pm<sup>2</sup>) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs1	851(6)	U <sub>11</sub>	946(12)	0	0	½U <sub>11</sub>
Cs2	866(6)	U <sub>11</sub>	708(10)	0	0	½U <sub>11</sub>
B1	410(56)	368(56)	487(75)	-30(49)	-64(50)	135(47)
B2	266(47)	251(47)	323(64)	78(40)	73(40)	80(38)
B3	512(65)	515(65)	759(94)	12(61)	5(63)	234(57)
B4	721(81)	554(70)	664(98)	-97(63)	-155(68)	226(65)
I1	398(4)	569(4)	691(5)	38(3)	34(3)	109(3)
I2	752(5)	555(4)	560(5)	78(3)	12(4)	313(4)
I3	788(6)	1196(8)	1158(9)	145(7)	-43(6)	564(6)
I4	1209(8)	996(7)	835(7)	-382(5)	-354(6)	587(6)

<sup>a)</sup> Für Cs, I und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

**Tabelle 125:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]

[B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion:						
B1	– B2	176,8		B2	– B1	176,8
	– B2'	177,6			– B1'	177,6
	– B2''	180,4			– B2	180,7 (2×)
	– B1	178,7 (2×)			– B1''	180,4
	– I1	217,1			– I2	216,8
B3	– B3	178,6 (2×)		B4	– B3	176,7
	– B4	176,7			– B3'	179,1
	– B4'	179,1			– B4	179,1 (2×)
	– B4''	181,6			– B3''	181,6
	– I3	216,3			– I4	213,9
Cs1	– I1	389,3 (3×)		Cs2	– I2	397,5 (3×)
	– I2	391,7 (3×)			– I3	403,6 (3×)
	– I1'	458,0 (3×)			– I4	407,2 (3×)
					– I3'	419,8 (3×)

**Abb. 122:** Experimentelles (*oben*) und anhand von Einkristalldaten simuliertes (*unten*) Pulverdiffraktogramm von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]

## 9.4 $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ im Defekt- $\text{W}_3\text{O}$ -Typ ( $\beta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ )

Bei genauerer Betrachtung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (siehe Abb. 120) ist ersichtlich, daß neben den Reflexen der trigonalen Phase noch eine weitere Phase vorliegen muß. Obwohl sich die Kristalle vom äußeren Habitus nicht wesentlich unterscheiden, war es auch möglich, Einkristalle mit einer kubischen Metrik zu isolieren. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß es sich hierbei um eine zweite hydratwasserfreie Modifikation von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  ( $\beta$ -Form) handelt, die offenbar bei Raumtemperatur mit der trigonalen  $\alpha$ -Form koexistiert [108].

### 9.4.1 Strukturbeschreibung

$\beta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  kristallisiert kubisch in der Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$  (Nr. 223) mit  $a = 1051,98(6)$  pm und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 126). Der Struktur Aufbau läßt sich analog zur " $\beta$ -Wolfram"-Struktur von  $\text{W}_3\text{O}$  beschreiben (Abb. 123) [109]. Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 127 und 128 wiedergegeben. Wichtige interatomare Abstände finden sich in Tabelle 129.

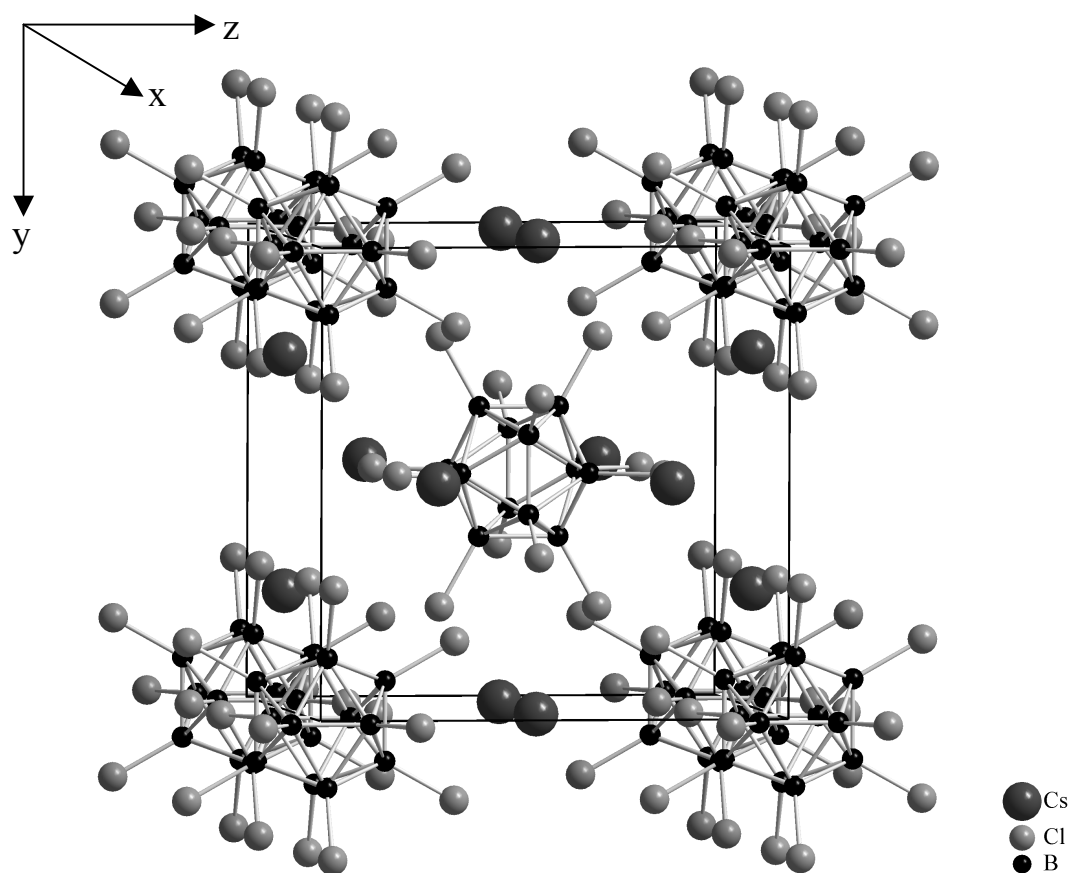
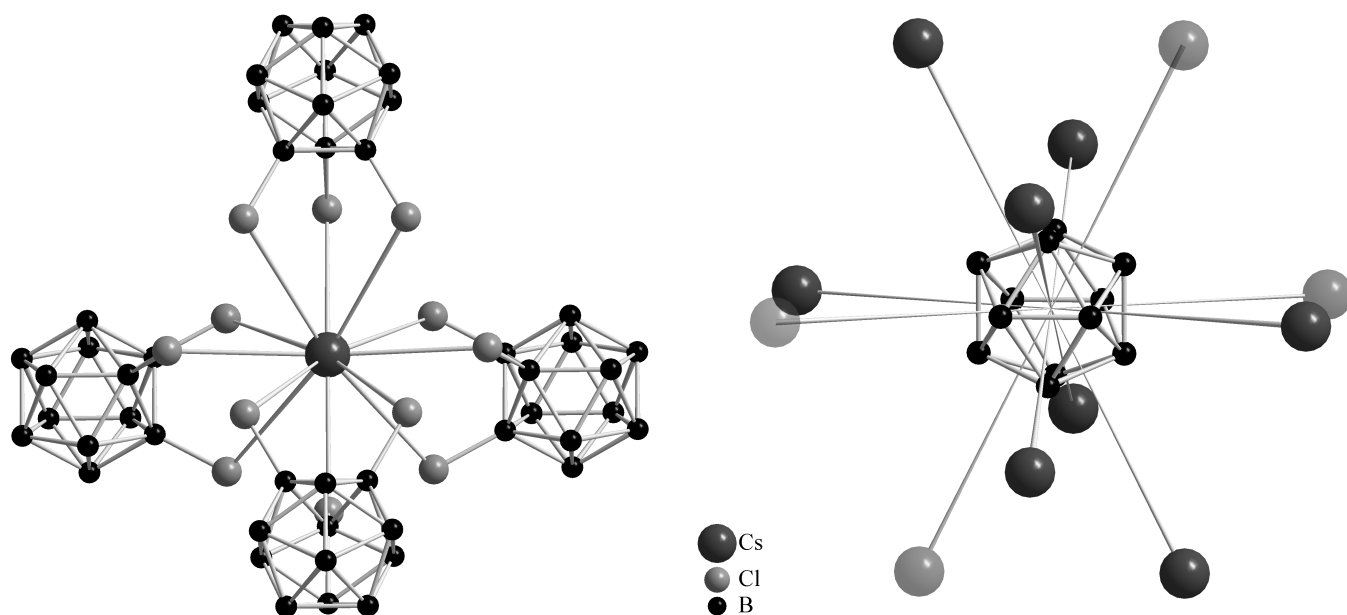


Abb. 123: Blick auf die Elementarzelle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  im Defekt- $\text{W}_3\text{O}$ -Typ

Die Bor- und Chloratome befinden sich auf teilspeziellen Lagen  $24k$  ( $x/a = 0, y/b, z/c$ ; Lagesymmetrie:  $m.$ ), die Caesiumatome auf der speziellen Lage  $6c$  ( $x/a = 1/4, y/b = 0, z/c = 1/2$ ; Lagesymmetrie:  $\bar{4}m.2$ ). Dabei liegen die Schwerpunkte der *quasi*-ikosaedrischen  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Cluster in  $2a$  ( $x/a = y/b = z/c = 0$ ; Lagesymmetrie:  $m\bar{3}$ ;  $d(B-Cl) = 179$  pm,  $d(B-B) = 178 - 179$  pm, siehe Tab. 129), also auf den Sauerstofflagen der  $W_3O$ -Struktur, während die  $Cs^+$ -Kationen die Wolfram-Positionen statistisch nur zu  $2/3$  besetzen ( $\equiv 4$  von 6  $Cs^+$ ).  $Cs^+$  wird tetraedrisch von vier  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Anionen umgeben, wobei jeweils drei Chloratome einer Dreiecksfläche eines jeden *closo*-Boratanions angreifen, so daß für das Zentralkation eine kuboktaedrische Koordinationsfigur aus zwölf Chloratomen ( $d(Cs-Cl) = 352 - 389$  pm) resultiert (CN = 12; Abb. 124, *links*). Aufgrund der statistischen Besetzung der Caesium-Lage zu  $2/3$  wird jeder Clusterschwerpunkt effektiv nur von acht  $Cs^+$ -Kationen umgeben, wobei diese über Dreiecksflächen aus Bor-, besser Chloratomen zu liegen kommen (Abb. 124, *rechts*).



**Abb. 124:** Kuboktaedrische Koordinationsumgebung von  $Cs^+$  (*links*) und  $Cs^+$ -Umgebung eines  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Anions (*rechts*) in der Kristallstruktur von  $\beta$ - $Cs_2[B_{12}Cl_{12}]$

Die Abstände vom Clusterschwerpunkt in  $x/a = y/b = z/c = 0$  zu den zwölf Boratomen im  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Anion betragen 170 pm und verleihen diesem einen Innendurchmesser von 340 pm.



### 9.4.2 Strukturdaten für $\beta$ -Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

**Tabelle 126:** Kristallographische Daten von  $\beta$ -Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

<b>Kristallographische Daten:</b>	
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	Pm $\bar{3}$ n (Nr. 223)
Gitterkonstante: a (in pm)	1051,98(6)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte (D <sub>x</sub> in g/cm <sup>3</sup> )	2,342
molares Volumen (V <sub>m</sub> in cm <sup>3</sup> /mol)	350,60
<b>Meßparameter:</b>	
Meßgerät, Strahlung	IPDS (Fa. Stoe), Mo-K $\alpha$ : $\lambda = 71,07$ pm
Meßbereich	$\pm h_{\max} = 13$ ; $\pm k_{\max} = 13$ ; $\pm l_{\max} = 13$
$\Theta_{\max}$ (in grd)	28,0
F(000)	748
Absorptionskoeffizient ( $\mu$ in mm <sup>-1</sup> )	4,50
<b>Datenreduktion:</b>	
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm <i>X-SHAPE</i> [26]
Zahl der gemessenen Reflexe	17292
davon symmetrieunabhängig	274
R <sub>int</sub> ; R <sub><math>\sigma</math></sub>	0,060; 0,010
<b>Strukturverfeinerung:</b>	
Strukturbestimmung	Programm <i>SHELXS-86</i> [32]
Strukturverfeinerung	Programm <i>SHELXL-93</i> [33]
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [57]
R <sub>1</sub> für n Reflexe mit $ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$	0,038
n	255
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> ; GooF (für alle Reflexe)	0,041; 0,086; 1,119
Extinktionskoeffizient (g)	–
Restelektronendichten ( <i>max.</i> ; <i>min.</i> ) ( $\rho$ in e <sup>-</sup> · 10 <sup>6</sup> / pm <sup>3</sup> )	0,32; -0,34

**Tabelle 127:** Lageparameter für  $\beta$ -Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs <sup>a)</sup>	6c	1/4	0	1/2
B	24k	0	0,0844(4)	0,1380(4)
Cl	24k	0	0,1675(1)	0,2862(1)

<sup>a)</sup> s.o.f.(Cs) = 0,0834(4) ( $\approx$  4 von 6 Cs)

**Tabelle 128:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $\beta$ -Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs	983(9)	576(4)	U <sub>22</sub>	0	0	0
B	441(23)	408(22)	437(24)	-73(20)	0	0
Cl	973(12)	740(9)	558(8)	-248(7)	0	0

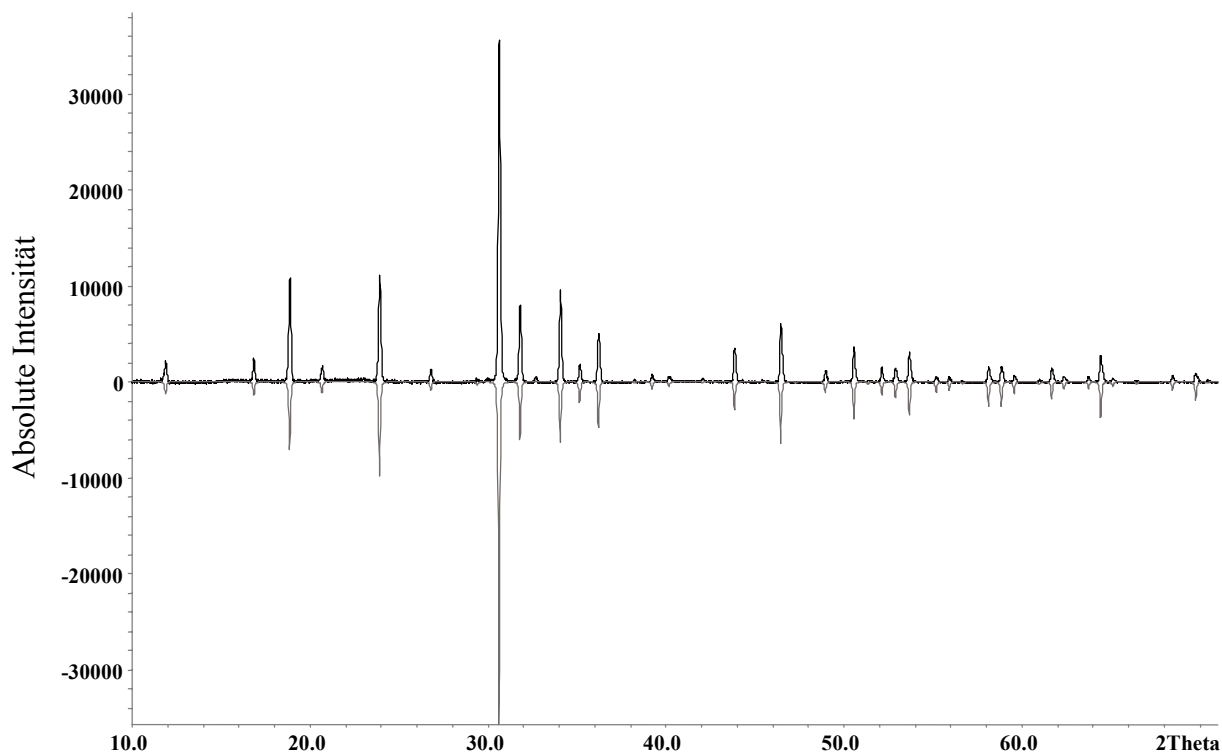
<sup>a)</sup> Für Cs, Cl und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$

**Tabelle 129:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für  $\beta$ -Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

[B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion:						
B	- B	177,5		Cs	- Cl	351,9 (4×)
	- B'	179,2 (4×)			- Cl'	388,3 (8×)
	- Cl	178,8				

**Tabelle 130:** Abweichung des [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>-Anions in  $\beta$ -Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] (Raumgruppe:  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ ) vom idealen Ikosaeder

Verbindung	r.m.s.-Wert [38]
$\beta$ -Cs <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	0,0084

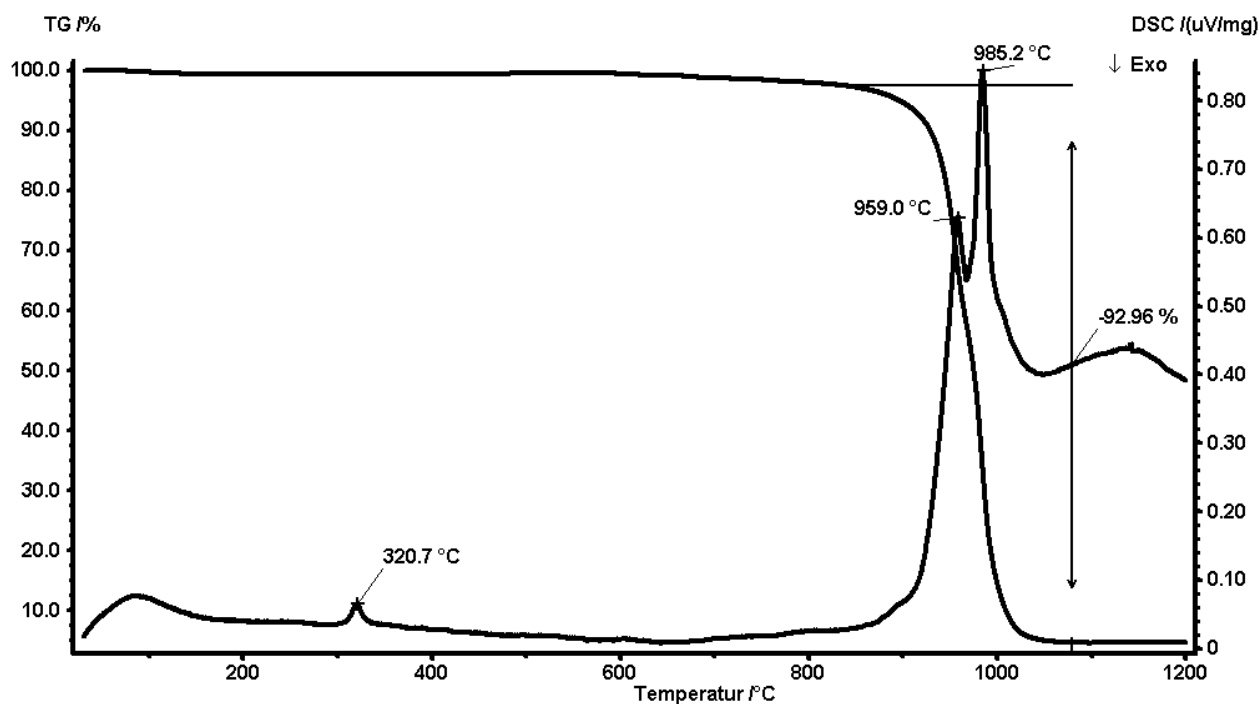


**Abb. 125:** Experimentelles (*oben*) und anhand von Einkristalldaten simuliertes (*unten*) Pulverdiffraktogramm von  $\beta$ - $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$

