

- [4] M. E. Sanz, J. C. López, J. L. Alonso, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3681–3689.
- [5] M. E. Sanz, J. C. López, J. L. Alonso, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 760–766.
- [6] J. C. López, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] T. J. Balle, W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, *52*, 33–45.
- [8] R. W. Kitchin, T. B. Malloy, Jr., R. L. Cook, *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *57*, 179–188.
- [9] J. C. López, J. L. Alonso, R. M. Villamañán, *J. Mol. Struct.* **1986**, *147*, 67–76.
- [10] Der Wert von r_0 wurde aus $r_0 = [h/(8\pi^2\mu B_0)]^{1/2}$ berechnet unter Verwendung des Wertes von B_0 gemäß F. C. DeLucia, P. Helminger, W. Gordy, *Phys. Rev. A* **1971**, *3*, 1971.
- [11] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *148*, 371–377.
- [12] J. K. G. Watson in: *Vibrational Spectra and Structure, Vol. 4* (Hrsg.: J. R. Durig), Elsevier, Amsterdam, **1977**, S. 1–89.
- [13] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley-Interscience, New York, **1984**, Kap. IX.
- [14] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley-Interscience, New York, **1984**, S. 861.
- [15] L. Pierce, J. Beecher, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5406–5410.
- [16] D. Damiani, L. Ferretti, *J. Phys. Lett.* **1973**, *21*, 592–594.
- [17] A. C. Legon, J. C. Thorn, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 472–479.
- [18] J. L. Alonso, F. J. Lorenzo, J. C. López, A. Lesarri, S. Mata, H. Dreizler, *Chem. Phys.* **1997**, *218*, 267–275.

K₆Pb₈Cd: eine Zintl-Phase mit Oligomeren aus über Cd-Atome verknüpften Pb₄-Tetraedern**

Evgeny Todorov und Slavi C. Sevov*

Bis vor kurzem waren Feststoffe mit großen deltaedrischen Clustern nur von der Borgruppe bekannt.^[1] Solche Cluster aus Elementen der Gruppe 14 mit mehr als vier Atomen konnten nur in Lösung oder in Kristallen nachgewiesen werden, die aus derartigen Lösungen mit kationischen Alkaliion-Cryptat-Gegenionen gezüchtet wurden.^[2] Die vor kurzem beschriebenen Phasen A₄E₉ und A₁₂E₁₇ (A = K, Rb, Cs; E = Si, Ge, Sn, Pb) enthalten isolierte E₉⁴⁻-Deltaeder und erweitern so den Existenzbereich großer Cluster dieser Gruppe auf Feststoffe.^[3] Den Wade-Regeln^[4] zufolge ist die Ladung eines deltaedrischen Clusters aus Elementen der Gruppe 14 unabhängig von der Zahl der enthaltenen Clusterkerne, so daß große Cluster recht kleine negative Ladungen aufweisen. So werden zum Ausgleich dieser Ladungen nur wenige Kationen benötigt, die größere Cluster nicht ausreichend voneinander abschirmen und trennen können. In Lösungen und in den aus diesen erhaltenen Kristallen werden die Cluster von großen organischen Kationen, Alkaliion-Cryptat-Komplekationen und/oder Solvensmolekülen getrennt. In „reinen“ Feststof-

fen^[5] reichen die Größen der verfügbaren Kationen nicht aus, so daß alternative Problemlösungen gefunden werden müssen. Eine ist das Erhöhen der Clusterladung und damit der Zahl der benötigten Gegenionen durch Substitution von Clusteratomen durch Atome elektronenärmerer Elemente. Diese Methode wurde bei einem Versuch zur Synthese von Cs₆Ge₈Zn verwendet, bei der ein Germaniumatom des Ge₉⁴⁻-Clusters durch Zink ersetzt wurde.^[6] In dieser Verbindung sind zwei in verdeckter Konformation angeordnete Tetraeder über das Zinkatom verknüpft, das eine Fläche jedes Tetraeders überdacht und demzufolge von sechs Germaniumatomen trigonal-prismatisch umgeben ist. Beim analogen Versuch, ein Bleiatom von Pb₉⁴⁻ durch ein Cadmiumatom zu ersetzen, wurde die Titelverbindung K₆Pb₈Cd erhalten, die Oligomere aus Cadmium-verknüpften Pb₄-Tetraedern enthält.

