

NNCF₃), -58.8, -60.3 (breit, 12F; (CF₃)₂N); Koaleszenz bei 331 K, $\Delta G = 15.2 \text{ kcal mol}^{-1}$; IR (Gas): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1347 (\text{m}), 1312 (\text{s}), 1300 (\text{s}), 1284 (\text{s}), 1247 (\text{m}), 1201 (\text{w}), 1181 (\text{w}), 987 (\text{m}), 935 (\text{w}), 735 (\text{m})$. IR- und Massenspektrum wurden bereits beschrieben [8].

Eingegangen am 13. September 1994 [Z 7311]

Stichworte: Elektronenbeugungsanalyse · Hexakis(trifluormethyl)tetrazen · Stickstoff-Fluor-Verbindungen · Tetrazane

- [1] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 187.
- [2] H. Bürger, N. Niepel, G. Pawelke, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1979**, *54*, 159.
- [3] M. Gaensslen, U. Groß, H. Oberammer, S. Rüdiger, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1467.
- [4] L. S. Bartell, H. K. Higginbotham, *Inorg. Chem.* **1965**, *9*, 1346.
- [5] R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, R. D. Verma, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *112*, 169, zit. Lit.
- [6] G. Sarwar, N. R. Patel, Y. Y. Zheng, E. O. John, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 527.
- [7] Die Elektronenbeugungssintensitäten wurden mit einem Gasdiffraktograph KD-G2 bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm) und einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Temperatur des Probengefäßes betrug -26 °C, die der Zuleitung und Gasdüse 15 °C. Die Photoplatte wurden nach Standardverfahren ausgewertet (H. Oberammer, W. Gomber, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, *70*, 273). Molekülstreuintensitäten in den s-Bereichen 2–18 und 8–35 Å⁻¹ ($s = (4\pi/\lambda)\sin\theta/2$, λ = Wellenlänge der Elektronen, θ = Streuwinkel) wurden zur Strukturanalyse verwendet.
- [8] R. C. Dobbie, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 933.
- [9] G. Sarwar, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3345.
- [10] M. G. Barlow, K. W. Cheung, *J. Fluorine Chem.* **1977**, *10*, 191.
- [11] M. Veith, G. Schlemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *494*, 7.
- [12] M. Veith, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 678.

ATH₁₂N₆X₂₉ (A = Li–Rb; X = Cl, Br): ein neuartiger Typ von Thorium-Clustern mit Th₁₂N₆-Kern

Thomas P. Braun, Arndt Simon*, Fred Böttcher und Fumio Ueno

Bei den Lanthanoïden existiert eine umfangreiche Chemie reduzierter Halogenide, in der Metallcluster – diskret oder kondensiert – eine besondere Rolle spielen^[1, 2]. An der Bildung der Metall-Metall-Bindungen sind dabei vor allem die 5d-Elektronen beteiligt; die 4f-Elektronen sind energetisch weit abgesenkt. Es ist von Interesse, ob sich möglicherweise auch f-Elektronen an Metall-Metall-Bindungen beteiligen. Dies setzt jedoch eine Anhebung ihrer Energien voraus, wie man dies bei den 5f-Metallen findet. Daher wurden Versuche zur Darstellung reduzierter Halogenide des Thoriums als „Fenster zu den Actinoiden“ begonnen. Als verwandtes Element zum Zirconium bildet Thorium Clusterverbindungen, wenn man – ähnlich wie beim Zirconium^[3–5] – eine Stabilisierung durch interstitielle Heteroatome zuläßt. Über Clusterverbindungen des Thoriums mit dem oktaedrischen Th₆Br₁₅-Gerüst wurde bereits berichtet^[6, 7]. Hier beschreiben wir Verbindungen mit dem neuartigen Clustergerüst Th₁₂Br₂₉.

Die Existenz der Phasen ATH₁₂N₆Br₂₉ (A = Li...Rb) wurde zunächst für A = Li entdeckt. Eine vollständige strukturelle Charakterisierung dieser Verbindung gelang jedoch nicht: Die

