

meta-H), 6.83 (m, *meta-H*), 1.31 (pseudo-t, *N* = 5.7 Hz, 6H, PCH₃), 1.08 (pseudo-t, *N* = 13.2 Hz, 18H, PtBu), 0.99 (pseudo-t, *N* = 12.6 Hz, 18H, PtBu); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 20°C): δ = 42.0 (d, *J*_{PF} = 24 Hz). ¹⁹F-NMR (C₆D₆, 20°C): δ = -124.5 (t, *J*_{PF} = 24 Hz, Ru-F); IR (C₆D₆): ν(CO) = 1890 cm⁻¹.

[Ru(Ph)(OTf)(CO)L₂]: Zu einer Lösung von 150 mg (0.28 mmol) [Ru(Ph)(CO)L₂] in 10 mL Cyclohexan wurden 54 μL (0.28 mmol) Me₃SiOTf gegeben. Das Gemisch wurde 10 min gerührt und anschließend von flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus einer mit Pentan überschichteten Toluollösung kristallisierten orangefarbene Kristalle. Ausbeute 110 mg (58%). ¹H-NMR (C₆D₆, 20°C): δ = 8.0 (d, *J*_{HH} = 7.8 Hz, 1H, *ortho*-H), 7.31 (d, *J*_{HH} = 7.8 Hz, 1H, *ortho*-H), 6.90 (t, *J*_{HH} = 7.4 Hz, 1H, *para*-H), 6.73 (m, 1H, *meta*-H), 6.72 (m, 1H, *meta*-H), 1.50 (brs, 6H, PCH₃), 1.04 (pseudo-t, *N* = 13.2 Hz, 18H, PtBu), 0.76 (pseudo-t, *N* = 13.2 Hz, 18H, PtBu); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 20°C): δ = 40.5 (s); ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 20°C): δ = -77.7 (s, O, SCF₃); IR (C₆D₆): ν(CO) = 1921 cm⁻¹.

[Ru(Ph)(CO)L₂][BAR'₄]: In einem Schlenk-Gefäß wurden unter Argon 150 mg (0.22 mmol) [Ru(Ph)(OTf)(CO)L₂] und 201 mg (0.23 mmol) NaBAR'₄ in 5 mL Fluorbenzol vermischt. Das Gemisch wurde 10 min geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Die Flüssigkeit wurde unter Argon in einen Schlenk-Kolben in der Trockenbox überführt und mit Pentan überschichtet. Nach zwei Tagen wurden rote Kristalle erhalten. Ausbeute 160 mg (52%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 20°C): δ = 7.73 (s, 8H, BAr'₄), 7.57 (s, 4H, BAr'₄), 7.15 (brs, 2H, Ph), 7.01 (brs, 2H, Ph), 6.88 (m, 1H, *para*-H), 1.22 (pseudo-t, *N* = 4.8 Hz, 6H, PCH₃), 1.18 (pseudo-t, *N* = 13.2 Hz, 18H, PtBu), 1.12 (pseudo-t, *N* = 14.4 Hz, 18H PtBu); ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 20°C): δ = -65.2 (s, BAr'₄); ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 20°C): δ = 41.4 (s); IR (CD₂Cl₂ oder Fluorbenzol): ν(CO) = 1958, ν(C-H(agostisch)) = 2722, 2672 cm⁻¹. Analyse: ber. für C₅₇H₅₉BF₂₄OP₂Ru: C 48.59, H 4.22; gef. C 48.61, H 4.10.

Eingegangen am 10. Februar 1997 [Z 10098]

Stichworte: Agostische Wechselwirkungen · Alkylkomplexe · Dichtefunktionalrechnungen · Ruthenium

- [1] M. Ogasawara, S. A. Macgregor, W. E. Streib, K. Folting, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10189; C. Li, M. Ogasawara, S. P. Nolan, K. G. Caulton, *Organometallics* **1996**, *16*, 4900.
- [2] A. C. Cooper, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 41.
- [3] M. Ogasawara, D. Huang, W. E. Streib, J. C. Huffman, O. Eisenstein, K. G. Caulton, unveröffentlicht.
- [4] Zur gehinderten Rotation in [RuXY(CO)L₂] siehe: J. U. Notheis, R. H. Heyn, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 187.
- [5] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. K. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- [6] Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum dieses Komplexes in CD₂Cl₂ bei -64°C zeigt ein etwas breiteres Singulett als das bei Raumtemperatur. Das ¹H-NMR-Spektrum bei -64°C zeigt die Signale von fünf Phenylprotonen, was eine verlangsamte Rotation des Phenylringes bei dieser Temperatur andeutet.
- [7] Kristallstrukturanalyse von C₅₇H₅₉BF₂₄OP₂Ru (-170°C): *a* = 18.716(3), *b* = 18.495(3), *c* = 18.090(3), *Z* = 1, Raumgruppe P2₁2₁2₁, *R*(*F*) = 0.0618, 3443 Reflexe entsprechen *F* > 3σ(*F*). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-100415“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [8] D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3925.
- [9] Die Berechnungen wurden unter Verwendung des Gaussian-94-Pakets durchgeführt. Die Pseudopotentiale und Basisätze für Ru, P, C, O wurden aus LANL2DZ gewählt. Zu P, C und O wurden Polarisationsfunktionen addiert. Für die H-Atome von PH₃ wurde ein STO-3G-Basisatz verwendet. Die Geometrie wurde auf dem B3LYP-Niveau optimiert. Gaussian 94, Revision D. I.: J. M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. W. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Dfrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1995.
- [10] Für vier Liganden würde man normalerweise eine planare und nicht eine SF₄-Struktur erwarten. Siehe jedoch: M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1058.
- [11] Dieser Komplex wurde auf unabhängigem Weg durch die Reaktion von [RuH-(CO)L₂][BAR'₄] mit zwei Äquivalenten Me₃SiCCH synthetisiert: D. Huang, K. G. Caulton, unveröffentlicht.
- [12] D. F. Gill, B. L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *32*, 19.
- [13] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, G. E. Taylor, J. M. Waters, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 375.