Isolierte Pb₉⁴⁻-Cluster, die strukturell charakterisiert wurden, sind in K₄Pb₉ und Cs₄Pb₉ enthalten.^[3b, c] Da die Substitution eines Bleiatoms durch ein Cadmiumatom eine Clusterladung von –6 ergeben würde, führten wir eine Reaktion zur Herstellung von K₆[Pb₈Cd] durch.^[7] Die Formel der erhaltenen Verbindung entspricht der Stöchiometrie der verwendeten Reaktanten, die Struktur ist hingegen vollkommen anders als beabsichtigt.^[8] Die Verbindung enthält keine aus neun Atomen bestehenden deltaedrischen Cluster. Statt dessen liegen isolierte Bleitetraeder sowie isolierte Oligomere aus vier über Cadmiumatome verknüpften Bleitetraedern vor. Isolierte tetraedrische Anionen liegen in vielen festen Verbindungen vor.^[9] Alle binären Verbindungen A₄E₄ der Alkalimetalle mit Elementen der Gruppe 14 (außer den Kohlenstoff-haltigen), BaSi₂,^[9] Na₂In und Na₂Tl^[10] sowie die ternären Phasen mit mehreren Kationensorten K₃LiSi₄, Cs₂Na₂Ge₄, K₇LiSi₈, Rb₇NaGe₈ und K₇NaGe₈^[11] enthalten derartige Tetraeder. Vor kurzem wurden eindimensionale Polymere aus über Goldatome verknüpften Tetraedern in A₃[M₄Au] (M = Sn, Pb; A = K, Rb, Cs) und K₄[(TlSn₃)Au] charakterisiert.^[12] Jedes Tetraeder in diesen unendlichen Ketten ist über zwei *trans* zueinander befindliche Kanten an zwei Goldatome gebunden und jedes Goldatom an zwei Tetraeder (an zwei senkrecht zueinander stehende Kanten).

In K₆Pb₈Cd sind sowohl isolierte Tetraeder wie in K₄Pb₄ enthalten als auch Bestandteile von Ketten (Abbildung 1). Diese Ketten bestehen aus vier Bleitetraedern, die über drei verbrückende Cadmiumatome miteinander verbunden sind (Abbildung 2). Das resultierende Oligomer Pb₄Cd-Pb₄CdPb₄CdPb₄ unterscheidet sich von den Gold-enthaltenen Ketten dadurch, daß die Pb₄-Tetraeder über ihre Flächen als η^3 -koordinierende Liganden an die Cadmiumatome gebunden sind. Die Konnektivität ähnelt der der Zink-verknüpften Ge₄-Tetraederdimere in Cs₆Ge₈Zn, die Germanium-tetraeder sind in dieser Verbindung aber in verdeckter Konformation angeordnet, während die Bleitetraeder die gestaffelte Konformation einnehmen.^[6] Dies führt zu einer trigonal-antiprismatischen (oktaedrischen) Geometrie am Cadmiumzentrum, die sich deutlich von der trigonal-prismatischen Koordinationsgeometrie des Zinkatoms unterscheidet. Am zentralen Cadmiumatom Cd1 befindet sich im Oligomer ein Inversionszentrum, und Pseudoinversionszentren liegen an den anderen beiden Cadmiumatomen Cd2 vor.

[*] Prof. S. C. Sevov, E. Todorov
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556 (USA)
Fax: (+1) 219-631-6652
E-mail: ssevov@nd.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund gefördert, der von der American Chemical Society verwaltet wird.