## 9.5 Thermoanalytische Untersuchungen an $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$ ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ )

Durch frühere Studien von *Muetterties* zur chemischen und thermischen Stabilität der perhalogenierten Caesiumsalze  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) ist wohlbekannt, daß diese Systeme durchaus sehr stabil sind. Die chemische Stabilität gegenüber verschiedenen Säuren, Basen oder auch Nucleophilen (z. B. Alkoxide,  $[\text{NH}_2]^-$ ) und Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln ist kinetisch bedingt. So soll die Verbindung  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  nach [25] bis zu einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  thermisch stabil sein und einen Zersetzungspunkt von etwa  $900^\circ\text{C}$  aufweisen. Über die thermische Stabilität des  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  ist bislang in der Literatur nichts genaues bekannt. Der thermische Abbau aller drei Verbindungen wurde deshalb mittels DTA/TG-Methoden im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und  $1200^\circ\text{C}$  verfolgt. Demnach findet der Abbau von  $\alpha$ - $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  in einem einstufigen Prozeß statt und wird von zwei endothermen Signalen in der DTA-Kurve begleitet (DTA/TG-Kurve nicht abgebildet). Bei  $180^\circ\text{C}$  ist zuerst ein endothermer Peak zu erkennen, der eine Fest-Fest-Phasenumwandlung von der  $\alpha$ - in die kubische  $\beta$ -Form (Kap. 9.3.1) vermuten läßt. Bis  $800^\circ\text{C}$  sind keine weiteren thermische Effekte zu detektieren. Eine bereits ab ca.  $600^\circ\text{C}$  kontinuierlich beginnende Massenabnahme in der TG-Kurve ist verbunden mit einem zweiten

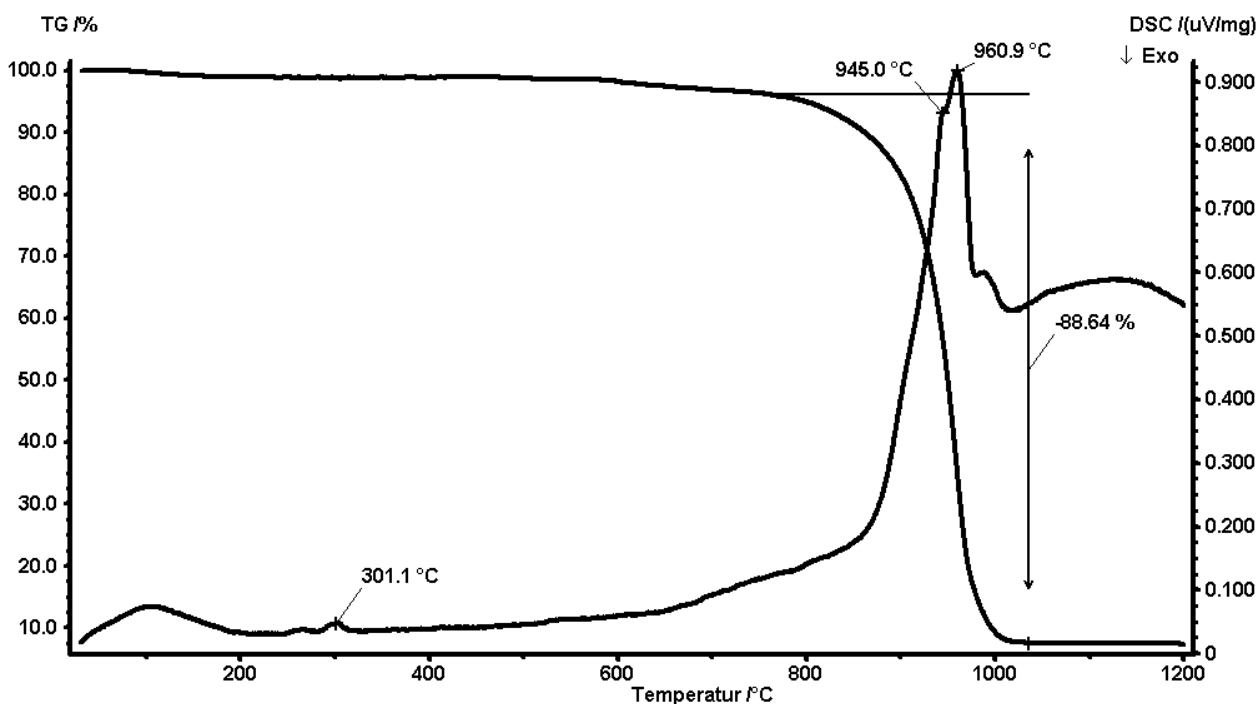
endothermen Signal in der DTA-Kurve bei 983°C, der als Zersetzungspunkt der Verbindung angesehen werden kann. Dieser einstufig verlaufende Zersetzungsprozeß ist mit einem Massenverlust von 85,6% verbunden. Betrachtet man sich das thermische Verhalten von  $\beta$ - $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (DTA/TG-Kurve nicht abgebildet), so stellt man einen Zersetzungspunkt von 961°C fest (Massenverlust: 84,8%). Im Bereich zwischen Raumtemperatur und 850°C sind dagegen keine weiteren thermischen Effekte zu beobachten.



**Abb. 126:** DTA/TG-Kurve von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  im Temperaturbereich zwischen 30 und 1200°C

Der thermische Abbau von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  erfolgt laut TG-Kurve ebenfalls einstufig (Abb. 126 und 127), wobei hier insgesamt drei endotherme DTA-Signale detektiert werden. Die ersten endothermen Peaks bei 321°C für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  und 301°C für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  (bei konstanter Masse), sind verbunden mit einer Phasenumwandlung beider Verbindungen von der trigonalen Raumtemperatur-Phase (Raumgruppe:  $R\bar{3}$ ) in eine Hochtemperatur-Phase. Diese scheint bis etwa 800°C stabil zu sein, da keine weiteren thermischen Effekte bis zu diesem Temperaturpunkt beobachtbar sind. Die in beiden Fällen jedoch schon ab ca. 800°C kontinuierlich beginnende Massenabnahme in der TG-Kurve ist zusätzlich mit zwei weiteren endothermen Signalen bei 959 und 985°C für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  (Massenverlust: 92,3%) bzw. bei 945 und 961°C für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  (Massenverlust: 88,6%) in der DTA-Kurve verknüpft. Dabei handelt es sich offenbar um die thermischen Zersetzungspunkte für die jeweilige Verbindung. Bis 1200°C sind keine weiteren Effekte mehr beobachtbar. Die thermischen Stabilitäten der

Salze  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) sind demnach vergleichbar und übertreffen sogar noch die Stabilität des Dodekahydro-*closo*-Dodekaborats  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (siehe Kap. 3.4.2). Der nach den DTA-Untersuchungen verbliebene grau-schwarz glänzende, jedoch porös wirkende Rückstand erwies sich nach Ausweis von röntgenographischen Pulverdiffraktometer-Untersuchungen ebenfalls als amorph.

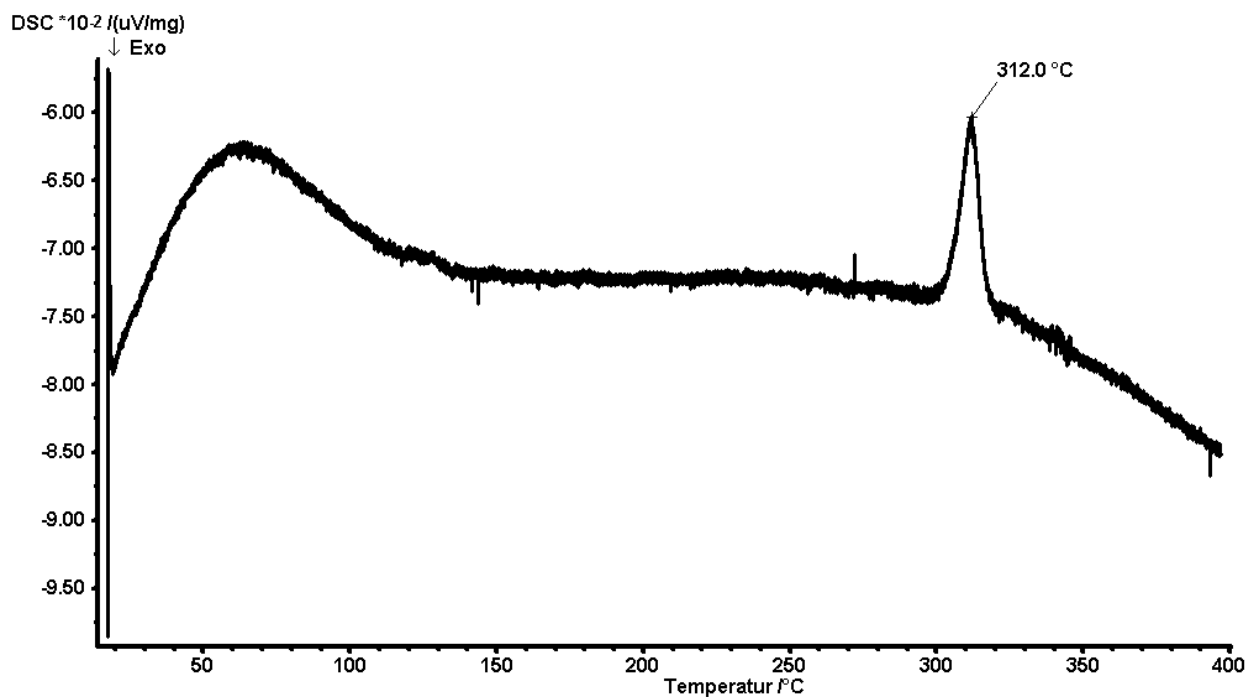


**Abb. 127:** DTA/TG-Kurve von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  im Temperaturbereich zwischen 30 und 1200°C

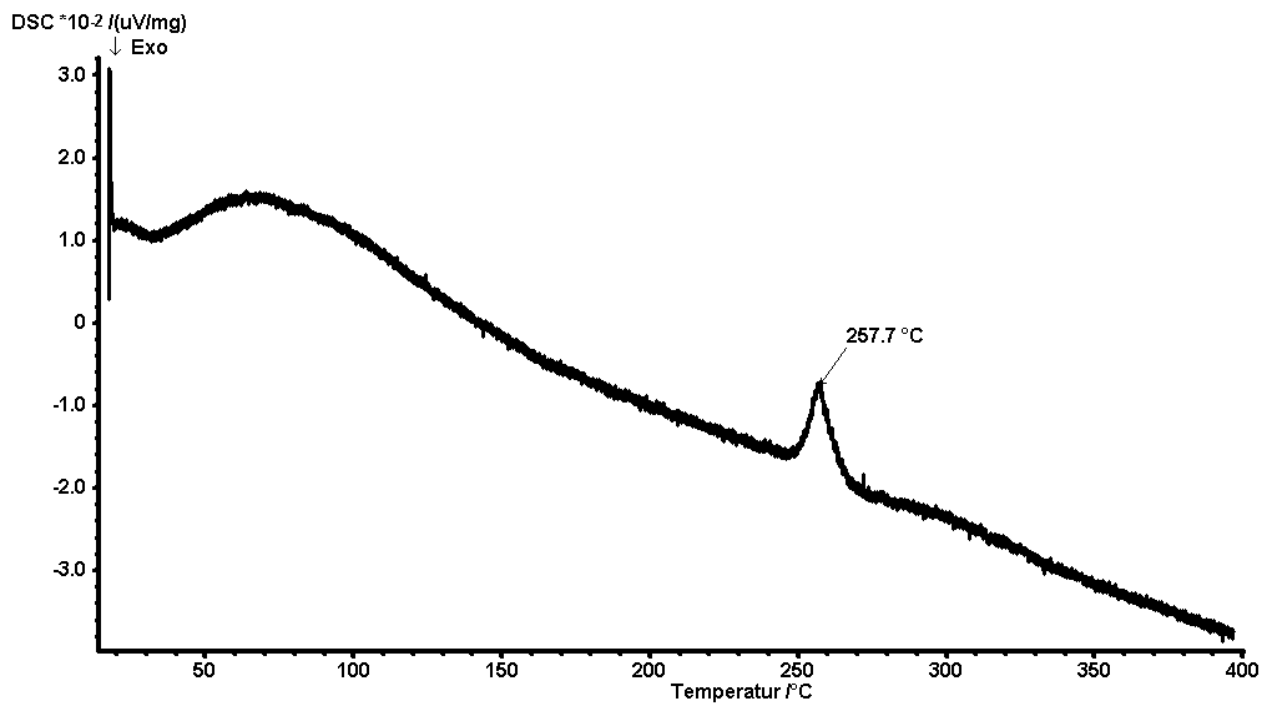
Auch in diesem Fall könnten DTA/TG-Untersuchungen gekoppelt an einem Massenspektrometer genauen Aufschluß über den thermischen Zersetzungsmechanismus geben. Die massenspektroskopische Analyse der während des thermischen Abbaus abgegebenen Gase sollte dabei zu dieser Fragestellung mehr Klarheit bringen. Diese Untersuchungen stehen noch aus. Zwar muß die Frage nach der chemischen Zusammensetzung des DTA-Rückstandes auch hier unbeantwortet bleiben, es wird aber vermutet, daß bei höheren Temperaturen monomere Bortrihalogenid-Einheiten ( $\text{BX}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) abgespalten werden, so daß analog zur thermischen Zersetzung des Caesium-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborats  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  entweder elementares Bor bzw. borreiche amorphe Caesiumboride oder ein Gemisch aus beidem entsteht.

Um die Phasenumwandlung der bei Raumtemperatur offenbar thermodynamisch stabilen trigonalen Modifikationen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  in die Hochtemperatur-Formen genauer zu untersuchen, wurden zusätzlich DSC-Messungen durchgeführt. Die Abbildungen 128 und 129 zeigen die DSC-Aufheizkurven von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Es wird ein

scharfer endothermer Peak bei 312 bzw. 258°C für die jeweilige Verbindung detektiert, welcher die Umwandlung in die Hochtemperatur-Phase anzeigt.

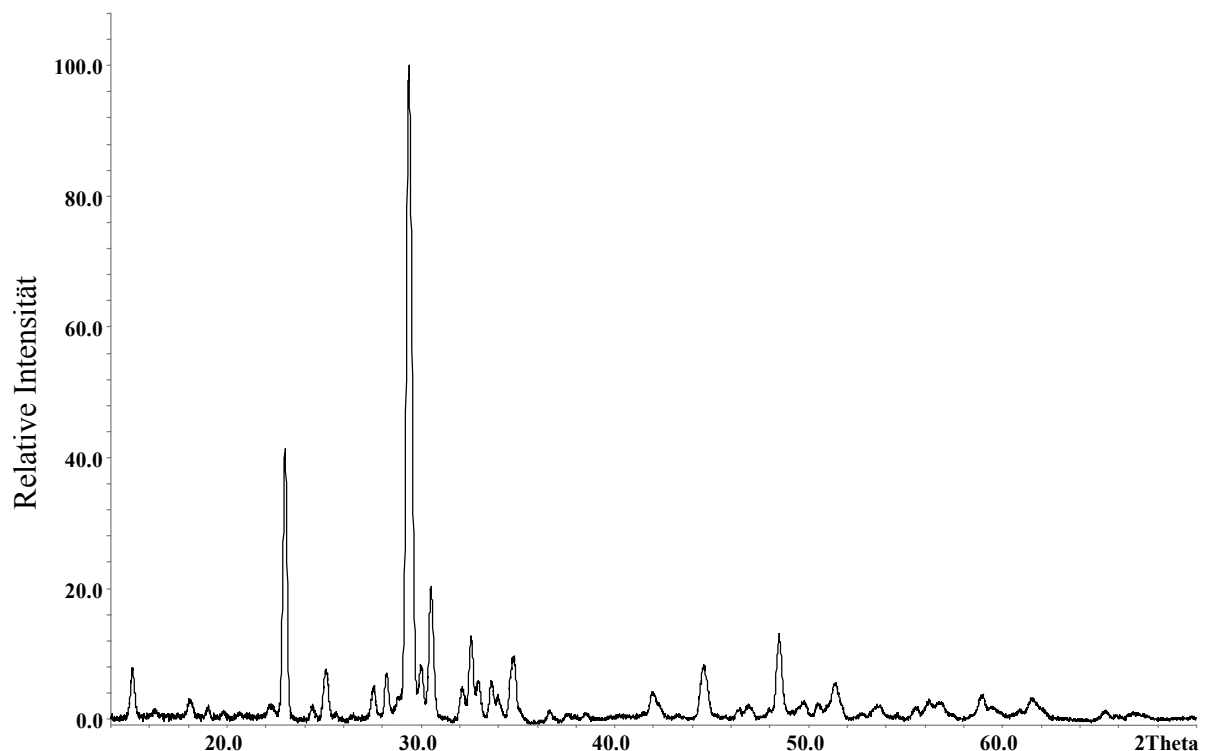


**Abb. 128:** DSC-Aufheizkurve von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] im Temperaturbereich zwischen 20 und 400°C (Aufheizrate: 10°C/min)



**Abb. 129:** DSC-Aufheizkurve von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>] im Temperaturbereich zwischen 20 und 400°C (Aufheizrate: 10°C/min)

In den DSC-Abkühlkurven (nicht abgebildet) werden keine entsprechenden Rückumwandlungspeaks mehr detektiert. Es wurde deshalb anfangs vermutet, daß es sich dabei um eine irreversible Phasenumwandlung handelt. Die Untersuchung des nun mehr mikrokristallinen Rückstands mittels Pulverdiffraktometrie bestätigt zuerst auch diese Vermutung. Das im Falle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  zu beobachtende Diffraktogramm konnte nach mehreren Versuchen schließlich im kubischen Kristallsystem ( $a = 2187,8(7) \text{ pm}$ ) indiziert werden (Abb. 130). Die großen Halbwertsbreiten der Reflexe, was ein Zeichen von schlechter Kristallinität der vermessenen Substanz ist, erschwerte die primäre Indizierung allerdings ganz wesentlich.