Ln₃Au₂Al₉ (Ln = Dy, Tb): heteronukleare versus homonukleare Bindung in intermetallischen Phasen**

Karen J. Nordell und Gordon J. Miller*

Professor Hans Georg von Schnerring gewidmet

Intermetallische Phasen mit Hauptgruppenelementen lassen sich anhand ihrer Valenzelektronenkonzentration (VEK, Zahl der Valenzelektronen pro Atom) in drei Gruppen einteilen: Hume-Rothery-Phasen mit einer VEK < 2, Zintl-Phasen mit einer VEK ≥ 4 und Verbindungen mit 2 ≤ VEK < 4, deren Strukturen mit einfachen, auf Elektronenzahlen beruhenden Regeln nicht verständlich gemacht werden können. Verbindungen dieser drei Gruppen weisen vielfältige Strukturen und Zusammensetzungen auf, die von dicht gepackten Strukturen mit großen Phasenbreiten bis zu Verbindungen reichen, die kovalente Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen enthalten.^[1] Viele dieser intermetallischen Phasen haben komplexe Strukturmerkmale, die zu verstehen eine Herausforderung für Chemiker ist. Dazu gehören teilweise und gemischte Lagenbesetzungen, bevorzugt besetzte Lagen, geordnete Fehlstellen und strukturelle Phasenübergänge. Neben kristallographischen Untersuchungen sind Berechnungen der elektronischen Strukturen dieser Verbindungen für das Verständnis der Strukturen essentiell. Um den Zusammenhang zwischen der VEK und dem Strukturtyp von Verbindungen zu verstehen, deren VEK zwischen denen von Hume-Rothery- (VEK < 2) und denen von Zintl-Phasen (VEK ≥ 4) liegt, haben wir uns auf die Synthese und Charakterisierung neuer ternärer, aluminiumreicher intermetallischer Phasen mit 2 < VEK < 4 und der Bestimmung ihrer Elektronenstruktur konzentriert.

Die Elektronenstrukturen mehrerer binärer Aluminide wie BaAl₄,^[2a] CaAl₄,^[2b] und LaAl₃^[2c] sind vor kurzem ermittelt worden. Danach liegen stabile Phasen innerhalb enger VEK-Bereiche sowie den berechneten Überlappungspopulationen zu folge optimierte Al-Al-Bindungen vor. Die ternäre Phase BaCu_xAl_{13-x} (5 < *x* < 6) liegt in der NaZn₁₃-Struktur vor, und die Barium-Zentren sind von einem kubischen Gerüst aus ³[Cu(Cu_yAl_{12-y})]-Ikosaedern (4 < *y* < 5) umgeben, die mit Kupfer-Zentren gefüllt und in denen die Kupfer- und Aluminium-Zentren (Anteile ca. 33% bzw. 67%) statistisch verteilt sind. Die Verbindung ist ein Beispiel für ein ternäres Aluminid, mit dessen VEK die Bindungen im ³[Cu₅Al₈]-Netzwerk maximiert werden, wie auch anhand der Überlappungspopulation festgestellt werden konnte. Die Ergebnisse dieser Berechnungen rechtfertigen die Annahme, daß sowohl anziehende Al-Al- und Cu-Al- als auch Cu-Cu-Bindungen in diesen intermetallischen Phasen vorliegen. Wird anstelle von Kupfer das elektronegative Gold verwendet, führt dies zu einem anderen Strukturtyp ähnlich der BaAl₄-Struktur.

