

## [Er<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N)<sub>2</sub>]<sub>24</sub> – ein Iodid mit einem oligomeren, heterointerstitiellen Cluster

[Er<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N)<sub>2</sub>]<sub>24</sub> – an Iodide with an Oligomeric, Heterointerstitial Cluster

Frank Steffen, Gerd Meyer\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Callinstr.9, D-30167 Hannover

Z. Naturforsch. **50b**, 1570–1573 (1995); eingegangen am 7. April 1995

Rare Earth Elements, Halides, Cluster, Erbium Iodide Dicarbide Nitride, Crystal Structure

[Er<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N)<sub>2</sub>]<sub>24</sub> (triclinic, P $\bar{1}$ ,  $a = 966.3(4)$  pm,  $b = 1027.6(2)$  pm,  $c = 1663.4(4)$  pm,  $\alpha = 101.374(9)^\circ$ ,  $\beta = 92.853(14)^\circ$ ,  $\gamma = 112.83(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ) is obtained as red-brown single crystals through a conproportionation reaction of ErI<sub>3</sub> and erbium in the presence of carbon and NaN<sub>3</sub> in a sealed niobium container. It contains discrete, tetrameric [Er<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N)<sub>2</sub>] clusters that are built from two octahedra and two tetrahedra connected *via* common edges. The octahedral voids are filled with C<sub>2</sub> units and the tetrahedral voids with N atoms. Each discrete [Er<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N)<sub>2</sub>] cluster is surrounded by 32 iodide ligands which connect six clusters *via* i-a and a-a bridges.

### 1. Einleitung

Diskrete („isolierte“) Cluster der valenzelektronarmen Selten-Erd-Elemente müssen durch interstitielle Atome oder Atomgruppen stabilisiert werden. Durch Wahl der interstitiellen Teilchen kann man offenbar die Cluster-Baueinheiten bestimmen: O<sup>2-</sup> bzw. N<sup>3-</sup> als „Interstitials“ führen zu tetraedrischen, C<sub>1</sub><sup>4-</sup>- und C<sub>2</sub><sup>n-</sup>-Einheiten zu oktaedrischen (z.B. Cs[Er<sub>6</sub>(C)]I<sub>12</sub> [1]) bzw. trigonal-bipyramidalen (z.B. Rb[Pr<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>)Cl<sub>10</sub> [2]) Selten-Erd-Clustern. Neben isolierten Metall-Polyedern sind auch zahlreiche dimere Selten-Erd-Cluster bekannt, Tetraederdoppel (z.B. [Gd<sub>6</sub>(N)<sub>2</sub>]Cl<sub>12</sub> [3]) oder Oktaederdoppel (z.B. [Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>18</sub> [4]). Mit der Synthese von [Er<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N)<sub>2</sub>]<sub>24</sub> gelang nun die Verknüpfung unterschiedlicher Metall-Polyeder zu einem tetrameren Cluster [5] <sup>a)</sup>.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Meyer.

### 2. Experimentelles

In einer Glove Box (M. Braun, Garching; Schutzgas: Argon) wurden Erbium-Pulver (Johnson-Matthey, 99,9%), ErI<sub>3</sub> (durch Reaktion von Er mit I<sub>2</sub> (Merck, Darmstadt, p.a.) [6]), bei 1000 °C ausgeheizte Aktivkohle (Merck, Darmstadt) und NaN<sub>3</sub> (Merck, Darmstadt, 99,9%) im molaren Verhältnis von 41:60:34:6 in eine Niobampulle eingewogen. Diese wurde unter Helium im Lichtbogen verschweißt und mit Quarzglas ummantelt. Das Reaktionsgemisch wurde 43 Tage auf 800 °C erhitzt und anschließend innerhalb eines Tages auf RT abgekühlt.

Die kristallographischen Daten wurden mit Hilfe von Schwenk- und Weissenberg-Filmaufnahmen sowie einer anschließenden Vierkreisdiffraktion

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter\*.

Summenformel	Er <sub>14</sub> C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> I <sub>24</sub>
Molmasse	5463,30 g·mol <sup>-1</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 966,3(4)$ pm, $\alpha = 101,374(9)^\circ$ $b = 1027,6(2)$ pm, $\beta = 92,853(14)^\circ$ $c = 1663,4(4)$ pm, $\gamma = 112,83(2)^\circ$
Elementarzellen-Volumen	1477,8(7)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Z	2
Datensammlung	Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe AED2
Meßtemperatur	293 K
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07$ pm)
Meßmethode	$\omega$ -2 $\theta$ -Scan, background-peak-background
Meßbereich	2,52° ≤ 2 $\theta$ ≤ 50,10° -11 ≤ $h$ ≤ 6, -12 ≤ $k$ ≤ 12, -19 ≤ $l$ ≤ 19
F(000)	2262
$\mu$	30,560 mm <sup>-1</sup>
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	empirisch, $\Psi$ -Scan für 20 Reflexe
Zahl der gemessenen Reflexe	8892
davon symmetrieunabhängig	5217 [ $R(\text{int}) = 0,0406$ ]
Daten/restraints/Parameter	5212/0/199
Goodness-of-fit ( $F^2$ )	1,055
$R1$ ; $wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0349; 0,0842
$R1$ ; $wR2$ (alle Daten)	0,0497; 0,0928
Größte Differenz Peak/Senke	1,755·10 <sup>-6</sup> –2,567·10 <sup>-6</sup> e <sup>-</sup> ·pm <sup>-3</sup>