**Abb. 130:** Experimentelles Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  aufgenommen direkt nach dem Abkühlen der DSC-Probe auf Raumtemperatur

Die selbe Pulverprobe wurde über einen längeren Zeitraum röntgenographisch bei Raumtemperatur untersucht. Hierbei konnte tatsächlich eine langsame Rückumwandlung in die trigonale Anfangsphase beobachtet werden (siehe dazu Kap. 9.7). Die Rückumwandlung von  $\beta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  findet also demzufolge mit einer sehr großen Hysterese, jedoch über zwei verschiedene, thermodynamisch nicht stabile Zwischenphasen statt. Darin liegt wohl auch der Grund, weshalb im DSC-Experiment beim Abkühlen auf Raumtemperatur kein thermischer Effekt mehr zu detektieren ist.

## 9.6 Temperaturabhängige röntgenographische Untersuchungen am Einkristall von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$

Wie bereits schon erwähnt, belegen DTA/TG-Untersuchungen die Existenz von Hochtemperatur-Phasen für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Dies läßt vermuten, daß es sich dabei eventuell um zu  $\beta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  analoge, kubische Phasen im  $\text{W}_3\text{O}$ -Typ handelt (siehe Kap. 9.4). Um dies jedoch eindeutig zu klären, bedarf es temperaturabhängiger röntgenographischer Experimente. Im Falle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  wurde dieser Sachverhalt eingehend untersucht. Erste Intensitätsdatensammlungen am Einkristall von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  bei  $100^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  belegen noch die Stabilität der trigonalen Phase bei diesen Temperaturen (Strukturbeschreibung, siehe Kap. 9.3.1). Die Strukturen konnten aus den Hochtemperatur-Intensitätsdatensätzen in der Raumgruppe  $\text{R}\bar{3}$  gelöst und verfeinert werden (Tab. 131 – 137), ohne daß sich eine dynamische Fehlordnung an den Positionen der Caesium- bzw. Bor- und Bromatomen bemerkbar gemacht hätte. Die genaue Analyse der röntgenographischen Daten läßt bemerken, daß sich mit zunehmender Temperatur die anisotropen Temperaturfaktoren aller Atome vergrößern, wobei die Schweratome Caesium und Brom im Vergleich zu den "leichten" Boratomen stärker thermisch ausgelenkt werden. Die größte thermische Auslenkung aus der Ideallage erfährt hierbei Cs1 ( $U_{\text{iso}} = 655(2) \text{ pm}^2$  bei Raumtemperatur bzw.  $1083(10) \text{ pm}^2$  bei  $200^\circ\text{C}$ ). Auch fällt auf, daß sich die Gitterkonstanten im Bereich zwischen Raumtemperatur und  $100^\circ\text{C}$  mit zunehmender Temperatur verkleinern. Am stärksten betroffen davon ist die Gitterkonstante  $c$ , welche von  $4766 \text{ pm}$  (bei Raumtemperatur) auf  $4717 \text{ pm}$  (bei  $100^\circ\text{C}$ ) absinkt, also um  $49 \text{ pm}$  kleiner wird. Dies ist verbunden mit einer negativen thermischen Ausdehnung. Ebenso zeigt auch die  $ab$ -Ebene im Bereich zwischen Raumtemperatur und  $100^\circ\text{C}$  eine geringfügig negative thermische Ausdehnung (siehe Tab. 127). Im Bereich zwischen  $100$  und  $200^\circ\text{C}$  sind die Effekte nur noch marginal. Während die  $c$ -Achse weiterhin eine negative thermische Ausdehnung erfährt, beobachtet man für die  $ab$ -Ebene nunmehr eine positive.

Der Versuch, den selben Kristall langsam auf  $300^\circ\text{C}$  aufzuheizen, um einen weiteren Intensitätsdatensatz zu erhalten, schlug fehl. Bereits nach kurzer Zeit sind auf der Image Plate keine Reflexe mehr zu detektieren, sondern nur noch Debye-Scherrer-Ringe, die nunmehr auf eine polykristalline Pulverprobe hindeuten. Die in diesem Temperaturbereich beginnende Phasenumwandlung verläuft also sehr drastisch ab, so daß dies mit der Zerstörung des Einkristalls verbunden ist. Somit wird ersichtlich, daß sich die Hochtemperatur-Phasen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) nur mit Methoden der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie erfassen lassen.



**Tabelle 131:** Kristallographische Daten von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] bei 100° und 200°C

<b>Kristallographische Daten:</b>		
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	R $\bar{3}$ (Nr. 148)	
Gitterkonstanten: a (in pm)	994,56(11)	999,15(12)
c (in pm)	4716,9(9)	4714,5(9)
Zahl der Formeleinheiten	6	
berechnete Dichte (D <sub>x</sub> in g/cm <sup>3</sup> )	3,340	3,311
molares Volumen (V <sub>m</sub> in cm <sup>3</sup> /mol)	405,55	409,09
<b>Meßparameter:</b>		
Meßtemperatur (in °C)	100(1)	200(1)
Meßgerät, Strahlung	IPDS (Fa. Stoe), Mo-K $\alpha$ : $\lambda = 71,07$ pm	
Meßbereich	$\pm h_{\max} = 9$ ; $\pm k_{\max} = 9$ ; $\pm l_{\max} = 46$	
$\Theta_{\max}$ (in grd)	21,0	
F(000)	3540	
Absorptionskoeffizient ( $\mu$ in mm <sup>-1</sup> )	20,50	20,32
<b>Datenreduktion:</b>		
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm <i>X-SHAPE</i> [26]	
Zahl der gemessenen Reflexe	4095	5868
davon symmetrieunabhängig	948	958
R <sub>int</sub> ; R <sub><math>\sigma</math></sub>	0,061; 0,046	0,054; 0,038
<b>Strukturverfeinerung:</b>		
Strukturbestimmung	Programm <i>SHELXS-86</i> [32]	
Strukturverfeinerung	Programm <i>SHELXL-93</i> [33]	
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [57]	
R <sub>1</sub> für n Reflexe mit $ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$	0,032	0,037
n	688	694
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> ; GooF (für alle Reflexe)	0,049; 0,075; 0,991	0,058; 0,091; 1,025
Extinktionskoeffizient (g)	–	–
Restelektronendichten ( <i>max.</i> ; <i>min.</i> ) ( $\rho$ in e <sup>-</sup> · 10 <sup>6</sup> / pm <sup>3</sup> )	1,16; -0,91	1,11; -1,07

**Tabelle 132:** Lageparameter für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] bei 100°C

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs1	<i>6c</i>	0	0	0,21191(4)
Cs2	<i>6c</i>	0	0	0,37322(3)
B1	<i>18f</i>	0,188(1)	0,135(1)	0,4927(3)
B2	<i>18f</i>	0,032(1)	0,116(1)	0,4712(3)
B3	<i>18f</i>	0,181(1)	0,032(1)	0,0071(3)
B4	<i>18f</i>	0,095(1)	0,114(1)	0,0292(3)
Br1	<i>18f</i>	0,4019(1)	0,2919(1)	0,48443(3)
Br2	<i>18f</i>	0,0681(1)	0,2485(1)	0,43830(3)
Br3	<i>18f</i>	0,3893(2)	0,0730(2)	0,01595(3)
Br4	<i>18f</i>	0,1991(2)	0,2411(2)	0,06150(3)

**Tabelle 133:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> (U<sub>ij</sub>/pm<sup>2</sup>) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] bei 100°C

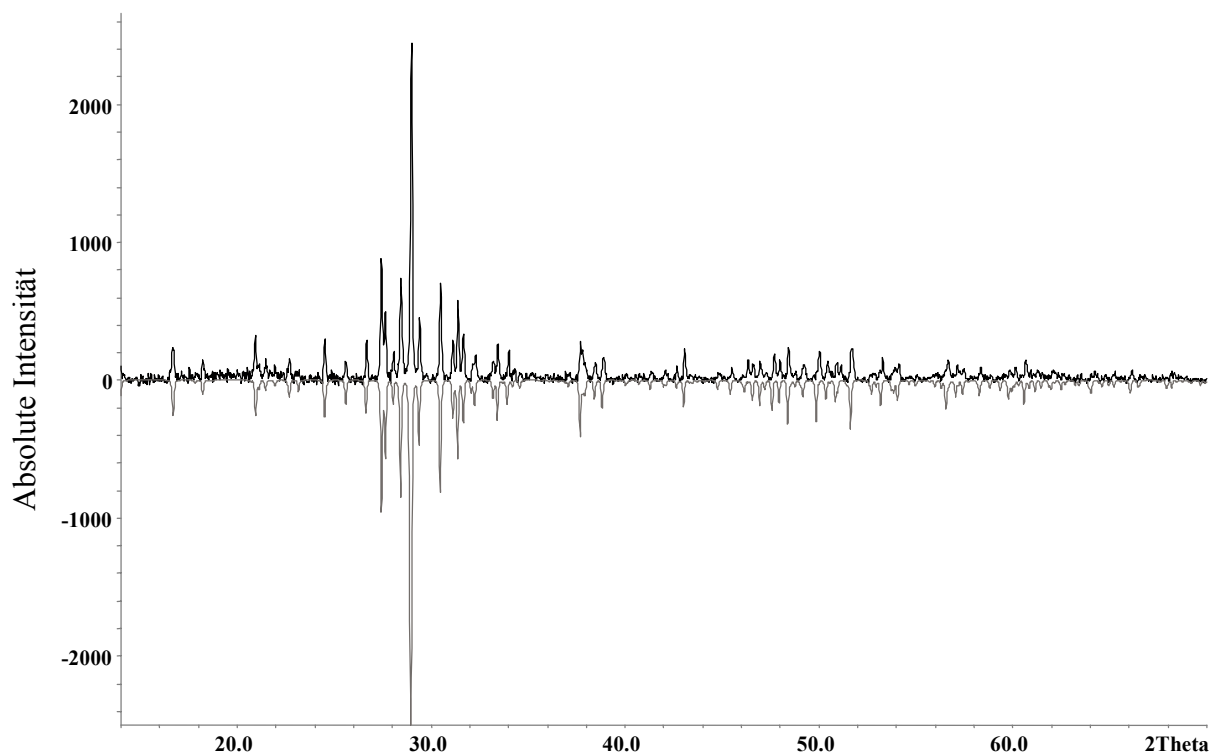
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs1	773(7)	U <sub>11</sub>	1075(17)	0	0	½U <sub>11</sub>
Cs2	572(6)	U <sub>11</sub>	467(9)	0	0	½U <sub>11</sub>
B1	320(72)	369(71)	372(87)	-74(62)	18(62)	55(60)
B2	414(78)	390(78)	344(90)	116(63)	-16(64)	243(64)
B3	315(66)	399(75)	481(89)	2(66)	84(62)	183(60)
B4	503(79)	347(73)	383(74)	-110(57)	-78(60)	263(69)
Br1	374(7)	571(8)	547(9)	49(7)	32(6)	83(6)
Br2	647(8)	473(7)	348(8)	75(6)	-1(6)	253(7)
Br3	356(7)	681(9)	712(10)	52(7)	-29(6)	280(7)
Br4	720(9)	600(9)	471(8)	-196(7)	-172(7)	293(7)

<sup>a)</sup> Für Cs, Br und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$

**Tabelle 134:** Interatomare Abstände für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  bei  $100^\circ\text{C}$ 

$[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Anion:

B1	– B1	177,2	(2×)	B2	– B1	179,2	
	– B2	179,2			– B1'	180,4	
	– B2'	180,4			– B2	181,1	(2×)
	– B2''	182,2			– B1''	182,2	
	– Br1	196,2			– Br2	192,3	
B3	– B4	178,8		B4	– B3	178,8	
	– B4'	180,7			– B4	179,9	(2×)
	– B3	181,1	(2×)		– B3'	180,7	
	– B4''	182,2			– B3''	182,2	
	– Br3	193,0			– Br4	192,9	
Cs1	– Br2	374,5	(3×)	Cs2	– Br3	376,8	(3×)
	– Br1	380,5	(3×)		– Br2	379,0	(3×)
	– Br1'	436,3	(3×)		– Br4	391,1	(3×)
					– Br3'	397,0	(3×)



**Abb. 131:** Experimentelles (*oben*) und anhand von Einkristalldaten simuliertes (*unten*) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  bei  $100^\circ\text{C}$

**Tabelle 135:** Lageparameter für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] bei 200°C

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs1	<i>6c</i>	0	0	0,21247(6)
Cs2	<i>6c</i>	0	0	0,37309(4)
B1	<i>18f</i>	0,186(1)	0,135(1)	0,4936(3)
B2	<i>18f</i>	0,031(1)	0,117(1)	0,4707(3)
B3	<i>18f</i>	0,182(1)	0,032(1)	0,0071(3)
B4	<i>18f</i>	0,092(1)	0,113(1)	0,0291(3)
Br1	<i>18f</i>	0,4003(2)	0,2909(2)	0,48453(3)
Br2	<i>18f</i>	0,0676(2)	0,2475(2)	0,43835(3)
Br3	<i>18f</i>	0,3874(2)	0,0718(2)	0,01586(3)
Br4	<i>18f</i>	0,1984(2)	0,2399(2)	0,06140(3)

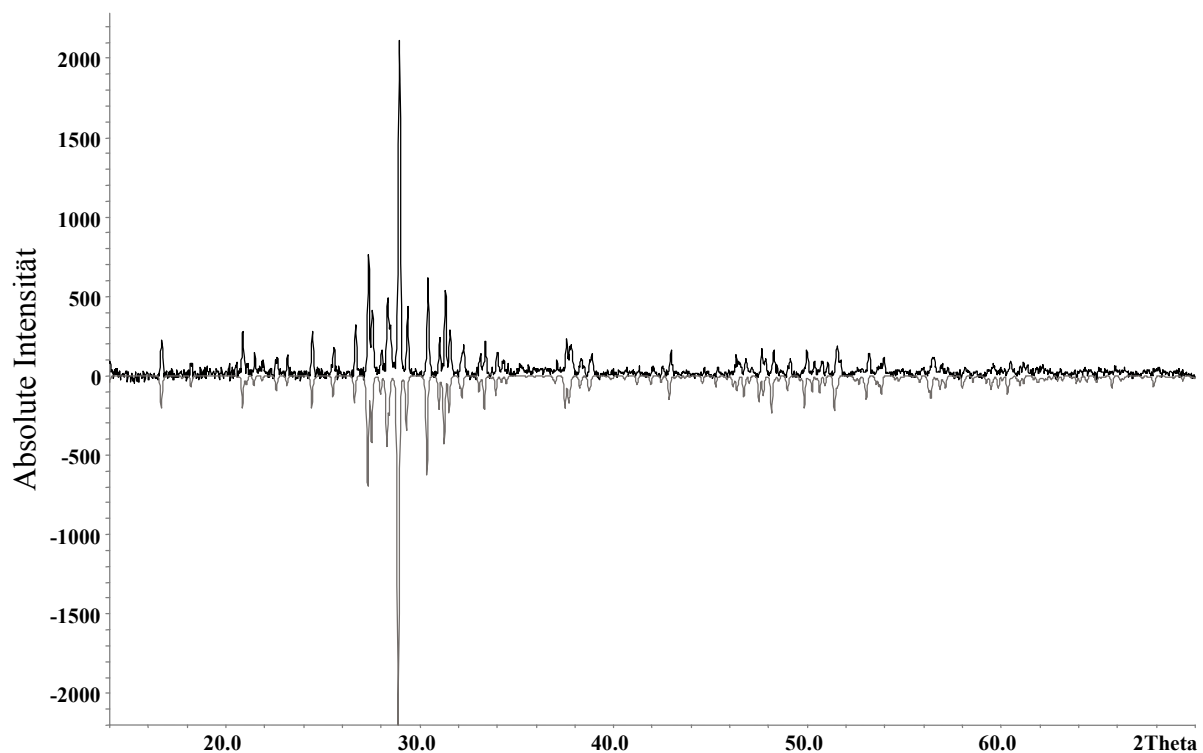
**Tabelle 136:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> (U<sub>ij</sub>/pm<sup>2</sup>) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] bei 200°C

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs1	1083(10)	U <sub>11</sub>	1484(24)	0	0	½U <sub>11</sub>
Cs2	776(7)	U <sub>11</sub>	616(11)	0	0	½U <sub>11</sub>
B1	472(83)	467(83)	483(98)	-100(71)	-67(70)	213(72)
B2	470(79)	492(82)	445(92)	169(64)	83(65)	246(67)
B3	454(73)	455(79)	526(93)	-36(69)	20(67)	201(64)
B4	457(76)	450(77)	454(84)	-74(62)	-57(61)	193(68)
Br1	491(8)	778(10)	760(11)	77(8)	48(7)	112(7)
Br2	889(10)	652(9)	495(9)	116(7)	-3(7)	358(8)
Br3	491(8)	910(11)	968(13)	65(9)	-44(8)	384(8)
Br4	955(11)	808(11)	624(10)	-273(8)	-245(9)	391(9)

<sup>a)</sup> Für Cs, Br und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$

