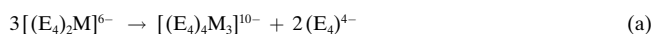


der Titelverbindung und $\text{Cs}_6\text{Ge}_8\text{Zn}$ angestellt werden. Beide Verbindungen weisen dieselbe Stöchiometrie auf, eine besteht allerdings ausschließlich aus verbrückten Dimeren, die andere hingegen aus verbrückten Tetrameren und isolierten Tetraedern. Dies erinnert an eine Disproportionierung [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 $\text{MoK}\alpha$ -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. Restelektrendichte +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*

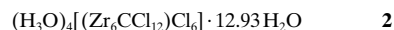
Die Chemie von reduzierten Zirconiumverbindungen (Oxidationsstufe ≤ 3) in wäßriger Lösung ist nicht bekannt, da diese sehr leicht zu Zr^{IV} -Produkten oxidiert werden.^[1, 2] Allerdings entwickelten Corbett et al. in den achtziger und frühen neunziger Jahren eine reiche Festkörperchemie der zentrierten Zirconiumhalogenidcluster $[(\text{Zr}_6\text{ZX}_{12})\text{X}_6]^{n-}$ ($\text{Z} = \text{H}, \text{Be}$ bis N , Al bis P , Mn bis Ni ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 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.

NMR-spektroskopische Daten der hierin vorliegenden $[\text{Zr}_6\text{ZCl}_{12}]^{m+}$ -Cluster ($\text{Z} = \text{C}$, $m = 2$; $\text{Z} = \text{B}$, $m = 1$) in wäßriger Lösung vor.



Die Clustereinheit von **1**, $[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Cl}_6]^{5-}$, liegt im Ursprung der Zelle und ist ideal O_h -symmetrisch, wobei die Zr-Zr- und Zr-B-Abstände 3.2519(8) bzw. 2.2994(5) Å betragen. Diese Abstände entsprechen denen der Bor-zentrierten Cluster mit 14 Cluster-Bindungselektronen (CBE).^[9–12] Die ^{11}B -NMR-Spektren von Lösungen der Kristalle von **1** in sauerstofffreiem Wasser oder Methanol zeigen scharfe Signale – ein weiterer Hinweis darauf, daß die Cluster nicht oxidiert sind. Die Cluster tragen somit eine Ladung von -5 , und für den Ladungsausgleich ist eine entsprechende Zahl von Gegenkationen notwendig. Einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1** zeigt Abbildung 1 a.

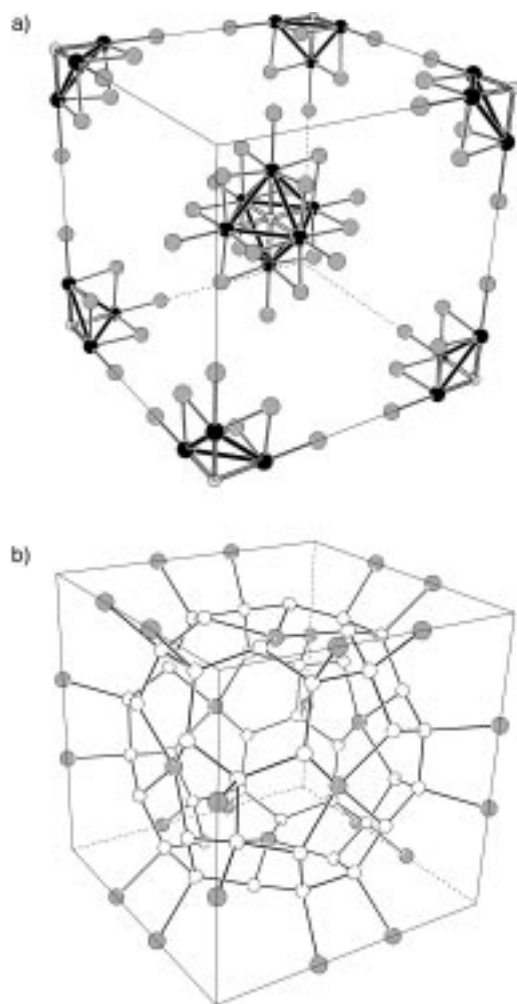


Abbildung 1. a) $[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Cl}_6]^{5-}$ -Cluster in **1**. Zwei Clusterfragmente an den Ecken des Würfels (vorn und hinten) wurden nicht dargestellt (schwarze Kreise: Zr; helle, kleine Kreise: B; graue Kreise: Cl). b) Der Käfig aus Wassermolekülen, der den in a) gezeigten zentralen Cluster umgibt (graue Kreise: terminale Chloridliganden der Cluster; leere Kreise: Sauerstoffatome der Kristallwassermoleküle). Wasserstoffbrückenbindungen sind durch Linien dargestellt.