Lithiumatome konnten weder röntgenographisch noch durch Neutronenbeugung an einer mit ⁷Li präparierten Probe lokalisiert werden. Später zeigte sich, daß diese Phasen nicht nur mit Lithium, sondern auch mit den schwereren Alkalimetallen Natrium bis Rubidium darstellbar sind. Obwohl auch diese Atome röntgenographisch nicht lokalisiert werden konnten, erwies sich ihre Gegenwart in den Reaktionsansätzen – als Bromid, als Azid oder auch in elementarer Form – als essentiell. Die Präsenz von Stickstoff konnte an einzelnen verlesenen Kristallen mit Nesslers Reagens^[8] nachgewiesen werden. Die Frage, ob Stickstoff in dieser Verbindung durch die Nachbarelemente ersetzt werden kann, ließ sich experimentell beantworten: Die (kaum vermeidbare) Gegenwart von Spuren von Sauerstoff führt stets zur Bildung von durch Thorium im Überschuß orangefarbigen Nadeln von ThOBr₂. Offensichtlich wird durch die Bildung dieser Verbindung der gesamte jeweils im System vorhandene Sauerstoff gebunden. In Gegenwart von Kohlenstoff anstelle von Stickstoff entsteht die Verbindung nicht. Auch die Gegenwart von NH₄Br oder ThH₂ als Wasserstofflieferant oder die Temperung eines vorreagierten Gemenges unter H₂-Atmosphäre führt nicht zur Bildung dieser Phasen.

Da die Lokalisierung der Alkalimetallatome in den Bromiden nicht gelang, wurde versucht, die möglicherweise zugänglichen analogen Chloride mit den Alkalimetallen Kalium und Rubidium darzustellen. Diese Verbindungen existieren in der Tat, und der Einbau der Alkalimetallatome in diesen Verbindungen konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall der Verbindung RbTh₁₂N₆Cl₂₉ nachgewiesen werden^[9]. Obwohl die Chloride und die Bromide in verschiedenen Kristallsystemen vorliegen (ATH₁₂N₆Cl₂₉ triklin, ATH₁₂N₆Br₂₉ orthorhombisch), sind sie aus den gleichen Clustereinheiten Th₁₂N₆X₄₁ aufgebaut. Auch die Abstände innerhalb der Th₁₂N₆-Einheit sind in beiden Systemen nahezu identisch. Die cyclische Kondensation von sechs Stickstoff-zentrierten Thorium-Tetraedern über gemeinsame cis-Kanten führt zur Bildung der neuartigen sternförmigen Clustereinheit (Abb. 1), d.h. je drei Tetraeder sind über eine gemeinsame Ecke verknüpft. Die Thorium-Thorium-Abstände entlang der verknüpfenden Kanten sind auf 360 pm (wie in Thorium-Metall) verkürzt. Als Konsequenz der cyclischen Kondensation bildet sich im Zentrum dieses Polyeders ein längs der dreizähligen Achse gestauchtes Oktaeder. Diese Th₁₂N₆-Einheit ist von insgesamt 41 Halogenatomen umgeben, die sich auf vier Gruppen verteilen:

1. Je ein Halogenatom liegt über und unter der Basisfläche des zentralen trigonalen Antiprismas.
2. Weitere zwölf Halogenatome umgeben diese nach Art einer dichten Kugelpackung in den gleichen Ebenen.
3. Insgesamt 18 Halogenatome sind, jeweils zu dritt, in Form eines Dreibeins an die sechs peripheren Thoriumatome gebunden.
4. In der „Taille“ des Clusters befinden sich neun weitere Halogenatome, von denen im Fall der Chloride drei, im Fall der Bromide alle neun fehlgeordnet sind.

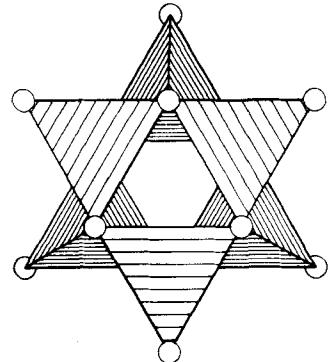


Abb. 1. Struktur des Metallkerns im Cluster [Th₁₂N₆X₄₁]: Sechs Stickstoffzentrierte Thoriumatom-Tetraeder sind über gemeinsame cis-Kanten kondensiert.

* Prof. Dr. A. Simon, Dr. T. P. Braun, Dr. F. Böttcher, Dr. F. Ueno
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/689-1642

