

- [3] a) J. Chatt, A. J. L. Pombeiro, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 492; b) G. A. McDermott, A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 580; c) A. C. Filippou, W. Grünleiner, *Z. Naturforsch. B44* (1989) 1023; *ibid.* 46 (1991) 216; d) A. C. Filippou, *Polyhedron* 9 (1990) 727; e) A. C. Filippou, W. Grünleiner, *J. Organomet. Chem.* 393 (1990) C10; f) A. Mayr, C. M. Bastos, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7797; g) R. N. Vrtis, S. J. Lip-pard, *Isr. J. Chem.* 30 (1990) 331.
- [4] A. C. Filippou, W. Grünleiner, *J. Organomet. Chem.* 407 (1991) 61.
- [5] a) F. H. Köhler, H. J. Kalder, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 11; b) J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* 29 (1989) 1.
- [6] 14: Rotviolette Stäbchen aus CH_2Cl_2 /Pentan; systematische Auslöschun-gen: $h00$ ($h = 2n + 1$), $0k0$ ($k = 2n + 1$); Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14); Gitterkonstanten aus einer „least-squares“-Verfeinerung von 15 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln: $a = 1791.8(2)$, $b = 1489.3(2)$, $c = 1542.0(2)$ pm, $\beta = 90.71(1)^\circ$; $V = 4115 \times 10^6$ pm³; Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{BrF}_6\text{N}_6\text{PW}$, $M_r = 909.5$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.47$ g cm⁻³; $F_{000} = 1824$; Gerät: Syntex P2₁, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm), Graphitmonochromator; $T = -50 \pm 3^\circ\text{C}$; Meßbereich: $1.0^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$; ω -Scan: Scangeschwindigkeit $0.8-29.3^\circ \text{ min}^{-1}$; 7787 gemessene Reflexe ($+h, +k, \pm l$); empirische Absorp-tionskorrektur (10 Reflexe), $\mu = 37.1 \text{ cm}^{-1}$; Strukturlösung: Pattersonme-thode, Differenzfouriertechnik; 7235 unabhängige Reflexe, davon 6438 mit $I > 2.0 \sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; 467 Parameter, Vollmatrix, least-squares verfeinert: $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.042$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w F_o^2]^{1/2} = 0.041$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$); Shift/err < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; $\Delta\rho, \text{\AA}^{-3} = +0.94, -0.70$; Wasserstofflagen in idealer Geo-metrie berechnet ($d_{\text{C-H}} = 95$ pm) und nicht verfeinert, anomale Dispersion berücksichtigt. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissen-schaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55623, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479; b) K. M. Nicholas, *Organometallics* 1 (1982) 1713.

Synthese und Struktur einiger neuer Sodalithe: Lithiumhalogenoberyllphosphate und -arsenate **

Von Thurman E. Gier, William T. A. Harrison
und Galen D. Stucky*

Die Anordnung der Atome in der Sodalithstruktur, die zum ersten Mal von Pauling^[1] 1930 für das gleichnamige Mineral Sodalith, $\text{Na}_8\text{Cl}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$, aufgeklärt wurde, ist bemerkenswert variabel. Der Sodalith-Käfig kommt als Baueinheit in den kommerziell wichtigen Zeolithen X, Y und A vor, ist mit solchen Zeolithstrukturen wie „Y hexagonal“^[2] verwandt und kann in weiteren Aluminosilicaten vorliegen, deren Aufbau noch unbekannt ist. Seit der ersten Strukturbestimmung fand man auch noch weitere Elemente oder Kombinationen von Elementen, die das Paar Si/Al ersetzen können und zusammen mit Sauerstoff Sodalith-ähnliche Strukturen bilden, in denen Baueinheiten wie $(\text{B}_{12}\text{O}_{24})$ ^[3], $(\text{Si}_{12}\text{O}_{24})$ ^[4], $(\text{Al}_{12}\text{O}_{24})$ ^[5], $(\text{Al}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$ ^[6], $(\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$ ^[7], $(\text{Be}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24})$ ^[8], $(\text{Al}_2\text{Be}_2\text{Si}_8\text{O}_{24})$ ^[9], $(\text{Ga}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$ ^[10] und unlängst $(\text{Zn}_6(\text{P},\text{As})_6\text{O}_{24})$ ^[11] vorliegen können. Auch Elemente auf Extragitter-Plätzen können durch andere ersetzt werden; zumindest einige Plätze im Käfig tolerieren alle Chalcogenide einschließlich Polysulfide und Selenide^[12], die größeren Halogenide^[13, 14] und Oxoanionen wie SO_4^{2-} und WO_4^{2-} ^[5]. Die Natrium-Plätze können vollständig oder teilweise von Li^+ , K^+ , Rb^+ ^[14] oder Ag^+ ^[15] und Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} und Cd^{2+} besetzt sein.

