

Clusterverbindungen

DOI: 10.1002/ange.200502283

[Tl₈]⁶⁻ in Cs₈Tl₈O – ein „nackter“ achteckiger closو-Deltaeder als Clusteranion**

Andrey Karpov und Martin Jansen*

Professor Herbert W. Roesky zum 70. Geburtstag gewidmet

Am Beispiel von NaTl entwickelte Zintl das nach ihm benannte Konzept,^[1] das insbesondere in der von Klemm erweiterten Form^[2] mit hoher Zuverlässigkeit gestattet, Bindungsverhältnisse von intermetallischen Phasen im ionisch-metallischen Grenzfall qualitativ zu interpretieren. In der klassischen Formulierung wird unterstellt, dass die elektropositive Komponente einer binären intermetallischen Phase alle Valenzelektronen auf die elektronegative Komponente überträgt. Die so entstandenen Anionen bilden über Zweielektronen-Zweizentren(2e2c)-Bindungen verknüpfte oligomere oder polymere Teilstrukturen, die bezüglich ihrer Elektronenstrukturen geschlossen schalig sind und in ihren Strukturmotiven mit den Elementen gleicher Valenzelektronenzahl übereinstimmen ((8-N)-Regel oder „Effective Atomic Number“(EAN)-Konzept).^[3]

Seither ist eine Vielzahl oligo- und polymerer Anionen von Thallium entdeckt worden.^[4] Man mag es als Kuriosum empfinden, dass fast keine dieser Teilstrukturen sich nach den klassischen Elektronenabzählregeln als Zintl-Anionen oder -Phasen einordnen lassen. Darin zeigen sich einige originäre Eigenschaften des Elements Thallium: In Einklang mit dessen Stellung im PSE ist das 6s-Orbital kontrahiert und energetisch abgesenkt, schließlich ist die Oxidationsstufe -1 begünstigt, weil der zugehörige Grundzustand ($p_{1/2}$)² als Folge der Aufhebung der Entartung der p-Orbitale durch Spin-Bahn-Kopplung^[5] als geschlossen schalig anzusehen ist. Als eine Konsequenz der größeren radialen Reichweite der an Tl-Tl-Bindungen beteiligten Orbitale spielen über die Cluster delokalisierte Bindungen eine bedeutende Rolle. Diese vielschichtigen Einflüsse führen zu ganz unterschiedlichen Beschreibungen für die Bindung in Polyanionen von Thallium: $(Tl^-)_n$ ^[1] und $[Tl_4]^{8-}$ ^[6] sind Zintl-Anionen, $[Tl_5]^{7-}$ ^[7] und $[Tl_6]^{8-}$ ^[8] entsprechen den Wade'schen Regeln,^[9] während $[Tl_6]^{6-}$,^[10] $[Tl_7]^{7-}$,^[11] $[Tl_9]^{9-}$ ^[7] und $[Tl_{11}]^{7-}$ ^[12] keiner der bekannten Systematiken zuzuordnen sind und als hypoelektron-

nisch^[4] bezeichnet werden. Außer diesen geschlossen schaligen (diamagnetischen) Clustern sind auch offenschalige (paramagnetische) bekannt, z.B. $[Tl_{13}]^{10-}$ mit der Struktur eines zentrierten Ikosaeders.^[13]

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an Auren^[14] und Platiniden^[15] waren wir ebenso an Tl⁻-Verbindungen interessiert. Bei entsprechenden Syntheseversuchen haben wir das elektropositive Caesium auch in Gegenwart von Sauerstoff mit Thallium umgesetzt und auf diese Weise einen weiteren Freiheitsgrad eingeführt, der zusätzliche Optionen für die Bildung geeigneter Zusammensetzungen und Packungen bietet. Hierbei entdeckten wir Cs₈Tl₈O, welches das bisher unbekannte Oligoanion [Tl₈]⁶⁻ enthält.

