

Gesucht – gefunden: Analogien zwischen reduzierten Oxomolybdaten und Clusterverbindungen der Seltenerdmetalle**

Lorenz Kienle, Hansjürgen Mattausch und Arndt Simon*

Das Konzept der Clusterkondensation^[1] hat sich als Ordnungsschema für Strukturen metallreicher Verbindungen bewährt und schon häufig dabei geholfen, neue Gebiete der Chemie zu erschließen.^[2] Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für die Tragfähigkeit des Konzeptes findet sich bei den reduzierten Oxomolybdaten: Deren Strukturen enthalten diskrete Clusteranionen $[\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}]^{(n+3)-}$ aus jeweils n $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}]$ -Clustern, die linear über *trans*-ständige Kanten verknüpft sind. Bislang kennt man Vertreter mit monomeren und oligomeren Clustern für $n=1$ – 6 ^[3] sowie mit der polymeren Mo_4O_6 -Kette für $n=\infty$.^[4] Bei oligomeren Clustern wurden Kristallstrukturen gefunden, die nur eine Clusterart enthalten, aber auch solche, die aus einer regelmäßigen^[5] oder auch ungeordneten Abfolge von Clustern unterschiedlicher Größe bestehen.^[6]

Von Seltenerdmetallen (Ln) sind seit langem Verbindungen mit diskreten $[\text{Ln}_6\text{ZX}_{12}]$ -^[7] und $[\text{Ln}_{10}(\text{Z})_2\text{X}_{18}]$ -Clustern^[8] bekannt (X = Halogenid), analog zu den Anfangsgliedern mit $n=1$ und 2 der entsprechenden Mo-Cluster. Wegen der Elektronenarmut der Seltenerdmetalle befinden sich zusätzlich endohedrale Atome oder Atomgruppen (Z) in den Clusterzentren, die fehlende Metall-Metall-Bindung durch Ln-Z-Bindung (über)kompensieren.^[2a,9] Auch die polymere Kette Ln_4ZX_6 wurde mehrfach gefunden.^[10] Mit $\text{Ln}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$ (Ln = La, Ce) erhielten wir kürzlich die ersten Vertreter mit $n=3$.^[11] Das genaue Einhalten der Präparationsbedingungen war dabei entscheidend für die erfolgreiche Herstellung der geordneten Verbindung: Schon bei geringfügiger Unter- bzw. Überschreitung der optimierten Reaktionstemperatur^[12] wurden heterogene Produkte und charakteristische Fehlordnung in den Kristallen gefunden. Die Natur dieser Fehlordnung deutet sich in Röntgeneinkristalluntersuchungen an und wird in ihrem ganzen Umfang bei der Untersuchung der Realstruktur im Elektronenmikroskop sichtbar.

Die Heterogenität eines bei 900 °C erhaltenen Produktes mit der Bruttozusammensetzung $\text{La}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$ kommt im Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagramm eines daraus isolierten Einkristalls deutlich zum Ausdruck. Abbildung 1

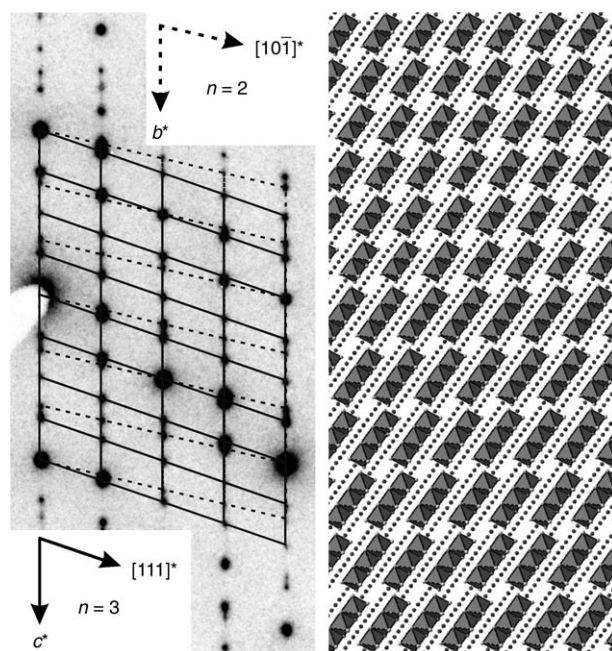


Abbildung 1. Links: Elektronenbeugungsdiagramm, Zonenachse $[\bar{1}10]$ bezüglich $n=3$, rechts: Schema einer Verwachsung von $\text{La}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$ ($n=3$) und $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{15}$ ($n=2$).

