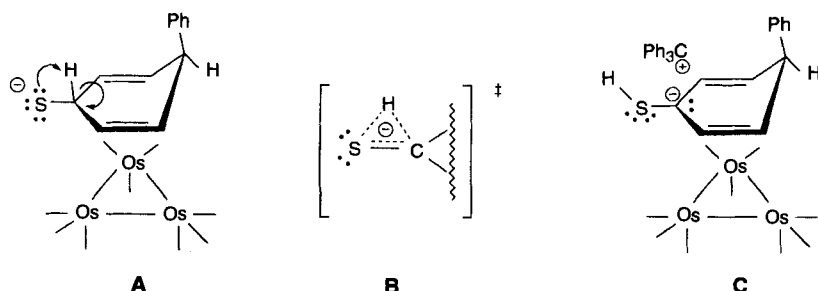


Bildung einer Thiolatgruppe angreift (Resonanzstruktur A, Schema 3). Anschließend wird über den Übergangszustand B ein Proton vom Kohlenstoffatom übertragen. Die Abstraktion des Hydridions könnte als Umkehrung dieser Reaktion angese-



Schema 3.

hen werden. Das Tritylkation würde sich dem Carbocyclus von der dem Metallkern abgewandten Seite nähern und den Cyclohexadienylring in Richtung der Resonanzstruktur C polarisieren. Das die Thiolgruppe tragende Kohlenstoffatom muß daher einen gewissen anionischen Charakter haben. Dann wird von der aciden Thiolgruppe via Übergangszustand B ein Proton auf das stärker basische, carbanionische Kohlenstoffatom übertragen und schließlich als Hydridion durch das Tritylkation entfernt. Das System hat daher formal eine ambivalente Thiolgruppe. Die acide Thiolgruppe kann in einen Hydriddonor und das elektrophile Schwefelatom im Fall des Thioketons in eine nucleophile Gruppe überführt werden. Ähnliche Reaktionen könnten einen Zugang zu neuen Ligandreaktionen in der Koordinationssphäre dreikerniger Übergangsmetallcluster eröffnen.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre und Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Die Reinigung auf DC-Platten ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40%)/Hexan (60%)) sowie Filtrationen wurden an der Luft durchgeführt und die Produkte unter Stickstoff aufbewahrt.

5: a) Reaktion von 2 mit Schwefel in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$ : 8 mg elementaren Schwefels und ein Tropfen Triethylamin wurden zu einer orangen Lösung von 2 (31 mg) in 4 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Die Suspension wurde 45 min bei Raumtemperatur gerührt und dünnstichchromatographisch gereinigt. 23 mg (72%) 5 wurden als oranges Pulver erhalten. Zusätzlich wurde eine kleine Menge 3 isoliert. – b) Reaktion von 2 mit Cyclohexensulfid: Die orangen Lösung von 2 (36 mg) in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Cyclohexensulfid behandelt (12 mg, ca. 3 Äquiv.). Die gelbliche Lösung wurde 5 min bei  $-78^\circ\text{C}$  belassen, wobei die Farbe wieder nach orange umschlug und dann auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde. Nach DC-Reinigung wurden 31 mg (82%) 5 als oranges Pulver isoliert. – c) Reaktion von 6 mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ : Eine Lösung von  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$  (11 mg, ca. 1.2 Äquiv.) in 2 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise zu einer gelben Lösung von 6 (46 mg in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gegeben. Nach 5 min bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde die orangen Lösung auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Reaktionslösung wurde über DC gereinigt und 5 (13 mg, 42%) als oranges Pulver isoliert. (5 mg (17%) des Cyclohexadienonkomplexes 3 wurden als Nebenprodukt isoliert.)

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.1\text{--}7.6$  (m, 5 H, Ph), 4.74 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1 H, CHPh), 3.84 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.0$  Hz, 2.5 Hz, 2 H, CH), 2.77 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.0$  Hz, 2 H, CH); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2084$  (m), 2040 (sh), 2035 (vs), 2010 (m), 1987 (m), 1964 (sh); MS (Positivionen-FAB):  $m/z$  1014 (wiederberechnet); Elementaranalyse: gefunden (berechnet) C 26.56 (24.85), H 1.21 (0.99).

6: a) Reaktion von 2 mit  $\text{H}_2\text{S}/\text{DBU}$ : Eine Lösung des Carbenkomplexes 2 (19 mg) in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Dazu wurde tropfenweise eine Lösung von DBU (1 Tropfen DBU in 1 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gegeben bis ein Farbumschlag nach gelb eintrat. Die Lösung wurde weitere 5 min gerührt und 13 mg  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  zugegeben. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der ölige Rückstand mit 3 mL  $i\text{PrOH}$  behandelt. Dabei bildete sich ein gelber, mikrokristalliner Niederschlag des Produktes, der filtriert und mit 2 mL Hexan gewaschen wurde. Es wurden 24 mg (79%) 6 erhalten. – b) Reaktion von 5 mit  $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ :

Eine orangen Lösung von 5 (30 mg) in 5 mL THF wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit  $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$  (0.1 mL einer 1.0 M Lösung in THF) versetzt. Nach 5 min wurde tropfenweise eine Lösung von  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  (21 mg) in 2 mL  $i\text{PrOH}$  zugegeben. Die Lösung wurde weitere 5 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und dann auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der ölige Rückstand wie oben behandelt. Es wurden 25 mg (52%) 6 erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.09\text{--}7.65$  (m, 35 H, Ph), 4.96 (s, 1 H, SH), 4.56 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1 H, CHPh), 3.93 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$  Hz, 2 H, CH), 2.31 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.3$  Hz, 2.3 Hz, 2 H, CH); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2044$  (m), 1999 (s), 1959 (m), 1934 (m), 1918 (sh); MS (Negativionen-FAB):  $m/z$  1015 (wie für das Anion berechnet; Elementaranalyse: gef. (ber.) C 44.12 (44.04), H 2.68 (2.64), N 0.92 (0.90), P 3.82 (3.99).

Eingegangen am 13. September 1995 [Z 8397]

**Stichworte:** Carbenkomplexe · Cluster · Komplexe mit Schwefelliganden · Osmiumverbindungen

- [1] H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 247; b) D. Braga, P. J. Dyson, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1585–1620.
- [2] a) G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1013. b) G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, **1994**.
- [3] M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 481–487.
- [4] A. J. Edwards, M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. U. Köhler, J. Lewis, P. R. Raithby, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1093.
- [5] A. J. Edwards, J. U. Köhler, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3251.
- [6] E. O. Fischer, S. Riedmüller, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 915–919; H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 219, C34; K. H. Dötz, W. Sturm, H. G. Alt, *Organometallics*, **1987**, 6, 1324.
- [7] W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1056–1058.

## $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Tl}_{18}\text{M}$ (M = Mg, Zn, Cd, Hg) und $\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6\text{Tl}_{18}\text{Na}$ : neuartige Phasen vom $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Strukturtyp mit oktaedrischen und zentriert-ikosaedrischen Clustern \*\*

Zhen-Chao Dong und John D. Corbett\*

Alkalimetall-Thallium-Systeme sind besonders reich an Phasen mit Thalliumcluster-Anionen<sup>[1–7]</sup>. Das liegt möglicherweise einerseits daran, daß das Verhältnis von Atomzahl zu Clusterladung in den Polyanionen annähernd 1 ist und andererseits am starken relativistischen Effekt des Elements Thallium<sup>[6]</sup>. Die Verwendung verschiedener Kationen hat sich als sehr nützlich erwiesen, um die Strukturstabilität zu variieren, denn durch die höhere Flexibilität kann man effizientere Packungen der Kationen und Polyanionen erreichen. So konnten neue Cluster synthetisiert werden, die in binären Systemen bisher nicht bekannt waren, z.B.  $\text{Tl}_5^{7-}$  ( $\approx D_{3h}$ ) und  $\text{Tl}_9^{9-}$ -Ionen ( $C_{2v}$ , Defektikosaeder)

[\*] Prof. J. D. Corbett, Dr. Z.-C. Dong  
Ames Laboratory and Department of Chemistry  
Iowa State University  
Ames, IA 50011 (USA)  
Telefax: Int. + 515/294-5718

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Office of the Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division, U.S. Department of Energy (DOE) gefördert. Das Ames Laboratory wird von der Iowa State University für das DOE unter der Vertragsnummer D-7405-Eng-82 geführt.

in  $\text{Na}_2\text{K}_{19}\text{Ti}_{21}$ <sup>[4]</sup> sowie  $\text{Ti}_{13}^{10-}/\text{Ti}_{13}^{11-}$ -Ionen (zentriertes Ikosaeder) in  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Ti}_{13}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) und  $\text{Na}_3\text{K}_6\text{Ti}_{13}$ <sup>[6]</sup>. Anschließend wurde das dem  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Ti}_{13}$  strukturverwandte  $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{H}$  hergestellt, das sowohl  $\text{Ti}_6\text{H}^{7-}$ - als auch  $\text{Ti}_{12}\text{Na}^{13-}$ -Polyanionen enthält<sup>[8]</sup>. Die Wade-Regeln (und auch Extended-Hückel-Rechnungen) sagen 14 Gerüstelektronen für das oktaedrische  $\text{Ti}_6^{8-}$ - mit abgeschlossener Schale und 26 Gerüstelektronen für das ikosaedrische  $\text{Ti}_{12}^{14-}$ - sowie für das zentrierte  $\text{Ti}_{12}(\text{Na})^{13-}$ -Ion voraus. Die röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung  $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Ti}_{18}$  wies auf einen Einelektronenüberschuß für die Thalliumcluster hin, ähnlich dem im  $\text{Ti}_{13}^{10-}$ -Ion<sup>[6, 7]</sup>. Die Verbindung ist jedoch Pauli-paramagnetisch, ESR-inaktiv, und die Cluster sind auch nicht verzerrt, was auf die mögliche Anwesenheit von Wasserstoff hinweist. Dies wurde durch die Ergebnisse nachfolgender Synthesen sowie durch Vergleiche mit Strukturen verwandter Phasen bestätigt. Der erstaunlich große Stabilisierungseffekt durch diese geringe Menge Wasserstoff ( $\approx 0.02$  Gew.%) zeigt, wie stark die Tendenz zur Bildung einer abgeschlossenen Edelgasschale ist und wie die elektronischen Eigenschaften variiert werden können.