Zur Synthese von Cs₈Tl₈O wurden Cs, Tl und Cs₂O bei 773 K zur Reaktion gebracht und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch enthielt Tl und O in einem nahezu stöchiometrischen Verhältnis, während Cs im Überschuss eingesetzt wurde. In einem zweiten Verfahren wurde die Mischung von 773 K auf Raumtemperatur abgeschreckt und bei 473 K 1000 Stunden getempert. Der Caesium-Überschuss wurde anschließend abdestilliert, und man erhielt Cs₈Tl₈O als ein dunkelgraues sprödes kristallines Pulver, das auf diese Weise phasenrein erhalten werden kann (Pulver-Röntgenaufnahmen). Allerdings enthalten die Präparate häufig Cs₈Tl₁₁^[12] als röntgenographisch nachweisbare Beimengung (ca. 1–5 Gew.-%). Die Verbindung ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich; oberhalb 498 K zerfällt sie sich, wobei Cs₈Tl₁₁ als fester Rückstand verbleibt. Cs₈Tl₈O bildet sich in einem breiten Konzentrationsbereich, wobei die im Überschuss eingesetzten Reaktanten jeweils unverbraucht zurückbleiben, und zeigt praktisch keine Phasenbreite. Die magnetische Suszeptibilität ist zwischen 50 und 300 K nicht temperaturabhängig ($-72.3 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \pm 2.5\%$) und stimmt mit der Summe der diamagnetischen Kernkorrektur ($8\chi(Tl^+) + 8\chi(Cs^+) + \chi(O^{2-}) = -67.1 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)^[16] und der Larmor-Suszeptibilität der Clusterorbital-Elektronen ($-18.8 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)^[17] gut überein. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ist zwischen 50 und 300 K mit $(1/\rho) \partial \rho / \partial T = -0.36\% \text{ K}^{-1}$ ($\rho(50 \text{ K}) = 0.085$, $\rho(273 \text{ K}) = 0.023 \text{ Ohm cm}$) charakteristisch für einen Halbleiter.^[18] Die Messung der diffusen Reflexion zeigt eine deutliche Absorptionskante bei $\lambda = 465 \text{ nm}$, was einer optischen Bandlücke von $E_g = 2.7 \text{ eV}$ entspricht und somit die Halbleitereigenschaften der Probe bestätigt (Abbildung 1).

Den Ergebnissen einer Einkristallröntgenstrukturanalyse^[19] zufolge kristallisiert Cs₈Tl₈O in einem neuartigen Strukturtyp (Abbildung 2). Die O-Atome sind oktaedrisch von sechs Cs-Atomen in einem Abstand von 290.0(1) pm umgeben (Cs-O in Cs₂O: 287 pm).^[20] Zwei weitere Cs-Atome befinden sich in einem Abstand von 533.1(1) pm oberhalb und unterhalb des Sauerstoffatoms auf der $\bar{3}$ -Achse der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die ähnlichen Cs-O-Abstände in Cs₈Tl₈O und Cs₂O deuten auf Ionisierung der Cs-Atome mit einem Ladungstransfer auf Sauerstoff und Bildung der kationischen $[OCs_{6+2}]^{6+}$ -Gruppe hin. Die sechs abgegebenen Elektronen gehen auf isolierte („nackte“) {Tl₈}-Gruppen über (Punktgruppe D_{3d} , Abbildung 3). Die Tl-Tl-Abstände innerhalb des [Tl₈]⁶⁻-Clusters (311–326 pm) sind vergleichbar mit Werten

[*] Dipl.-Chem. A. Karpov, Prof. Dr. M. Jansen
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1502
E-mail: m.jansen@fkf.mpg.de

[**] Wir danken Dr. Ulrich Wedig für die Hilfe mit den Extended-Hückel-Rechnungen und dem Fonds der Chemischen Industrie für kontinuierliche finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

