

Eine neuartige Einschlußverbindung mit Übergangsmetallatomen in bioktaedrischen Seltenerdmetallclustern: $\text{Cs}_2\text{La}_{10}\text{I}_{17}\text{Co}_2$ **

Michael Lulei, Paul A. Maggard und John D. Corbett*

Professor Hans Georg von Schnerring
zum 65. Geburtstag gewidmet

Seltenerdmetallhalogenide zeigen eine bemerkenswerte Vielfalt von stark reduzierten Phasen mit Metallclustern^[1, 2]. Die überwiegende Mehrheit dieser Cluster leitet sich von M_6 -Oktaedereinheiten mit interstitiellen Atomen in den Zentren ab, die über alle Kanten durch Halogenatome zu $M_6X_{12}Z$ -Einheiten verknüpft sind. Als interstitielle Atome kommen Übergangsmetalle (Elemente der Gruppen 7–9) und Hauptgruppenelemente der zweiten Periode (wie C und N und darüber hinaus sogar kleine, zweiatomige wie C_2 Einheiten in Betracht. Die eingeschlossenen Einheiten liefern nicht nur zentrale Bindungen für den Cluster, sondern auch die nötigen Valenzelektronen, damit die elektronenarmen Seltenerdmetalle bestimmte minimale Elektronenzahlen zur Bildung von Clusterbindungen überhaupt erreichen können.

In den letzten Jahren konzentrierten sich unsere Untersuchungen einerseits auf die Kondensation von Clustern zu Oligomeren und Ketten und andererseits auf die Verknüpfungsmöglichkeiten von Clustern zu Netzwerken über Halogenatome. Verbindungen, in denen M_6Z -Cluster isoliert oder zu unendlichen Ketten verknüpft vorliegen, sind gut untersucht und weitverbreitet. Jedoch ist nur eine sehr begrenzte Zahl von bioktaedrischen Clustern bekannt. Dazu gehören $Gd_{10}\text{Cl}_{17}\text{C}_4$, und, seit kurzem erst, $\text{CsEr}_{10}\text{I}_{18}\text{C}_4$, in dem zwei C_2 -zentrierte Gd_6 -Oktaeder über eine gemeinsame Kante verknüpft sind^[3–5]. Außerdem gibt es Oligomere, die sich aus der unter Bildung eines Ringes verlaufenden Kondensation von vier R_6Z -Oktaedern ableiten, wie in den Strukturen von $\text{Y}_{16}\text{I}_{20}\text{Ru}_4$, $\text{Y}_{16}\text{Br}_{24}\text{Ir}_4$ und $\text{Gd}_{20}\text{I}_{28}\text{Mn}_4$ ^[6–8]. Wir haben entdeckt, daß die Einführung von Alkalimetallatomen in diese Systeme zu neuen quaternären Verbindungen mit einer Reihe von Zusammensetzungen und Clusterverknüpfungen führt, zum Beispiel in $\text{Cs}_4\text{Pr}_6\text{I}_{13}\text{Os}$ und $\text{KPr}_6\text{I}_{10}\text{Os}$ ^[9, 10]. Daneben führen wir die Untersuchungen am bioktaedrischen Cluster $\text{La}_{10}\text{I}_{15}\text{Os}_2$ fort, der anscheinend nur in Gegenwart des Flußmittels KI gebildet wird^[11].

Wir berichten hier über ein neuartiges Strukturelement in der Chemie der Übergangsmetall-stabilisierten Clusterverbindungen – eine Co-zentrierte bioktaedrische Clustereinheit. Die neue Verbindung mit der Formel $\text{Cs}_2\text{La}_{10}\text{I}_{17}\text{Co}_2$ kristallisiert als unregelmäßige, schwarze, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle^[12]. Wie in Abbildung 1 dargestellt^[16], ist das bemerkenswerteste Strukturmerkmal ein Cluster von zehn La-Atomen in Form von zwei kantenverknüpften Oktaedern, die jeweils von einem Co-Atom zentriert sind (interatomare Abstände [\AA]: Co-Co 4.416, La1-Co 2.885, La2-Co 2.779, La3-Co 2.794/3.000, La4-Co 2.659, La1-La2 4.019, La1-La3 4.024/4.148, La1-La4 3.914, La2-La3 4.011, La2-La4 3.951, La3-La4 3.757, La3-La4 4.144). Der Cluster ist zentrosymmetrisch mit einem Inversionszentrum auf der Mitte der La3-La3-Achse (Punktsymmetrie