**Tabelle 137:** Interatomare Abstände für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] bei 200°C

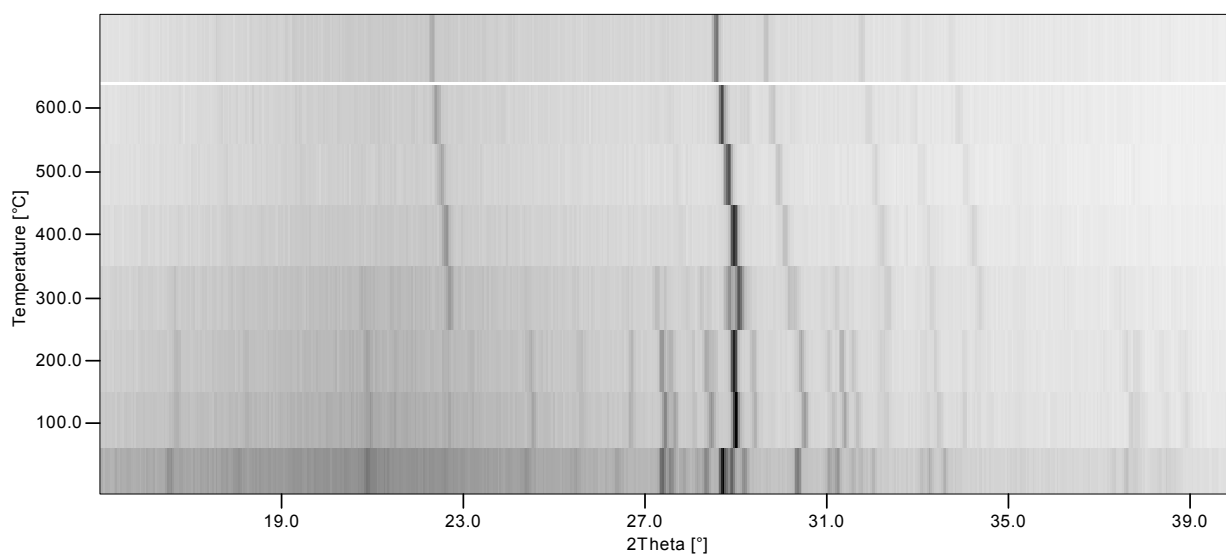
[B <sub>12</sub> Br <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion:						
B1	– B2	177,3		B2	– B1	177,3
	– B2'	178,5			– B1'	178,5
	– B1	180,4 (2×)			– B2	179,4 (2×)
	– B2''	181,6			– B1''	181,6
	– Br1	194,9			– Br2	194,7
B3	– B4	178,6		B4	– B3	178,6
	– B3	179,0 (2×)			– B3'	179,9
	– B4'	179,9			– B3''	181,7
	– B4''	181,7			– B4	182,1 (2×)
	– Br3	194,8			– Br4	191,9
Cs1	– Br2	372,6 (3×)		Cs2	– Br3	375,6 (3×)
	– Br1	377,4 (3×)			– Br2	378,4 (3×)
	– Br1'	434,3 (3×)			– Br4	388,4 (3×)
					– Br3'	395,9 (3×)

**Abb. 132:** Experimentelles (*oben*) und anhand von Einkristalldaten simuliertes (*unten*) Pulverdiffraktogramm von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] bei 200°C

Es wird keine signifikante Änderung der intramolekularen Bindungsabstände im  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Anion in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet (Tab. 134 und 137). Die mit steigender Temperatur immer stärker werdende molekulare Libration im Kristall erklärt jedoch die geringfügige Abweichung der intramolekularen Bor-Bor- bzw. Bor-Brom-Abstände verglichen mit den Daten bei Raumtemperatur (Kap. 9.3.3).

## 9.7 Temperaturabhängige Untersuchungen an $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  wurde die Phasenumwandlung im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und  $800^\circ\text{C}$  mittels *in-situ*-Röntgen-Pulverdiffraktometrie in einer offenen Quarzglas Kapillare untersucht (Abb. 133). Die bei  $100$  und  $200^\circ\text{C}$  gemessenen Diffraktogramme belegen die Stabilität der trigonalen Phase (Raumgruppe:  $R\bar{3}$ ) und bestätigen zusätzlich die Resultate aus den temperaturabhängigen Einkristallmessungen. Das bei  $300^\circ\text{C}$  gemessene Diffraktogramm zeigt neben den Reflexen der trigonalen Phase auch schon Reflexe der Hochtemperatur-Phase. Ab  $400^\circ\text{C}$  sind nur noch die Reflexe der Hochtemperatur-Form von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  zu detektieren. Im Vergleich zu den bei niedrigeren Temperaturen gemessenen Diffraktogrammen sind die ab  $400^\circ\text{C}$  gemessenen "linienärmer", was unter anderem ein Hinweis auf eine kubische Phase ist. Das bei  $800^\circ\text{C}$  gemessene Pulverdiffraktogramm weist überhaupt keine Reflexe mehr auf, wobei dies wahrscheinlich auf das Schmelzen der Substanz zurückführbar sein könnte.

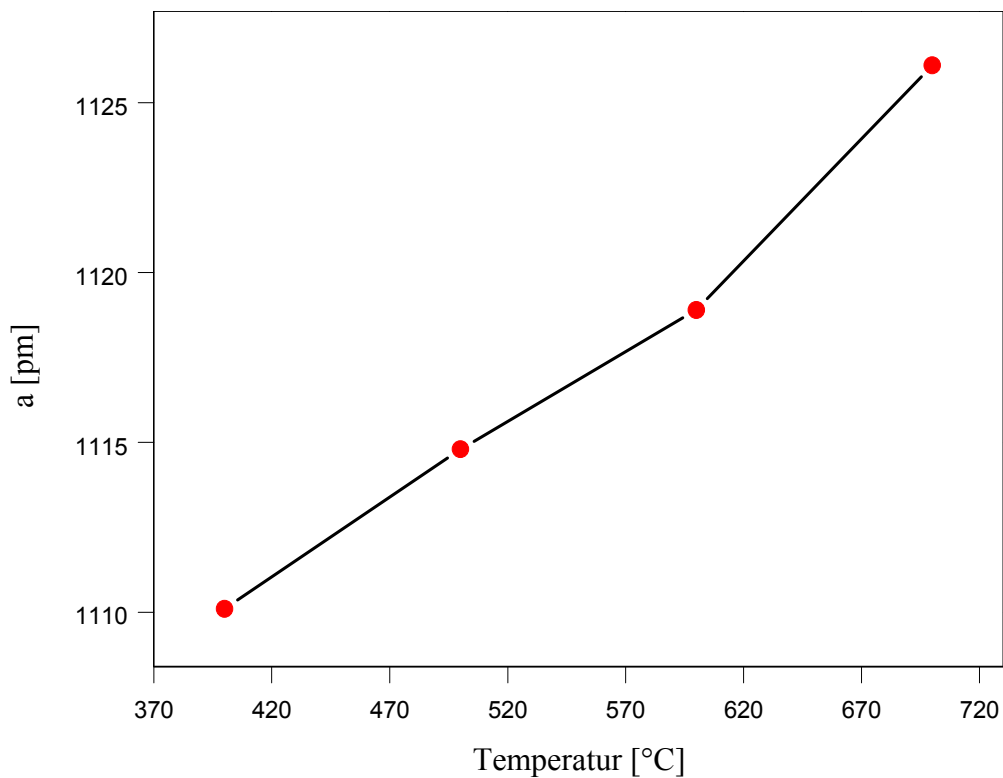


**Abb. 133:** Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  im Bereich zwischen Raumtemperatur und  $700^\circ\text{C}$  gemessen im Aufheizmodus in einer offenen Quarzglas Kapillare

Alle im Temperaturbereich zwischen 400 und 700°C gemessenen Diffraktogramme konnten eindeutig im kubischen Kristallsystem indiziert werden. Mit steigender Temperatur wird hier eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren  $2\theta$ -Werten bemerkt, was mit einer Vergrößerung der kubischen Gitterkonstanten ( $a$ ) bzw. des molaren Volumens ( $V_m$ ) zu vereinbaren ist (siehe Tab. 138). Die thermische Ausdehnung verläuft in diesem Temperaturbereich also positiv und linear (Abb. 134).

**Tabelle 138:** Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante ( $a$ ) und des molaren Volumens ( $V_m$ ) in der kubischen Hochtemperatur-Phase von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  (Pulverdaten)

Temperatur (°C)	$a$ (pm)	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /mol)
400	1110,1(3)	411,91
500	1114,8(4)	417,16
600	1118,9(4)	421,78
700	1126,1(3)	429,98



**Abb. 134:** Verlauf der kubischen Gitterkonstanten ( $a$ /pm) in Abhängigkeit von der Temperatur in der Hochtemperatur-Phase von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$

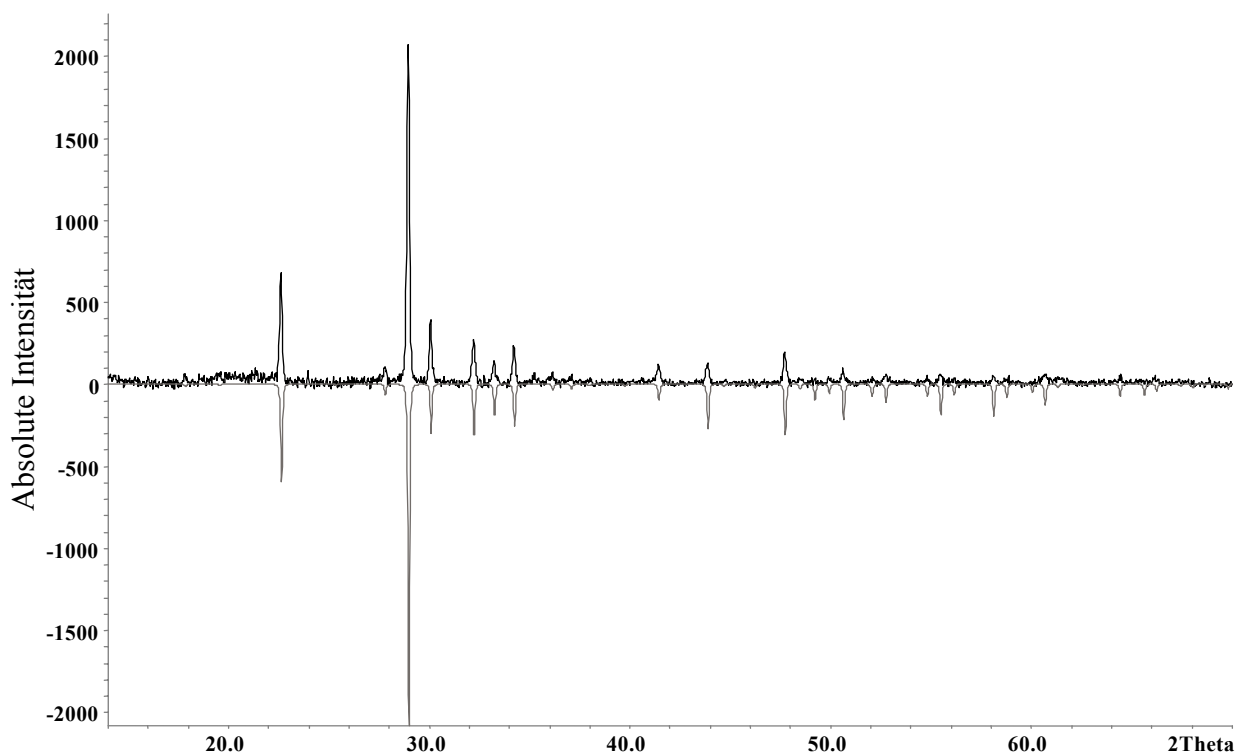
Die temperaturabhängigen Pulverdiffraktometer-Untersuchungen belegen die Existenz der erstaunlicherweise ebenfalls dichteren isotypen kubischen Hochtemperaturphase auch für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  im Defekt- $\text{W}_3\text{O}$ -Typ (Raumgruppe:  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ ;  $Z = 2$ ).

Die Lageparameter für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  bei  $400^\circ\text{C}$  wurden graphisch ermittelt, wobei als Startwerte die Atomkoordinaten von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  im Defekt- $\text{W}_3\text{O}$ -Strukturtyp (siehe Kap. 9.4.2) verwendet wurden. In Tabelle 139 sind die Lageparameter für die Hochtemperatur-Phase von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  bei  $400^\circ\text{C}$  aufgelistet.

**Tabelle 139:** Lageparameter für die Hochtemperatur-Phase von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  bei  $400^\circ\text{C}$

	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
$\text{Cs}^{\text{a)}$	6c	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{2}$
B	24k	0	0,081	0,131
Br	24k	0	0,169	0,284

<sup>a)</sup> Besetzungswahrscheinlichkeit auf  $\frac{2}{3}$  fixiert

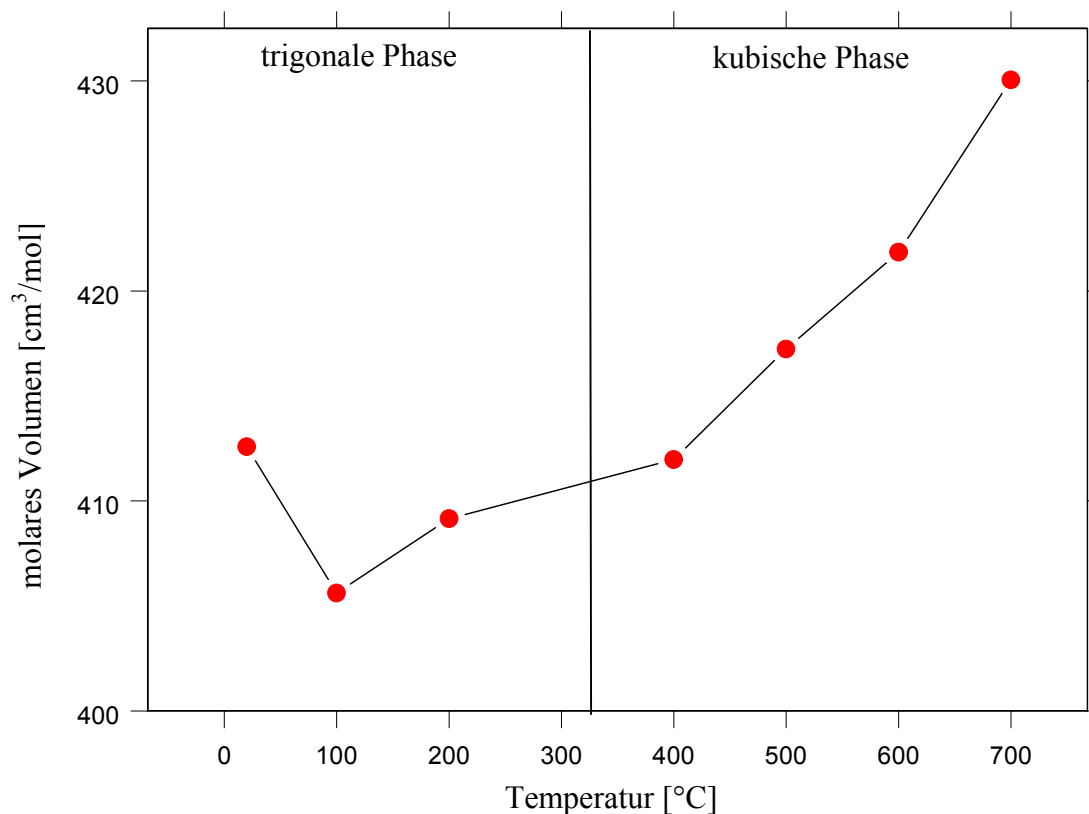


**Abb. 135:** Experimentelles (*oben*) und anhand der Lageparameter von Tabelle 139 simuliertes (*unten*) Pulverdiffraktogramm der Hochtemperatur-Form von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  bei  $400^\circ\text{C}$

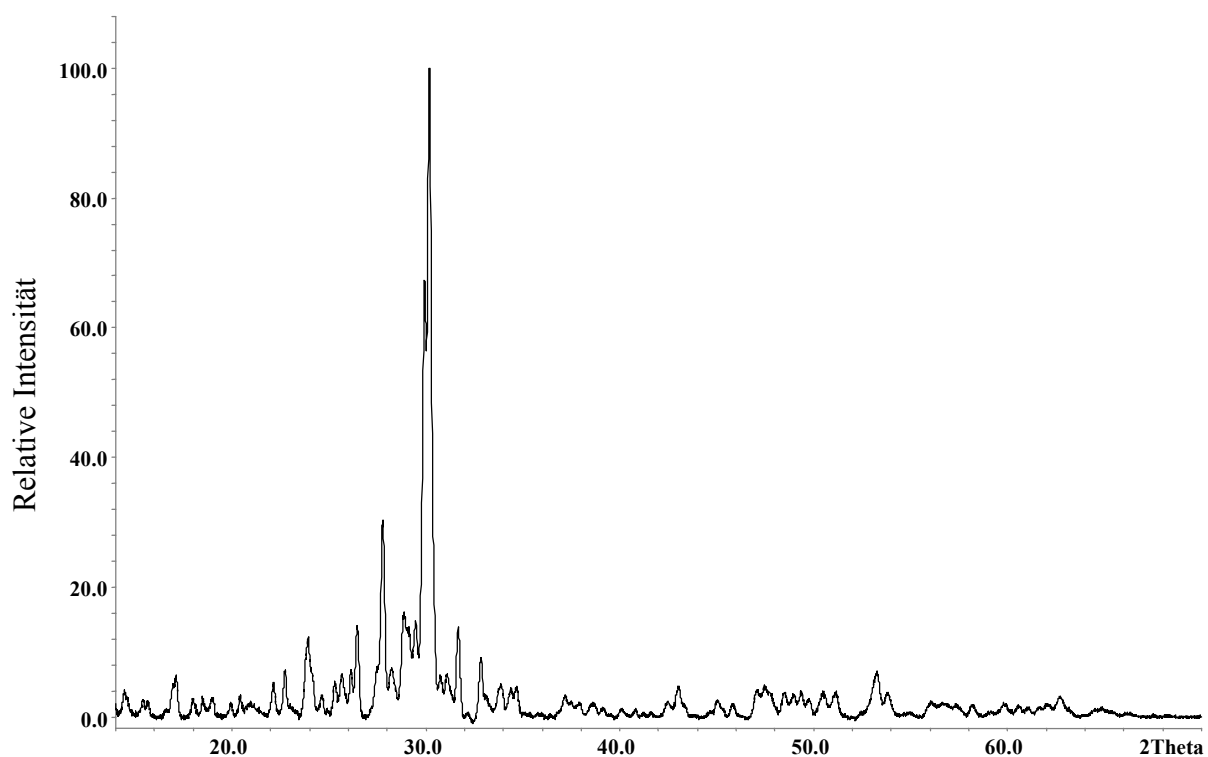


Eine statistische Besetzung der Caesium-Lage zu nur 2/3 wurde bei der Simulation natürlich ebenfalls mitberücksichtigt. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellem und simuliertem Pulverdiffraktogramm bestätigt zusätzlich das gewählte Strukturmodell. Die für die Hochtemperatur-Modifikation von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  (bei 400°C) ermittelten Caesium-Brom-Abstände befinden sich im Bereich zwischen 369 (4×) und 412 pm (8×), und verleihen  $\text{Cs}^+$  eine Koordinationszahl von zwölf in Form eines Kuboktaeders, während die Bor-Brom-Abstände innerhalb des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Clusters mit etwa 196 pm, genauso wie die Bor-Bor-Abstände mit etwa 180 pm im zu erwartenden Rahmen liegen.