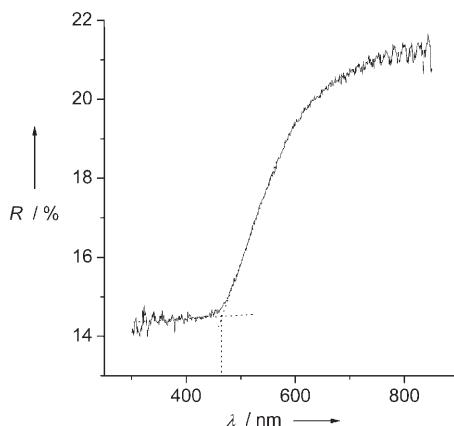


Abbildung 1. Spektrum der diffusen Reflexion von $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$. Die optische Bandlücke wird durch den Schnittpunkt des extrapolierten Steilanstieges mit der Basislinie definiert.

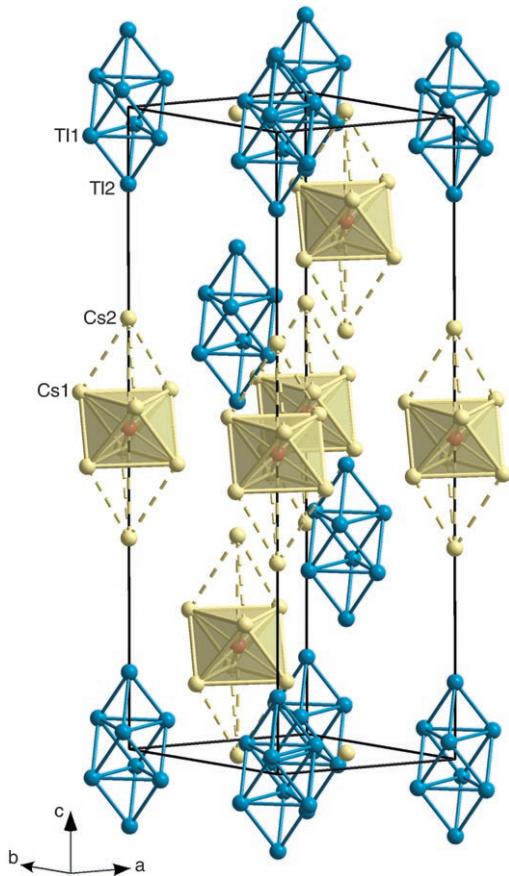


Abbildung 2. Kristallstruktur von $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$. Schwarze Linien entsprechen den Kanten der Elementarzelle. $\{\text{Tl}_8\}$ -Cluster sind blau, $\{\text{O}(\text{Cs}_6^{+2})_6 \cdot (\text{Cs}_2)^2\}$ -Polyeder beige markiert.

für bekannte Thalliumcluster, die Tl-Tl -Abstände zwischen den Clustern sind mit $\geq 577 \text{ pm}$ entschieden größer. Der $\{\text{Tl}_8\}$ -Cluster kann als Produkt der Kondensation eines Oktaeders mit zwei Tetraedern angesehen werden (doppelt überdachtes Oktaeder). Dabei finden sich die etwas größeren Tl-Tl -Abstände in den gemeinsamen Flächen. Da die $\{\text{Tl}_8\}$ - und $\{\text{O}\text{Cs}_{6+2}\}$ -Gruppen zur gleichen Punktgruppe (D_{3d}) ge-