Sowohl die orthorhombische als auch die trikline Strukturvariante kann formal durch das Verknüpfungsschema $A\text{Th}_{12}\text{N}_6\text{X}_{19}^i\text{X}_{4/2}^{i-a}\text{X}_{8/2}^{a-a}\text{X}_{6/3}^{a-a}\text{X}_{4/2}^{a-i}$ beschrieben werden. Analog der Betrachtungsweise oktaedrischer Clustereinheiten nach Schäfer und Schnering^[10] werden dabei die einfach gebundenen Halogenatome in den „Dreibein“-Positionen mit a (außen), alle anderen Halogenatome, die innerhalb eines Clusters an mehrere Thoriumatome gebunden sind, mit i (innen) bezeichnet. Die beiden Strukturvarianten unterscheiden sich in dieser Formulierung lediglich durch die spezielle Wahl der X^i -Positionen, die für die asymmetrischen Verknüpfungen $\text{X}_{4/2}^{i-a}$ verwendet werden. Die Ausbildung der beiden Strukturvarianten im Festkörper lässt sich somit auf subtile lokale Variationen des Verknüpfungsmusters zurückführen. Die Anordnung der Metall- und Halogenatome stellt einen Ausschnitt aus der Struktur des ZrCl_3 -Typs^[11] dar; bezieht man die interstitiellen Stickstoffatome in den Tetraederlücken in die Betrachtung mit ein, dann entspricht diese Anordnung einem Ausschnitt aus Schichtstrukturen vom TbXH -Typ^[12].

Nur vom Metallatomgerüst her lässt sich der neuartige Clustertyp als eine Substitutionsvariante der oktaedrischen M_6X_8 -Cluster interpretieren, wobei ein Teil der Halogenatome über den Oktaederflächen durch weitere Metallatome ersetzt wird. Bisher waren lediglich Clusterverbindungen bekannt, in denen eine^[13] oder zwei Flächen^[14–18] mehr oder weniger verzerrter Oktaeder von zusätzlichen Metallatomen überkappt sind. Dagegen sind in den sternförmigen Th_{12} -Einheiten gleich sechs dieser Flächen überkappt.

Im einfachsten, rein ionischen Bild der chemischen Bindung entsprechend $\text{A}^+(\text{Th}^{4+})_{12}(\text{N}^{3-})_6\text{X}_{29}^-$ verbleiben pro Clustereinheit zwei Elektronen ($1 + 48 - 18 - 29 = 2$) für die Besetzung Metall-Metall-bindender Zustände. Extended-Hückel-Rechnungen^[19] an der molekularen Einheit $[\text{Th}_{12}\text{N}_6\text{Cl}_{41}]^{13-}$ ergeben als HOMO einen energetisch deutlich separierten Zustand der Symmetrieklasse a_{1g} in der idealisierten Punktgruppe $\bar{3}m$ (D_{3d}). An der Bildung dieses Orbitals (Abb. 2) sind ausschließlich die inneren sechs Thoriumatome mit ihren 6d-Orbitalen beteiligt. Diese Sechs-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung stabilisiert die gesamte Clustereinheit. Die homonuklearen Bindungen sind somit auf das zentrale Oktaeder beschränkt, während die Stickstoffzentrierten Tetraeder im wesentlichen ionisch beschrieben werden können. Werden Th-5f-Orbitale in die Rechnung mit einbezogen,

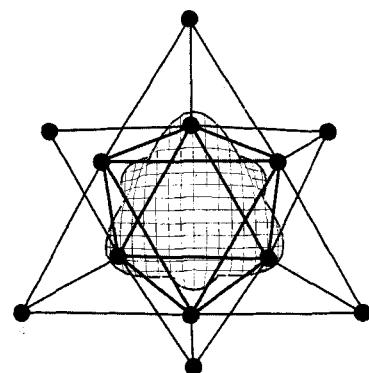


Abb. 2. Darstellung (nach Lit. [20]) des HOMO (a_{1g}) des $[\text{Th}_{12}\text{N}_6\text{Cl}_{41}]$ -Clusters.

ergibt sich (auf diesem Niveau der Rechnung) ein signifikanter Beitrag dieser Orbitale zum Metall-Metall-bindenden HOMO. Die Verbindungen werden demnach nur dann erhalten, wenn durch den Einbau des jeweiligen Alkalimetallatoms ein zusätzliches Elektron für die Metall-Metall-Bindung zur Verfügung gestellt wird. Die Strukturanalyse an $\text{RbTh}_{12}\text{N}_6\text{Cl}_{29}$ be-

stätigt den Einbau genau eines Alkalimetallatoms auf eindrucksvolle Weise: Obwohl das Alkalimetallatom auf zwei Positionen fehlgeordnet ist, lassen sich beide Positionen problemlos lokalisieren. Die Besetzungs faktoren können dabei unabhängig voneinander verfeinert werden und ergeben, bezogen auf die Formeleinheit $\text{Rb}_x\text{Th}_{12}\text{N}_6\text{Cl}_{29}$, in der Summe den Wert $x = 1.08(8)$. In der abschließenden Verfeinerung wurden diese Besetzungs faktoren daher gekoppelt verfeinert. Der beobachtete Diamagnetismus zeigt das Vorliegen von stöchiometrischen Verbindungen ohne erkennbare Phasenbreiten.