Besonders naheliegend ist die Substitution des zentralen Na-Atoms in jedem  $\text{Ti}_{12}$ -Ikosaeder durch ein zweifach positiv geladenes Kation oder der teilweise Ersatz von Alkalimetallkationen außerhalb der Polyeder durch höhervalente Ionen. Natürlich werden die Endprodukte nicht nur durch elektronische Einflüsse und Größeneffekte, sondern auch durch die allgemein komplexen Bedingungen der Phasenstabilität beeinflusst. Wir berichten hier über Variationen der  $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{H}$ -Phase unter Erhaltung der kubischen  $\text{Pm}\bar{3}$ -Symmetrie und die Bildung der neuen wasserstofffreien Cluster  $\text{Ti}_6^{8-}$  ( $\text{O}_h$ ) und  $\text{Ti}_{12}\text{M}^{12-}$  (M-zentriert,  $\text{T}_h$ ). Diese Verbindungen sind strukturell mit dem schon lange bekannten  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ <sup>[9]</sup> verwandt und sind Beispiele dafür, wie man durch Variation chemischer Einflüsse zu neuen Clustern gelangt. Auch der Einfluß der Elektronenzahl auf die Struktur und ihre Korrelation mit den Eigenschaften werden diskutiert. Von den Substitutionsversuchen mit Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sm, Eu, Yb, Ni, Pd und Pt führten nur die mit Zn, Cd, Hg, Mg und Sm zum Erfolg, wie durch Röntgendiffraktometrie (geringe Verkleinerung der Gitterkonstanten, siehe Tabelle 1) und EDAX-Analysen an mehreren Einkristallen einer Probe festgestellt werden konnte. Die Guinier-Pulverdiagramme der anderen Substanzen zeigten keine Verschiebung der Reflexe relativ zu denen von  $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{H}$  um mehr als  $0.005 \text{ \AA}$  ( $\approx 6 \sigma$ ), und in der EDAX-Analyse wurde keines der zur Substitution eingesetzten Metalle nachgewiesen. Strukturuntersuchungen<sup>[10]</sup> wurden an Einkristallen von  $\text{Na}_{14}\text{K}_6(\text{Ti}_{18}\text{M})$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) und  $\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6(\text{Ti}_{18}\text{Na})$  durchgeführt. Die M-Atome in der ersten Verbindung ersetzen die Na-Atome in den Ikosaederzentren, so daß neben den regelmäßigen  $\text{Ti}_6^{8-}$ -Oktaedern auch  $\text{Ti}_{12}\text{M}^{12-}$ -Ikosaeder vorliegen, während in der zweiten Verbindung die Sm-Atome die Na-Positionen außerhalb der Polyeder zu  $8.3(8)\%$  substituieren, so daß die ursprünglichen  $\text{Ti}_{12}\text{Na}^{13-}$ - und auch die regelmäßigen  $\text{Ti}_6^{8-}$ -Anionen mit abgeschlossener Elektronenschale unverändert bleiben. Ein Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Mg}$  ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Die durch das M-Atom entstehende abgeschlossene Schale erklärt den schwachen Pauli-Paramagnetismus ( $\chi_m = 8.5(2) \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ ) von  $\text{Na}_{13}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ). Der Curie-Weiss-Paramagnetismus von  $\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Na}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 0.43(3) \mu_B$ ) erklärt sich aus der Dreiwertigkeit von Samarium (Elektronenkonfiguration  $4f^5$ ) und der ermittel-

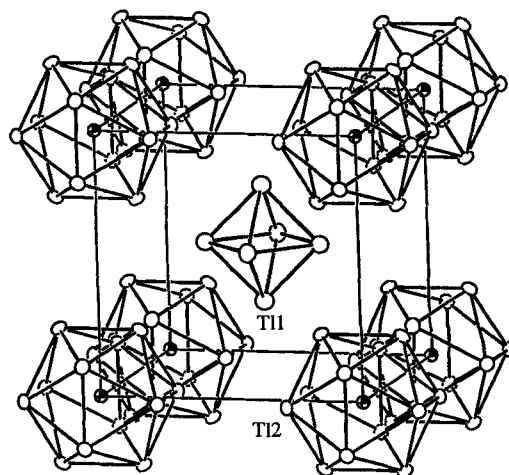


Abb. 1. Anordnung der einzelnen Mg-zentrierten  $\text{Ti}_{12}\text{Mg}^{12-}$ -Anionen ( $\text{T}_h$ ) und der oktaedrischen  $\text{Ti}_6^{8-}$ -Anionen ( $\text{O}_h$ ) in der Elementarzelle von  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Mg}$  (Schwungungsellipsoide sind für 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben).