Interessant ist das $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ -Netz in der Kristallstruktur von **1**, das den Kristall in Käfige unterteilt, die jeden $[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Cl}_6]^{5-}$ -Cluster einschließen. Über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen des Kristallwassers und den terminalen Chloridliganden der Cluster ist das Netz verknüpft (Abbildung 1 b). Ein unabhängiges Sauerstoffatom ist auf einer Spiegelebene (48*k*-Lage) lokalisiert, und 48 äquivalente Sauerstoffatome der kubischen Zelle bilden acht leicht verzerrte Sechsecke mit O-O-Abständen innerhalb der Ringe von 2.743(4) Å. Jedes dieser Sauerstoffatome ist mit einem entsprechenden Atom eines benachbarten Hexagons über $\text{O} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen (2.810(7) Å) verknüpft. Der O-Cl-Abstand zu den terminalen Chloratomen der Cluster beträgt 3.200(3) Å. Diese O-O- und O-Cl-Abstände liegen in einem für Wasserstoffbrückenbindungen zu erwartenden Bereich. Handelt es sich bei allen 72 $\text{O} \cdots \text{O}$ - und bei der Hälfte (24 von 48) der $\text{O} \cdots \text{Cl}(2)$ -Verknüpfungen um Wasserstoffbrückenbindungen, sind 96 Wasserstoffatome an diesen Bindungen beteiligt und alle Wasserstoffatome der 48 Wassermoleküle der Elementarzelle erfaßt. Obwohl einige dieser Wasserstoffatome erst in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert wurden, wurde keines in der abschließenden Verfeinerung berücksichtigt. Die O-O-Abstände sind denen in Eis sehr ähnlich und sagen daher wenig über die wahrscheinliche Position der verbleibenden, für den Ausgleich der Clusterladung nötigen Protonen aus. Wir vermuten, daß diese zusätzlichen Protonen an Sauerstoffatome gebunden und über ansonsten unbesetzte $\text{O} \cdots \text{Cl}$ -Brücken fehlgeordnet sind.^[13]

In **2** sind die $[(\text{Zr}_6\text{CCl}_{12})\text{Cl}_6]^{4-}$ -Cluster in Käfige aus über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Wasser- und protonierten Wassermolekülen eingebettet. Die mittleren Zr-Zr- und Zr-C-Abstände von 3.236(2) bzw. 2.29(2) Å entsprechen denen der Kohlenstoff-zentrierten Cluster mit 14 CBE.^[14, 15] Das Wassernetz in **2** unterscheidet sich grundlegend von dem in **1**. Kurze O-O-Abstände deuten auf zusätzliche (acide) Protonen hin; sie sind bis zu 2.92(2) Å lang, wobei die beiden kürzesten O-O-Abstände (2.425(6) und 2.53(1) Å) nahezu denen in $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ entsprechen.^[16] Pro Cluster gibt es vier dieser Plätze, und der Ladungsausgleich wird durch den Einschluß von Hydroniumionen als einzigen Gegenkationen erzielt. Ein Platz, um den die Sauerstoffatome von vier Wassermolekülen in einem Abstand von 2.85 Å tetraedrisch angeordnet sind, scheint mit Wasser teilbesetzt zu sein. Die Restelektronendichte dieser Position ($3.5 \text{ e} \text{ Å}^{-3}$) wurde unter Annahme einer partiellen Besetzung mit Sauerstoff modelliert (verfeinert zu 46 %).^[17]