Im Rahmen von Untersuchungen neuer Molekularsiebe und offener Gitterstrukturen, die auf $(\text{MXO}_4)^-$ -Gitterbaueinheiten basieren (einschließlich BePO_4 ^[16-18], ZnPO_4 ^[13, 18]

und ZnAsO_4 ^[13]), die dieselbe Nettoladung des Anionengitters aufweisen wie die wohlbekannten Aluminosilicate, wurden von uns auch Analoga zu den Zeolithen X, Li-A(BW) und Rho sowie Zinkophosphat- und Zinkarsenat-Sodalithe dargestellt^[13]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Synthese und Struktur neuer Lithiumhalogenoberyllphosphate und -arsenate als weitere Beispiele für Festkörper mit Sodalithstruktur.

Diese Verbindungen wurden durch Hydrothermalsynthese in geschlossenen Goldampullen bei erhöhten Temperaturen und Drücken dargestellt, wobei mikrokristalline, für die Rietveld-Strukturbestimmung geeignete Pulver erhalten wurden; $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$ beispielsweise aus LiBePO_4 und LiBr (siehe Experimentelles). Das Beugungsdiagramm dieser Verbindung zeigt eine kubisch-primitive Elementarzelle mit $a = 8.081(2) \text{ \AA}$. Werden unter den gleichen Bedingungen statt des Bromids LiCl oder LiI umgesetzt, entstehen die entsprechenden Chloro- ($a = 8.025(2) \text{ \AA}$) bzw. Iodophosphate ($a = 8.162(2) \text{ \AA}$), bei Verwendung von LiBeAsO_4 werden die entsprechenden Chloro- ($a = 8.238(2) \text{ \AA}$) oder Bromoarsenate ($a = 8.286(2) \text{ \AA}$) gebildet. Das Iodoarsenat konnte nicht auf diese Weise dargestellt werden, da Iodid durch As^V weitgehend zu freiem Iod oxidiert wurde. Aus bisher nicht bekannten Gründen konnten auch die Hydroxohydrat-Analoga, die bei Aluminosilicatstrukturen allgemein bekannt sind, nicht synthetisiert werden.

Nur die Boralith-Sodalithe, z. B. $\text{Zn}_8\text{O}_2(\text{B}_{12}\text{O}_{24})$ ($a = 7.4659(3) \text{ \AA}$), haben eine kleinere Elementarzelle als diese neuen Phasen, und die entsprechend geringe Größe der Sechsring-„Fenster“ spricht gegen Ionenaustausch. So unterbleibt der Natrium-Lithium-Austausch im Lithiumbromoberyllphosphat (NaNO_3 -Schmelze, 325°C , 3 d); Silber dagegen tauscht sehr langsam (AgNO_3 -Schmelze, 265°C , 5 d) unter Vergrößerung der Kantenlänge der Elementarzelle auf $8.350(3) \text{ \AA}$ aus. Wie vollständig dieser Austausch erfolgt, ist nicht bekannt, aber unter solch drastischen Bedingungen wird die Struktur etwas instabil, wie Spuren von AgBr und Ag_3PO_4 in den Produkten zeigen.