ten Zusammensetzung (das berechnete magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  für diese beträgt genau  $0.43 \mu_B$ ), denn ein  $\text{Sm}^{2+}$ -Ion im ( $4f^6$ )-Zustand mit  $J = 0$  würde keinen Beitrag zum magnetischen Moment  $\mu_{\text{eff}}$  liefern. Wegen des schwachen Pauli-Paramagnetismus erwartet man für diese Verbindung trotz ihrer abgeschlossenen Schale nur schwachen Metallcharakter. Zum Beispiel betragen in der Hydridphase  $\partial \rho / \partial T \approx 0.34(1)\% \text{ K}^{-1}$  und  $\rho_{290} \approx 100 \mu\Omega \text{ cm}$ . Man kann sie daher als Zintl-Phasen ansehen, die nebenbei auch Metallcharakter aufweisen<sup>[6, 11, 12]</sup>.

Interessant ist, daß die Gitterkonstanten und wichtigen interatomaren Abstände (Tabelle 1) zwar nur wenig, aber doch merklich von denen des  $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{H}$  abweichen. Das zeigt, wie

Tabelle 1. Gitterkonstante  $a$  [ $\text{\AA}$ ] und ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] in  $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{H}$ ,  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) und  $\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Na}$ .

		$\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{H}(\text{H})$ [a]	$\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Mg}$	$\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Zn}$	$\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Na}$
$a$ [b]		11.6405 (4)	11.5914 (6)	11.6194 (7)	11.6245 (4)
Ti1-Ti1	$\times 4$	3.276 (1)	3.284 (2)	3.289 (2)	3.283 (2)
M-Ti2	$\times 12$	3.1569 (5)	3.1434 (8)	3.1420 (8)	3.1598 (7)
Ti2-Ti2	$\times 4$	3.3244 (6)	3.3120 (9)	3.3105 (9)	3.3285 (8)
	$\times 1$	3.299 (1)	3.278 (2)	3.277 (2)	3.298 (2)
$d(\text{Ti1-Na})$	$\times 6$	3.375 (6)	3.345 (9)	3.364 (9)	3.361 (8)
Ti1-K	$\times 2$	4.493 (4)	4.449 (6)	4.455 (6)	4.473 (6)
$d(\text{Ti2-Na})$	$\times 3$	3.258 (6)	3.254 (9)	3.258 (9)	3.257 (8)
Ti2-K	$\times 3$	3.700 (3)	3.687 (4)	3.703 (4)	3.694 (4)

[a] siehe Lit. [8]. [b] Guinier-Daten,  $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ ,  $T = 23^\circ \text{C}$ . Die Gitterkonstanten für  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Cd}$  und  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Hg}$  betragen  $10.626(3) \text{ \AA}$  bzw.  $10.6308(6) \text{ \AA}$ .

empfindlich die Zahl der Elektronen sowohl die Dimensionen der Cluster als auch deren Solvation durch benachbarte Kationen beeinflussen kann. Der Ti-Ti-Abstand nimmt innerhalb des Oktaeders vom  $\text{Ti}_6\text{H}^{7-}$ - zum  $\text{Ti}_6^{8-}$ -Ion leicht zu (um  $0.008(2) \text{ \AA}$ ), obwohl die Elementarzelle kleiner wird, und zwar um  $\approx 0.05 \text{ \AA}$  bei der Mg-Verbindung und um  $\approx 0.02 \text{ \AA}$  bei der Zn- und der Sm-Verbindung. Offenbar erhöhen (polare) kovalente Bindungen von den eingelagerten Wasserstoffatomen gewöhnlich die Stabilität von Clustern und verkleinern die Atomabstände, wenn keine Matrixeffekte beteiligt sind. Während die Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den ikosaedrischen Clustern in diesen Verbindungen weitgehend gleich sind, scheint die Solvation des  $\text{Ti}_6^{8-}$ -Ions, das auch die höhere Formalladung aufweist, etwas stärker zu sein als die des