Hochtemperatur-Modifikationen weisen meist eine höhere Symmetrie sowie weniger Atome in der Elementarzelle auf als Tieftemperaturformen. Im Falle der Salze  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  (X = Br, I) ist die Symmetrie der Hochtemperatur-Phasen ( $\beta$ -Form) tatsächlich höher, hier also kubisch P gegenüber trigonal R für die  $\alpha$ -Form. Während in der trigonalen Raumtemperatur-Form je zwei röntgenographisch unterschiedliche  $\text{Cs}^+$ -Kationen und  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Clusteranionen vorliegen, so sind in der kubischen Hochtemperatur-Form nur noch kristallographisch identische Caesium-Teilchen und  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Einheiten in der Elementarzelle vorhanden. Zusätzlich ist die Lage des Caesiumatoms statistisch nur zu 2/3 besetzt. Da jedoch zwischen den Raumgruppen  $R\bar{3}$  und  $\text{Pm}\bar{3}n$  keine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung existiert, handelt es sich hierbei um eine rekonstruktive Phasenumwandlung *erster Ordnung*. Beim Abkühlen der Hochtemperatur-Form von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  auf Raumtemperatur ist nun ersichtlich, daß die Rückumwandlung mit einer großen Hysterese verläuft. Es kann anhand von pulverdiffraktometrischen Untersuchungen belegt werden, daß beim Abkühlen der Übergang von der ungeordneten Hochtemperatur-Form in die geordnete Raumtemperatur-Form nicht direkt, sondern zuerst über eine dritte, ebenfalls jedoch kubische Phase ( $\gamma$ - $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ ) verläuft (siehe dazu Abb. 130 und 138). Schließlich wurde noch festgestellt, daß diese metastabil ist und nach mehreren Tagen nochmals eine weitere Umwandlung in eine vierte, niedriger symmetrische Modifikation ( $\delta$ - $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ , siehe Abb. 137) einsetzt. Diese bleibt nun für einige Zeit "stabil" ehe die Rückumwandlung in die trigonale Anfangsphase ( $\alpha$ - $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ ) stattfindet. Versuche, die Pulverdiffraktogramme der  $\delta$ -Phase eindeutig zu indizieren, um Metrik und Gitterkonstanten zu bestimmen, schlugen jedoch aufgrund der großen Halbwertsbreiten der Reflexe bislang fehl.



**Abb. 136:** Verlauf des molaren Volumens in Abhängigkeit von der Temperatur für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  im Bereich zwischen Raumtemperatur und  $700^\circ\text{C}$  (Aufheizmodus)



**Abb. 137:** Experimentelles Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  aufgenommen zwei Wochen nach dem Abkühlen der DSC-Probe auf Raumtemperatur ( $\delta$ -Phase)

## 9.8 $\gamma$ - $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$

Es wurden ausgewählte Einkristalle von  $\beta$ - $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  in mehreren Zyklen von  $-150$  bis  $400^\circ\text{C}$  aufgeheizt und bei Raumtemperatur wieder abgekühlt, wobei hier die Einkristalle tatsächlich noch erhalten blieben. Anhand röntgenographischer Einkristalldaten war es nun möglich die Struktur einer weiteren Modifikation von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  aufzuklären. Dabei handelt es sich um eine beim Abkühlen der Hochtemperatur-Phase erhältliche, teilgeordnete Phase ( $\equiv \gamma$ - $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ ).

### 9.8.1 Strukturbeschreibung

$\gamma$ - $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  kristallisiert kubisch in der Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$  (Nr. 230) mit  $a = 2102,2(3)$  pm und  $Z = 16$  (vgl. Tab. 140 und Abb. 138).

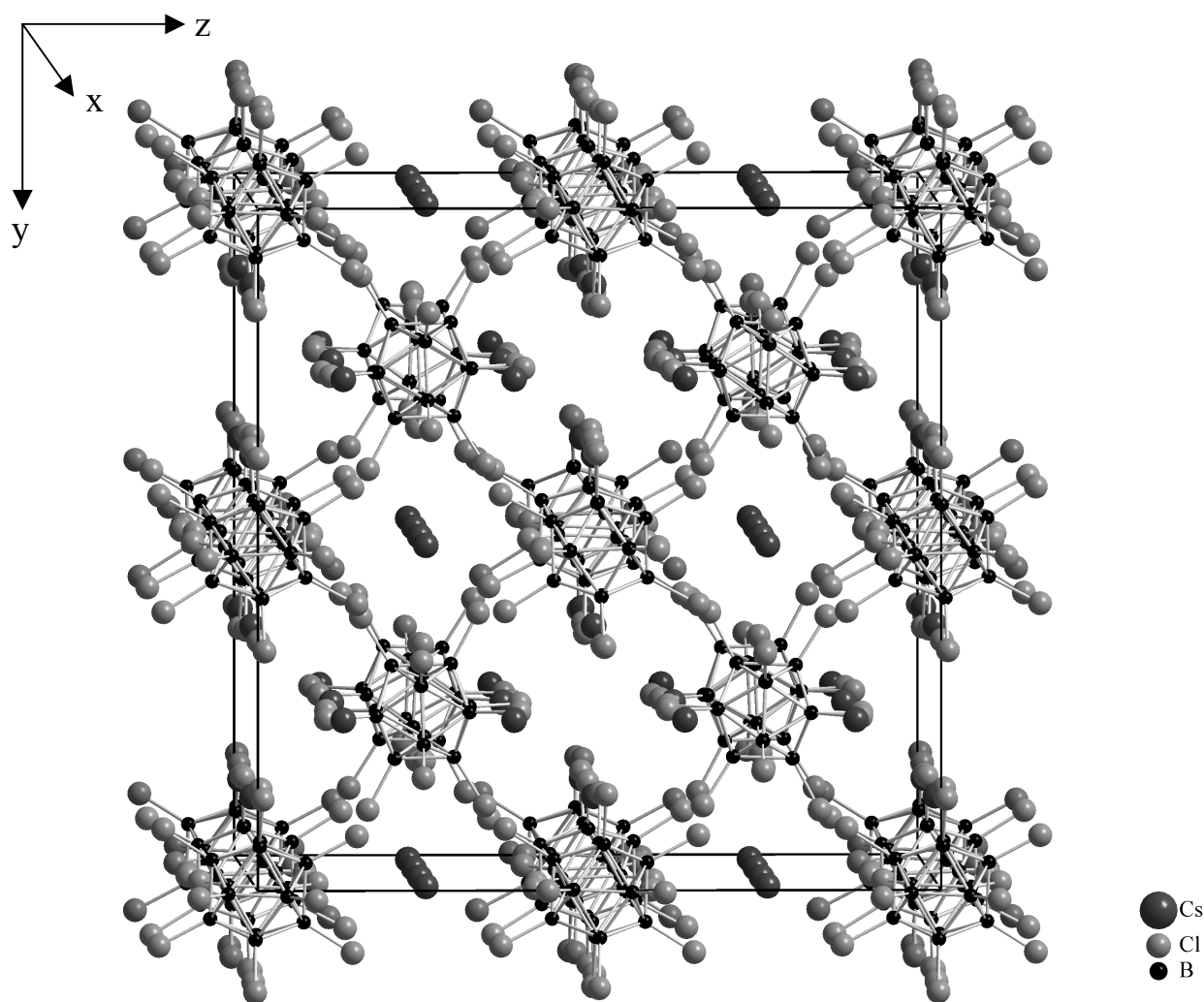
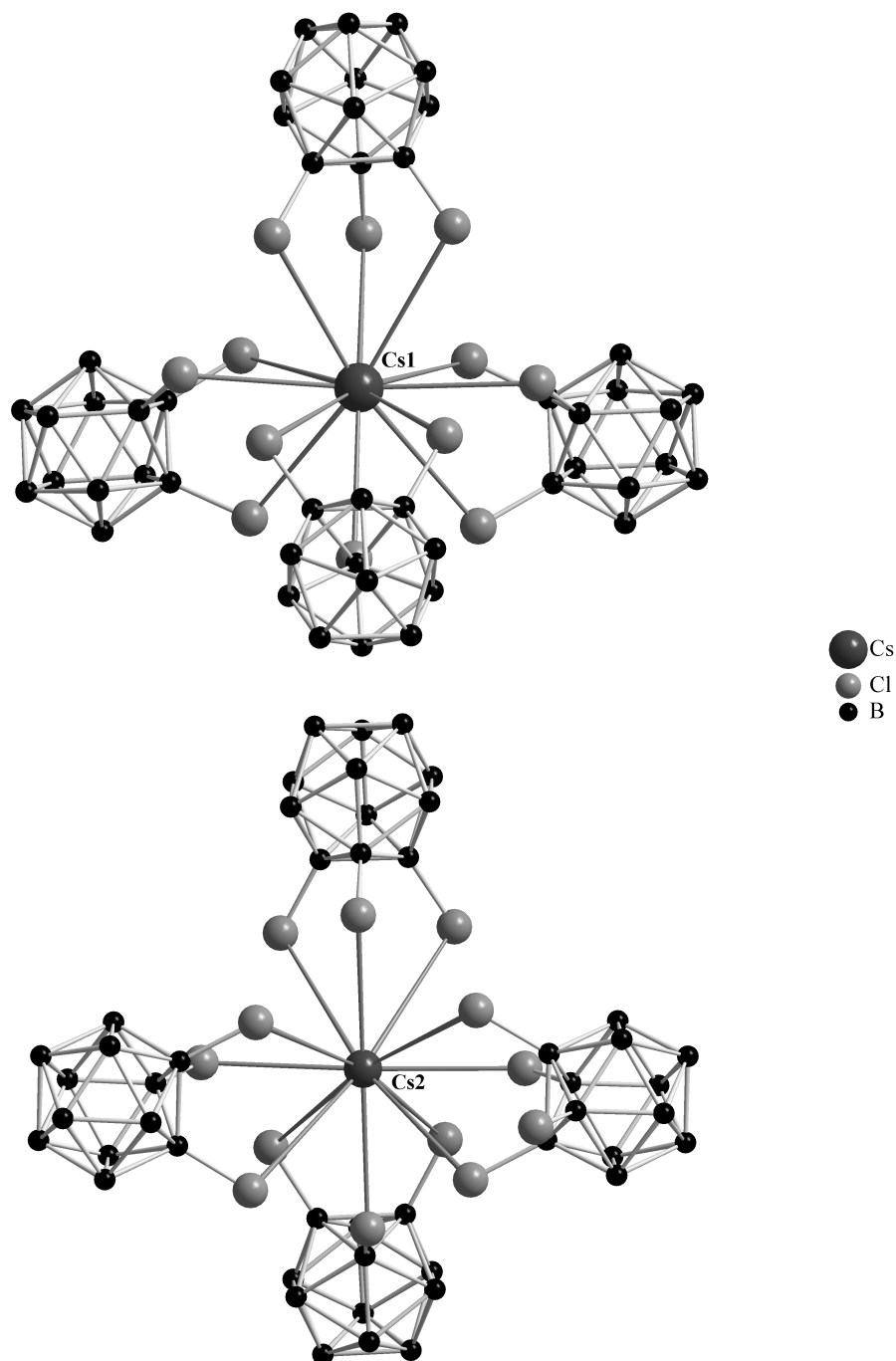


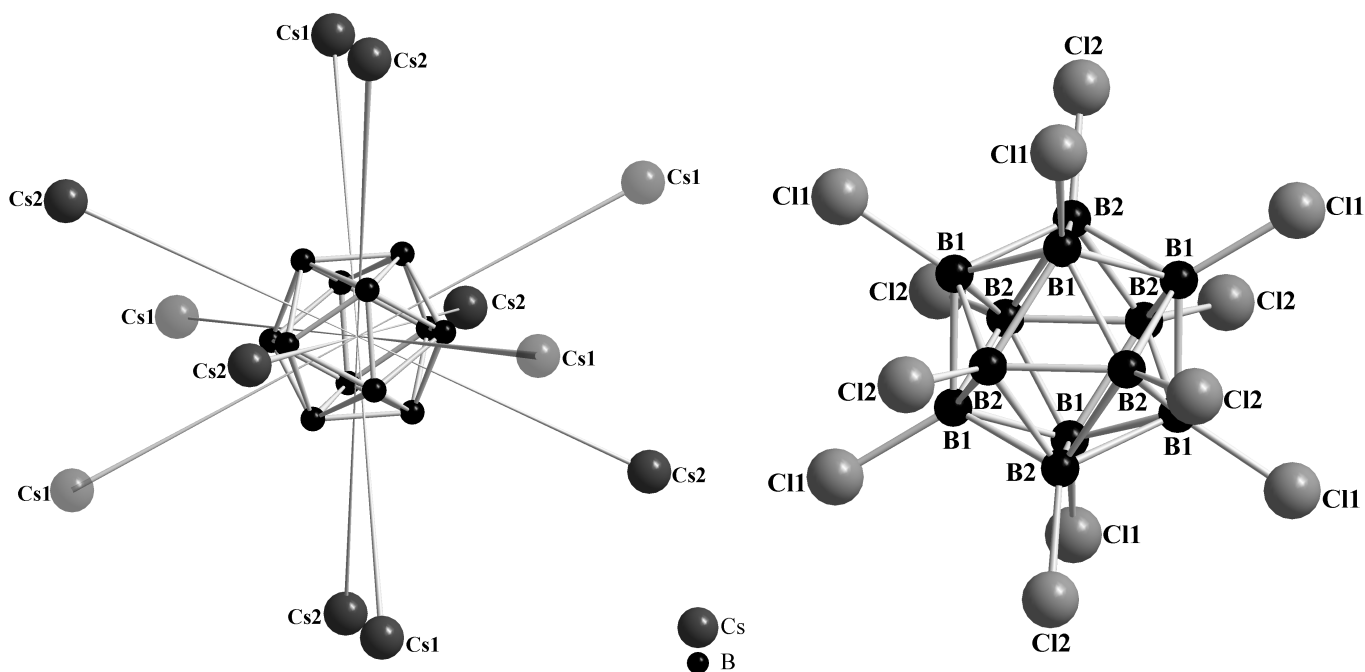
Abb. 138: Blick auf die Elementarzelle von  $\gamma$ - $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  entlang  $[100]$

Die Bor- und Chloratome (B1 und B2 bzw. Cl1 und Cl2) befinden sich nun allesamt auf allgemeinen Lagen  $96h$  ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ; Lagesymmetrie: 1), während die beiden röntgenographisch unterschiedlichen Caesiumatome (Cs1 und Cs2) auf speziellen Punktlagen zu liegen kommen. Cs1 besetzt  $24c$  ( $x/a = 1/8$ ,  $y/b = 0$ ,  $z/c = 1/4$ ; Lagesymmetrie:  $2.22$ ) und Cs2 dagegen  $24d$  ( $x/a = 3/8$ ,  $y/b = 0$ ,  $z/c = 1/4$ ; Lagesymmetrie:  $\bar{4}..$ ), wobei die Lage von Cs1 nur zu  $1/3$  statistisch besetzt wird (Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter, siehe Tab. 141 und 142).



**Abb. 139:** Blick auf die annähernd kuboktaedrische Koordinationsumgebung von  $(\text{Cs1})^+$  (*oben*) und  $(\text{Cs2})^+$  (*unten*) in  $\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$

Dabei liegen die Schwerpunkte der *quasi*-ikosaedrischen  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Cluster in  $16a$  ( $x/a = y/b = z/c = 0$ ; Lagesymmetrie:  $\bar{3}$ .;  $d(B-Cl) = 177 - 178$  pm,  $d(B-B) = 178 - 181$  pm, siehe Tab. 143).  $(Cs1)^+$  und  $(Cs2)^+$  werden tetraedrisch von vier  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Anionen umgeben, wobei auch hier jeweils drei Chloratome einer Dreiecksfläche eines jeden *closo*-Borat-Anions so angreifen, daß für beide Kationen kuboktaedrische Koordinationsfiguren aus zwölf Chloratomen ( $d(Cs-Cl) = 336 - 406$  pm; Tab. 143) resultieren (CN = 12; Abb. 139). Aufgrund der statistischen Besetzung der Lage von Cs1 zu nur 1/3 wird jeder Clusterschwerpunkt effektiv von lediglich zwei  $(Cs1)^+$ -Kationen umgeben. Zusätzlich koordinieren allerdings sechs weitere  $(Cs2)^+$ -Kationen an die  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Anionen und verleihen diesen eine Gesamtkoordinationszahl von acht. Die  $Cs^+$ -Kationen befinden sich dabei über Dreiecksflächen aus Bor- bzw. Chloratomen (Abb. 140, *links*). Die Clusteranionen selbst bilden hier ein dem NaTl-Typ analoges Strukturmotiv aus zwei sich durchdringenden Diamantgittern aus. Betrachtet man sich die Kristallstruktur von  $\gamma$ - $Cs_2[B_{12}Cl_{12}]$  etwas genauer, so ist ersichtlich, daß die anionischen  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Cluster kanalartige Hohlräume bilden, in welchen sich die Caesium-Kationen befinden. Dabei besetzen  $(Cs1)^+$  und  $(Cs2)^+$  alternierend die Kanallücken, wobei der Abstand zwischen beiden Kationen 526 pm beträgt.