gibt die Deutung der Reflexabfolge des im Elektronenmikroskop erhaltenen Feinbereichsbeugungsdiagramms auf der Basis kohärent verwachsener Domänen wieder, die aus jeweils schichtweise angeordneten $\text{La}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$ - und $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{15}$ -Clustern gebildet werden. Realstrukturen dieses Typs^[13] wurden bei Seltenerd-Clusterverbindungen noch nicht beobachtet; sie erinnern allerdings an die analogen Verwachsungen in fehlgeordneten Kristallen der Oxomolybdate, bei denen jedoch auch größere Clusterlängen mit $n > 3$ gefunden wurden.^[6]

Bei der systematischen Suche nach größeren Clustern von Seltenerd-Verbindungen führte schließlich die Konzentration auf Kristalle, die durch diffuse Streifen im Elektronenbeugungsdiagramm auffielen, zum Erfolg. Abbildung 2 zeigt simulierte Kontraste für eine aus Clusterschichten mit $n=2, 3$ und 4 bestehende Modellstruktur. Es ergibt sich eine eindeutige Korrelation zwischen der jeweiligen Clusterlänge und den zugehörigen Kontrasten bei variablen Fokuswerten. Deutlich erkennt man die unterschiedlichen Elementarzellen für die jeweiligen Clusterschichten. Im Scherzer-Fokus^[14] entsprechen die Abstände der elongierten hellsten Kontraste (Eckpunkte der Parallelegramme) der jeweiligen Clusterlänge. In Abbildung 3 sind die experimentell für eine fehlgeordnete Probe der Bruttozusammensetzung $\text{Ce}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$ gefundenen Kontraste wiedergegeben; diese lassen sich definierten Clustergrößen zuordnen. In Abbildung 3a sind Schichtdomänen bereits bekannter, allerdings für Ce erstmals beobachteter Cluster mit $n=1, 2$ und 3 zu sehen, dagegen zeigt Abbildung 3b auch erheblich größere Cluster ($n=8, 10$). Umfangreiche Untersuchungen an einer Vielzahl von Kristallen belegen die Existenz eines ganzen Spektrums von Clustern mit $n > 3$.

[*] Dr. L. Kienle, Dr. H. Mattausch, Prof. Dr. A. Simon
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1642
E-Mail: A.Simon@fkf.mpg.de

[**] Wir danken V. Duppel für die Anfertigung von transmissionselektronenmikroskopischen Abbildungen und Elektronenbeugungsdiagrammen und R. Eger für die Präparation zahlreicher Proben.

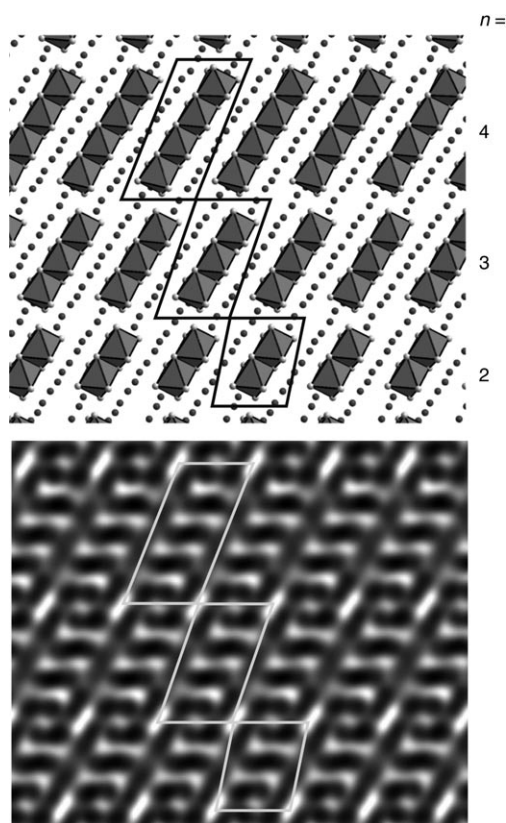


Abbildung 2. Modellstruktur mit $n=2, 3$ und 4 . Oben: Projektion, Zonenachse $[\bar{1}10]$ bezüglich $n=3$, unten: simulierte Abbildung ($\Delta f = -55$ nm, Dicke: 3.5 nm).