Am Bor- und am Kohlenstoff-zentrierten Cluster wurden erste elektrochemische Studien in wäßriger Lösung durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm des B-zentrierten Clusters in 12 M HCl zeigt einen gut ausgeprägten Einelektronenübergang bei $E_{1/2} = -0.028 \text{ V}$ (relativ zur Standard-Wasserstoff-Elektrode, SHE), der dem Redoxpaar 13/14 CBE zugeordnet werden kann. Ein zweiter Oxidationspeak bei 0.3 V entspricht einem irreversiblen Mehrelektronenprozeß und geht zweifellos mit dem Zerfall des Clusters einher. Das Cyclovoltammogramm einer Lösung des C-zentrierten Clusters in 12 M HCl liefert keinen Hinweis auf einen reversiblen Oxidationsprozeß; der Clusterzerfall wurde oberhalb von 0.5 V beob-

achtet. Da diese Oxidationsprozesse nahe dem Potential der SHE oder positiver auftreten, sind sowohl der B- als auch der C-zentrierte Cluster schwächere Reduktionsmittel, als bislang im allgemeinen angenommen – zumindest in bezug auf einfache Einelektronenreaktionen. In ausgedehnten Untersuchungen an Zr-zentrierten Clustern in basischen $\text{AlCl}_3/1$ -Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid-Schmelzen erhielten wir für die Clusteranionen $[(\text{Zr}_6\text{ZCl}_{12})\text{Cl}_6]^{4-}$ ($\text{Z} = \text{Be}, \text{B}, \text{C}$) Oxidationspotentiale, die um maximal 0.25 V von dem von $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6]^{4-}$ abweichen und nur schwach von der Art des eingelagerten Atoms Z abhängen.^[18] Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse erscheint es verständlich, warum die auf $\text{Zr}_6\text{ZCl}_{12}$ basierenden Cluster, auch in stark saurer Lösung, Protonen nicht zu H_2 reduzieren. Die Interpretation unserer cyclovoltammetrischen Untersuchungen dürfen in diesem Stadium ausschließlich qualitativ betrachtet werden: Die exakten Komplexierungsverhältnisse in den auf $[\text{Zr}_6\text{BCl}_{12}]^+$ basierenden Spezies, die für die Elektrodenreaktion in wässriger Lösung verantwortlich sind, sind trotz der NMR-Daten (siehe unten) unklar.

In Abwesenheit starker Oxidationsmittel hängt die Stabilität der B- und C-zentrierten Cluster in Lösung stark vom pH-Wert und der Konzentration freier Chloridionen ab. $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$ wird in sauerstofffreiem Wasser schnell und vollständig gelöst. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der entstehenden, schwächer sauren, rotorangefarbenen Lösung ist in Abbildung 2a gezeigt. Das intensive Singulett bei $\delta = 189.2$ ordnen

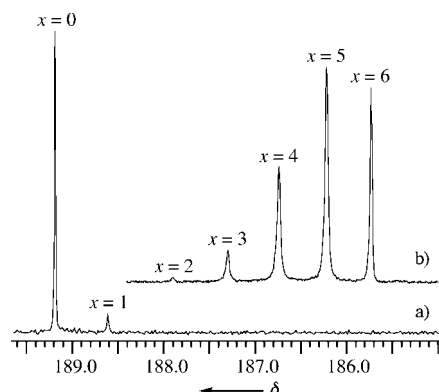


Abbildung 2. ^{11}B -NMR-Spektren von $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$ gelöst in sauerstofffreiem Wasser bei 20°C (a) und in 12 M wässriger LiCl -Lösung bei -5°C (b). Mit x ist die Zahl der terminalen Chloridliganden in $[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Cl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{1-x}$ angegeben.

wir dem Aqua-Ion $[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, der vorherrschenden Spezies in Lösung, zu.^[9] Die Acidität dieses Ions ($\text{p}K_a \approx 4.4$) weist auf einen nicht zu vernachlässigenden Anteil des Komplexes in Form der konjugierten Base $[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]$ hin (ca. 10 %). Die Lösung ist instabil und wird innerhalb einiger Stunden unter H_2 -Entwicklung farblos. Wird $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$ in verdünnter wässriger NaOH -Lösung gelöst, kommt es unter heftiger Gasentwicklung und Farbverlust zu einer sofortigen Zersetzung. Lösungen des B-zentrierten Clusters in wässriger 12 M LiCl -Lösung behalten ihre charakteristische rote Farbe bei Raumtemperatur für Wochen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum einer solchen Lösung zeigt bei -5°C fünf Singulett (Abbildung 2b), die zu einer Reihe von $[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Cl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{1-x}$ -Komplexen ($x = 2-6$) gehören.^[19]