$\text{Ti}_6\text{H}^{7-}$ -Ions, wie man an den etwa  $0.02 \text{ \AA}$  kürzeren (Na,K)-Ti-Abständen erkennen kann. Weiterhin weisen die Mg- und die Zn-zentrierten Ikosaeder um ca.  $0.02 \text{ \AA}$  kürzere Zentrum-Fläche- und Fläche-Fläche-Abstände als die Na-zentrierten auf, was vermutlich sowohl an der stärkeren Coulomb- und den stärkeren kovalenten Wechselwirkungen als auch an der geringeren Größe von Mg und Zn liegt. Der Ti-Mg-Abstand von  $3.143(1) \text{ \AA}$  stimmt sehr gut mit dem in  $\text{MgTi}$  ( $3.14 \text{ \AA}$ , CsCl-Typ) überein<sup>[13]</sup>, aber der Ti-Zn-Abstand ist mit  $3.142(1) \text{ \AA}$  deutlich größer als der in dem Zn-zentrierten, doppelt überkappten, quadratisch-antiprismatischen  $\text{Ti}_{10}\text{Zn}^{8-}$ -Ion in  $\text{K}_8\text{Ti}_{10}\text{Zn}$  ( $2.928(1) \text{ \AA}$ )<sup>[14]</sup>. Daß das Zn-Atom für den Ikosaeder eigentlich zu klein ist, zeigt sich an seinem relativ großen  $B_{\text{eq}}$ -Wert ( $4.88 \text{ \AA}^2$ ) und an der ungewöhnlich hohen, kugelförmig verteilten Restelektronendichte [ $4.3 \text{ e \AA}^{-3}$  gegenüber  $1.6 \text{ e \AA}^{-3}$  (Hintergrund)] im Abstand von  $0.02 \text{ \AA}$  zum Zentrum des Zn-Atoms im Differenz-Fourier-Plot. Dazu paßt, daß die gleiche Phase auch mit den größeren Kationen Cd und Hg existiert<sup>[15]</sup>. Der Abstand von  $3.14 \text{ \AA}$  von der Mitte zur Oberfläche scheint etwa die Untergrenze für ein Thalliumikosaeder auszumachen.

Bemerkenswert ist auch die enge Strukturverwandtschaft von  $\text{Na}_4\text{K}_6\text{Ti}_{13}$  ( $bcc, Im\bar{3}$ )  $\cong [(\text{Na}_8^{8+})(\text{K}_{12}^{12+})][(\text{Ti}_{13}^{10-})(\text{Ti}_{13}^{10-})]^{[6]}$  mit  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{M}$  ( $Pm\bar{3}$ )  $\cong [(\text{Na}_8^{8+})(\text{Na}_6^{6+})(\text{K}_6^{6+})][(\text{Ti}_{12}\text{M}^{12-})(\text{Ti}_6^{8-})]$ . Als wichtigste Unterschiede sind zu nennen, daß die Hälfte der durch die *I*-Zentrierung erzeugten Ikosaedereinheiten durch kleinere Oktaeder und die Hälfte der  $\text{K}^+$ - durch  $\text{Na}^+$ -Ionen ersetzt sind und daß die Ikosaeder nicht mehr von Ti-, sondern von Mg-, Zn-, Cd- oder Hg-Atomen besetzt sind. Weiterhin sind die Kationen der beiden Phasen nur wenig verschoben, so daß stärkere Kation-Anion-Wechselwirkungen mit dem  $\text{Ti}_6^{8-}$ -Ion resultieren. Es tritt auch eine merkliche Kontraktion der Ikosaeder auf, bei der der Abstand zwischen Zentrum und Oberfläche von  $3.22 \text{ \AA}$  im  $\text{Ti}_{13}^{10-}$ - auf  $3.14 \text{ \AA}$  im  $\text{Ti}_{12}\text{M}^{12-}$ -Ion abnimmt.

Von besonderem Interesse ist die nahe Verwandtschaft der  $\text{Na}_{14}\text{K}_6(\text{Ti}_{18}\text{M})$ -Struktur zu der des isotypen  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ <sup>[9]</sup> (und  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ <sup>[16]</sup>), das auch als  $\text{Zn}_{14}\text{Mg}_6(\text{Zn}_{13}\text{Zn}_6)$  mit Zn im Ikosaederzentrum beschrieben werden kann. Abbildung 2 zeigt die

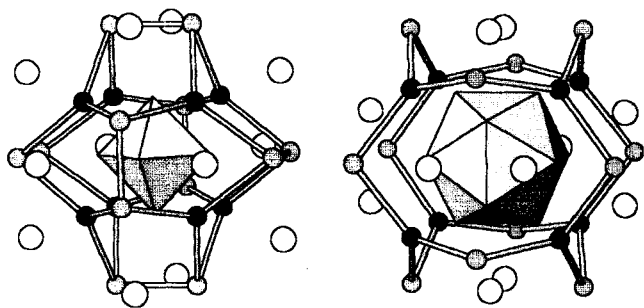


Abb. 2. Umgebung der oktaedrischen (links) und ikosaedrischen (rechts) Thalliumcluster. Die Na-Plätze sind miteinander verknüpft abgebildet, um die Strukturverwandtschaft zum  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  zu verdeutlichen. Die *closo*-Deltaeder (große Kreise und kleine graue Kreise) stellen im  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{M}$  die Ti-Cluster, K-Atome bzw. die zwei Arten von Na-Atomen dar, im  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  sind sie Zn-Clusterfragmente, Mg-Atome bzw. Zn-Atome.