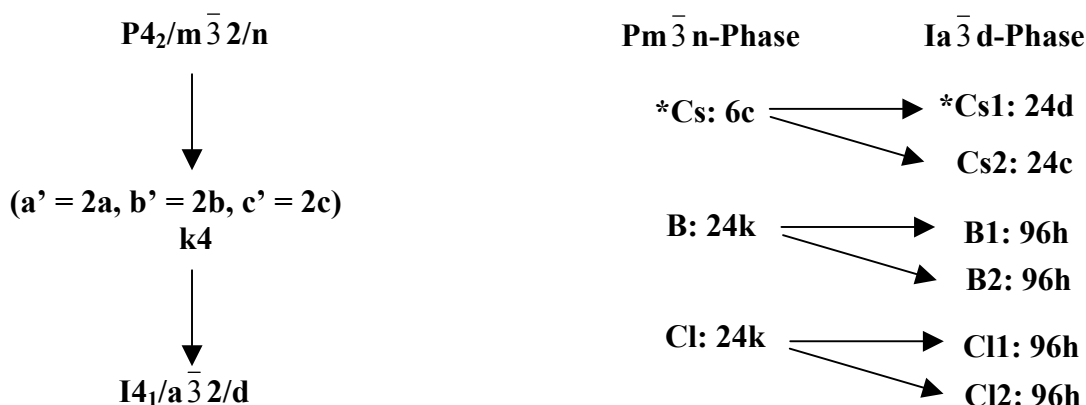


**Abb. 140:** Umgebung eines  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Clusters aus  $(Cs1)^+$  und  $(Cs2)^+$  (*links*) sowie Blick auf ein *quasi*-ikosaedrisches  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Anion (*rechts*) in  $\gamma$ - $Cs_2[B_{12}Cl_{12}]$

Die Abstände vom Clusterschwerpunkt in  $x/a = y/b = z/c = 0$  zu den zwölf Boratomen in  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  bewegen sich im Bereich zwischen 170,2 und 170,5 pm und verleihen dem Clusteranion einen Innendurchmesser von knapp 341 pm (Abb. 140, *rechts*).

Die temperaturinduzierte Phasenumwandlung von kubisch P nach kubisch I ist verbunden mit einer Verdopplung der kubischen Gitterkonstante ( $a$ ), d. h. mit einer Vergrößerung der Elementarzelle. Da zwischen den Raumgruppen  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$  und  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$  eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung besteht ( $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$  ist eine maximale *nicht-isomorphe* Untergruppe von  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ ), handelt es sich hierbei wahrscheinlich um eine Phasenumwandlung *zweiter Ordnung*. Zwei röntgenographisch unterschiedliche  $\text{Cs}^+$ -Kationen stehen röntgenographisch identischen  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Clustern gegenüber. Während die Lage von  $\text{Cs}1$  nur zu 1/3 statistisch besetzt wird (dies entspricht 8 von 24  $(\text{Cs}1)^+$ -Kationen), ist die Lage von  $\text{Cs}2$  voll besetzt. Dies kann deshalb als eine teilgeordnete Variante von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  angesehen werden. Die *Landau-Theorie* [110] erlaubt zwar eine quantitative Beschreibung von Phasenumwandlungen *zweiter Ordnung* durch einen Ordnungsparameter ( $\eta$ ) und einen kritischen Exponenten ( $\lambda$ ), im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch zu diesem Sachverhalt nicht näher darauf eingegangen.

Vergleicht man die molaren Volumina der beiden kubischen Phasen ( $V_m \approx 350 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , siehe Tab. 126 und 140) mit dem molaren Volumen der trigonalen Phase ( $V_m \approx 365 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , siehe Tab. 116), so stellt man fest, daß die kubischen Phasen auch in diesem Fall dichter sind. Die molaren Volumina der kubischen Phasen selbst sind wiederum annähernd gleich.

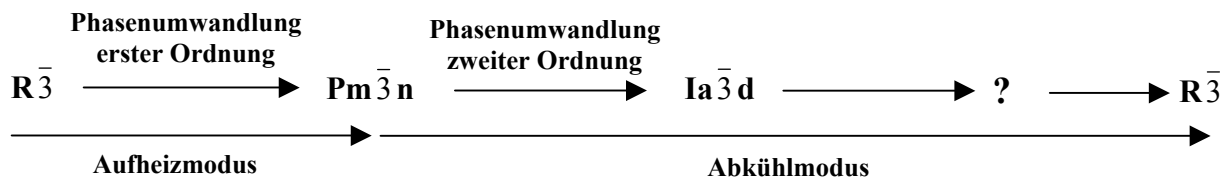


**Abb. 141:** Gruppe-Untergruppe-Beziehung (*links*) und Aufspaltung der Atomlagen (*rechts*) bei der Phasenumwandlung von  $\beta$ - nach  $\gamma$ - $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (die mit \* gekennzeichneten Atomlagen sind statistisch unterbesetzt)

Die Aufspaltung der Atomlagen (unter Berücksichtigung der *Wyckoff*-Notation) bei der Phasenumwandlung *zweiter Ordnung* von der Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$  nach  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$  erfolgt daher nach dem Schema in Abbildung 141. Dabei handelt es sich um einen klassengleichen Übergang vom Index 4.

$\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  scheint nun thermodynamisch recht stabil zu sein, da bislang bei Raumtemperatur auch nach längerer Zeit *keine* Rückumwandlung in eine geordnete Modifikation (trigonal oder auch noch niedrigerer Symmetrie) zu beobachten ist.

Es erscheint sinnvoll, den selben Transformationspfad nun auch für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  annehmen zu können (Abb. 142). Dies bedeutet, daß beim Abkühlen der ungeordneten, kubisch primitiven Modifikationen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  von höheren Temperaturen auf Raumtemperatur ebenfalls teilgeordnete, kubisch innenzentrierte Modifikationen (Raumgruppe:  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ ) existieren dürften (siehe Abb. 130), die jedoch im Vergleich zu  $\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  nur metastabil sind und sich nach kurzer Zeit weiter in eine bislang noch unbekannte Modifikation niedrigerer Symmetrie ( $\delta$ -Form) umwandeln (siehe Abb. 137). Schließlich erfolgt nach längerer Zeit wieder die Transformation in die vollständig geordnete und thermodynamisch stabile, trigonale Ursprungsphase.



**Abb. 142:** Transformationspfad der Phasenumwandlung von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  (X = Cl - I) im Aufheiz- und Abkühlmodus

### 9.8.2 Strukturdaten für $\gamma$ -Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

**Tabelle 140:** Kristallographische Daten von  $\gamma$ -Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

<b>Kristallographische Daten:</b>	
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	Ia $\bar{3}$ d (Nr. 230)
Gitterkonstante: a (in pm)	2102,2(3)
Zahl der Formeleinheiten	16
berechnete Dichte (D <sub>x</sub> in g/cm <sup>3</sup> )	2,348
molares Volumen (V <sub>m</sub> in cm <sup>3</sup> /mol)	350,01
<b>Meßparameter:</b>	
Meßgerät, Strahlung	$\kappa$ -CCD (Fa. Nonius), Mo-K $\alpha$ : $\lambda = 71,07$ pm
Meßbereich	$\pm h_{\max} = 27$ ; $\pm k_{\max} = 27$ ; $\pm l_{\max} = 27$
$\Theta_{\max}$ (in grd)	27,5
F(000)	5984
Absorptionskoeffizient ( $\mu$ in mm <sup>-1</sup> )	4,51
<b>Datenreduktion:</b>	
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm <i>X-SHAPE</i> [26]
Zahl der gemessenen Reflexe	13293
davon symmetrieunabhängig	891
R <sub>int</sub> ; R <sub><math>\sigma</math></sub>	0,078; 0,028
<b>Strukturverfeinerung:</b>	
Strukturbestimmung	Programm <i>SHELXS-86</i> [32]
Strukturverfeinerung	Programm <i>SHELXL-93</i> [33]
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [57]
R <sub>1</sub> für n Reflexe mit $ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$	0,084
n	835
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> ; GooF (für alle Reflexe)	0,087; 0,166; 1,103
Extinktionskoeffizient (g)	0,00060(6)
Restelektronendichten ( <i>max.</i> ; <i>min.</i> ) ( $\rho$ in e <sup>-</sup> · 10 <sup>6</sup> / pm <sup>3</sup> )	0,75; -1,24



**Tabelle 141:** Lageparameter für  $\gamma$ -Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs1 <sup>a)</sup>	24c	1/8	0	1/4
Cs2	24d	3/8	0	1/4
B1	96h	0,4296(4)	0,0047(4)	0,4599(4)
B2	96h	0,0677(5)	0,9989(5)	0,0449(5)
Cl1	96h	0,3553(1)	0,0069(1)	0,4195(1)
Cl2	96h	0,1385(1)	0,9961(1)	0,0906(1)

<sup>a)</sup> s.o.f.(Cs1) = 0,075(2) ( $\approx$  8 von 24 Cs1)

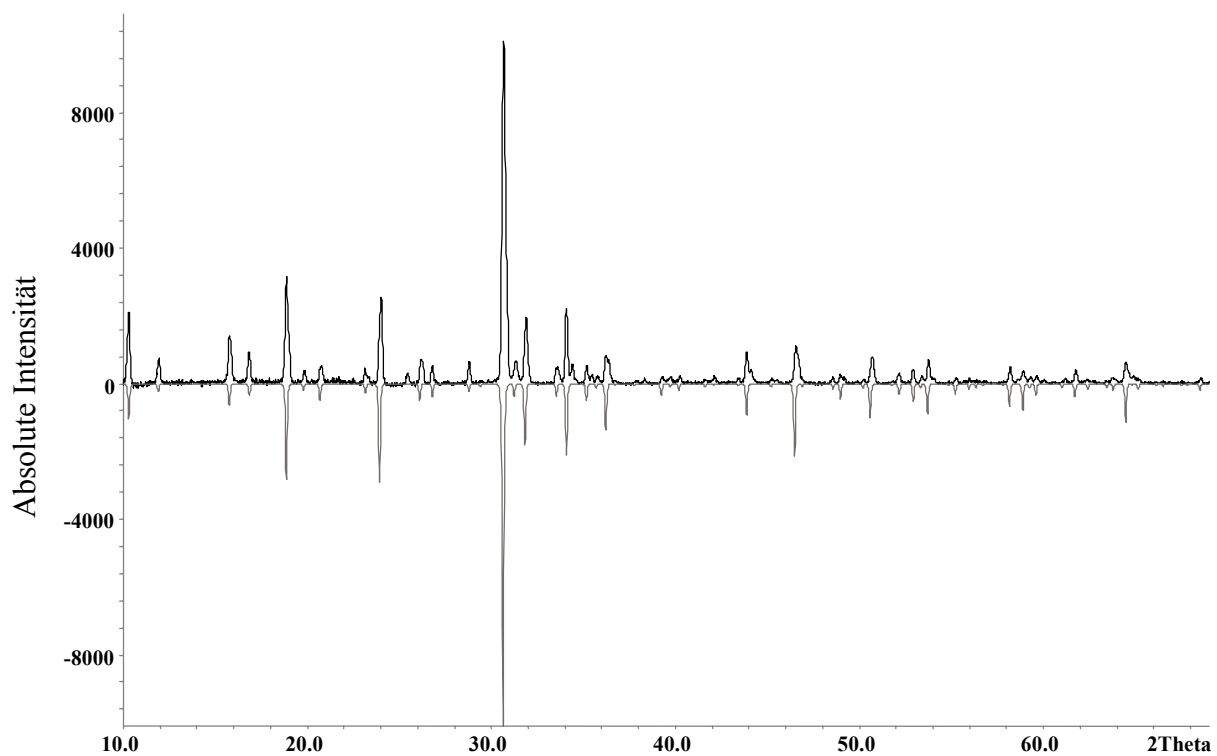
**Tabelle 142:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $\gamma$ -Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs1	776(34)	387(18)	U <sub>22</sub>	-100(18)	0	0
Cs2	727(10)	409(5)	U <sub>22</sub>	0	0	0
B1	260(39)	274(41)	274(41)	-114(34)	-59(34)	39(35)
B2	297(44)	473(55)	314(47)	116(44)	-27(38)	11(43)
Cl1	346(11)	573(15)	533(14)	-245(12)	-188(10)	179(10)
Cl2	443(15)	1029(25)	613(17)	134(17)	-206(13)	-23(15)

<sup>a)</sup> Für Cs, Cl und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$

**Tabelle 143:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für  $\gamma$ -Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

[B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion:						
B1	- B2	178,1		B2	- B1	178,1
	- B1	178,9	(2×)		- B2	180,3 (2×)
	- B2'	178,8			- B1'	178,8
	- B2''	181,0			- B1''	181,0
	- Cl1	177,8			- Cl2	177,4
Cs1	- Cl2	336,3	(4×)	Cs2	- Cl1	359,0 (4×)
	- Cl1	393,1	(4×)		- Cl1'	373,2 (4×)
	- Cl2'	405,8	(4×)		- Cl2	395,1 (4×)



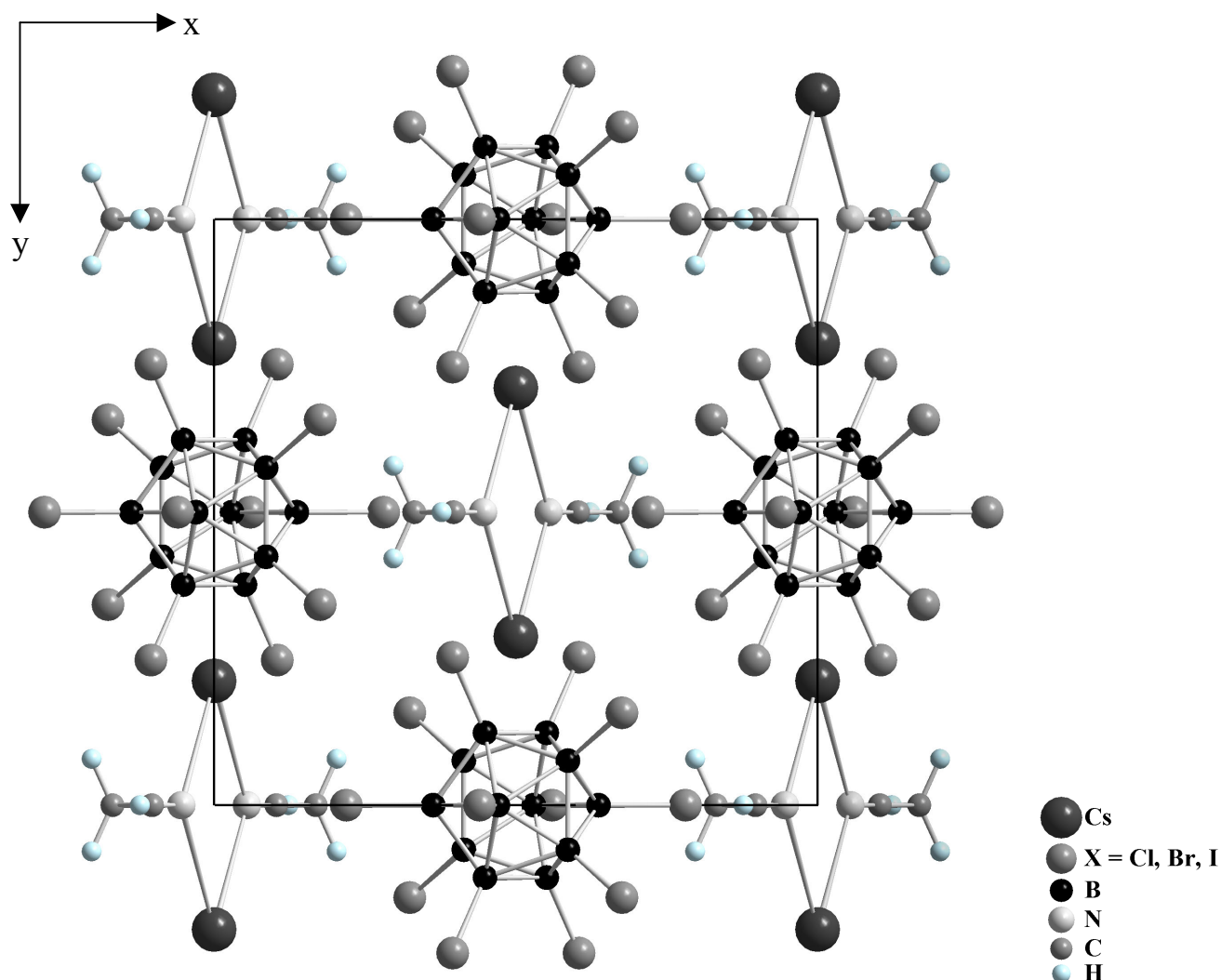
**Abb. 143:** Experimentelles (*oben*) und anhand von Einkristalldaten simuliertes (*unten*) Pulverdiffraktogramm von  $\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$

## 9.9 Caesium-Dodekahalogeno-*closo*-Dodekaborate aus Acetonitril

Beim Umkristallisieren der hydratwasserfreien, perhalogenierten Caesium-Salze  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) aus einer wässrigen Acetonitril-Lösung ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) konnten die Solvate  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) in Form von farblosen, lattenförmigen Einkristallen erhalten werden, welche auch an Luft sehr stabil sind und selbst nach mehreren Wochen keine Spur von Verwitterung zeigen.

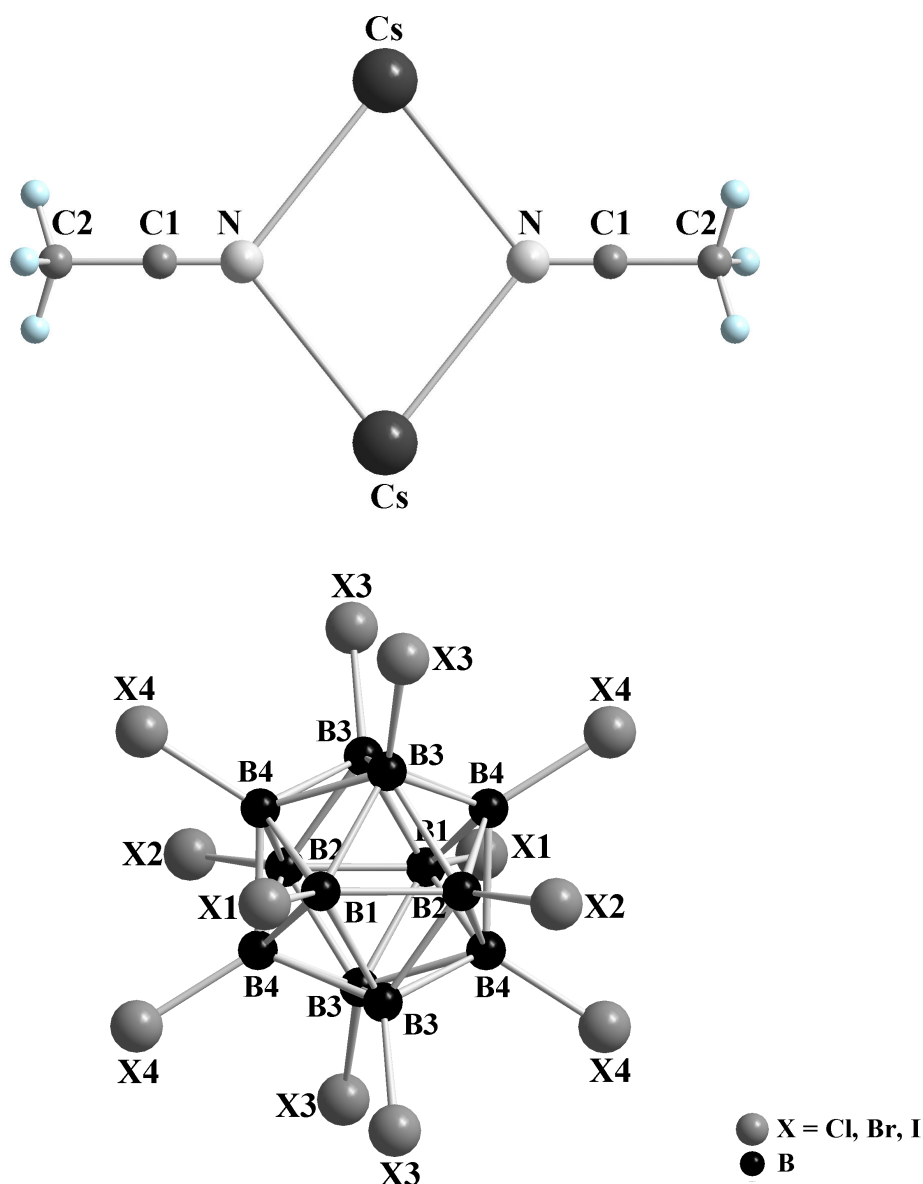
### 9.9.1 Strukturbeschreibung

Die Verbindungen  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C}2/m$  (Nr. 12) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.