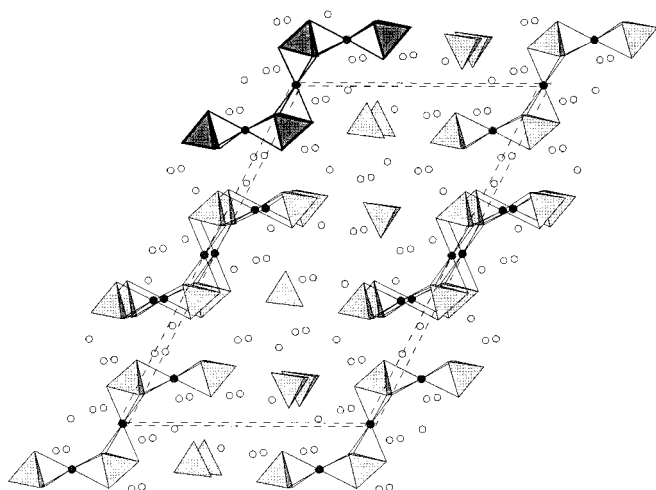


Abbildung 1. Polyederdarstellung der Struktur von K_6Pb_8Cd entlang der b -Achse (die c -Achse verläuft horizontal) der kubisch zentrierten monoklinen Elementarzelle (gestrichelte Linien). Die isolierten Pb_4 -Tetraeder und die $(Pb_4)_4Cd_3$ -Oligomere sind gut zu erkennen. Schwarze und weiße Kreise stellen Cd- bzw. K-Atome dar. Die Cd-Pb-Bindungen sind durch schwarze Linien angedeutet. Ein Oligomer (siehe Abbildung 2) ist schwarz hervorgehoben.

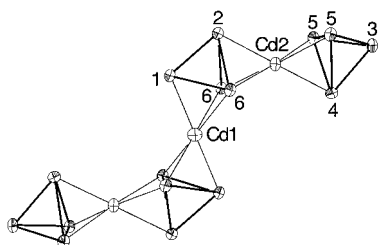


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung des $(Pb_4)_4Cd$ -Oligomers (die Schwingungsellipsoide sind für 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Die Zahlen bezeichnen die Pb-Atome. Ausgewählte Abstände [Å]: Cd1-Pb1 3.086(2), Cd1-Pb6 3.127(2), Cd2-Pb2 3.129(4), Cd2-Pb6 3.157(3), Cd2-Pb4 3.101(4), Cd2-Pb5 3.064(3), Pb1-Pb2 3.025(3), Pb1-Pb6 3.200(2), Pb6-Pb2 3.153(2), Pb6-Pb6 3.344(3), Pb4-Pb3 3.024(3), Pb4-Pb5 3.249(2), Pb5-Pb3 3.020(2), Pb5-Pb5 3.273(3).

Die an Cadmium gebundenen Flächen der Tetraeder sind größer als die anderen. Die durchschnittlichen Pb-Pb-Abstände betragen 3.228(3) bzw. 3.022(3) Å. Bei Cs_6Ge_8Zn ist dies genauso; es liegen recht starke kovalente Bindungen zwischen den Tetraedern und den diese verbindenden Atomen vor (siehe unten). Die durchschnittlichen Cd-Pb-Abstände sind für Cd1 und Cd2 nahezu gleich (3.113(2) bzw. 3.112(2) Å) und ähneln der von Pauling angegebenen Einfachbindungs-länge (2.884 Å).^[13] Die Oligomere sind entlang der b -Achse gestapelt, und die Atome Pb5 und Pb6 bilden „Ketten“ entlang dieser Achse (Abbildung 2). Die interatomaren Abstände innerhalb der Ketten alternieren zwischen kürzeren innerhalb der Oligomere und längeren zwischen den Oligomeren. Die Aufweitung der überdachten Flächen bedingt recht kurze Abstände zwischen den Oligomeren (Pb6-Pb6 3.568(3), Pb5-Pb5 3.639(3) Å). Diese Abstände ähneln den entsprechenden, zwischen denselben Atompaaren vorliegenden Abständen innerhalb der Oligomere von 3.344(3) bzw. 3.273(3) Å. Das Ergebnis ist eine signifikante Wechselwirkung zwischen den Oligo-

meren, die zu metallischen Eigenschaften führt (siehe unten).