Die oben vorgestellten Befunde lassen eine überraschende Parallelität der Strukturchemie von reduzierten Oxomolybdaten und Carbidoxyhalogeniden der Seltenerdmetalle erkennen. Im Detail ergeben sich jedoch auch signifikante Unterschiede: Zum einen übertreffen die bei den Carbidoxyhalogeniden der Seltenerdmetalle gefundenen Clustergrößen die der Oxomolybdate. Dieser Unterschied ist allerdings nicht prinzipieller Natur, sondern weist eher auf experimentelle Defizite im Fall der Oxomolybdate hin, die es noch zu untersuchen gilt. Zum anderen gibt es auch einen grundlegenden Unterschied: Die Cluster in den Oxomolybdaten liegen als Anionen vor und müssen in einer bestimmten Art untereinander verknüpft sein, um Raum für die Kationen zu schaffen, z.B. in den Strukturen $\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$.^[3–5] Die Carbidoxyhalogenidcluster sind dagegen neutral, was variable Verknüpfungsmuster ermöglicht. Damit ergeben sich drei homologe Reihen ($\text{Ln}_{4n+2}\text{Zr}_n\text{X}_{6n+4}$,^[15,10] $\text{Ln}_{4n+2}\text{Zr}_n\text{X}_{6n+6}$ ^[8] und $\text{Ln}_{4n+2}\text{Zr}_n\text{X}_{5n+5}$ ^[15]) mit unterschiedlichen Verbrückungen der Cluster über X-Atome.^[11] In die jeweiligen Reihen gehörende Vertreter sind bekannt, allerdings vornehmlich für $n=2$ und als Endglieder der Reihen mit $n=\infty$. Mit den hier vorgestellten Befunden ist nun eine Vielzahl weiterer, gezielter Präparationen möglich.

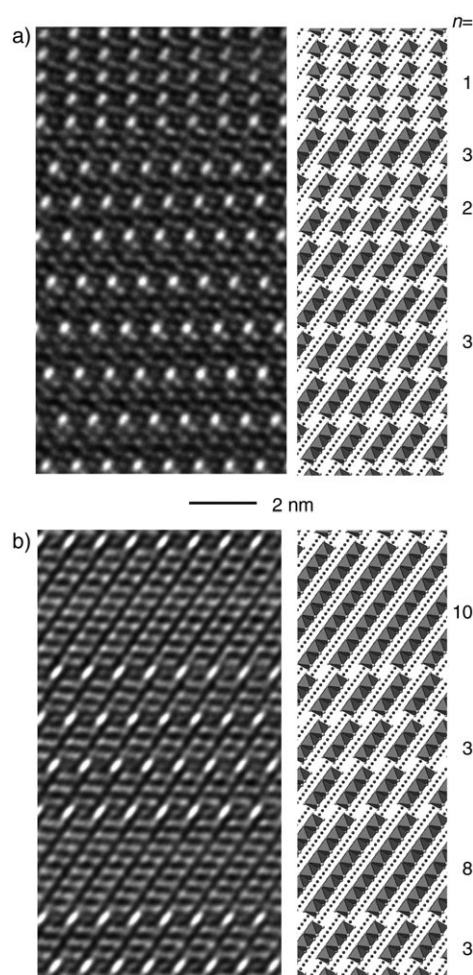


Abbildung 3. Hochaufgelöste Abbildungen und Strukturschemata für eine Verwachsung mit a) $n=1, 2, 3$ und b) $n=3$ und $n=8, 10$ (Zonenachse: $[\bar{1}10]$ bezüglich $n=3$).

Experimentelles

Synthese: Stark fehlgeordnete Kristalle von $\text{La}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$ erhält man bei der Einwaage $\text{La}/\text{LaI}_3/\text{C} = 11:10:9$ durch Tempern bei 900°C (12 d).