Während sehr viele Verbindungen in der BaAl₄-Struktur kristallisieren,^[3] sind isostrukturelle Phasen, die Hauptgruppemetalle enthalten, nur mit VEKs ≤ 3.5 bekannt.^[4] Seltenerdmetalle (Ln) bilden mit Ausnahme von Ln = Eu keine binären

[*] Prof. Dr. G. J. Miller, K. J. Nordell
Department of Chemistry
Iowa State University
Ames, IA 50011-3111 (USA)
Telefax: Int. + 515/294-0105
E-mail: gmiller@iastate.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (DMR-96-27161). Wir danken Dr. R. Jacobson für die Erlaubnis zur Verwendung eines Diffraktometers und Dr. J. Ostenson für die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten.

Aluminide dieses Strukturtyps mit der Zusammensetzung LnAl_4 ($\text{VEK} = 3.75$), sondern vielmehr $\text{Ln}_3\text{Al}_{11}$.^[5] Die Nieder-temperaturphase $\alpha\text{-Ln}_3\text{Al}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) hat eine innenzentrierte orthorhombische Struktur, die eine Phasenumwandlung zum tetragonalen $\beta\text{-Ln}_3\text{Al}_{11}$ mit BaAl_4 -Strukturtyp eingeht (oberhalb 976°C für $\text{La}_3\text{Al}_{11}$), welche geordnete Fehlstellen aufweist ($\text{Ln}\square_{0.33}\text{Al}_{3.67}$). Die Struktur von $\alpha\text{-Ln}_3\text{Al}_{11}$ ähnelt auch stark der von BaAl_4 wie in Abbildung 1 gezeigt ist.

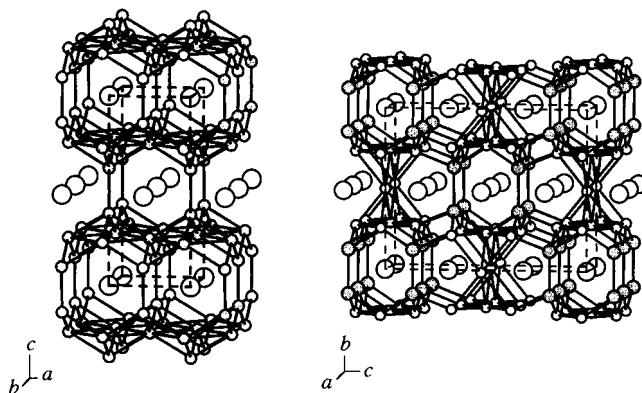


Abb. 1. Links: Struktur von BaAl_4 . Große offene Kreise Ba-, kleine graue Kreise Al-Zentren. Rechts: Struktur von $\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ ($\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$). Große offene Kreise Dy-, kleine offene Kreise nahezu ausschließlich Al- und große graue Kreise Au sowie Al-Zentren (Besetzung zu 48% bzw. 52%).

Der Grund dafür, daß diese Seltenerdmetalle eher $\text{Ln}_3\text{Al}_{11}$ als LnAl_4 bilden, ist wahrscheinlich eine Kombination mehrerer Faktoren, zu denen die Kationengröße und Elektronenzahl gehören. In den ternären Seltenerdmetall-Gold-Aluminium-Systemen haben $\text{LnAu}_x\text{Al}_{4-x}$ -Phasen ($x = 1\text{--}1.5$, $\text{Ln} = \text{La}\text{--Tb}$) mit VEKs von 3.0 bis 3.25 BaAl_4 -Struktur, wenn Gold- und Aluminium-Zentren fehlgeordnet sind. Sind die Aluminium-Zentren geordnet, nehmen die Phasen die BaNiSn_3 -Struktur ein.^[6a] $\text{LnAu}_x\text{Al}_{4-x}$ -Phasen ($x = 1.5\text{--}2$, $\text{Ln} = \text{La}\text{--Tb}$) mit VEKs zwischen 2.75 und 3.0 haben Strukturen des CaBe_2Ge_2 -Typs.^[6b] Wir konnten einige Seltenerdmetall-Gold-Aluminide (z. B. $\text{EuAu}_{0.75}\text{Al}_{3.25}$, $\text{VEK} = 3.125$) herstellen, die Strukturen vom BaAl_4 -Typ und keine geordneten Gold- und Aluminiumverteilungen aufweisen.^[6c]

Wir haben die neuen Verbindungen $\text{Ln}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}$)^[7] aus den Elementen in einem Lichtbogenofen hergestellt. Beide kristallisieren als ternäres Derivat des $\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$ -Strukturtyps. Röntgenographischen Untersuchungen von Einkristallen zufolge kristallisiert $\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ in der Raumgruppe $\text{Imm}\bar{m}$ mit $a = 4.265(1)$ Å, $b = 9.952(2)$ Å, $c = 12.563(4)$ Å.^[8] Tabelle 1 enthält zusammengefaßt die wichtigsten Strukturinformationen. Mehrere Kristalle von $\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ wurden in einem Jeol-6100-Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Spektroskopie untersucht, wonach Dysprosium, Gold und Aluminium die einzigen in der Probe vorhandenen Elemente waren. Messungen der magnetischen Suszeptibilität der Verbindung wiesen auf Curie-Weiss-Paramagnetismus mit einem effektiven magnetischen Moment von $18.54(4)$ μ_B pro Formeleinheit (für $T > 100$ K) hin. Danach liegen drei nicht miteinander wechselwirkende Dy^{3+} (f⁹)-Zentren vor (10.70 μ_B pro Dy-Atom).^[9]