Zwar ist der Zerfallsmechanismus der Cluster in Wasser noch nicht vollständig verstanden, doch gehen wir davon aus, daß die terminalen Hydroxyliganden als Teil des ersten Schritts in verbrückende (innere) Positionen wandern. In Gegenwart von Chloridionen und/oder Protonen im Überschuß ist die Bildung der Cluster mit gebundenem Hydroxid benachteiligt. Dies ist das Ergebnis einer Konkurrenz zwischen den Chloridionen für die terminalen Bindungsstellen und der verglichen mit der von $[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ geringeren Brønsted-Acidität der $[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Cl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{1-x}$ -Ionen. Der Zerfall der Cluster wird somit in saurer, chloridreicher Lösung unterdrückt. Als Folge früherer Studien in polaren organischen Lösungsmitteln wurde die Stabilität der $[\text{Zr}_6\text{ZCl}_{12}]^{m+}$ -Cluster häufig als gering eingestuft. Wie unsere Ergebnisse zeigen, ist diese Reaktivität auf die Empfindlichkeit der Cluster gegenüber Hydroxidionen zurückzuführen, die durch Deprotonierung von vorhandenem Wasser durch an sich unbeteiligte, den Cluster lediglich koordinierende Liganden gebildet wurden.

Wir haben damit erstmals gezeigt, daß reduzierte Zirkoniumverbindungen in wässriger Lösung stabil sind. Die Cluster $[\text{Zr}_6\text{ZCl}_{18}]^{n-}$ ($\text{Z} = \text{C}, n = 4$; $\text{Z} = \text{B}, n = 5$) sind hinsichtlich einer Oxidation durch Wasser oder Protonen sogar in stark saurer Lösung thermodynamisch stabil, werden aber in basischen, Hydroxidionen enthaltenden Medien leicht zersetzt.

Experimentelles

$\text{Na}_2\text{Zr}_6\text{Cl}_{15}\text{B}$, $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$ und $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{C}$ wurden in Hochtemperatur-Festphasenreaktionen synthetisiert.^[11, 14, 15]

1: $\text{Na}_2\text{Zr}_6\text{Cl}_{15}\text{B}$ (0.01 g, 0.009 mmol) und konzentrierte Salzsäure (1.0 mL, 12 M) wurden zusammengegeben und 10 min unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Zur Abtrennung des ungelösten Ausgangsmaterials von der roten Lösung wurde die Mischung zentrifugiert. Zweitägiges Köhlen der Lösung bei -20°C lieferte rote Kristalle. 0.10 g $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$ (0.062 mmol) wurden unter gleichen Bedingungen in 10.0 mL konzentrierter Salzsäure (12 M) gelöst, und zweitägiges Köhlen der roten Lösung auf -20°C lieferte etwa 60 mg eines roten, polykristallinen Feststoffs (ca. 60 % Ausbeute).

2: Eine Mischung aus $\text{Rb}_4\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{C}$ (0.10 g, 0.065 mmol) und konzentrierter Salzsäure (10.0 mL, 12 M) wurde in einer Ampulle eingeschmolzen und 10 min gerührt. Der größte Teil des Ausgangsmaterials verbleibt ungelöst und wurde von der orangefarbenen Lösung abzentrifugiert. Zweitägiges Köhlen der Lösung auf -20°C lieferte **2** in Form roter Kristalle (20 mg, ca. 20 % Ausbeute). Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer Lösung erhalten, die wie beschrieben hergestellt und zwei Wochen gekühlt aufbewahrt wurde.