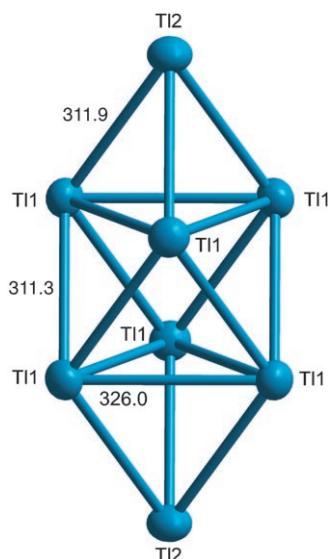


Abbildung 3. Struktur des $\{\text{Tl}_8\}$ -Clusters (die Auslenkungsparameter entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände [pm] und Winkel [°]: Tl1-Tl1 311.3(1) × 2, Tl1-Tl2 311.9(1), Tl1-Tl1 326.1(1) × 2, Tl2-Tl1 311.9(1) × 3; Tl1-Tl1-Tl1 63.16(3), Tl1-Tl1-Tl2 116.90(2) × 2, Tl1-Tl1-Tl1 58.42(1) × 2, Tl1-Tl1-Tl1 90 × 2, Tl1-Tl1-Tl2 58.48(1) × 2, Tl1-Tl1-Tl1 60.00, Tl1-Tl2-Tl1 63.03(3) × 3.

hören, ist die Bildung einer einfachen und hoch symmetrischen Packung begünstigt: Die $\{\text{Tl}_8\}$ -Cluster bilden eine kubisch-dichte Packung, deren Oktaederlücken vollständig von $\{\text{OCs}_{6+2}\}$ -Gruppen besetzt sind. Diese Struktur entspricht daher einer NaCl-Anordnung, die entlang einer der dreizähligen Achsen des kubischen Kristallsystems aufgeweitet ist.

$\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$ ist die erste Verbindung mit einem achteckigen Anion in der Form eines doppelt überdachten Oktaeders. Bisher blieben Beispiele für dieses Strukturelement auf Übergangsmetalle beschränkt.^[21] Solche Cluster fehlen in der Bor- und Kohlenstoffchemie, da bei Atomen dieser Elemente nur vier Orbitale für die Bindung infrage kommen, sodass bei der Bildung eines solchen Polyeders eine starke Spannung resultieren würde.^[22] Beim Übergang zu den höheren Homologen stehen zusätzlich d-Orbitale zur Verfügung, die diese Winkelspannung verringern können. Damit im Einklang wurde vor kurzem der erste ligandenstabilisierte achteckige Cluster eines Hauptgruppenelementes mit der Form eines verzerrten, doppelt überdachten Oktaeders (C_8) für Indium isoliert ($[\text{In}_8(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)_4]$, Mes = $\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3$).^[23] Andere Topologien für achteckige Käfige sind ein verzerrtes Dodekaeder ($\approx D_{2d}$; $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$),^[24] ein verzerrter Würfel ($\approx D_{2d}$; In_8),^[25] ein rhombisches Prisma ($\approx D_{2d}$; $[\text{Sn}_8]^{2-}$)^[26] und ein quadratisches Antiprisma (D_{4d} ; $[\text{Sn}_8]^{6-}$).^[27] Das zuletzt genannte Beispiel ($[\text{Sn}_8]^{6-}$) war bisher das einzige „isierte“ achteckige Clusteranion.

Dem $[\text{Tl}_8]^{6-}$ -Cluster stehen 30 Valenzelektronen zur Verfügung: Dies sind viel weniger als bei Annahme von $2e2c$ -Bindungen im Rahmen des Zintl-Klemm-Konzepts benötigt werden (18 Kanten $\times 2$ Elektronen + 8 inerte Paare = 52 Elektronen). Auch die klassischen Wade'schen Regeln versagen bei der Beschreibung dieses Käfigs: Hier wären 34 Elektronen (2×8 Elektronen + 2 Gerüstelektronen + 8