$\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ liegt in der $\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$ -Struktur vor, die der BaAl_4 -Struktur ähnelt (Abb. 1) und in deren innenzentrierter orthorhombischer Elementarzelle zwei Formeleinheiten – dies entspricht 28 Atomen – vorhanden sind. In BaAl_4 sind Schichten quadratischer Pyramiden in Richtung der c -Achse durch

Tabelle 1. Wichtige Strukturparameter von $\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$; verfeinerte Zusammensetzung $\text{Dy}_3\text{Au}_{2.08}\text{Al}_{9.92}$, Raumgruppe $\text{Imm}\bar{m}$ (Nr. 71), Gitterkonstanten [7]: $a = 4.265(1)$ Å, $b = 9.952(2)$ Å, $c = 12.563(4)$ Å.

Atom	Wyckoff- Lage	x	y	z	Besetzung	U_{eq}
Dy1	2a	0	0	0	1.0	0.0080(4)
Dy2	4i	0	0	0.3155(1)	1.0	0.0081(3)
Au1	8n	0	0.3608(1)	0.3401(1)	0.484(3)	0.0092(5)
Al1	8n	0	0.3927(2)	0.3462(8)	0.516(3)	0.0092(5)
Au2	4h	0	0.2137(4)	0.5	0.068(4)	0.0097(14)
Al2	4h	0	0.2137(4)	0.5	0.932(4)	0.0097(14)
Al3	8l	0	0.2716(4)	0.1477(3)	1.0	0.0099(9)
Al4	2d	0	0.5	0	1.0	0.013(2)

direkte Verknüpfung von Atomen der Pyramidenspitzen miteinander verbunden, was zur Bildung von Polyedern mit 18 Ecken führt, die die Barium-Zentren umgeben. Berechnungen zufolge handelt es sich bei diesen Bindungen um Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen.^[2a] Die Elementarzelle von $\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$ ist dreimal so groß, und zwei der Spitze-Spitze-Verknüpfungen erfolgen nun über quadratisch-prismatisch umgebene, einzelne Atome (Al4). Damit wird dem Aluminiumdefizit Rechnung getragen, wie es in der Zusammensetzung $\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ und nicht „ $\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_{10}$ “ zum Ausdruck kommt. Dieser Unterschied zu BaAl_4 führt auch zur Unterbrechung des quadratischen Netzes aus Aluminium-Zentren (die Basisflächen der quadratischen Pyramiden) zu Bändern, die sich entlang der a -Achse erstrecken. Zwei Polyederarten umgeben die Dysprosium-Zentren: 1) Ein gestrecktes rhombisches Dodekaeder, das aus 18 Aluminium- und Gold-Zentren aufgebaut ist (Abb. 2a) umgibt die Dy1-Zentren an den Ecken und im Zentrum der Zelle. 2) Ein unregelmäßiges Polyeder aus 16 Aluminium- und Gold-Zentren (Abb. 2b) schließt die Dy2-Zentren ein. Die großen grauen Atome in Abbildung 2, die mit Au1 bezeichnet sind, stellen gemittelte Positionen der Au1- und Al1-Zentren dar (siehe Tabelle 1), bilden einen Würfel um das Dy1-Zentrum und sind zu 48.4(3)% mit Gold- und zu 51.6(3)% mit Aluminium-Zentren besetzt.

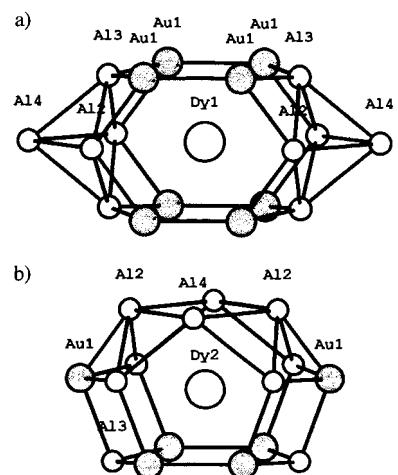


Abb. 2. a) Struktur des 18eckigen, gestreckten rhombischen Dodekaeders um Dy1. Au1-Zentren sind gezeigt, nicht aber Al1-Zentren. Dy1-Abstände [Å] zu den Gerüstatomen: Dy1-Au1 3.238(1), Dy1-Al2 3.555(2), Dy1-Al3 3.275(2), Dy1-Al4 4.971(3) Å. Weitere Bindungslängen [Å] innerhalb des Gerüsts: Au1-Au1 2.767(2), Al1-Al1 2.13(2), Au1-Al1 2.452(1), Au1-Al3 2.509(2), Au1-Al2 2.484(2), Al1-Al2 2.625(1), Al4-Al3 2.931(4), Al4-Al2 3.009(3). Bindungslänge Dy1-Al1 3.067(7) Å (nicht gezeigt). b) Struktur des 16eckigen Polyeders um Dy2. Au1-Zentren sind gezeigt, nicht aber Al1-Zentren. Ausgewählte Abstände [Å]: Dy2-Al1 3.130(9), Dy2-Au1 3.204(1), Dy2-Au2/Al2 3.143(3), Dy2-Al3 3.148(3), Dy2-Al4 3.1474(9).