Die Oligomere könne auch als Koordinationsverbindungen des Cadmiums mit zwei η^3 -Liganden angesehen werden. Die Tetraeder fungieren als ein- und zweizählige Liganden, indem eine bzw. zwei ihrer vier Flächen an der Koordination beteiligt sind. Ebenso könnten auch verzweigte Strukturen erhältlich sein, in denen drei oder sogar vier Flächen an Koordinationen beteiligt sind. Auch könnte man sich mehrzählige Tetraeder vorstellen, die über ihre Kanten an mehr als zwei Übergangsmetallzentren koordiniert sind.

Die elektronische Struktur von K_6Pb_8Cd wurde mit Extended-Hückel(EH)-Rechnungen unter Ausschluß von Kalium untersucht.^[14] Die durchschnittliche Bindungsüberlappungsbesetzung (*bond overlap population, BOP*) von 0.192 für die Cd-Pb-Bindungen ähnelt stark der für die Pb-Pb-Bindungen der überdachten Flächen (0.146) und weist auf stark kovalente Bindungen hin. Dies steht mit den Ergebnissen von Rechnungen an Ge_8Zn in Einklang, denen zufolge stark kovalente Zn-Ge-Bindungen mit einer BOP von 0.299 vorhanden sind.^[6] Die Wechselwirkungen zwischen den Oligomeren sind recht kovalent, wobei die BOP für die zwischen den Oligomeren vorliegenden Pb6-Pb6- und Pb5-Pb5-Bindungen 0.171 betragen. Wegen der speziellen Positionen der Pb5- und Pb6-Atome ist die BOP größer als die der Bindungen innerhalb der Oligomere, obwohl die interatomaren Abstände größer sind. Die Wechselwirkungen zwischen den Oligomeren sowie zwischen den Cadmiumatomen und den Tetraedern bedingen eine Zustandsdichte, die am Fermi-Niveau keine Lücke aufweist. Rechnungen, die ausschließlich unter Verwendung des Pb-Untergitters (alle Tetraeder wurden verwendet) durchge-

führt wurden, sowie solche an der realen Struktur, allerdings mit größeren Abständen zwischen den Oligomeren, ergaben wohldefinierte Lücken zwischen den Valenz- und den Leitungsbändern (Abbildung 3). Weiterhin zeigten die Rechnungen, daß die Wechselwirkungen zwischen den Oligomeren hauptsächlich zu Verbreiterungen des Valenzbandes führen (Abbildung 3a, b), während Cadmium-Blei-Wechselwirkungen das Leitungsband verbreiterten (Abbildung 3c). Demzufolge sollte diese Verbindung nicht wegen eines teilweise gefüllten Bandes, sondern wegen der Bandüberlappungen metallisch sein^[16] – wie dies auch der Fall zu sein scheint.^[15]

Schließlich kann ein interessanter Vergleich zwischen

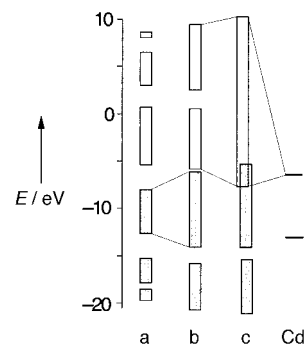
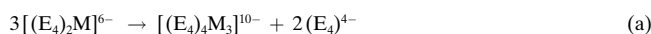