inerte Paare) für ein *closo*-[Tl₈]⁶⁻ erforderlich. Erst bei der Anwendung des erweiterten Wade-Mingos-Konzepts^[28] stimmt die Zahl der verfügbaren Elektronen mit der Zahl der benötigten Elektronen überein (Elektronen des Oktaeders + {(Elektronen des Tetraeders)-(Elektronen des gemeinsamen Dreiecks)} × 2 = (4 × 6 + 2) + {(2 × 6 + 8) - (2 × 3 + 3 × 4)} × 2 Elektronen = 30 Elektronen). Dabei stabilisieren die beiden überdachenden Thalliumatome als Elektronengeber das elektronendefiziente Oktaedergerüst ($2n \rightarrow 2n + 2$) [Gl. (1)]. Als eine alternative Möglichkeit der Stabilisierung eines [Tl₆]⁶⁻-Oktaeders wurde eine starke axiale Kompression beobachtet und diskutiert.^[10]



Der geschlossenschalige Charakter des [Tl₈]⁶⁻-Clusters wird durch Extended-Hückel-Rechnungen qualitativ bestätigt.^[29] Die Energien der bindenden Gerüstorbitale und des LUMO sind in der Abbildung 4 dargestellt. Das LUMO (e_u) ist durch eine beachtliche Bandlücke (0.6 eV) vom HOMO (a_{1g}) getrennt. Dieser Wert ist offensichtlich zu klein, weil stabilisierende relativistische Effekte^[5] nicht berücksichtigt sind.

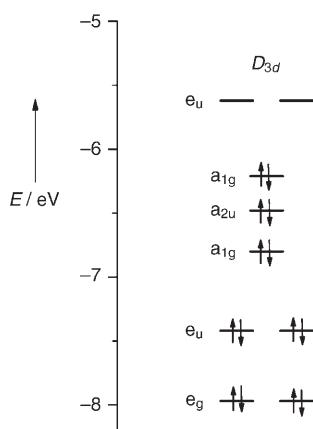


Abbildung 4. Das MO-Diagramm des [Tl₈]⁶⁻-Clusters (berechnet unter Verwendung der Extended-Hückel-Näherung).

Die hier vorgestellte Clusterverbindung bietet eine gute Grundlage für die Diskussion der Bindungsverhältnisse. Bei der Analyse der komplexen Bindungen in den bisher bekannten oligomeren homoatomaren Anionen von Thallium musste häufig noch ein unvollständiger Elektronentransfer als Korrekturparameter berücksichtigt werden. In Cs₈Tl₈O hingegen erlauben die Details der Cs-O-Teilstruktur eine Zuordnung zum ionischen Bindungsmodell, sodass man die Gesamtladung des {Tl₈}-Clusters hinreichend genau angeben kann. Obwohl in ihrer strengen Auslegung weder das Zintl-Klemm-Konzept noch die Wade'schen Regeln in diesem Fall greifen, ist als treibende Kraft hinter der spezifischen Strukturbildung die Ausbildung einer geschlossenschaligen Elektronenstruktur erkennbar. Überdeutlich zeigt sich, dass im Fall stark delokalizierter Bindungssysteme die ansonsten so nützlichen heuristischen Interpretationsmuster nicht adäquat

sind. Schon ein qualitatives Verständnis setzt das Aufstellen eines MO-Termschemas voraus.