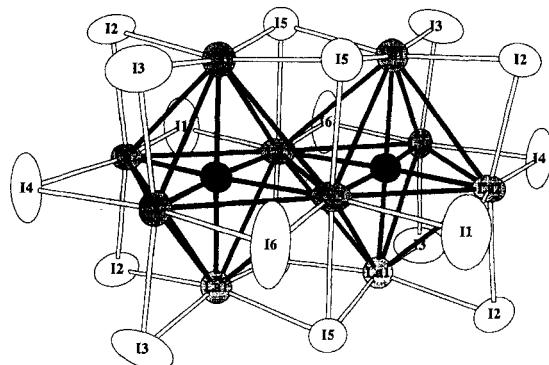


Abb. 1. Struktur der $\text{La}_{10}\text{Co}_2\text{I}_{17}^-$ -Clustereinheit im Kristall (C_{2h} -Symmetrie, Ellipsoide bei 99 % Wahrscheinlichkeit; Co: schwarze Kreise).

$2/m$), die merklich kürzer ist als die anderen Metall-Metall-Abstände (um ca. 0.2 \AA).

Alle 22 äußeren La-La-Kanten dieses bioktaedrischen Clusters sind von je einem der sechs kristallographisch verschiedenen Iodatome überbrückt (Abb. 1), die gleichzeitig die Metallcluster zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen (Abb. 2 und 3). I1 und I4 überbrücken die La2-La3 bzw. die

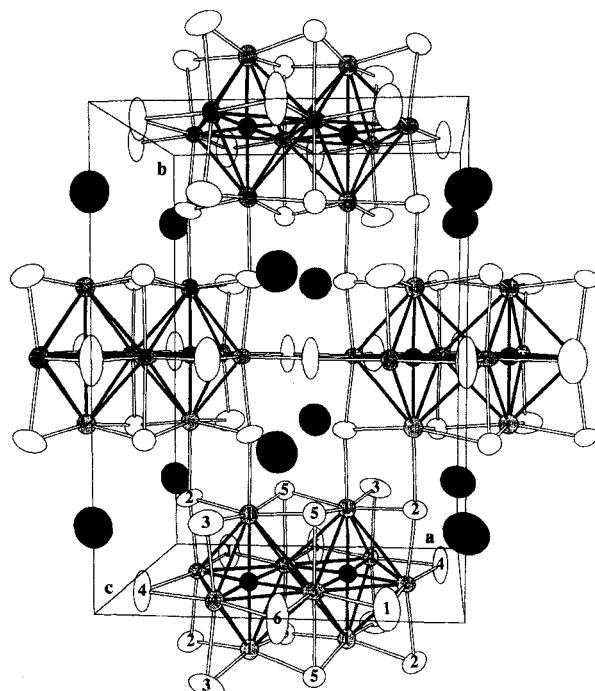


Abb. 2. Struktur von $\text{Cs}_2\text{La}_{10}\text{I}_{17}\text{Co}_2$ im Kristall. Der Blick auf die Elementarzelle entlang [001] zeigt die Anordnung der Cluster sowie die Verknüpfungsmuster der I- und der Cs-Atome (Cs: große schwarze Kreise, La: graue, I: weiße, Co: kleine schwarze Kreise; Ellipsoide bei 99 % Wahrscheinlichkeit).

La2-La4-Kanten und verbinden die Cluster als I^{i-a} ^[11] zu Schichten in (0, 0, 0) und (0, 1/2, 0) entlang [010] in der Elementarzelle (Abb. 2). Die I6-Atome überbrücken die La3-La4-Kanten von je zwei benachbarten Clustern innerhalb einer Schicht und haben daher die Funktionalität I^{i-i} . Die I2-Atome befinden sich über den La1-La2-Kanten und verbinden die Cluster als I^{i-a} entlang [010]. Die La1-La4-Kanten sind von den I3-Atomen (Iⁱ) überdeckt, die keine weiteren Bindungen zu benachbarten Clustern haben. Schließlich überbrücken noch zwei

[*] Prof. J. D. Corbett, Dr. M. Lulei, P. A. Maggard

Department of Chemistry

Iowa State University

Ames, IA 50011 (USA)

Telefax: Int. + 515/294-5718

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation – Solid State Chemistry – unter den Nummern DMR-9207361 und DMR-9510278 gefördert und im Ames Laboratory, US Department of Energy, durchgeführt. M.L. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.