Kristallstrukturanalysen: Die Daten für **1** und **2** wurden bei -60°C auf einem Siemens(Bruker)-SMART-CCD-Diffraktometer mit einer LT-2-Tieftemperatur-Anlage gesammelt. Die Kristalle wurden der Mutterlösung entnommen, mit Apiezon-T-Fett überzogen, auf der Spitze eines Glasfadens montiert und zur Datensammlung sofort in den Stickstoffstrom des Tieftemperatur-Diffraktometers gebracht. Lorentz-, Polarisations- und Multiscan-Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren (SHELXS-97) verfeinert.^[20] – **1:** rote Plättchen, Kristallabmessungen $0.05 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$, kubisch, Raumgruppe $Im\bar{3}m$, $Z = 2$, $a = 13.8749(7) \text{ \AA}$, $V = 2671.1(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.031 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.085 \text{ mm}^{-1}$, 8929 gemessene Reflexe, 337 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0364$), 19 Parameter, $R(F) = 0.0218$ und $R_w(F^2) = 0.0561$ für 252 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Restelektronendichte 0.550 e \AA^{-3} . – **2:** rote Plättchen, Kristallabmessungen $0.05 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$, tetragonal, Raumgruppe $I4_1cd$, $Z = 8$, $a = 16.2557(3)$, $c = 31.385(1) \text{ \AA}$, $V = 8293.4(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.413 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.663 \text{ mm}^{-1}$, 25 689 gemessene Reflexe, 3044 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0334$), 199 Parameter, $R(F) = 0.0211$ und $R_w(F^2) = 0.0604$ für 1585

Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Restelektronendichte $0.693 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410844 (1) und -410485 (2) angefordert werden.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit einer elektrochemischen BAS-100B/W-Meßstation (Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN) durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Glaskohlenstoffscheibenelektrode, als Gegenelektrode ein Platindraht und als Referenzelektrode AgCl/Ag in einer 3M wäßrigen NaCl-Lösung.

Eingegangen am 23. November 1998 [Z12700]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1777–1779

Stichwörter: Clusterverbindungen • Festkörperstrukturen • NMR-Spektroskopie • Zirkonium

schiede zwischen dem C-zentrierten Cluster und den beiden B-zentrierten Verbindungen scheinen in den Verzerrungen von Teilen des Wassernetzes zu liegen. Verzerrungen in diesem Bereich der Struktur mögen in allen drei Verbindungen auftreten, aber eine weitreichende Ordnung dieser Verzerrung ist nur bei **2** festzustellen. Weitere Einzelheiten werden wir an anderer Stelle publizieren.

[18] D. Sun, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 992–997.

[19] Eine Aufspaltung der Peaks aufgrund vorliegender Isomere mit $x = 2-4$ wird wegen des Austauschs der terminalen Liganden nicht beobachtet. Die bei höherer Temperatur aufgenommenen Spektren sind verbreitert, da Spezies mit unterschiedlichen Werten für x durch Austausch äquivalent werden.