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter gereinigtem Argon durchgeführt (Schlenk-Technik oder Glove-Box, M.Braun, H₂O, O₂ < 0.1 ppm). Cs₈Tl₈O wurde durch Reaktion von Caesium (aus CsCl durch Reduktion mit Ca hergestellt und zweimal im Vakuum destilliert)^[30] mit Thallium (Sigma-Aldrich, 99.9 + %, vor der Verwendung bei 423 K im Vakuum bei 10⁻⁶ bar ausgeheizt) und Cs₂O (aus Cs durch Oxidation mit einem geringen Unterschuss an Sauerstoff und anschließende Destillation des Cs-Überschusses hergestellt)^[31] im Verhältnis 6:8:2 erhalten. Die Mischung (1–2 g) wurde unter Argon in eine Tantalampulle eingeschmolzen, 1 Tag bei 773 K getempert und anschließend mit 1.5 K h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Im zweiten Verfahren wurde die Mischung Cs/Tl/Cs₂O = 7.5:8:1.25 bei 773 K 1 Tag homogenisiert, auf Raumtemperatur abgeschreckt und 1000 Stunden bei 473 K getempert. Der Caesium-Überschuss wurde in beiden Fällen bei 363 K abdestilliert. Dabei erhält man neben phasenreinem Cs₈Tl₈O häufig Produkte, die das thermische Abbauprodukt Cs₈Tl₁₁ enthalten. Cs₈Tl₈O ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Das Atomverhältnis der schweren Elemente wurde durch EDX-Analyse (XL 30 TMP, Philips) zusätzlich bestätigt. Die thermische Stabilität wurde durch Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Stoe & Cie GmbH, Mo_{Kα1}, $\lambda = 0.7093$ pm, $4^\circ < 2\theta < 40^\circ$, T wurde in 25-K-Schritten von Raumtemperatur auf 623 K erhöht). Die Magnetisierung wurde an 0.1434 g einer in Quarz unter Helium eingeschmolzenen Probe bei einer Feldstärke von 5 T zwischen 5 und 300 K mit einem SQUID-Magnetometer (MPMS 5.5, Quantum Design) gemessen und um Beiträge des Probenhalters korrigiert. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte zwischen 5 und 300 K nach der Vierpunktmetode (zylindrische Probe, 6 mm Durchmesser und 1 mm Dicke, van der Pauw^[32]). Die diffuse Reflexion wurde mit einem Spektrophotometer (Perkin-Elmer Lambda 9) für 250 nm < λ < 850 nm gemessen; dafür wurde die Probe als fein zerriebenes Pulver unter Argon in eine flache Quarzglasküvette gefüllt.

Die Hintergrundinformationen enthalten den Vergleich einer Röntgenbeugungsaufnahme von Cs₈Tl₈O mit dem theoretisch berechneten Pulverdiffraktogramm aus Einkristalldaten sowie Abbildungen mit den Temperaturabhängigkeiten der Magnetisierung und des elektrischen Widerstandes.

Eingegangen am 30. Juni 2005

Online veröffentlicht am 25. Oktober 2005

Stichwörter: Caesium · Clusterverbindungen · Relativistische Effekte · Strukturaufklärung · Thallium

- [1] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, *16*, 195–205; E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, *52*, 1–6.
- [2] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* **1958**, 329–341; W. Klemm in *Festkörperchemie*, Vol. 3 (Hrsg.: F. Sauter), Vieweg, Braunschweig, **1963**, S. 233–251.
- [3] E. Mooser, W. B. Pearson, *Phys. Rev.* **1956**, *101*, 1608–1609; H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 742–760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 694–712; H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 44–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 33–51; J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383–397; R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 805–834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 789–817.
- [4] J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, *87*, 157–193; J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682–704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670–690.