Abbildung 3. Schematische Darstellung der durch Extended-Hückel-Rechnungen erhaltenen Ergebnisse an den vollständig getrennten Oligomeren ohne Cd-Atome (a), an den Oligomeren im realen Abständen zueinander ohne (b) und mit Cd-Atomen (c). Die Wechselwirkungen zwischen den Oligomeren führen zu Valenzbandverbreiterungen (a→b), während die Cd-Pb-Wechselwirkungen zu Leitungsbandverbreiterungen sowie zu Überlappungen zwischen dem Leitungsband und gefüllten Zuständen des Valenzbandes führen (b→c). Die Energieniveaus von Cadmium sind rechts gezeigt.

der Titelverbindung und $\text{Cs}_6\text{Ge}_8\text{Zn}$ angestellt werden. Beide Verbindungen weisen dieselbe Stöchiometrie auf, eine besteht allerdings ausschließlich aus verbrückten Dimeren, die andere hingegen aus verbrückten Tetrameren und isolierten Tetraedern. Dies erinnert an eine Disproportionierung [Gl. (a)].



Eingegangen am 21. Dezember 1998 [Z12809]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1775–1777

Stichwörter: Blei • Cadmium • Festkörperstrukturen • Zintl-Phasen

- [1] a) J. D. Corbett in *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions* (Hrsg.: S. Kauzlarich), VCH, New York, **1996**, S. 139, zit. Lit.; b) C. Belin, M. Tillard-Charbonnel, *Prog. Solid State Chem.* **1993**, 22, 59.
- [2] J. D. Corbett, *Struct. Bond.* **1998**, 87, 157, zit. Lit.
- [3] a) V. Queneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1754; b) V. Queneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1358; c) E. Todorov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3889; d) V. Queneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3263; e) H. G. von Schnering, M. Baitinger, U. Bolle, W. C. Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, L. Llanos, K. Peters, A. Schmeding, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1037.
- [4] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [5] Die Bezeichnung „rein“ (nach J. D. Corbett^[2]) wird zur Unterscheidung von Feststoffen verwendet, die durch Feststoffreaktionen hergestellt werden und solchen, die man durch Kristallisieren gelöster Verbindungen erhält („molekulare“ Feststoffe).
- [6] V. Queneau, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8109.
- [7] Alle Arbeiten wurden unter Inertgas oder im Vakuum durchgeführt. Eine stöchiometrische Mischung der Elemente (Alfa-Aesar) wurde in einer Niobampulle, die in ein Quarzrohr eingeschmolzen war, bei 700 °C geschmolzen und dann langsam (5 K h⁻¹) auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt enthält gewöhnlich Spuren von Blei.
- [8] Einkristalle wurden ausgewählt, in Glaskapillaren montiert und auf einem CAD4-Einkristalldiffraktometer darauf überprüft, ob wirklich einzelne Kristalle vorlagen. Die Daten eines Kristalls (stabförmig, Abmessungen 0.22 × 0.08 × 0.06 mm³) wurden mit monochromatisierter MoK α -Strahlung bei 21 °C aufgenommen ($\omega/2\theta$ -Scans, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, eine Hemisphäre). Es wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen eingeführt (ψ -Scans). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden in der Raumgruppe *C2/m* gelöst und gegen F^2 verfeinert (SHELXTL 5.0). Die Gitterparameter wurden unter Verwendung von Guinier-Pulverdaten mit Si als internem Standard verfeinert: $a = 28.80(1)$, $b = 6.912(2)$, $c = 18.576(8)$ Å, $\beta = 117.05(3)^\circ$, $Z = 6$; $\rho_{\text{ber.}} = 6.065$ g cm⁻³; $\mu = 631.64$ cm⁻¹; max./min. Restelektronendichte +4.56/–4.16 e Å⁻³ in einer Entfernung von 0.67 bzw. 1.15 Å von Pb2 bzw. Pb1. Die Verfeinerung aller Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte bei $R1 = 0.0631$, $wR2 = 0.1524$ ($I > 2\sigma(I)$) für 1977 beobachtete Reflexe und 128 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410552 angefordert werden.
- [9] H. Schäfer, *Ann. Rev. Mat. Sci.* **1985**, 15, 1, zit. Lit.
- [10] a) S. C. Sevov, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1993**, 103, 114; b) D. A. Hansen, J. F. Smith, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 836.
- [11] a) J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 998; b) H. G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 566.
- [12] a) U. Zachwieja, J. Müller, J. Wlodarski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 853; b) D. Huang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5007.
- [13] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.

