

- [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.

## K<sub>6</sub>Pb<sub>8</sub>Cd: eine Zintl-Phase mit Oligomeren aus über Cd-Atome verknüpften Pb<sub>4</sub>-Tetraedern\*\*

Evgeny Todorov und Slavi C. Sevov\*

Bis vor kurzem waren Feststoffe mit großen deltaedrischen Clustern nur von der Borgruppe bekannt.<sup>[1]</sup> 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.<sup>[2]</sup> Die vor kurzem beschriebenen Phasen A<sub>4</sub>E<sub>9</sub> und A<sub>12</sub>E<sub>17</sub> (A = K, Rb, Cs; E = Si, Ge, Sn, Pb) enthalten isolierte E<sub>9</sub><sup>4-</sup>-Deltaeder und erweitern so den Existenzbereich großer Cluster dieser Gruppe auf Feststoffe.<sup>[3]</sup> Den Wade-Regeln<sup>[4]</sup> 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-Komplexkationen und/oder Solvensmolekülen getrennt. In „reinen“ Feststof-

fen<sup>[5]</sup> 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 Cs<sub>6</sub>Ge<sub>8</sub>Zn verwendet, bei der ein Germaniumatom des Ge<sub>9</sub><sup>4-</sup>-Clusters durch Zink ersetzt wurde.<sup>[6]</sup> 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 Pb<sub>9</sub><sup>4-</sup> durch ein Cadmiumatom zu ersetzen, wurde die Titelverbindung K<sub>6</sub>Pb<sub>8</sub>Cd erhalten, die Oligomere aus Cadmium-verknüpften Pb<sub>4</sub>-Tetraedern enthält.

Isolierte Pb<sub>9</sub><sup>4-</sup>-Cluster, die strukturell charakterisiert wurden, sind in K<sub>4</sub>Pb<sub>9</sub> und Cs<sub>4</sub>Pb<sub>9</sub> enthalten.<sup>[3b, c]</sup> Da die Substitution eines Bleiatoms durch ein Cadmiumatom eine Clusterladung von –6 ergeben würde, führten wir eine Reaktion zur Herstellung von K<sub>6</sub>[Pb<sub>8</sub>Cd] durch.<sup>[7]</sup> Die Formel der erhaltenen Verbindung entspricht der Stöchiometrie der verwendeten Reaktanten, die Struktur ist hingegen vollkommen anders als beabsichtigt.<sup>[8]</sup> 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.<sup>[9]</sup> Alle binären Verbindungen A<sub>4</sub>E<sub>4</sub> der Alkalimetalle mit Elementen der Gruppe 14 (außer den Kohlenstoff-haltigen), BaSi<sub>2</sub>,<sup>[9]</sup> Na<sub>2</sub>In und Na<sub>2</sub>Tl<sup>[10]</sup> sowie die ternären Phasen mit mehreren Kationensorten K<sub>3</sub>LiSi<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>, K<sub>7</sub>LiSi<sub>8</sub>, Rb<sub>7</sub>NaGe<sub>8</sub> und K<sub>7</sub>NaGe<sub>8</sub><sup>[11]</sup> enthalten derartige Tetraeder. Vor kurzem wurden eindimensionale Polymere aus über Goldatome verknüpften Tetraedern in A<sub>3</sub>[M<sub>4</sub>Au] (M = Sn, Pb; A = K, Rb, Cs) und K<sub>4</sub>[(TlSn<sub>3</sub>)Au] charakterisiert.<sup>[12]</sup> 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 K<sub>6</sub>Pb<sub>8</sub>Cd sind sowohl isolierte Tetraeder wie in K<sub>4</sub>Pb<sub>9</sub> 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 Pb<sub>4</sub>Cd-Pb<sub>4</sub>CdPb<sub>4</sub>CdPb<sub>4</sub> unterscheidet sich von den Gold-enthaltenden Ketten dadurch, daß die Pb<sub>4</sub>-Tetraeder über ihre Flächen als  $\eta^3$ -koordinierende Liganden an die Cadmiumatome gebunden sind. Die Konnektivität ähnelt der der Zink-verknüpften Ge<sub>4</sub>-Tetraederdimere in Cs<sub>6</sub>Ge<sub>8</sub>Zn, die Germanium-tetraeder sind in dieser Verbindung aber in verdeckter Konformation angeordnet, während die Bleitetraeder die gestaffelte Konformation einnehmen.<sup>[6]</sup> 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 Pseudo-inversionszentren 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.