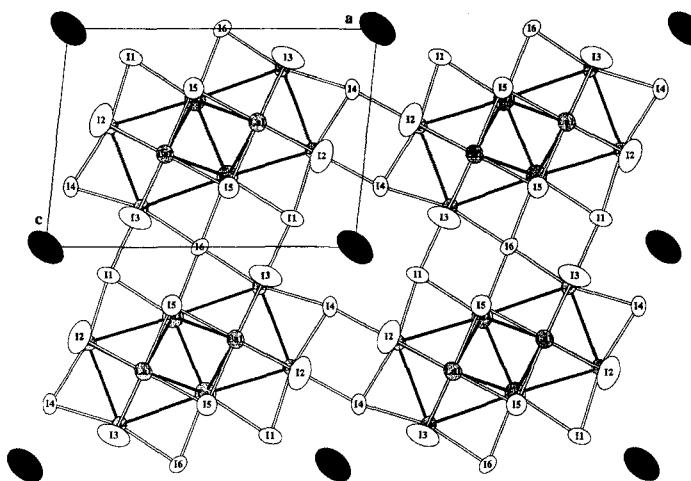


Abb. 3. Struktur von $\text{Cs}_2\text{La}_{10}\text{I}_{17}\text{Co}_2$ im Kristall. Die Projektion einer Schicht bei $(0, 0, 0)$ auf (101) zeigt das Verknüpfungsmuster der I-Atome (Codierung der Atomarten wie in Abb. 2).

I⁵-Atome als Iⁱ jeweils zwei La¹-La³-Kanten im Sattel des bioktaedrischen Clusters; sie sind also jeweils an drei La-Atome koordiniert. Allen Iodatomen mit der Funktionalität I^{i-a} steht natürlich eine gleiche Zahl von Iodatomen gegenüber, die die Cluster als I^{a-i} verbinden. Daher kann das Verknüpfungsschema der Struktur auch als $\text{Cs}_2(\text{La}_{10}\text{Co}_2)\text{I}_8\text{I}^{i-i}_{2/2}\text{I}^{i-a}_{8/2}\text{I}^a_{8/2}$ beschrieben werden.

Die Cs-Atome liegen in leicht verzerrten und etwas zu großen kuboktaedrischen Lücken, die von Iodatomen innerhalb des Gerüsts von Clustern und Halogenatomen gebildet werden (Abb. 4). Die interatomaren Abstände reichen von 4.144 Å für

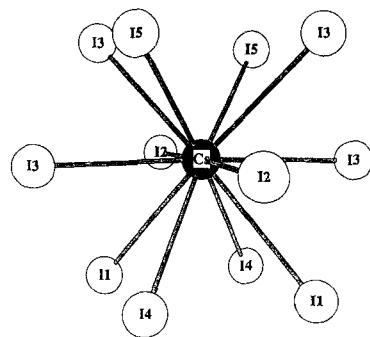


Abb. 4. Koordinationspolyeder der Cs-Atome in $\text{Cs}_2\text{La}_{10}\text{I}_{17}\text{Co}_2$.

Cs-I⁵ bis zu 4.514 Å für Cs-I¹. Aus der Betrachtung der Valenzelektronenzahl in $\text{Cs}_2\text{La}_{10}\text{I}_{17}\text{Co}_2$ ergibt sich, daß pro Cluster 33 Elektronen für die Metall-Metall-Bindungen zur Verfügung stehen. Da pro Cluster zwei interstitielle Atome und eine ungerade Zahl von Iodatomen vorhanden sind, ist es unmöglich, durch vollständigen Austausch der interstitiellen Atome eine gerade Zahl von Clusterelektronen zu erreichen. $\text{Cs}_2\text{La}_{10}\text{I}_{17}\text{Fe}_2$ hätte 31, das Ni-Analogon 35 Elektronen für die Metall-Metall-Bindungen zur Verfügung.

Die hier beschriebene Struktur ist mit denen verwandt, die Gd₁₀(C₂)₂-Bilcluster enthalten. In all diesen Verbindungen bilden die Halogenatome mit den interstitiellen Atomen, im Falle von $\text{Cs}_2\text{La}_{10}\text{I}_{17}\text{Co}_2$ auch mit den Cs-Atomen, eine kubisch-dichteste Packung, in deren oktaedrischen Lücken sich die Seltenerdmetalle befinden. Sogar die Verknüpfung der Halogen-

atome untereinander ist in $\text{Cs}_2\text{La}_{10}\text{I}_{17}\text{Co}_2$ und $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{17}\text{C}_4$ gleichartig, obwohl sich die Anordnung der bioktaedrischen Einheiten zueinander unterscheidet. Dies beruht darauf, daß in $\text{Cs}_2\text{La}_{10}\text{I}_{17}\text{Co}_2$ genügend Platz für die großen Cs-Atome geschaffen werden muß. Dieser Effekt spiegelt sich auch in der höheren Symmetrie der hier vorgestellten Verbindung wider.