Extended-Hückel(EH)-Rechnungen^[10] wurden für die Phase $\text{Ln}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ durchgeführt, um die Elektronenstruktur dieser Verbindung zu bestimmen und die Mischung aus Gold- und Aluminium-Zentren in der Struktur zu verstehen. Um Dysprosium ohne dessen lokalisierte 4f-Orbitale nachzuahmen, wurden die Valenzatomorbitale von Yttrium verwendet, da der Ionenradius von Y^{3+} mit 0.93 Å dem von Dy^{3+} (0.99 Å) ähnelt. Normalerweise lassen sich diese Elemente als klassische Kationen (Ln^{3+}) behandeln; wir schlossen sie aber wegen des kürzesten Dy-Al-Abstandes von 3.067(7) Å und des kürzesten Dy-Au-Abstandes von 3.204(1) Å in die Rechnung ein. Um die Elektronenstruktur des aluminiumreichen Gerüsts zu bestimmen, untersuchten wir zunächst das homonukleare ${}^3[\text{Al}_{11}]^{9-}$ -Gerüst von $\alpha\text{-La}_3\text{Al}_{11}$ mit einem für $\text{Ln}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ geeigneten Gehalt von 38 Elektronen. Für jede Atomposition wurden die Mulliken-Populationen berechnet. Diese sind: 3.676 (8n), 3.374 (4h), 3.266 (8l) und 3.512 (2d). Für 42 Elektronen pro Formeleinheit – dies ist die für $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ geeignete Elektronenzahl – waren die Mulliken-Populationen 3.900 (8n), 3.653 (4h), 3.810 (8l) und 3.853 (2d). Die Position mit der größten Population bei beiden Elektronenzahlen ist die 8n-Position. Verwendet man die Mulliken-Populationen des ${}^3[\text{Al}_{11}]^{9-}$ -Gerüsts als Richtlinie für die Atomanordnung in der ternären Phase, so wären die Positionen mit den größten Mulliken-Populationen am wahrscheinlichsten von den Atomen mit der größten Elektronegativität besetzt.^[11] Die Pauling-Elektronegativität von Gold beträgt 2.4 und die von Aluminium 1.5. In der ternären Verbindung $\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ ist die 8n-Position zu 48.4(3)% von Gold und zu 51.6(3)% von Aluminium besetzt.

Da den Röntgenbeugungsexperimenten keine spezielle Anordnung von Gold- und Aluminium-Zentren auf der 8n-Position entnommen werden konnte, wurden Rechnungen an Modellstrukturen durchgeführt, in denen die Gold- und Aluminium-Zentren mit ausschließlich homonuklearen Au-Au- und Al-Al- oder mit ausschließlich heteronuklearen Au-Al-Kontakten angeordnet waren. Die Zustandsdichte (density of states, DOS) für das ${}^3[\text{Au}_2\text{Al}_9]^{9-}$ -Gerüst in $\text{Ln}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ und die Überlappungspopulation (crystal orbital overlap population, COOP) für die Au1-Al1-Kontakte sind in Abbildung 3 gezeigt. Die Fermi-Energie liegt in einem Bereich, in dem die Zustandsdichte von null verschieden ist und fällt der Au1-Al1-COOP-Kurve zufolge in den Grenzbereich zwischen bindenden und antibindenden Niveaus, was auf eine nahezu optimierte Bindung bei dieser VEK hinweist. Die Gesamtenergie für die Struktur, die nur heteronukleare Kontakte aufweist, ist um 0.5 eV pro

Formeleinheit niedriger als die der Struktur mit homonuklearen Kontakten.^[12] Das Vorliegen zweier solcher bindender Kontakte pro Formeleinheit, in der nur heteronukleare Au-Al-Kontakte vorkommen, bedingt eine obere Grenze von zwei Gold-Zentren pro Formeleinheit. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß es einen Zusammensetzungsbereich geben könnte, der bei $\text{Ln}_3\text{Au}_x\text{Al}_{11-x}$ für x zwischen 0 und 2 liegt und den wir derzeit untersuchen. Die Stabilität von heteronuklearen Kontakten könnte auch eine Rolle in den geordneten Phasen $\text{Ln}\text{Au}_x\text{Al}_{4-x}$ ($x = 1.5-2$, $\text{Ln} = \text{La-Tb}$)^[6b] spielen, die im CaBe_2Ge_2 -Strukturtyp kristallisieren, bei dem es nur heteronukleare Kontakte für $x = 2$ oder Au-Al- sowie Al-Al-Kontakte für $x < 2$ gibt. In Anbetracht der großen Zustandsdichte bei der Fermi-Energie untersuchen wir auch elektronische Instabilitäten in diesen Phasen und besonders in „ $\text{Y}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ “, um denkbare Supraleitungs- oder strukturelle Phasenübergänge aufzuspüren.