Verteilung der Alkalimetallkationen um die  $\text{Ti}_6^{8-}$ - (links) und um die  $\text{Ti}_{12}\text{M}^{12-}$ -Cluster (rechts), und aus Abbildung 3 wird ersichtlich, wie diese Einheiten, auch im  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  (siehe unten), zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft sind. Das um die Polyeder gezeichnete Netzwerk in Abbildung 3 deutet nicht etwa bindende Wechselwirkungen zwischen den Kationen an,

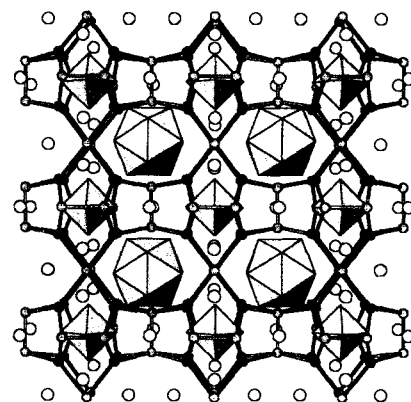


Abb. 3. Struktur von  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{M}$  und  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ , Blickrichtung ungefähr entlang  $[001]$ . Man erkennt die drei verschiedenen Substrukturen und die Verknüpfung der Kationen zwischen den Clustern. Die Kennzeichnung der Atomsorten ist die gleiche wie in Abb. 2.

sondern gibt die Zink-Substruktur von  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  wieder. Die Ikosaeder befinden sich in einem Käfig aus sechs zickzackförmigen achtgliedrigen, die Oktaeder in einem aus zwölf fünfgliedrigen Ringen. Um bindende Wechselwirkungen zu erhalten, rücken die umliegenden Atome näher an die Oktaeder, was zu sechs zusätzlichen Kontakten zwischen Paaren von Zn- oder Na-Atomen (grau) führt, die den vormals achtgliedrigen Ring zum Bicyclus machen. Wenn man die isolierten Kationen (K oder Mg, leere Kreise) mitrechnet, dann sind alle Ti- oder Zn-Polyeder von 32 Atomen auf folgende Weise umgeben: Bei beiden ist jede Dreiecksfläche überkappt, und jede Ecke des Ikosaeders ist an ein weiteres, jede Oktaederecke an zwei Na- (oder Zn-) und an zwei weiter entfernte K (Mg)-Atome *exogebunden*. Die acht den Oktaeder überkappten Positionen (schwarze Kreise) sind in jedem Fall entweder von Na oder von Zn voll besetzt und liegen auf den Raumdiagonalen in verzerrt oktaedrischen Lücken, die von den benachbarten Polyedereinheiten gebildet werden. Damit zeigt sich, daß das Oktaeder und das Ikosaeder die einzigen zwei austauschbaren Clustereinheiten mit passender kubischer Symmetrie und ähnlicher Umgebung sind.

Im  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  gibt es drei verschiedene Substrukturen: die gleichen Zn-Polyeder ( $\text{Zn}_6$ -Oktaeder und Zn-haltige  $\text{Zn}_{13}$ -Ikosaeder), eine Zink-Spacer-Substruktur (verknüpfte  $\text{Zn}_{14}$ , wie Na) und solvatisierende Kationen ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ). Durch diese verschiedenen Strukturmerkmale bietet sich eine große chemische Variationsbreite, die aus dem Wechsel der Atomsorten in den Polyedern, den Lücken oder den Kationen besteht. Während  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  wahrscheinlich die höchstmögliche Kondensationsstufe erreicht hat, weil die beiden Zink-Substrukturen über Bindungen zwischen zwei Atomen desselben Elements stark miteinander wechselwirken, stellt die hier untersuchte  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{M}$ -Phase das andere Extrem dar. Isolierte Thalliumcluster sind durch solvatisierende Alkalimetallkationen völlig voneinander getrennt. Es müssen auch einige Abstufungen im Kondensationsgrad (oder der Bindungspolarität) dazwischen möglich sein, und in den isomorphen Systemen  $\text{Mg}_2\text{Al}_5\text{Cu}_6$  ( $\cong [(\text{Al}_{14})(\text{Mg}_6)][(\text{Cu}_{12}\text{Al})(\text{Cu}_6)]^{[17]}$ ) und  $\text{Na}_2\text{In}_5\text{Au}_6$  ( $\cong [(\text{In}_{14})(\text{Na}_6)][(\text{Au}_{12}\text{In})(\text{Au}_6)]^{[18]}$ ) treten diese in der Tat auf. In diesen Verbindungen verbinden Al- oder In- und Na-Atome Oktaeder und Ikosaeder aus Cu- oder Au-Atomen. Die Art der Wechselwirkungen zwischen dem Gerüst und den Polyedern unterliegt zweifellos drastischen Änderungen. Von  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  über  $\text{Mg}_2\text{Al}_5\text{Cu}_6$  zu  $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{M}$  ändert sich der Bindungscharakter von homonuclear kovalent über hetero-

nuclear kovalent zu vorwiegend ionisch. Die letztgenannte Verbindung ist die mechanisch schwächste in dieser Reihe und extrem spröde, hat aber noch metallischen Glanz.