Stark fehlgeordnete Kristalle von $\text{Ce}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$ erhält man bei der Einwaage $\text{Ce}/\text{CeI}_3/\text{C} = 9:10:3$ (900°C ; 21d) neben $\text{Ce}_5\text{C}_2\text{I}_9$ und $\text{Ce}_6\text{C}_2\text{I}_{10}$.^[11]

Elektronenmikroskopie: HR-TEM-Untersuchungen wurden mit einem Elektronenmikroskop Philips CM30 ST durchgeführt (300 kV, LaB_6 -Kathode). Kristalle der feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden unter trockenem Argon zerrieben und mit einer selbstgefertigten Apparatur (P. O. Jeitschko, A. Simon, R. Ramlau, H. Matzsch, *Eur. Microsc. Anal.* **1997**, 2, 21) eingeschleust. Für die Feinbereichsbeugung wurde eine Blende verwendet, die die Elektronenbeugung auf einen ausgewählten kreisförmigen Bereich (Durchmesser 100 nm) eingrenzt. Sämtliche hochaufgelösten Abbildungen wurden nach der Fourier-Transformation mit einer geeigneten Maske gefiltert (Software: Digital Micrograph 3.6.1, Gatan). Zur Simulation hochaufgelöster Abbildungen (Multislice-Verfahren $C_s = 1.15$ mm, $\Delta = 7$ nm, $\alpha = 1.2$ mrad) wurde das EMS-Programmpaket verwendet (P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, 21, 131).

Röntgenbeugung: Pulverförmige Reaktionsprodukte wurden zur Charakterisierung der vorliegenden Phasen röntgenographisch nach der modifizierten Guinier-Technik (A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.*

1970, 3, 11) analysiert ($\text{Cu}_{K\alpha 1}$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, interner Standard Si mit $a = 5.43035 \text{ \AA}$, Fujifilm-BAS-5000-Image-Plate-System). Von Einkristallen wurden Präzessionsaufnahmen zur Qualitätskontrolle angefertigt.

Eingegangen am 4. August 2006

Online veröffentlicht am 30. Oktober 2006

Stichwörter: Cer · Clusterverbindungen · Elektronenmikroskopie · Lanthan · Seltenerdmetalle

-
- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1; A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 159.
 - [2] a) 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. Gschneidner, L. Eyring), Elsevier Science, Amsterdam, **1991**, S. 191; b) J. D. Corbett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 575; c) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 3295; d) A. Simon, H. Mattausch, M. Ryazanov, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 919.
 - [3] a) $n = 1$: S. J. Hibble, A. K. Cheetham, A. R. L. Bogle, H. R. Wakerley, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3295; b) $n = 2$: R. Dronskowski, A. Simon, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 758; c) $n = 3$: G. L. Schimek, D. E. Nagaki, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1259; d) $n = 4$: E. Fais, H. Borrmann, H. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1178; e) $n = 5$: R. Dronskowski, H. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1397.
 - [4] C. C. Torardi, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3963.
 - [5] H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3428.
 - [6] a) A. Simon, W. Martin, H. Mattausch, R. Gruehn, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 845; b) R. Ramlau, *J. Solid State Chem.* **1997**, 130, 290.
 - [7] T. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 631.
 - [8] E. Warkentin, R. Masse, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 323.
 - [9] S. Satpathy, O. K. Andersen, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2604.
 - [10] a) Für $\text{Sc}_4\text{Cl}_6\text{C}$: S.-J. Hwu, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1986**, 64, 331; b) für Gd_4SiBr_6 : H. Mattausch, A. Simon, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2005**, 220, 1.
 - [11] H. Mattausch, A. Simon, L. Kienle, C. Hoch, C. Zheng, R. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1661.
 - [12] Geordnete Kristalle entstanden nur, wenn die Proben über einen längeren Zeitraum bei $T = 930^\circ\text{C}$ getempert wurden.
 - [13] A. Magneli, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **1990**, 5/6, 299.
 - [14] O. Scherzer, *J. Appl. Phys.* **1949**, 20, 20.
 - [15] H. Mattausch, E. Warkentin, O. Oeckler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2117.
-