Experimentelles

$\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ und $\text{Tb}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ wurden durch Umsetzen der Elemente in einem mit Argon gefüllten Lichtbogenofen mit einem Zirconium-Getter zur weiteren Reinigung der Atmosphäre erhalten. Dysprosium und Terbium (Materials Preparation Center, Ames Lab, Reinheit 99.0%), Golddraht (Aesar, Reinheit 99.95%) und Aluminiumfolie wurden unter Argon geschnitten (Handschuhkasten) und in den entsprechenden stöchiometrischen Mengen mit Hilfe der Aluminiumfolie zu einer kleinen Kugel verpackt. Diese wurde dann in den Ofen überführt. Im Röntgenpulverdiagramm wurden keine weiteren Linien außer denen von $\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ und dem Siliciumstandard beobachtet. Proben, die in Niobfolie und evakuiertem Quarzglasampulle bei 800 °C mehrere Wochen getempert wurden, wiesen keine Strukturveränderungen auf.

Eingegangen am 27. Februar,
veränderte Fassung am 23. Mai 1997 [Z 10169]

Stichworte: Aluminium • Elektronenstruktur • Festkörperchemie • Gold • Intermetallische Phasen

- [1] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley, New York, 1972.
- [2] a) J. K. Burdett, G. J. Miller, *Chem. Mater.* **1989**, 2, 12; C. Zheng, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 292; b) G. J. Miller, F. Li, H. F. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3739; c) G. J. Miller in *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions* (Hrsg.: S. M. Kauzlarich), VCH, New York, 1996, S. 1–59.
- [3] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2. Aufl., ASM International, Metals Park, OH, USA, 1991.
- [4] In BaAl_4 wird die VEK pro Aluminiumatom berechnet.
- [5] A. H. Gomes de Mesquita, K. H. J. Buschow, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 497; K. A. Gschneidner, Jr., F. W. Calderwood, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1988**, 9, 686.
- [6] a) F. Hulliger, *J. Alloys Comp.* **1995**, 218, 255; b) F. Hulliger, H. U. Nissen, R. Wessicken, *ibid.* **1994**, 206, 263; c) K. J. Nordell, G. J. Miller, unveröffentlicht.
- [7] Unter Verwendung einer Enraf-Nonius-Guinier-Kamera ($\text{Cu}_{K\alpha}$ mit Si-Standard); Gitterkonstanten für $\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$: $a = 4.265(1)$, $b = 9.952(2)$, $c = 12.563(4)$ Å; für $\text{Tb}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$: $a = 4.276(3)$, $b = 9.970(5)$, $c = 12.583(8)$ Å.
- [8] a) Kristallstrukturanalyse von $\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ (23 °C, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.7107$ Å): *Immm* (Nr. 71), $a = 4.262(1)$, $b = 9.941(2)$, $c = 12.552(3)$ Å, $V = 531.8(2)$ Å³, $Z = 2$, $20_{\max} = 50^\circ$, 588 Reflexe, davon 295 unabhängige. 33 Parameter, $R = 0.025$, $R_w = 0.059$, $GOF = 1.008$ ($\rho_{bcr.} = 7.106$ Mgm⁻³). Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden angewendet sowie eine semiempirische Absorptionskorrektur, die auf einer Serie von azimutalen Reflexen basierte. Strukturlösung mit Direkten Methoden; Rechnungen auf einem Digital-Equipment-Micro-Vax-3100-Computer unter Verwendung von SHELLXL-86 und SHELLXTL-93 [8b]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406656 angefordert werden. b) G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Kruger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, 1985, S. 175. SHELLXTL-93, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, USA.
- [9] Ein kleines Stück der Masse 0.0392 g wurde zur Messung der magnetischen Suszeptibilität von 6 bis 300 K bei einem Feld von 3 T in einen Strohalm geklebt.

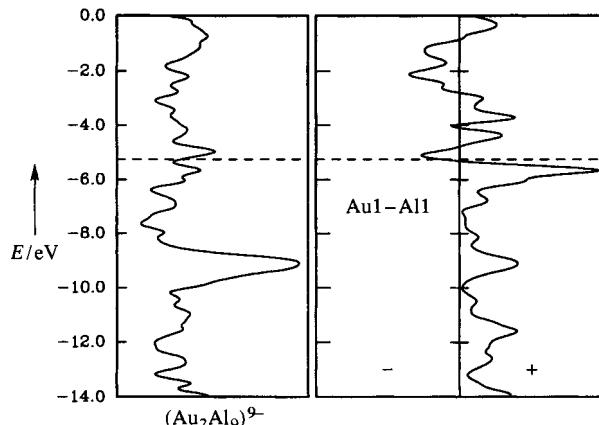


Abb. 3. Links: DOS-Kurve für das ${}^3[\text{Au}_2\text{Al}_9]^{9-}$ -Teilgerüst von „ $\text{Y}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ “. Rechts: COOP-Kurve für die Au1-Al1-Wechselwirkung, die die nahezu optimale Füllung der bindenden Orbitale (+) und die leeren antibindenden Orbitale (-) zeigt. Die Fermi-Energie (gestrichelte Linie) beträgt –5.21 eV.