Die Titelverbindungen sind ein Beispiel dafür, wie Strukturen mit abgeschlossenen Schalen durch elektronische Variationen erfolgreich beeinflusst werden können. Weitere chemische Variationen an diesem Strukturtyp und neue oktaedrische und ikosaedrische Cluster können durch Kombinationen von Elementen der 1. und 2. mit denen der 11.–13. Gruppe erwartet werden. In anderen Worten, durch Studieren der Struktur und anschließende Manipulation von Zahl und Sorte der Atome in einer Clusterverbindung kann man völlig neue Clustermaterialien mit neuartigen Eigenschaften herstellen.

### Experimentelles

Die Titelverbindungen wurden durch Reaktion stöchiometrischer Mengen der beteiligten Elemente in zugeschweißten Ta-Ampullen rein erhalten. Einzelheiten dazu siehe Lit. [4]. Die Oberflächen der Na- (99.9%, Alfa) und der Ti-Stücke (99.998%, Johnson-Matthey) wurden vor der Verwendung in einer Glovebox mit einem Skalpelle gereinigt, während die K-Stücke (99.9%, Baker, unter Ar eingeschweißt), die Mg-Späne (99.9%, Aldrich), die Zn-Späne (99.9%, Fisher) und die Sm-Granalien (99.9%, Ames Lab) ohne Vorbehandlung verwendet wurden. Um Wasserstoffeinschlüsse auszuschließen [8], wurden die Reaktionen parallel sowohl unter Vakuum als auch in zugeschweißten Quarzampullen mit verschiedenen Heizprofilen durchgeführt: fünfständiges Tempern im Vakuum bei 800 °C, gefolgt von langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur oder dreitägiges Tempern in Quarzampullen bei 500 °C, gefolgt von einwöchigem Tempern bei 250 °C. Die EDAX-Untersuchungen wurden mit einem JEOL-40A-SEM mit REBEX-DELTA-Detektor an mehreren Einkristallen jeder Phase durchgeführt. Die Daten für die Einkristallstrukturanalyse wurden auf einem CAD-4-Diffraktometer ( $M_{\text{Cu}}$ -Wellenlänge) bei Raumtemperatur bis zu einem  $2\theta$ -Winkel von 55° gesammelt. Empirische Absorptionskorrekturen wurden mit  $\psi$ -Scans und DIFABS [19] durchgeführt. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden bei einem Feld von 3 T im Temperaturbereich von 6–300 K an einem Quantum-Design-MPMS-SQUID-Magnetometer ausgeführt. In den in Lit. [6] beschriebenen Probenhaltern wurden dafür Pulverproben der Verbindungen  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{H}$  (52 mg),  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Mg}$  (47 mg),  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Zn}$  (43 mg) und  $\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Na}$  (50 mg) eingebracht. An den Rohdaten wurden, wie schon vorher beschrieben [6, 21], Korrekturen für die Probenhalterezeptibilität, den Kerndiamagnetismus [20] und die Beiträge der Larmorpräzession der in den Clustern delokalisierten Valenzelektronen durchgeführt.

Eingegangen am 21. November 1995 [Z 8568]

**Stichworte:** Clusterverbindungen · Intermetallische Verbindungen · Thalliumverbindungen

- [1] D. A. Hansen, J. F. Smith, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 836.
- [2] G. Cordier, V. Müller, *Z. Kristallogr.* **1992**, *198*, 281.
- [3] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11299.
- [4] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3429.
- [5] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Cluster Sci.* **1995**, *6*, 187.
- [6] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6447.
- [7] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49 B*, 935.
- [8] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5709.
- [9] S. Samson, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 835.
- [10] Kristallstrukturdaten für  $\text{Na}_{14}\text{K}_6(\text{Ti}_{18}\text{Mg})$ ,  $\text{Na}_{14}\text{K}_6(\text{Ti}_{18}\text{Zn})$  und  $\text{Na}_{10.50(5)}\text{Sm}_{0.50(5)}\text{K}_6(\text{Ti}_{18}\text{Na})$  (wenn verschieden, so sind die Daten durch Komma getrennt angegeben): kubisch  $Pm\bar{3}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 11.594(6)$ ,  $11.6194(7)$ ,  $11.6245(4)$  Å,  $\mu = 753$ ,  $621$ ,  $621\text{ cm}^{-1}$ ,  $R_w = 0.04$ ,  $0.029$ ,  $0.03$ . Typische Koordinaten der Mg-Phase: Ti1 (6h):  $0.2808(1)$ ,  $1/2$ ,  $1/2$ ; Ti2 (12j):  $0$ ,  $0.15475(8)$ ,  $0.25325(7)$ ; Mg (1a):  $0$ ,  $0$ ,  $0$ ; K (6f):  $0.1876(8)$ ,  $0$ ,  $1/2$ ; Na2 (8i):  $0.2812(6)$ ,  $x$ ,  $x$ ; Na3 (6g):  $0.330(1)$ ,  $1/2$ ,  $0$ . Die Besetzung des Sm auf den Na3-Lagen (graue Kreise) in  $\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6(\text{Ti}_{18}\text{Na})$  wurde verfeinert und erreichte innerhalb  $2\sigma$  den o.g. Wert, der zu einem Bindungsmodell mit abgeschlossener Elektronenschale führt. Alle anderen Positionen sind von jeweils einer Atomsorte voll besetzt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404694 ( $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{H}$ ), CSD-404695 ( $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Mg}$ ), CSD-404696 ( $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Zn}$ ), CSD-404697 ( $\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Na}$ ) angefordert werden.
- [11] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 789.
- [12] J. D. Corbett in *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions* (Hrsg.: S. Kauzlarich), VCH, im Druck.