[20] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, New York, **1984**, S. 1130–1133.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 783–786.
- [3] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 256–262.
- [4] J. Zhang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 431–435.
- [5] J. Zhang, Dissertation, Iowa State University (USA), **1990**.
- [6] R.-Y. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1657–1662.
- [7] R.-Y. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1646–1651.
- [8] F. Rogel, J. Zhang, M. W. Payne, J. D. Corbett in *Electron Transfer in Biology and the Solid State*, Vol. 226 (Hrsg.: M. K. Johnson, R. B. King, D. M. Kurtz, Jr., C. Kütal, M. L. Norton, R. A. Scott), American Chemical Society, Washington, DC, **1990**, S. 367–389.
- [9] X. Xie, J. H. Reibenspies, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11391–11400.
- [10] Y. Tian, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6250–6254.
- [11] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3272–3280.
- [12] F. Rogel, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8198–8200.
- [13] Bei der Verwendung von $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$ anstelle von $\text{Na}_2\text{Zr}_6\text{Cl}_{15}\text{B}$ als Clustervorstufe kristallisierte eine zu **1** strukturell analoge Verbindung mit einer leicht abweichenden Zusammensetzung. Die Gitterkonstanten waren etwas größer ($a = 13.8962(3)$), und während der Verfeinerung trat ein Restelektronendichtemaximum (ca. $5 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$) im Zentrum der hexagonal angeordneten Sauerstoffatome auf. Dieser Peak wurde mit einer variierenden Besetzung durch Rubidium in der Verfeinerung berücksichtigt, die schließlich eine Zusammensetzung von $[\text{Rb}_{0.44}(\text{H}_3\text{O})_{4.56}][(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Cl}_6] \cdot 19.44 \text{ H}_2\text{O}$ ergab. Eine Atomabsorptionsanalyse weist ebenfalls auf Rubidium hin.
- [14] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4571–4573.
- [15] J. Zhang, R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 614–619.
- [16] J.-O. Lundgren, I. Olovsson in *The Hydrogen Bond*, Vol. II (Hrsg.: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy), North-Holland, Amsterdam, **1976**, S. 473–523.
- [17] Wir haben drei Verbindungen mit dieser Struktur isoliert: $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{Zr}_6\text{CCl}_{12})\text{Cl}_6] \cdot 12.93 \text{ H}_2\text{O}$ **2**, $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Cl}_6] \cdot 12.97 \text{ H}_2\text{O}$ **3** und $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Br}_6] \cdot 13.13 \text{ H}_2\text{O}$ **4**. Die isoelektronischen Borverbindungen **3** und **4** entstanden durch eine unbeabsichtigte Luftoxidation der HCl-Lösungen der B-zentrierten Cluster. Die Strukturen von **3** und **4** sind eindeutig tetragonal mit der Raumgruppe $P4_2/mnm$ (**3**: $a = 11.5375(2)$, $c = 15.7169(4)$ Å; **4**: $a = 11.7288(6)$, $c = 15.931(1)$ Å). Eine Kristallstrukturanalyse von **2** deutet dagegen zunächst auf eine tetragonale $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ -Überstruktur hin. Wahrscheinlich handelt es sich aber um eine Verzerrung einer weniger symmetrischen Überstruktur, die wir noch nicht bestimmt haben. Wie die vielen Verletzungen der systematischen Auslöschungen bei den schwachen Reflexen der Überstruktur zeigen, müssen die unter *Experimentelles* angegebene Raumgruppe von **2** und die Ergebnisse der Verfeinerung als vorläufig angesehen werden. Alternative Verfeinerungen in $I4_1md$ und $I4_1$ ergaben sehr ähnliche Ergebnisse, die aber nicht von höherer Qualität waren. Die Überstruktur hat keine große chemische Bedeutung und ist strukturell nur mäßig interessant; die Strukturunter-


Mangan(III)-formiat: ein dreidimensionales Netzwerk, das Kohlendioxidmoleküle einschließt**

Andrea Cornia,* Andrea Caneschi, Paolo Dapporto, Antonio C. Fabretti, Dante Gatteschi, Wanda Malavasi, Claudio Sangregorio und Roberta Sessoli

Unter den Übergangsmetallen der ersten Langperiode weist Mangan wegen seines vielfältigen Redoxverhaltens eine besonders ansprechende Koordinationschemie auf, was beispielsweise durch die Vielzahl der Strukturen und Oxidationszustände von mehrkernigen Mangankomplexen verdeutlicht wird.^[1] Mangan(III) ist dabei von besonderem Interesse wegen der hohen magnetischen Anisotropie, die mit seiner d^4 -Elektronenkonfiguration verbunden ist, was zu einer hohen Magnetoresistanz und superparamagnetischem Verhalten in mehrkernigen Verbindungen führt.^[2] Zur Synthese von Mangan(III)-Komplexen wurde häufig die Reaktion von Permanganat mit Mangan(II) genutzt, die auf die bahnbrechenden Arbeiten von Christou et al. zurückgeht.^[3] In einem anderen

[*] Dr. A. Cornia, Prof. Dr. A. C. Fabretti, Prof. Dr. W. Malavasi
Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Modena
via G. Campi 183, I-41100 Modena (Italien)
Fax: (+390) 59-373543
E-mail: acornia@pascal.unimo.it
Dr. A. Caneschi, Prof. Dr. D. Gatteschi, Dr. C. Sangregorio,
Dr. R. Sessoli
Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Firenze (Italien)
Prof. P. Dapporto
Dipartimento di Energetica „Sergio Stecco“
Università degli Studi di Firenze (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom MURST und vom CNR (beide Italien) gefördert. Wir danken Dr. A. Benedetti, Dr. M. C. Rossi (CIGS, Università degli Studi di Modena) und Prof. Dr. Pietro Baraldi (Università degli Studi di Modena) für ihre Hilfe bei der Aufnahme der FT-IR-Spektren.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.