- [10] a) Die Elektronenstruktur von „ $\text{Y}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ “ wurde bei den EH-Rechnungen mit dem Tight-binding-Ansatz geschätzt [10 b]. Die Atomorbitalparameter von Y, Au und Al [10 c] sind: Y: $5s = -8.13 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 1.74$), $5p = -5.13 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 1.70$), $4d = -8.32 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 1.56$, 0.8316 , $\zeta_2 = 3.55$, 0.3014); Al: $3s = -12.30 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 1.37$), $3p = -6.50 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 1.36$); und Au: $6s = -10.92 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 2.60$), $6p = -5.55 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 2.58$), $5d = -15.07 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 6.16$, 0.6851 , $\zeta_2 = 2.79$, 0.5696). Die DOS- und COOP-Kurven wurden durch Summieren über einen Satz von k -Werten erhalten (normalerweise 30 bis 50 spezielle k -Werte in der irreduziblen Kante der ersten Brillouin-Zone). b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 1962, **36**, 2179, 3489; R. Hoffmann, *ibid.* 1963, **39**, 1397; J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, **100**, 3686; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Prog. R. Soc. London A* 1979, **366**, 23; c) E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* 1974, **14**, 177.
- [11] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, **105**, 1979.
- [12] Dieses Ergebnis konnte durch LMTO-Berechnungen an den gleichen Modellen bestätigt werden [6 c].

$[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$: eine erneute Untersuchung des 1904 von Hofmann und Höchtlen beschriebenen $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_5)_3]^{**}$

Thomas E. Albrecht-Schmitt und James A. Ibers*

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Hofmann und Höchtlen gehörten zu den ersten, die Polysulfidometallate synthetisierten. In bahnbrechenden Arbeiten beschrieben sie neuartige Verbindungen wie $[\text{NH}_4]_2[\text{PtS}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[1, 2] und $[\text{NH}_4]_3[\text{IrS}_{15}]$.^[2] 66 Jahre, nachdem erstmals über $[\text{NH}_4]_2[\text{PtS}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berichtet wurde, konnte gezeigt werden, daß es sich dabei um $[\text{NH}_4]_2[\text{Pt}(\text{S}_5)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handelt.^[3] Erniedrigt man den pH-Wert einer $[\text{NH}_4]_2[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]$ -haltigen Reaktionsmischung auf 9.4, so bildet sich ein zweites Sulfidometallat, das als Komplexsalz $[\text{NH}_4]_2[\text{PtS}_{17}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formuliert wurde.^[4] Wahrscheinlich ist das Anion in diesem Komplexsalz entweder $[\text{Pt}(\text{S}_5)(\text{S}_6)_2]^{2-}$ oder $[\text{Pt}(\text{S}_5)_2(\text{S}_7)]^{2-}$.^[4]

Das chemische Verhalten des von Hofmann und Höchtlen hergestellten $[\text{PtS}_{15}]^{2-}$ -Ions wurde in weiterführenden Arbeiten untersucht. Dies gilt jedoch nicht für das $[\text{IrS}_{15}]^{3-}$ -Ion, über dessen Reaktivität bis zu unseren kürzlich durchgeföhrten Studien von Umsetzungen zwischen Ir^{I} - und Ir^{III} -Komplexen und Polychalkogeniden nichts bekannt war. Wir haben die Anionen $\alpha\text{-}[\text{Ir}(\text{Se}_4)_3]^{3-}$,^[5, 6] $\beta\text{-}[\text{Ir}(\text{Se}_4)_3]^{3-}$,^[6] $[\text{Ir}(\text{S}_6)_3]^{3-}$,^[6] und $[\text{Ir}(\text{NCCH}_3)_2(\text{Se}_4)_2]$ ^[6] isoliert. Mit Ausnahme des letztgenannten sind von allen Anionen auch die Pt^{IV} -Analoga bekannt.^[7-9] Unter bestimmten Bedingungen kann ein weiteres Polysulfidoiridat als Komplexsalz $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_6)_3]$ isoliert werden. Hier berichten wir über die Synthese und Struktur dieser Verbindung $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$. Ebenso werden wir zeigen, daß es sich dabei um die Verbindung handelt, die Hofmann und Höchtlen 1904 als $[\text{NH}_4]_3[\text{IrS}_{15}]$ charakterisierten.