Experimentelles

Repräsentativ für alle Präparationen wird die Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{RbTh}_{12}\text{N}_6\text{Cl}_{29}$ angegeben: 37.7 mg Th (Späne), 700.1 mg ThBr_4 , 306.1 mg Th_3N_4 und 30.0 mg RbCl werden in einer Ta-Kapsel verschweißt. In einer Quarzampulle vor Oxidation geschützt, wird die Kapsel 3 d bei 680°C getempert und anschließend abgeschreckt. Die so erhaltenen Proben sind röntgenographisch (Guinier-Simon-Technik) phasenrein.

Eingegangen am 8. Oktober 1994 [Z 7386]

Stichworte: Cluster · Festkörperchemie · Thoriumverbindungen

- [1] A. Simon, H. Mattausch, G. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in *Handbook On The Chemistry And Physics Of Rare Earth Elements – Structure, Bonding and Properties, Vol. 100*, (Hrsg.: K. A. J. Gschneidner, L. Eyring), North-Holland, Amsterdam, 1991, S. 191.
- [2] A. Simon, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, *29*, 143.
- [3] T. Hughbanks, G. Rosenthal, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8289.
- [4] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Less-Common Met.* **1988**, *137*, 21.
- [5] J. Zhang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1566.
- [6] A. Simon, F. Böttcher, J. K. Cockcroft, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 79; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 101.
- [7] F. Böttcher, A. Simon, R. K. Kremer, H. Buchkremer-Hermanns, J. K. Cockcroft, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598/599*, 25.
- [8] Hydrolyse der Probe und Nachweis des entstandenen NH_3 als $[\text{HgNH}_2\text{NO}_3]$ durch Fällung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.
- [9] a) $\text{RbTh}_{12}\text{N}_6\text{Cl}_{29}$: Raumgruppe $P\bar{I}$ (Nr. 2), $Z = 1$; $P2_1$ -Diffraktometer, MoK_α , $\lambda = 71.073 \text{ pm}$; $a = 1071.95(10)$, $b = 1198.44(11)$, $c = 1210.13(11) \text{ pm}$, $\alpha = 112.676(7)$, $\beta = 102.443(7)$, $\gamma = 104.952(7)^\circ$; 4597 Reflexe, 4595 symmetriuneabhängig, 3899 mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$; $R = 0.0416$, $R_w = 0.0420$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.1 \text{ g cm}^{-3}$; b) $\text{KTh}_{12}\text{N}_6\text{Br}_{29}$: Raumgruppe $Pnmm$ (Nr. 58), $Z = 2$; $P2_1$ -Diffraktometer, MoK_α , $\lambda = 71.073 \text{ pm}$; $a = 1752.4(4)$, $b = 1194.3(2)$, $c = 1403.1(3) \text{ pm}$; 9720 Reflexe, 2418 symmetriuneabhängig, 2172 mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$; $R = 0.0589$, $R_w = 0.0445$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.909 \text{ g cm}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-7634 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58681, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833.
- [11] A. Cisar, J. D. Corbett, R. L. Daake, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 836.
- [12] F. Ueno, K. Ziebeck, H. Mattausch, A. Simon, *Rev. Chim. Miner.* **1984**, *21*, 804.
- [13] C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, X. Song, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4023.
- [14] H. Leligny, M. Ledessert, T. Labbé, B. Raveau, W. H. McCarroll, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 35.
- [15] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 60.
- [16] M. Mc Partlin, D. M. P. Mingos, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1321.
- [17] P. Ciani, G. D'Alfonso, M. Freni, P. Romiti, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 705.
- [18] P. Gall, L. Toupet, P. Gonçalves, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 1580.
- [19] M. H. Whangbo, M. Evain, T. Hughbanks, M. Kertesz, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zheng, R. Hoffmann: Programm EHMACC, QCPE 571 (1977). Parameter nach J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311. (H_u [eV], ζ_1 , ζ_1 , ζ_2 , ζ_2): $N(2s)$: -26.22 , 1.885 ; $N(2p)$: -13.84 , 1.728 ; $Cl(3s)$: -29.2 , 2.25 ; $Cl(3p)$: -13.8 , 1.9 ; $Th(7s)$: -5.31 , 1.834 ; $Th(6p)$: -27.75 , 3.55 ; $Th(6d)$: -10.048 , 2.462 , 0.76 , 1.167 , 0.408 ; $Th(5f)$: -9.291 , 4.48 , 0.7677 , 1.84 , 0.4269 .
- [20] C. Mealli, D. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399.