Nach der Entdeckung dieses neuartigen quaternären, bioktaedrischen, durch interstitielle Cobaltatome stabilisierten Seltenerdmetalclusters untersuchen wir momentan, ob sich noch weitere Verbindungen dieses Typs herstellen lassen und welche Eigenschaften diese Phasen haben. Diese Struktur bleibt auch mit anderen Seltenerdmetallen und interstitiellen Atomen, beispielsweise Osmium, erhalten, und erste Ergebnisse von magnetischen Messungen und MO-Rechnungen sind in Einklang mit den Erwartungen. Diese weiterführenden Aspekte werden in einer ausführlichen Arbeit diskutiert werden.

Experimentelles

Synthese und Sublimation von LaI_3 sowie die Durchführung der Reaktion in zugeschweißten Nb-Ampullen wurden bereits beschrieben [17, 18]. CsI (Alfa, 99.9%) wurde durch langsames Erhitzen in einem dynamischen Hochvakuum getrocknet und anschließend sublimiert. La-Metall (Ames Laboratory) und Co-Pulver (Alfa 99.95%) wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet und in einer Glovebox gehandhabt. Zunächst wurde eine Mischung der Stöchiometrie $\text{Cs}_2\text{La}_1\text{I}_7\text{Co}$ 27 d auf 800 °C erhitzt, anschließend langsam mit 5 °C h⁻¹ auf 300 °C abgekühlt und dann der Ofen abgeschaltet. Nach dem Guinier-Pulverdiagramm besteht das Produkt zu 80 % aus $\text{Cs}_2\text{La}_{10}\text{I}_{17}\text{Co}_2$, zu 10 % aus CsI und zu 10 % aus LaOI (wie üblich, durch Spuren von Wasser [1]). In weiteren Reaktionen der Edukte mit optimierter Stöchiometrie entstand die Verbindung in höheren Ausbeuten ($\approx 90\%$, neben ca. 10 % LaOI) bei gleichen Reaktionsbedingungen.

Eingegangen am 22. Februar 1996 [Z 8847]

Stichworte: Cluster · Festkörperstrukturen · Seltenerdmetallverbindungen

- [1] J. D. Corbett in *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry* (Hrsg.: E. Parthé), Kluwer, Dordrecht, 1992, S. 27; J. D. Corbett, *J. Alloys Comp.* **1995**, 229, 19.
- [2] A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneider, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 191.
- [3] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1.
- [4] E. Warkentin, R. Masse, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 323.
- [5] S. Uhrlandt, H. M. Arlett, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1532.
- [6] M. W. Payne, M. Ebihara, J. D. Corbett, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 856.
- [7] S. J. Steinwand, *Dissertation*, Iowa State University, Ames, **1994**.
- [8] M. Ebihara, J. D. Martin, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2079.
- [9] M. Lulei, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, im Druck.
- [10] M. Lulei, J. D. Corbett, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [11] J. D. Martin und J. D. Corbett, unveröffentlicht.
- [12] Kristallstrukturanalyse von $\text{Cs}_2\text{La}_{10}\text{I}_{17}\text{Co}_2$: Die Gitterkonstanten der monoklinen Zelle (Raumgruppe C2/m): $a = 13.865(5)$, $b = 18.986(5)$, $c = 9.887(3)$ Å, $\beta = 96.00(3)$ °, wurden aus dem Guinier-Pulverdiagramm ($\lambda = 1.540562$ Å) verfeinert, $V = 2588(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.042$ g cm⁻³. 2823 Daten ($h, k, \pm 1$; $2\theta < 50$ °) wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt (23 °C, Mo-Kα-Strahlung, $\mu = 201.3$ cm⁻¹). Kristallgröße 0.2 × 0.1 × 0.1 mm³, min/max Transmission: 0.798/1.276). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS) [13] gelöst. Es wurden die Programme aus dem Programm Paket TEXSAN [14] verwendet. Die Gütewerte der anisotropen Verfeinerung waren $R(F) = 0.037$, $R_w = 0.045$ mit 1827 unabhängigen Reflexen, 83 Variablen ($I_o > 3\sigma(I_o)$) und einer empirischen Absorptionskorrektur mit vier ψ -Scans im isotropen Stadium, gefolgt, wie empfohlen, von DIFABS [15]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405076 angefordert werden.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen, **1986**.
- [14] TEXSAN, version 6.0, Molecular Structure Corp., The Woodlands, TX, **1990**.
- [15] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 159.
- [16] Alle Zeichnungen wurden mit dem Programm ATOMS von Shape Software Kingsport, TN, erstellt.
- [17] J. D. Corbett, *Inorg. Synth.* **1983**, 22, 15, 31.
- [18] T. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 631.