Setzt man $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ (25 Gew.-%) in Wasser bei 30 bis 50 °C um, entsteht als Hauptprodukt $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_6)_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.^[6] Nach der Isolierung dieser Verbindung bilden sich jedoch durch Kühlung der Mutterlauge

* Prof. J. A. Ibers, T. E. Albrecht-Schmitt
Department of Chemistry
Northwestern University
2145 Sheridan Rd., Evanston, IL 60208-3113 (USA)
Telefax: Int. + 847/491 2976
E-mail: ibers@chem.nwu.edu

** Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert (CHE-9531232). Wir danken Dr. H. S. Genin für hilfreiche Diskussionen und D. M. Smith für Unterstützung bei den halbquantitativen EDX-Analysen.

kleine Mengen $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$ in Form brauner, polykristalliner Halbkugeln. Wird $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ mit einer Konzentration von 20 Gew.-% eingesetzt, so entsteht hauptsächlich $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$ in Form kleiner roter Plättchen. Die unter sonst gleichen Bedingungen mit $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ durchgeföhrte Reaktion führt nur zu $[\text{NH}_4]_3[\text{Rh}(\text{S}_5)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als einzigem Produkt.^[10, 11]

Das $[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]^{3-}$ -Ion (Abb. 1), das kristallographisch bedingt zweizählige Symmetrie aufweist, liegt in der $\Delta\delta\lambda\delta$ -Konformation vor. Diese Konformation sowie die $\Lambda\delta\delta\lambda$ -Konformation des Enantiomers sind die erwarteten.^[6, 9] Das Ir-Zentrum ist verzerrt oktaedrisch umgeben, und die S-Ir-S-Bindungswinkel liegen zwischen 85.5(2)° und 98.8(2)°, womit sie denen in anderen oktaedrischen Polychalkogenometallaten ähneln.^[6, 8] Die Ir-S- und die S-S-Bindungslängen liegen mit 2.347(5)–2.367(4) Å bzw. 2.042(9)–2.079(9) Å in erwarteten Bereichen.^[6]

Hofmanns und Höchtens Beschreibung des Produkts als $[\text{NH}_4]_3[\text{IrS}_{15}]$ basierte auf der Annahme, daß das Polysulfid in $[\text{NH}_4]_2\text{S}_n$ ausschließlich in Form fünfgliedriger Ketten vorliegt,^[11] sowie auf einer genauen und reproduzierbaren Elementaranalyse.^[1, 2] Obwohl ihre Arbeiten von 1904 ein Jahrzehnt vor der Entdeckung der Röntgenbeugung durchgeföhrte wurden, lieferten sie ausreichende kristallographische Daten, die es uns ermöglichen, zweifelsfrei zu zeigen, daß ihr Produkt tatsächlich $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$, also $[\text{NH}_4]_3[\text{IrS}_{16}]$ war. Sie berichteten, daß ihr Produkt im tetragonalen Kristallsystem in Form von Oktaedern kristallisierten, wobei die Winkel zwischen der (001)- und der (111)-Fläche 52.30° und zwischen der (111)- und der (111)-Fläche 68.40° betragen.^[2] Die Zuordnung {111} zu Oktaederflächen ist willkürlich, wird in der Mineralogie aber standardmäßig dann angewendet, wenn keine Informationen über die Raumgruppe bekannt sind. Wenn wir die Oktaederflächen nach unserer Bestimmung der Elementarzelle als {101} angeben, so betragen die berechneten Winkel zwischen der (001)- und der (101)-Fläche 51.60° und zwischen der (101)- und der (011)-Fläche 67.31°. Somit stimmen die von Hofmann und Höchtelen berichteten, durch Messungen bei Raumtemperatur erhaltenen Werte und die von uns nach Bestimmung der Elementarzelle bei 113 K berechneten Werte ausgezeichnet überein. Es gibt keinen Zweifel, daß $[\text{NH}_4]_3[\text{IrS}_{15}]$ tatsächlich $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$ ist und daß alle Angaben, die sich auf die erstgenannte Verbindung beziehen, fehlerhaft sind.

Einzelne Kristalle von $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$ sind enantiomerenrein, mehrere Kristalle zusammen sind jedoch optisch inaktiv. Da Ir^{III} -Komplexe kinetisch inert sind,^[12, 13] bedeutet dies, daß andere Kristalle Anionen mit $\Delta\delta\lambda\delta$ -Konformation enthalten.

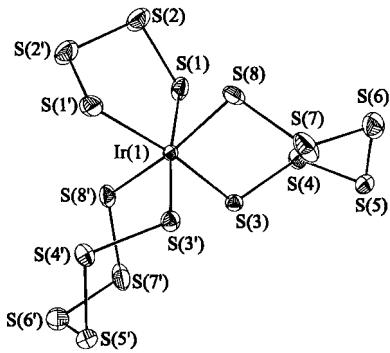


Abb. 1. Struktur des $[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]^{3-}$ -Ions im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).