- [14] Bei den Rechnungen wurden mehrere Sätze von H_{ii} -Werten für Cd und Pb verwendet (vier relativistische, vier nichtrelativistische, ein durch Ladungsiteration erhaltener sowie ein aus Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen abgeleiteter), wobei in allen Fällen qualitativ ähnliche Resultate erhalten wurden.
- [15] Die Kristalle weisen einen metallischen Glanz sowie metallisches Aussehen auf, und Zwei-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen zufolge liegen nur Kontaktwiderstände vor, d. h., die Widerstände waren so klein als wären die Meßelektroden kurzgeschlossen worden.
- [16] Während diese Arbeit begutachtet wurde, synthetisierten und charakterisierten wir das isostrukturelle $\text{Rb}_6\text{Pb}_8\text{Cd}$ ($a = 29.398(7)$, $b = 7.142(1)$, $c = 19.052(9)$ Å, $\beta = 116.18(2)^\circ$). Obwohl die Tetramere von den größeren Rb-Kationen besser getrennt werden, erwarten wir, daß auch diese Verbindung metallisch ist. Das Ausmaß der durch Wechselwirkungen zwischen den Oligomeren bedingten Valenzbandverbreiterung ist kleiner; da aber die Cd-Pb-Wechselwirkungen denen in $\text{K}_6\text{Pb}_8\text{Cd}$ ähneln, ist das Leitungsband breit genug, um mit den niedriger liegenden Bändern überlappen zu können.

Isolierung der reduzierten Zirconiumchloridcluster $[(\text{Zr}_6\text{CCl}_{12})\text{Cl}_6]^{4-}$ und $[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Cl}_6]^{5-}$ aus saurer wäßriger Lösung**

Xiaobing Xie und Timothy Hughbanks*

Die Chemie von reduzierten Zirconiumverbindungen (Oxidationsstufe ≤ 3) in wäßriger Lösung ist nicht bekannt, da diese sehr leicht zu Zr^{IV} -Produkten oxidiert werden.^[1, 2] Allerdings entwickelten Corbett et al. in den achtziger und frühen neunziger Jahren eine reiche Festkörperchemie der zentrierten Zirconiumhalogenidcluster $[(\text{Zr}_6\text{ZX}_{12})\text{X}_6]^{n-}$ ($Z = \text{H}, \text{Be}$ bis N, Al bis P, Mn bis Ni ; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), in denen reduziertes Zirconium Metall-Metall-Bindungen bildet.^[3–7] Nach ersten Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten dieser clusterhaltigen Phasen wurde angenommen, daß alle auf $\text{Zr}_6\text{ZX}_{12}$ basierende Cluster als gute Reduktionsmittel in Wasser, Alkoholen und Aceton oxidiert und solvatisiert würden.^[8]

Wie wir kürzlich feststellten, sind Lösungen von $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$ in Methanol bei Raumtemperatur unbegrenzt stabil,^[9] und wäßrige Lösungen von $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$ zeigen die charakteristische rote Farbe des $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}]^{+}$ -Ions bei Raumtemperatur für einige Stunden. Angesichts dieser Befunde untersuchten wir die Reaktivität der Zirconiumchloridcluster in Wasser genauer. Wir berichten hier über die Isolierung der beiden reduzierten Zirconiumverbindungen **1** und **2** aus wäßriger Lösung und stellen erste elektrochemische und

[*] Prof. T. Hughbanks, Dr. X. Xie
Department of Chemistry
Texas A&M University
P.O. Box 30012, College Station, TX 77842-3012 (USA)
Fax: (+1) 409-847-8860
E-mail: trh@mail.chem.tamu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9623255) und der Robert A. Welch Foundation (A-1132) unterstützt.