- [5] I. P. Grant, *Adv. Phys.* **1970**, *19*, 747–811; P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [6] D. A. Hansen, J. F. Smith, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 836–845.
- [7] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3429–3435.
- [8] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1073–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1006–1009.
- [9] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [10] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11299–11303; Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2301–2306.
- [11] D.-P. Huang, Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5881–5886.
- [12] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Cluster Sci.* **1995**, *6*, 187–201.
- [13] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6447–6455.
- [14] C. Feldmann, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1049–1050; C. Feldmann, M. Jansen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1045–1046; A. Pantelouris, G. Küper, J. Hormes, C. Feldmann, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11749–11753; A.-V. Mudring, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3194–3196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3066–3067; P. D. C. Dietzel, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2001**, 2208–2209; A.-V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehring, J. P. P. Ramalho, A. H. Romero, M. Parrinello, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 128–132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 120–124.
- [15] A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4966–4969; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4818–4821; A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14123–14128; A. Karpov, U. Wedig, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1387–1394; A. Karpov, U. Wedig, R. E. Dinnebier, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 780–783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 770–773.
- [16] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, **1999**, S. 426.
- [17] W. N. Ashcroft, D. N. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, Philadelphia, **1976**, S. 649; S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1895–1901.
- [18] Im Temperaturbereich 50–5 K nimmt der Widerstand leicht ab, und die Magnetisierung steigt leicht, was auf die geringe Verunreinigung durch paramagnetisches, metallisches $\text{Cs}_8\text{Ti}_{11}\cdot\text{e}^{[12]}$ zurückzuführen ist (siehe Hintergrundinformation).
- [19] Kristallstrukturdaten von $\text{Cs}_8\text{Ti}_8\text{O}$: rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), $a = 898.01(6)$, $c = 3113.2(3)$ pm (Pulverdaten, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, $\lambda = 154.06$ pm), $V = 2174.2(3) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 6.22$ g cm⁻³, $Z = 3$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 54.2$ mm⁻¹, $F(000) = 3288$, $\lambda = 71.073$ pm, Bruker-AXS-Smart-APEX-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $T = 293$ K, ω -Scan, 8441 gemessene Reflexe, 1316 symmetrieeunabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 58.27^\circ$), 27 verfeinerte Parameter. Atomkoordinaten: Tl1 (18f) 0.20880(7), 0.99829(8), 0.03983(2); Tl2 (6c) 0, 0, 0.11971(4); Cs1 (18f) 0.0259(1), 0.5783(1), 0.11748(4); Cs2 (6c) 2/3, 1/3, 0.00457(7); O1 (3b) 1/3, 2/3, 1/6. Semiempirische Absorptionskorrektur (SADABS^[33]). Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte mit SHELXTL:^[34] $R_1 = 0.0434$, $wR_2 = 0.1109$ (962 $F_0 > 4\sigma(F_0)$), $R_1 = 0.0627$, $wR_2 = 0.1179$ (alle). Restelektronendichte $1.76 \pm 1.20 \times 10^{-6}$ e pm⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-415545 angefordert werden.
- [20] K. R. Tsai, P. M. Harris, E. N. Lassettre, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 338–344.
- [21] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 60–61; G. Ciani, G. D'Alfonso, M. Freni, P. Romitti, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 705–706.
- [22] R. B. King, D. H. Rouvray, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7834–7840.
- [23] N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2745–2748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2563–2565.
- [24] L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2771–2774.
- [25] B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 391–393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 383–385.
- [26] B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818–819; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 796–797.
- [27] S. Bobev, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4109–4110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4108–4110.
- [28] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311–319.
- [29] Programm für Extended-Hückel-Rechnungen der Molekülorbitale und der Oszillatorenstärke: G. Calzaferri, R. Rytz, M. Brändle, D. Brühwiler, S. Glau, *ICON-EDiT*, Bern, Schweiz, **1998**; Tl-Basisatz: $H_{ss} = -11.60$ eV, $H_{pp} = -5.80$ eV mit den entsprechenden Orbitalexponenten $\xi = 2.14$, 2.04 .^[35] Relativistische Effekte^[5] wurden nicht berücksichtigt.
- [30] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 2, Enke, Stuttgart, **1978**, S. 938–942.
- [31] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 2, Enke, Stuttgart, **1978**, S. 953–954.
- [32] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, *13*, 1–9; „Electrical Conduction in Solid Materials“: J. P. Suchet in *International Series of Monographs in the Science of the Solid State* (Hrsg.: B. R. Pamplin), Pergamon, Oxford, **1975**.
- [33] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2.0*, Programm zur Absorptionskorrektur, Bruker AXS, Inc., Madison, USA, **2001**.
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELXTL Version 6.12*, Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Bruker AXS, Inc., Madison, USA, **2000**.
- [35] E. Clementi, C. L. Raimondi, W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1300–1307.