Die nichtlineare optische Aktivität (Second Harmonic Generation; Nd: YAG-Laser) dieser Substanzen wurde bestimmt und ein kleiner, aber scharfer Peak (etwa dreimal so stark wie von Quarz) gefunden, der die ermittelte azentrische Raumgruppe bestätigt.

Die Strukturbestimmung (siehe Abb. 1 und Experimentelles) des Sodalith-Gerüsts mit der neuartigen Zusammensetzung $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$ ^[21] ergab flächenverknüpfte, gleichmäßig abgestumpfte Oktaeder, die aus regelmäßig angeordneten BeO_4 - und PO_4 -Tetraedern aufgebaut sind

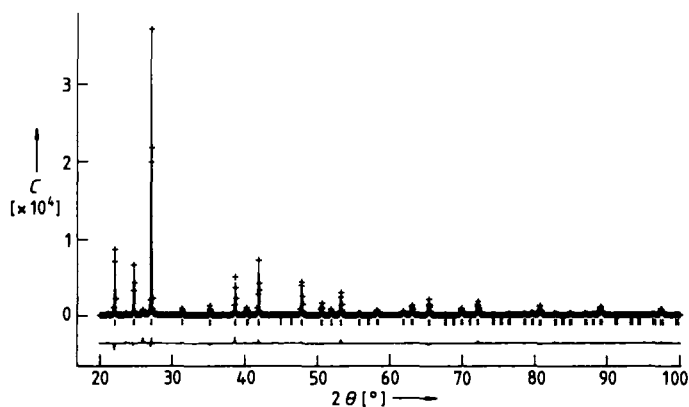


Abb. 1. Strukturbestimmung von $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$: Endgültige beobachtete (+) und berechnete (—) Profilformen sowie dazugehöriges Differenzspektrum. Erlaubte Reflexlagen sind mit einem senkrechten Strich markiert. C' = Zählrate.

* Prof. Dr. G. D. Stucky, T. E. Gier, W. T. A. Harrison
Department of Chemistry, University of California
Santa Barbara, CA 93106-9510 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation durch ein DMR-Stipendium und durch Unterstützung des Quantum Electronic Structures Center gefördert.

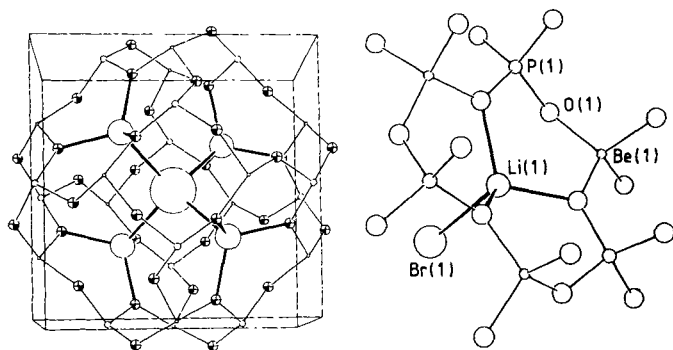


Abb. 2. Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Be/P/O-Sodalith-Käfigs mit eingeschlossenem Li_4Br -Tetraeder. Gitter: Be kleine, P mittlere, O schattierte Kreise. Rechts: Umgebung eines Li-Kations. Ausgewählte Bindungslängen [Å] (Standardabweichungen in Klammern): Be(1)-O(1) 1.620(3), P(1)-O(1) 1.548(3), Li(1)-O(1) 1.923(6), Li(1)-Br(1) 2.685(18).

(Abb. 2). Das Verhältnis Be:P beträgt eins und die BeO_4 - und PO_4 -Einheiten wechseln einander ab, wie die Bindungslängen (siehe Legende zu Abb. 2) zeigen. Folglich wurde nicht mit Modellen von ungeordneten Gerüsten verfeinert. Diese Be/P/O-Topologie ergibt kugelförmige Hohlräume (β -Käfige) mit einem Durchmesser von etwa 5.5 Å, die miteinander durch Sechsringe von etwa 2.2 Å Durchmesser verbunden sind. Das $(\text{BePO}_4)_6$ -Gitter hat eine negative Nettoladung, die durch die positive Ladung der beiden $(\text{Li}_4\text{Br})^{3+}$ -Einheiten kompensiert wird, die in den β -Käfigen lokalisiert sind. Dadurch ergibt sich die Gesamtzusammensetzung der Elementarzelle zu $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$.