**Abb. 144:** Blick auf die Elementarzelle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) entlang der *c*-Achse

Die Gitterkonstanten vergrößern sich auch hier bei gleich bleibendem Kation in Abhängigkeit vom Halogensubstituenten am  $B_{12}$ -Ikosaeder, während sich der monokline Winkel  $\beta$  von der perchlorierten zur periodierten Verbindung hin verkleinert (vgl. Tab. 144). Die molaren Volumina nehmen erwartungsgemäß, mit größer werdendem Substituenten am Borcluster zu. Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter für die drei Verbindungen sind in den Tabellen 145 – 146, 148 – 149 und 151 – 152 wiedergegeben. Interatomare Abstände finden sich in den Tabellen 147, 150 und 153. Abbildung 144 zeigt eine Projektion der Elementarzelle mit Blick entlang der c-Achse.

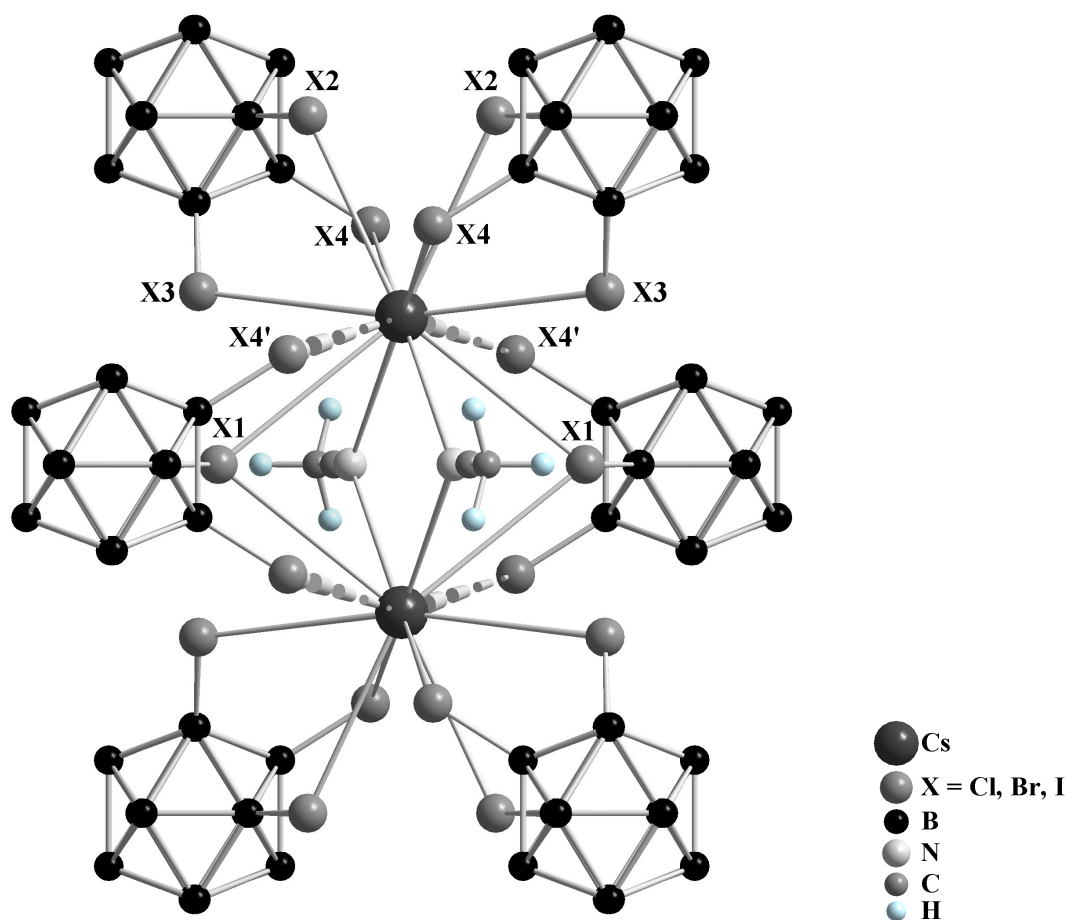


**Abb. 145:** Blick auf ein planares Dimer-Kation  $\{[Cs(N\equiv C-CH_3)]_2\}^{2+}$  (*oben*) sowie auf ein *quasi*-ikosaedrisches  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Clusteranion (*unten*) in der Kristallstruktur von  $Cs_2[B_{12}X_{12}] \cdot 2 CH_3CN$  ( $X = Cl - I$ )

In den Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) befindet sich das Caesiumatom auf der teilspeziellen Lage  $4h$  ( $x/a = 0$ ,  $y/b$ ,  $z/c = 1/2$ ; Lagesymmetrie: 2), B1 und B2 bzw. X1 und X2 ebenfalls auf teilspeziellen Lagen ( $4i$ :  $x/a$ ,  $y/b = 0$ ,  $z/c$ ; Lagesymmetrie: m), B3 und B4 sowie X3 und X4 auf allgemeinen Lagen ( $8j$ :  $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ; Lagesymmetrie: 1). Die Kohlenstoffatome C1, C2 sowie das Stickstoffatom des als Solvat vorhandenen Acetonitril-Moleküls kommen ebenfalls auf teilspeziellen Positionen ( $4i$ :  $x/a$ ,  $y/b = 0$ ,  $z/c$ ; Lagesymmetrie: m) zu liegen. In den Strukturen liegt jeweils eine kubisch dichteste Kugelpackung aus *quasi*-ikosaedrischen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen vor ( $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ :  $d(\text{B}-\text{B}) = 178 - 180$  pm und  $d(\text{B}-\text{Cl}) = 179 - 180$  pm;  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ :  $d(\text{B}-\text{B}) = 176 - 180$  pm und  $d(\text{B}-\text{Br}) = 195 - 196$  pm;  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ :  $d(\text{B}-\text{B}) = 176 - 182$  pm und  $d(\text{B}-\text{I}) = 211 - 218$  pm), deren Schwerpunkte sich in  $x/a = 0$ ,  $y/b = 1/2$ ,  $z/c = 0$  (*Wyckoff*-Lage  $2b$ ; Lagesymmetrie:  $.2/m$ ) befinden. Die im Kristallgitter vorhandenen Acetonitril-Moleküle bilden hierbei mit  $\text{Cs}^+$  ein zentrosymmetrisches Dimer-Kation der Form  $\{[\text{Cs}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)]_2\}^{2+}$ , welches die Geometrie eines planaren (Cs–N–Cs–N)-Vierringes aufweist. Die Winkel innerhalb dieses Vierringes betragen  $75 - 77^\circ$  ( $2\times$ ) für die N–Cs–N-Winkel sowie  $103 - 105^\circ$  ( $2\times$ ) für die Cs–N–Cs-Winkel mit Abständen von  $498 - 510$  pm zwischen den beiden Caesium- bzw.  $391 - 398$  pm zwischen den beiden Stickstoffatomen der Acetonitril-Moleküle. Die Abstände vom Schwerpunkt des Dimer-Kations ( $2c$ :  $x/a = y/b = 0$ ,  $z/c = 1/2$ ; Lagesymmetrie:  $.2/m$ ) betragen  $195 - 199$  pm zu den beiden Stickstoff- und  $249 - 255$  pm zu den beiden Caesiumatomen (Abb. 145, *oben*).

Die Dimer-Kationen  $\{[\text{Cs}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)]_2\}^{2+}$  befinden sich in den Oktaederlücken der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Clusterpackung. Bei Vernachlässigung der Acetonitril-Solvatmoleküle werden die  $\text{Cs}^+$ -Kationen verzerrt tetraedrisch von vier  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen umgeben (Abb. 146). Dabei erfolgt die Koordination von  $\text{Cs}^+$  sowohl über Ikosaeder-Dreiecksflächen (je  $2\times$ , CN = 6) als auch über deren Kanten aus Halogenatomen (je  $2\times$ , CN = 4), letztere mit etwas längeren Caesium-Halogen-Abständen (vor allem  $d(\text{Cs}-\text{X}4')$ ). Insbesondere fällt auf, daß das Halogenatom X1 verbrückend innerhalb des Dimer-Kations koordiniert. Es resultiert somit für  $\text{Cs}^+$  eine Koordinationszahl von zehn ( $d(\text{Cs}-\text{Cl}) = 377 - 415$  pm;  $d(\text{Cs}-\text{Br}) = 393 - 434$  pm;  $d(\text{Cs}-\text{I}) = 402 - 461$  pm; siehe Tab. 147, 150 und 153), wenn nur die koordinativ wirksamen Halogenatome berücksichtigt werden. Da weiterhin noch zwei Acetonitril-Moleküle über die negativ polarisierten Stickstoffatome am  $\text{Cs}^+$  angreifen, resultiert für jedes Caesium-Kation eine Gesamtkoordinationszahl von zwölf in Form eines irregulären Polyeders. Die Caesium-

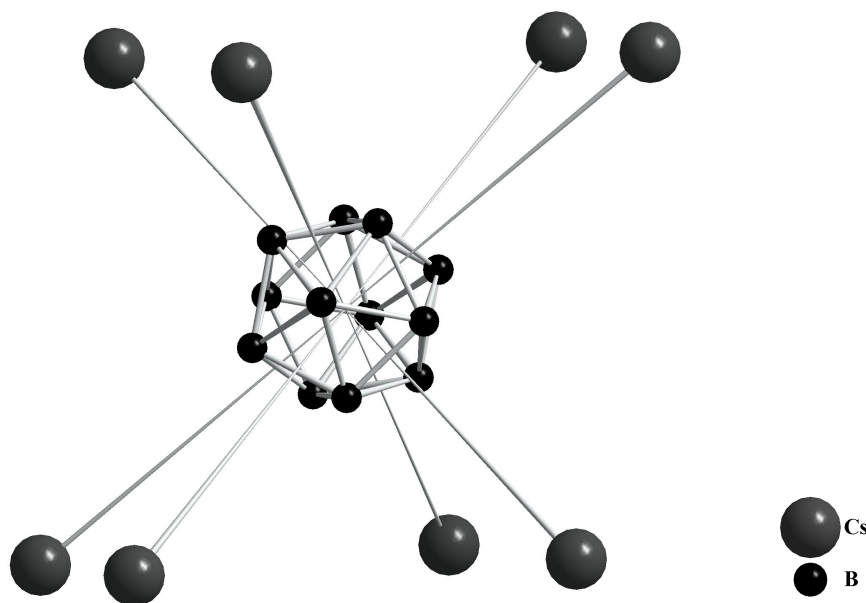
Stickstoff-Abstände bewegen sich zwischen 319 und 322 pm und sprechen so für nur schwache Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den Solvateilchen.



**Abb. 146:** Koordinationsumgebung der in den Oktaederlücken der  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Anionenpackung befindlichen Dimer-Kationen  $\{[Cs(N\equiv C-CH_3)]_2\}^{2+}$  aus Halogenatomen in  $Cs_2[B_{12}X_{12}] \cdot 2 CH_3CN$  ( $X = Cl - I$ )

Die  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Anionen selbst werden von acht  $Cs^+$ -Kationen in Form eines verzerrten Würfels umgeben, wobei die Kationen sich stets über Dreiecksflächen aus Bor- bzw. Halogenatomen befinden (Abb. 147). Die Acetonitril-Moleküle liegen nach Ausweis der Röntgenstrukturanalyse in der Kristallstruktur geordnet vor. Allerdings sind die anisotropen Temperaturfaktoren der Methyl-Kohlenstoffatome C2 im Vergleich zu C1 leicht erhöht, was ein Indiz auf eine bei Raumtemperatur verstärkt stattfindende Rotation der Methylgruppe um die C–C-Bindungsachse ist. Vergleicht man die ermittelten Bindungsabstände und -winkel der in den perhalogenierten Caesium-Salzen enthaltenen  $CH_3CN$ -Solvatmolekülen ( $d(C1-N) = 111 - 113$  pm;  $d(C1-C2) = 144 - 153$  pm; siehe Tab. 147, 150 und 153) mit denen aus der Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse von  $CH_3CN$  ( $-58^\circ C$ ) [111], so werden keine größeren

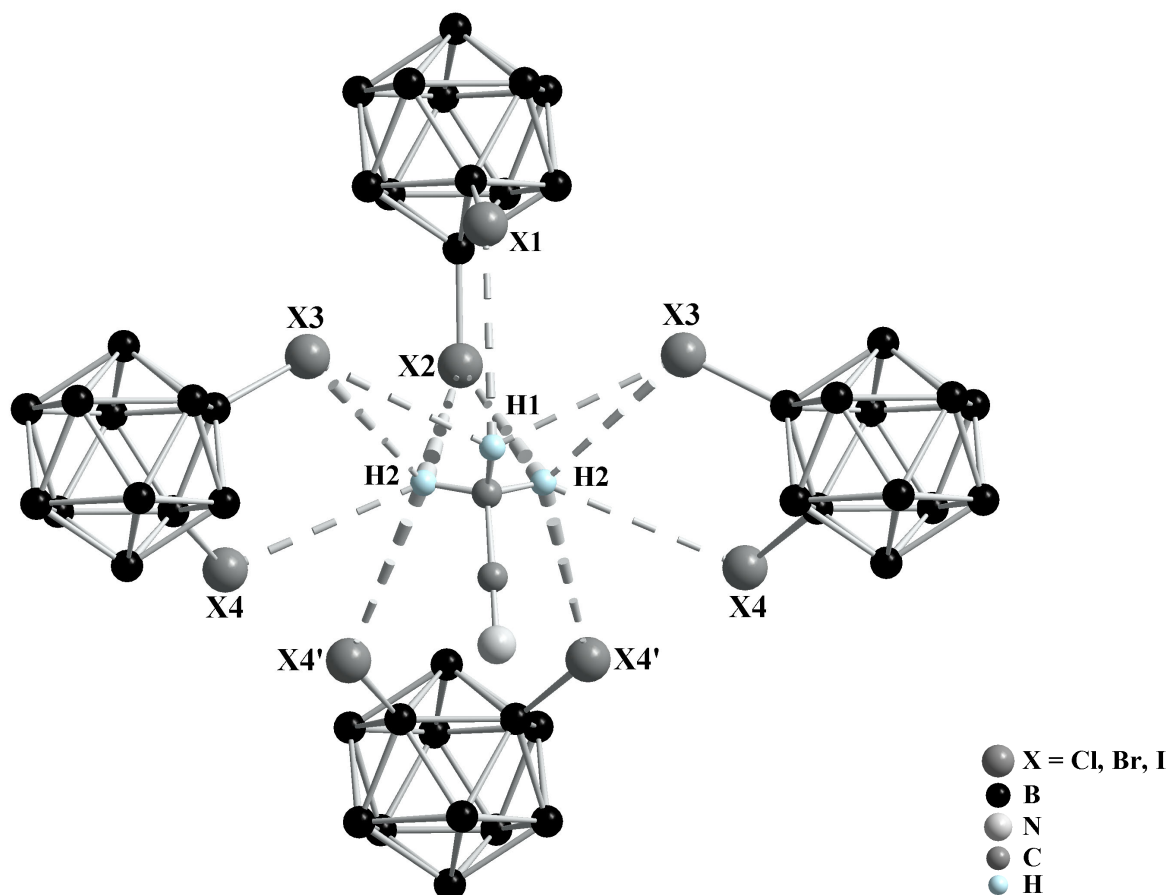
Abweichungen für die hier bestimmten C–N- bzw. C–C-Abstände und C–C≡N-Winkel festgestellt. Die nach [111] röntgenographisch ermittelten Abstände in festem Acetonitril betragen 144 pm für die C–C- und 113 pm für die C≡N-Bindung, der C–C≡N-Winkel ist gestreckt und beträgt 180°.



**Abb. 147:** Umgebung eines *quasi*-ikosaedrischen  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Anions aus acht  $Cs^+$ -Kationen in der Kristallstruktur von  $Cs_2[B_{12}X_{12}] \cdot 2 CH_3CN$  ( $X = Cl - I$ ) in Form eines verzerrten Würfels

Betrachtet man sich nun in den Kristallstrukturen von  $Cs_2[B_{12}X_{12}] \cdot 2 CH_3CN$  ( $X = Cl - I$ ) die Abstände von Halogenatomen zu den Methyl-Wasserstoffatomen der Acetonitrilmoleküle, so stellt man agostische  $CH_3 \cdots X - B$ -Wechselwirkungen fest. Abhängig allein von der Größe des Halogensubstituenten am  $B_{12}$ -Ikosaeder, spielt diese Art von *nicht*-klassischen Wasserstoffbrücken entweder eine stark stabilisierende Rolle oder sie trägt nur wenig zur Stabilisierung des Systems bei. Im Falle von  $Cs_2[B_{12}Cl_{12}] \cdot 2 CH_3CN$  beträgt der kürzeste  $B-Cl^{\delta-} \cdots ^{\delta+}H-C$ -Abstand 314 pm ( $C2-H2 \cdots Cl3$ ) und der längste hier noch zu diskutierende etwa 349 pm ( $C2-H1 \cdots Cl1$ ), während sich die  $B-Br^{\delta-} \cdots ^{\delta+}H-C$ -Abstände in  $Cs_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 2 CH_3CN$  schon in einem etwas weiteren Bereich zwischen 332 ( $C2-H2 \cdots Br3$ ) und 385 pm ( $C2-H1 \cdots Br1$ ) befinden. Eine noch größere Spanne überstreichen die  $B-I^{\delta-} \cdots ^{\delta+}H-C$ -Abstände in  $Cs_2[B_{12}I_{12}] \cdot 2 CH_3CN$ : 341 ( $C2-H2 \cdots I2$ ) bis 398 pm ( $C2-H1 \cdots I1$ ) nämlich. Hieraus wird ersichtlich, daß im Falle der perchlorierten Verbindung diese zusätzlichen  $B-Cl^{\delta-} \cdots ^{\delta+}H-C$ -Wechselwirkungen stark zur Stabilisierung beitragen, während in den perbromierten und

periodierten Verbindungen die  $B-X^{\delta-} \cdots ^{\delta+}H-C$ -Brückenbindungen nur mittelstark bis schwach ausgeprägt sind und daher eher eine untergeordnete Rolle zu spielen scheinen (vgl. dazu Tab. 147, 150 und 153).