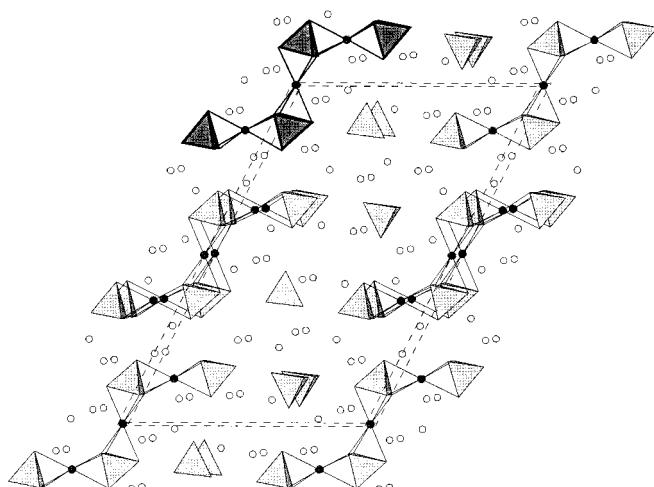


Abbildung 1. Polyederdarstellung der Struktur von  $K_6Pb_8Cd$  entlang der  $b$ -Achse (die  $c$ -Achse verläuft horizontal) der kubisch zentrierten monoklinen Elementarzelle (gestrichelte Linien). Die isolierten  $Pb_4$ -Tetraeder und die  $(Pb_4)_4Cd_3$ -Oligomere sind gut zu erkennen. Schwarze und 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.

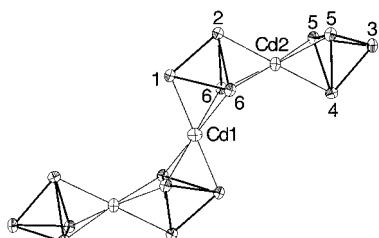


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung des  $(Pb_4)_4Cd$ -Oligomers (die Schwingungsellipsoide sind für 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Die Zahlen bezeichnen die Pb-Atome. Ausgewählte Abstände [Å]: Cd1-Pb1 3.086(2), Cd1-Pb6 3.127(2), Cd2-Pb2 3.129(4), Cd2-Pb6 3.157(3), Cd2-Pb4 3.101(4), Cd2-Pb5 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 Einfachbindungslänge (2.884 Å).<sup>[13]</sup> 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 ( $Pb_6$ - $Pb_6$  3.568(3),  $Pb_5$ - $Pb_5$  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 können auch als Koordinationsverbindungen des Cadmiums mit zwei  $\eta^3$ -Liganden angesehen werden. Die Tetraeder fungieren als ein- und zweizähnige 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 mehrzähnige 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.<sup>[14]</sup> 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.<sup>[6]</sup> 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) durchgeführt 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<sup>[16]</sup> – wie dies auch der Fall zu sein scheint.<sup>[15]</sup>

Schließlich kann ein interessanter Vergleich zwischen

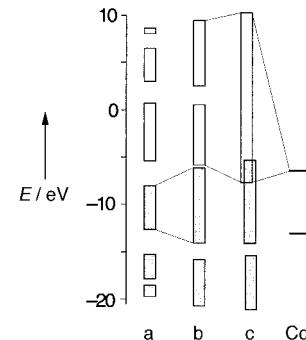
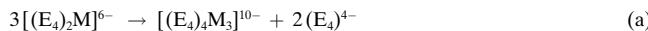


Abbildung 3. Schematische Darstellung der durch Extended-Hückel-Rechnungen erhaltenen Ergebnisse an den vollständig getrennten Oligomeren ohne Cd-Atome (a), an den Oligomeren im realen Abständen zueinander ohne (b) und mit Cd-Atomen (c). Die Wechselwirkungen zwischen den Oligomeren führen zu Valenzbandverbreiterungen (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 [Z 12809]  
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 Schnerring, 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<sup>[2]</sup>) 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<sup>-1</sup>) 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 mm<sup>3</sup>) wurden mit monochromatisierter Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung bei 21 °C aufgenommen ( $\omega/2\theta$ -Scans,  $2\alpha_{\max} = 50^\circ$ , eine Hemisphäre). Es wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen eingeführt ( $\psi$ -Scans). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden in der Raumgruppe *C2/m* gelöst und gegen *F*<sup>2</sup> 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<sup>-3</sup>;  $\mu = 631.64$  cm<sup>-1</sup>; max./min. Restelektronendichte +4.56/-4.16 e Å<sup>-3</sup> 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 Schnerring, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 998; b) H. G. von Schnerring, M. Schwarz, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 566.
- [12] a) U. Zachwieja, J. Müller, J. Włodarski, *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  $H_u$ -Werten für Cd und Pb verwendet (vier relativistische, vier nichtrelativistische, ein durch Ladungssiteration erhaltenen sowie ein aus Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen abgeleiteter), wobei in allen Fällen qualitative 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  $\leq 3$ ) in wäßriger Lösung ist nicht bekannt, da diese sehr leicht zu  $\text{Zr}^{IV}$ -Produkten oxidiert werden.<sup>[1,2]</sup> Allerdings entwickelten Corbett et al. in den achtziger und frühen neunziger Jahren eine reiche Festkörperchemie der zentrierten Zirconiumhalogenidcluster  $[(\text{Zr}_6\text{ZX}_{12})\text{X}_6]^{n-}$  ( $\text{Z} = \text{H}$ , Be bis N, Al bis P, Mn bis Ni; X = Cl, Br, I), in denen reduziertes Zirconium Metall-Metall-Bindungen bildet.<sup>[3–7]</sup> 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.<sup>[8]</sup>

Wie wir kürzlich feststellten, sind Lösungen von  $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$  in Methanol bei Raumtemperatur unbegrenzt stabil,<sup>[9]</sup> 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.