Die Lithium-Kationen besetzen wahrscheinlich die Sodalith-Sechsring-Fenster, sind dreifach von Gitter-Sauerstoffatomen koordiniert und jedes Li-Kation auch von dem Bromid-Ion im Zentrum des β -Käfigs, was zu einer verzerrt tetraedrischen Umgebung des Li-Kations führt (Abb. 2). Das Bromid-Ion ist von einem regulären Tetraeder aus 4 Li-Kationen umgeben. Der kürzeste Li-Li-Abstand zwischen den Käfigen beträgt 4.255(9) Å. Die O-Be-O- und O-P-O-Tetraederwinkel betragen im Mittel 110.3(3)° bzw. 110.7(3)°. Der Be-O-P-Bindungswinkel im Gitter beträgt 128.9(2)°; zum Vergleich: in BePO_4 -X, das dem Zeolith X analog ist, beträgt er 136(2)°^[18], und im Pahasapait, der analog zum Zeolith Rho ist, 134.2(6)° (Mittelwerte).

Bei Anwendung der Tieftemperatur-Synthesemethode (<80 °C) ist der Sodalith-Käfig bisher nur in Strukturen gefunden worden, die dem Zeolith X analog sind und entweder Metallatome der 2. Hauptgruppe oder der 2. Nebengruppe (Beryllium bzw. Zink)^[13] enthalten. Die Synthese Sodalith-analoger Strukturen von Zinko^[10] und Beryllphosphat/-arsenat ist ein weiterer Beweis für die reichhaltige Strukturchemie von Molekularsieben, die auf Metallen der 2. Haupt- oder der 2. Nebengruppe basieren.

Experimentelles

Darstellung von $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$: 2.664 g (24 mmol) LiBePO_4 , (hergestellt mit Standardtechniken zur Präparation von Festkörpern) und 2.084 g LiBr wurden mit 1.7 mL H_2O in eine Goldampulle (9.5 mm Durchmesser, 102 mm Länge) gegeben und die Ampulle verschlossen. Die Ampulle wurde dann in einem kommerziellen Autoklaven (LECO) für 36 h auf 550 °C (3723 bar) erhitzt und der Ofen dann in 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach gründlichem Waschen und Trocknen der weißen Mikrokristalle wurden 3.305 g (\approx 98.5% Ausbeute) einer Substanz erhalten, deren Beugungsdiagramm eine kubisch-primitive Elementarzelle ($a = 0.801(2)$ Å) zeigte.

Strukturbestimmung: Die Kristallstruktur von $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$ wurde durch Rietveld-Verfeinerung von Röntgen-Pulverdaten (automatisiertes Scintag-Pulver-Diffraktometer, θ - θ -Geometrie, Flachbett-Probenhalter, CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1.54178$ Å, $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$, Schrittweite = 0.02°, $T = 25(1)^\circ\text{C}$) bestimmt. Die gesamte Datenanalyse wurde mit dem Programm GSAS [19] auf einem DEC- μ -VAX-II-Computer durchgeführt.