**Abb. 148:** Wasserstoffbrückenbindungssystem in  $Cs_2[B_{12}X_{12}] \cdot 2 CH_3CN$  ( $X = Cl - I$ ; die kürzesten  $B-X^{\delta-} \cdots ^{\delta+}H-C$ -Kontakte sind gestrichelt vorgehoben)

Die Abstände vom Clusterschwerpunkt in  $x/a = 0, y/b = 1/2, z/c = 0$  zu den zwölf Boratomen der  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Anionen liegen zwischen 168 und 170 pm und verleihen diesen mittlere Innendurchmesser von knapp 340 pm (Abb. 145, unten). Die in  $Cs_2[B_{12}X_{12}] \cdot 2 CH_3CN$  ( $X = Cl - I$ ) röntgenographisch ermittelten Bor-Bor- bzw. Bor-Halogen-Bindungslängen innerhalb der  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Cluster sind damit wiederum gut vergleichbar mit jenen in den hydratwasserhaltigen bzw. -freien Vertretern vom Typ  $Cs_2[B_{12}X_{12}] \cdot n H_2O$  ( $X = Cl - I, n = 0 - 2$ ; siehe Kap. 9.3.2 und 9.3.3) und weisen diesbezüglich keine signifikanten Abweichungen auf.



### 9.9.2 Strukturdaten für $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ )

**Tabelle 144:** Kristallographische Daten von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ )

<b>Kristallographische Daten:</b>	<b>X = Cl</b>	<b>X = Br</b>	<b>X = I</b>
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		C2/m (Nr. 12)	
Gitterkonstanten: a (in pm)	1455,9(1)	1503,1(1)	1550,3(2)
b (in pm)	1173,85(7)	1208,86(8)	1273,2(1)
c (in pm)	983,11(6)	1018,51(7)	1051,5(1)
$\beta$ (in grd)	123,904(7)	123,054(7)	120,97(1)
Zahl der Formeleinheiten		2	
berechnete Dichte ( $D_x$ in $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,136	2,994	3,745
molares Volumen ( $V_m$ in $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	419,95	467,13	535,84
<b>Meßparameter:</b>			
Meßgerät, Strahlung	IPDS (Fa. Stoe), Mo-K $\alpha$ : $\lambda = 71,07$ pm		
Meßbereich	$\pm h_{\text{max}} = 22$	$\pm h_{\text{max}} = 22$	$\pm h_{\text{max}} = 17$
	$\pm k_{\text{max}} = 17$	$\pm k_{\text{max}} = 18$	$\pm k_{\text{max}} = 14$
	$\pm l_{\text{max}} = 14$	$\pm l_{\text{max}} = 15$	$\pm l_{\text{max}} = 12$
$\Theta_{\text{max}}$ (in grd)	32,8	33,0	24,0
F(000)	824	1230	1700
Absorptionskoeffizient ( $\mu$ in $\text{mm}^{-1}$ )	3,77	17,80	12,46
<b>Datenreduktion:</b>			
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren		
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm <i>X-SHAPE</i> [26]		
Zahl der gemessenen Reflexe	14313	11397	5756
davon symmetrieunabhängig	2691	2808	1419
$R_{\text{int}}$ ; $R_{\sigma}$	0,040; 0,031	0,078; 0,089	0,068; 0,091
<b>Strukturverfeinerung:</b>			
Strukturbestimmung	Programm <i>SHELXS-86</i> [32]		
Strukturverfeinerung	Programm <i>SHELXL-93</i> [33]		
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [57]		
$R_1$ für n Reflexe mit $ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$	0,037	0,047	0,034
n	1723	1299	614
$R_1$ ; w $R_2$ ; (für alle Reflexe)	0,064; 0,103	0,100; 0,134	0,085; 0,041
GooF	0,977	0,845	0,811
Extinktionskoeffizient (g)	0,0033(4)	0,0036(3)	–
Restelektronendichten ( <i>max.</i> ; <i>min.</i> ) ( $\rho$ in $\text{e}^- \cdot 10^6 / \text{pm}^3$ )	1,04; –1,40	1,09; –0,98	1,44; –1,44

**Tabelle 145:** Lageparameter für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] · 2 CH<sub>3</sub>CN

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs	4h	0	0,21210(3)	½
B1	4i	0,6370(3)	0	0,0698(5)
B2	4i	0,4703(3)	0	0,1434(4)
B3	8j	0,4489(2)	0,1235(2)	0,0236(3)
B4	8j	0,0862(2)	0,4240(2)	0,1728(3)
Cl1	4i	0,21902(8)	0	0,8555(1)
Cl2	4i	0,43992(9)	0	0,2971(1)
Cl3	8j	0,39529(6)	0,25238(6)	0,05120(9)
Cl4	8j	0,32422(6)	0,15768(6)	0,64549(8)
N	4i	0,0543(4)	0	0,3536(7)
C1	4i	0,1031(4)	0	0,2955(6)
C2	4i	0,1685(7)	0	0,227(1)
H1 <sup>a)</sup>	4i	0,123	0	0,111
H2 <sup>a)</sup>	8j	0,203	0,921	0,246

<sup>a)</sup> mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 3/2 \cdot U_{\text{iso}}(\text{C2})$  und AFIX (Tetraederwinkel) berechnete Koordinaten

**Tabelle 146:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] · 2 CH<sub>3</sub>CN

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs	1388(4)	424(2)	869(3)	0	882(3)	0
B1	271(17)	259(15)	261(16)	0	130(14)	0
B2	290(17)	280(15)	229(15)	0	162(14)	0
B3	265(11)	228(10)	250(11)	2(8)	142(10)	33(9)
B4	265(11)	248(10)	214(10)	37(8)	110(9)	21(9)
Cl1	244(4)	474(5)	554(6)	0	209(4)	0
Cl2	671(7)	474(5)	427(5)	0	437(5)	0
Cl3	533(4)	297(3)	526(4)	-18(3)	330(4)	115(3)
Cl4	448(4)	425(3)	288(3)	142(3)	107(3)	87(3)
N	546(25)	653(28)	761(31)	0	389(25)	0
C1	505(25)	447(22)	484(24)	0	251(22)	0
C2	1117(56)	834(45)	1012(52)	0	857(49)	0

<sup>a)</sup> Für Cs, Cl, N, C und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$

**Tabelle 147:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel ( $\angle$ /grad) für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ 

[B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion:					
B1	– B2	178,3	B2	– B3	178,2 (2×)
	– B4	178,9 (2×)		– B1	178,3
	– B3	179,7 (2×)		– B4	178,4 (2×)
	– Cl1	179,4		– Cl2	179,6
B3	– B2	178,2	B4	– B4	178,4
	– B4	178,5		– B2	178,4
	– B3	178,8		– B3	178,5
	– B4'	178,8		– B3'	178,8
	– B1	179,7		– B1	178,9
	– Cl3	179,1		– Cl4	179,3
Cs	– N	318,9 (2×)	Cs	– Cl1	401,8 (2×)
	– Cl2	377,1 (2×)		– Cl4'	414,8 (2×)
	– Cl3	380,3 (2×)		– Cs'	498,0
	– Cl4	387,5 (2×)			
Cs–N–Cs		102,7 (2×)	N–Cs–N		77,3 (2×)
C1	– N	113,3	C2	– H1	96,0
	– C2	144,0		– H2	102,2 (2×)
C2–C1–N		178,1			

Wasserstoffbrücken<sup>a)</sup>

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	(D–H...A)
C2–H2...Cl3 (2×)	102,2	313,7	374,5	119,4
C2–H1...Cl3 (2×)	96,0	325,4	374,5	113,8
C2–H2...Cl2 (2×)	102,2	332,8	361,8	98,2
C2–H2...Cl4 (2×)	102,2	336,5	418,9	138,9
C2–H2...Cl4' (2×)	102,2	341,5	387,3	109,1
C2–H1...Cl1	96,0	349,1	412,3	125,5

<sup>a)</sup> D = Donor, A = Akzeptor

**Tabelle 148:** Lageparameter für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] · 2 CH<sub>3</sub>CN

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs	4h	0	0,20988(8)	½
B1	4i	0,6318(8)	0	0,069(1)
B2	4i	0,4682(9)	0	0,136(2)
B3	8j	0,4487(6)	0,1191(6)	0,020(1)
B4	8j	0,0801(6)	0,4259(6)	0,164(1)
Br1	4i	0,21670(9)	0	0,8504(2)
Br2	4i	0,43154(9)	0	0,2923(2)
Br3	8j	0,39241(7)	0,25643(6)	0,0482(1)
Br4	8j	0,32726(7)	0,15902(7)	0,6444(1)
N	4i	0,053(1)	0	0,359(2)
C1	4i	0,097(1)	0	0,301(2)
C2	4i	0,159(2)	0	0,231(3)
H1 <sup>a)</sup>	4i	0,109	0	0,117
H2 <sup>a)</sup>	8j	0,195	0,928	0,252

<sup>a)</sup> mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 3/2 \cdot U_{\text{iso}}(\text{C2})$  und AFIX (Tetraederwinkel) berechnete Koordinaten

**Tabelle 149:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] · 2 CH<sub>3</sub>CN

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs	1460(11)	541(5)	968(9)	0	930(9)	0
B1	210(42)	420(51)	340(65)	0	125(41)	0
B2	502(65)	488(58)	294(67)	0	310(55)	0
B3	396(38)	255(28)	370(45)	-43(27)	221(34)	118(27)
B4	329(35)	372(34)	220(40)	109(26)	87(29)	120(28)
Br1	321(5)	496(6)	611(8)	0	232(5)	0
Br2	733(8)	551(6)	502(8)	0	471(7)	0
Br3	553(5)	373(4)	601(6)	-23(3)	354(4)	86(3)
Br4	511(5)	530(4)	384(5)	157(4)	150(4)	85(4)
N	616(78)	876(91)	667(100)	0	314(72)	0
C1	567(77)	515(65)	576(95)	0	256(69)	0
C2	1417(197)	797(109)	1157(192)	0	1015(174)	0

<sup>a)</sup> Für Cs, Br, N, C und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$

**Tabelle 150:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel ( $\angle$ /grad) für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ 

[B <sub>12</sub> Br <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion:							
B1	– B4	177,5	(2×)	B2	– B3	178,0	(2×)
	– B3	177,9	(2×)		– B4	178,5	(2×)
	– B2	178,6			– B1	178,6	
	– Br1	195,5			– Br2	195,2	
B3	– B4	176,1		B4	– B3	176,1	
	– B1	177,9			– B1	177,5	
	– B2	178,0			– B3'	178,5	
	– B4'	178,5			– B2	178,5	
	– B3	179,7			– B4	179,2	
	– Br3	195,4			– Br4	196,0	
Cs	– N	322,0	(2×)	Cs	– Br1	413,6	(2×)
	– Br2	393,2	(2×)		– Br4'	434,1	(2×)
	– Br4	394,8	(2×)		– Cs'	507,4	
	– Br3	398,0	(2×)				
Cs–N–Cs		104,0	(2×)	N–Cs–N		76,0	(2×)
C1	– N	111,3		C2	– H1	98,3	
	– C2	144,4		C2	– H2	98,4	(2×)
C2–C1–N		177,6					

Wasserstoffbrücken<sup>a)</sup>

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	(D–H...A)
C2–H2...Br3 (2×)	98,4	331,6	386,8	117,4
C2–H1...Br3 (2×)	98,3	338,6	386,8	112,4
C2–H2...Br2 (2×)	98,4	346,1	379,0	102,1
C2–H2...Br4 (2×)	98,4	349,0	428,4	139,3
C2–H2...Br4' (2×)	98,4	351,6	402,3	114,4
C2–H1...Br1	98,3	384,5	441,0	119,3

<sup>a)</sup> D = Donor, A = Akzeptor

**Tabelle 151:** Lageparameter für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>] · 2 CH<sub>3</sub>CN

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs	4h	0	0,20016(9)	½
B1	4i	0,625(1)	0	0,065(2)
B2	4i	0,466(1)	0	0,133(2)
B3	8j	0,4485(9)	0,1146(9)	0,018(1)
B4	8j	0,0738(9)	0,4309(9)	0,156(1)
I1	4i	0,21362(9)	0	0,8469(2)
I2	4i	0,41837(9)	0	0,2880(2)
I3	8j	0,39118(7)	0,25820(7)	0,0492(1)
I4	8j	0,33371(7)	0,15934(7)	0,6434(1)
N	4i	0,049(1)	0	0,362(2)
C1	4i	0,089(2)	0	0,299(3)
C2	4i	0,149(2)	0	0,220(3)
H1 <sup>a)</sup>	4i	0,101	0	0,112
H2 <sup>a)</sup>	8j	0,192	0,937	0,248

<sup>a)</sup> mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 3/2 \cdot U_{\text{iso}}(\text{C}2)$  und AFIX (Tetraederwinkel) berechnete Koordinaten

**Tabelle 152:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>] · 2 CH<sub>3</sub>CN

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs	1635(32)	687(18)	1239(30)	0	1042(27)	0
B1	485(203)	293(173)	474(254)	0	301(189)	0
B2	485(223)	383(201)	571(290)	0	177(200)	0
B3	524(155)	423(146)	423(196)	45(115)	146(141)	-92(115)
B4	450(155)	557(168)	433(201)	148(128)	162(137)	106(121)
I1	488(14)	655(15)	901(22)	0	265(14)	0
I2	1127(25)	1031(23)	904(25)	0	626(21)	0
I3	1093(19)	740(14)	1292(23)	-64(13)	520(17)	127(12)
I4	729(12)	868(13)	650(14)	347(11)	159(10)	152(10)
N	650(240)	1017(283)	916(320)	0	283(214)	0
C1	616(263)	351(192)	1145(403)	0	456(263)	0
C2	1207(388)	836(310)	1452(492)	0	1009(389)	0

<sup>a)</sup> Für Cs, I, N, C und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$

**Tabelle 153:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel ( $\angle$ /grad) für Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>] · 2 CH<sub>3</sub>CN

[B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion:							
B1	– B4	176,1	(2×)	B2	– B4	179,2	(2×)
	– B3	177,9	(2×)		– B1	181,7	
	– B2	181,7			– B3	182,4	(2×)
	– I1	217,5			– I2	210,7	
B3	– B4	177,5		B4	– B4	176,0	
	– B1	177,9			– B1	176,1	
	– B4'	182,0			– B3	177,5	
	– B3	182,1			– B2	179,2	
	– B2	182,4			– B3'	182,0	
	– I3	213,1			– I4	217,1	
Cs	– N	321,1	(2×)	Cs	– I1	428,2	(2×)
	– I4	401,5	(2×)		– I4'	461,3	(2×)
	– I3	416,7	(2×)		– Cs'	509,8	
	– I2	427,1	(2×)				
Cs–N–Cs		105,0	(2×)	N–Cs–N		75,0	(2×)
C1	– N	111,6		C2	– H1	98,7	
C1	– C2	153,3		C2	– H2	98,6	(2×)
C2–C1–N		177,0					

Wasserstoffbrücken<sup>a)</sup>

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	(D–H...A)
C2–H2...I2 (2×)	98,6	341,1	386,9	110,4
C2–H2...I3 (2×)	98,6	353,0	401,6	112,6
C2–H1...I3 (2×)	98,7	354,9	401,6	111,2
C2–H2...I4 (2×)	98,6	377,0	453,0	132,9
C2–H2...I4' (2×)	98,6	379,8	435,6	120,4
C2–H1...I1	98,7	397,6	453,1	118,2

a) D = Donor, A = Akzeptor

Um die Verzerrung der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Clusteranionen in den verschiedenen Phasen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$  und  $2$ ) und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) zu quantifizieren, wurde mit Hilfe des Programms *SYMMOL* [38] der *r.m.s.*-Wert (root mean square value) berechnet, welcher die Abweichung der Symmetrie des Clusters von seiner idealen Ikosaedersymmetrie ( $I_h$ ) als Zahlenwert beschreibt. Die hierbei ermittelten Werte sind in Tabelle 154 miteinander verglichen.

**Tabelle 154:** Abweichung der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$  und  $2$ ) und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) vom idealen Ikosaeder

Verbindung	Raumgruppe	<i>r.m.s.</i> -Wert [38]
$\alpha\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	$\text{R}\bar{3}$	0,0042; 0,0133
$\alpha\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$	$\text{R}\bar{3}$	0,0086; 0,0147
$\alpha\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$	$\text{R}\bar{3}$	0,0202; 0,0476
$\beta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	$\text{Pm}\bar{3}\text{n}$	0,0084
$\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	$\text{Ia}\bar{3}\text{d}$	0,0172
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{R}\bar{3}$	0,0093; 0,0162
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{R}\bar{3}$	0,0084; 0,0153
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	$\text{C}2/\text{m}$	0,0087
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	$\text{C}2/\text{m}$	0,0142
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	$\text{C}2/\text{m}$	0,0379

Demnach hängt die molekulare Verzerrung der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen deutlich von dem am Borcluster vorhandenen Substituenten ab. So liegen innerhalb der isotypen Caesium-Salze  $\alpha\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  bzw.  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) die *quasi*-ikosaedrischen  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anionen immer weniger stark verzerrt vor, als die  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ - oder gar die  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ -Anionen. Beim Übergang von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  nach  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  läßt sich dies wahrscheinlich auf die stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den größer werdenden Anionen und den Caesium-Kationen zurückführen.