- [13] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Phys. Chem.* **1993**, *20 B*, 245.
- [14] a) S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1059; b) Z.-C. Dong and J. D. Corbett, noch unveröffentlicht.
- [15] Ein Cd-zentrierter Ti-Ikosaeder wurde auch in einem Abkömmling der  $\text{Na}_4\text{K}_6\text{Ti}_{13}$ -Struktur gefunden [6]: M. M. Tillard-Charbonnel, C. H. E. Belin, A. P. Manteghetti, D. M. Flot, persönliche Mitteilung.
- [16] C.-H. Wong, C. Chieh, T.-Y. Lee, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 849.
- [17] S. Samson, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 809.
- [18] U. Zachwieja, *Z. Kristallogr.* **1995**, *Suppl. Issue No. 9*, 25.
- [19] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1986**, *A39*, 158.
- [20] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2. Aufl., Interscience, New York, **1956**, S. 70.
- [21] N. W. Ashcroft, D. N. Mermin, *Solid State Physics*; Holt, Rinehart and Winston: Philadelphia, **1976**, S. 649.

## Charge-Transfer-Wechselwirkungen in farbigen Kristallen aromatischer Carbonsäuren und deren Relevanz für die MALDI-Massenspektrometrie \*\*

Christine A. Mitchell, Scott Lovell, Keith Thomas, Phil Savickas und Bart Kahr\*

Die Frage, wie und warum organische Moleküle in Kristalle aromatischer Carbonsäuren eingebaut werden, erhielt angesichts der kürzlich entwickelten Methode der matrixunterstützten Laserdesorption/Ionisations-Massenspektrometrie<sup>[1]</sup> (MALDI) verstärkte Aufmerksamkeit. In diesem neuartigen Prozeß gehen die zu untersuchenden Moleküle, nach Ausfällung in einer kristallinen Säurematrix, durch Bestrahlung in die Gasphase über. Entscheidend für den Erfolg des MALDI-Experiments sind Wirt-Gast-Wechselwirkungen, über die man nur wenig weiß<sup>[2]</sup>. Wir haben systematisch nicht-beachtete Fachliteratur studiert, die Kristalle – unter anderem auch die aromatischer Carbonsäuren – beschreibt, die aus Lösungen in Gegenwart von Farbstoffen erhalten wurden<sup>[3]</sup>. Durch die Selektivität der Farbstoffmoleküle für unterschiedliche Kristallflächen weisen derartige Kristalle manchmal regiospezifische Farbmuster auf. Hier berichten wir über die für das Wachstum der Mischkristalle essentielle Rolle der Komplexbildung und zeigen, in welchem Zusammenhang dies mit der gegenwärtigen Entwicklung der MALDI-Massenspektrometrie steht.

Lehmann beschrieb erstmals pleochroitische Kristalle organischer Säuren, die in Gegenwart von natürlichen sowie synthetischen Farbstoffen gezüchtet wurden<sup>[4]</sup>. Die Interpretation seiner Experimente bereitet jedoch Schwierigkeiten, da er kristallographischen Richtungen wenig Aufmerksamkeit schenkte. Nachfolgende Arbeiten von Gaubert<sup>[5]</sup>, die kristallographische Aspekte stärker berücksichtigten, zeigten, daß Kristallviolett **1** und Malachitgrün **2** die {021}-Wachstumssektoren von Phthalsäure (**3**)-Kristallen färben<sup>[6]</sup>. Kristalle von **3**, die wir aus gesättigten wäßrigen Lösungen von **1** oder **2** (0.02 M) sowie **5–8** züch-

[\*] Dr. B. Kahr, C. A. Mitchell, S. Lovell, K. Thomas  
Department of Chemistry  
Purdue University  
West Lafayette, IN 47907-1393 (USA)  
Telefax: Int. + 317/494-0239  
Dr. P. Savickas  
Analytical Sciences Laboratory  
The Dow Chemical Company  
Midland, MI 48667 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Dow Chemical Company gefördert. Wir danken Kim Schrum und Phil Fanwick für ihre Unterstützung.