Die Struktur des Aluminosilicats Hydroxy-Sodalith $\text{Na}_8(\text{OH})_2(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})$ [20] wurde als Ausgangsmodell für diesen neuen Sodalith vom $\text{M}_8\text{X}_2(\text{A}_6\text{B}_6\text{O}_{24})$ -Typ in der Raumgruppe $P4_3n$ (Nr. 218) benutzt. Die üblichen Profilparameter (Skalierungsfaktor, Gitterkonstante (verfeinerter Wert = 8.0823(4) Å), Nullpunktfehler, Variationskoeffizienten der Voigt-Peakform-Funktion), die Atompositionen und die isotropen Temperaturfaktoren wurden bis zur Konvergenz verfeinert. Das führte zu folgenden R-Werten: $R = 0.0867$, $R_w = 0.1449$ und $\chi^2 = 5.9$ für 21 Variable und 1998 Parameter mit einem größten $\Delta/\sigma < 0.01$. Differenz-Fouriersynthesen nach Abschluß der Verfeinerung zeigten keine signifikanten Bereiche zusätzlicher Elektronendichte. Gekoppelte Verfeinerungen von Atompositionen und Besetzungsfaktoren für Li und Br (zur Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität) zeigten keinen signifikanten Unterschied zu denen mit vollständiger Besetzung. Für Textur oder Absorption wurden keine Korrekturen durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55624, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 28. Januar,
ergänzte Fassung am 6. Juni 1991 [Z 4407]

- [1] L. Pauling, *Z. Kristallogr.* 74 (1930) 213.
- [2] J. M. Newsam, M. M. Tracy, D. E. W. Vaughan, K. G. Strohmaier, W. J. Mortier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 493.
- [3] C. Fouassier, A. Levasseur, J. C. Joubert, P. Hagenmüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 375 (1970) 202.
- [4] D. M. Bibby, P. M. Dale, *Nature (London)* 317 (1985) 157.
- [5] N. Setter, M. E. Mendoza-Alvarez, W. Depmeier, H. Schmid, *Ferroelectrics* 56 (1984) 49.
- [6] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1186.
- [7] J. J. Glass, R. H. Jahns, R. E. Stevens, *Am. Mineral.* 29 (1944) 163.
- [8] O. K. Mel'nikov, B. N. Litvin, S. P. Fedosova in A. N. Lobacher (Hrsg.): *Hydrothermal Synthesis of Crystals*, Consultants Bureau, New York 1971.
- [9] M. Dano, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 812.
- [10] L. B. McCusker, W. M. Meier, K. Suzuki, S. Shin, *Zeolites* 6 (1986) 388.
- [11] T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 378.
- [12] R. J. H. Clark, T. J. Dines, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2766.
- [13] T. E. Gier, G. D. Stucky, *Nature (London)* 349 (1991) 508.
- [14] D. Taylor, C. M. B. Henderson, *Phys. Chem. Miner.* 2 (1978) 325.
- [15] A. Stein, G. Ozin, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 904.
- [16] R. C. Rouse, D. R. Peakor, S. Merlino, *Am. Mineral.* 74 (1989) 1195.
- [17] G. Harvey, W. M. Meier in P. A. Jacobs, R. A. van Santen (Hrsg.): *Zeolites: Facts, Figures, Future: Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 49, Elsevier, Amsterdam 1989.
- [18] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, K. L. Moran, J. M. Nicol, H. Eckert, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 3 (1991) 27.
- [19] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *GSAS User Guide*, Los Alamos National Laboratories, Los Alamos, NM 87545, USA 1985–1990.
- [20] S. Luger, J. Felsche, P. Fischer, *Acta Crystallogr. C* 43 (1987) 1.
- [21] D. W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves*, Krieger Publishing Company, Malabar, FL, USA 1984.

Reversible Isomerisierung des zweikernigen Komplexes $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-pz})_2\text{Ir}(\text{CO})_2]$ unter Bildung einer Ruthenium-Iridium-Bindung**

Von Daniel Carmona, Joaquina Ferrer, Ana Mendoza, Fernando J. Lahoz, Josefa Reyes und Luis A. Oro*

Pyrazole sind gründlich untersuchte, vielseitige Liganden, die auch in zweikernigen, homo- oder heterovalenten Homo-

[*] Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. D. Carmona, J. Ferrer, A. Mendoza, Dr. F. J. Lahoz
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.
Pl. San Francisco s/n, E-50009 Zaragoza (Spanien)

Dr. J. Reyes
Centro Politécnico Superior de Ingenieros
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Stipendium 87/289) gefördert. -- pz = Pyrazolyl.