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401–810 angefordert werden.

<sup>a)</sup> Über das strukturell analoge [Y<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N)<sub>2</sub>]<sub>24</sub> berichten Simon *et al.* in dieser Zeitschrift (**50b**, 931 (1995)).

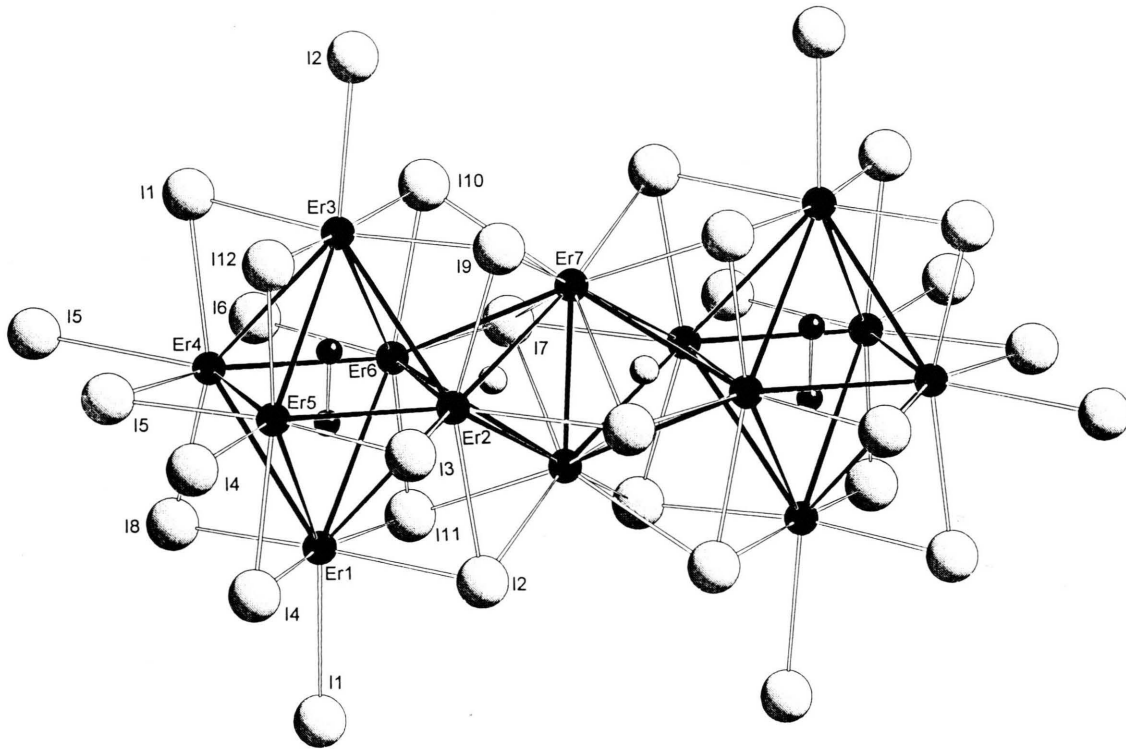


Abb. 1. Die  $[\text{Er}_{14}(\text{C}_2)_2(\text{N})_2]\text{I}_{32}$ -Einheit besitzt die Punktsymmetrie  $C_i (\bar{1})$ .

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $[10 \cdot \text{pm}^2]$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Er1	0,5499(1)	0,2505(1)	0,1902(1)	18(1)
Er2	0,5193(1)	0,4310(1)	0,6802(1)	18(1)
Er3	0,9389(1)	0,5677(1)	0,7358(1)	19(1)
Er4	0,8686(1)	0,8855(1)	0,8566(1)	17(1)
Er5	0,3380(1)	0,4575(1)	0,1132(1)	17(1)
Er6	0,2803(1)	0,2397(1)	0,3494(1)	18(1)
Er7	0,6426(1)	0,4508(1)	0,4804(1)	24(1)
I1	0,8227(1)	0,1509(1)	0,1629(1)	26(1)
I2	0,7914(1)	0,5335(1)	0,3120(1)	24(1)
I3	0,5653(1)	0,7531(1)	0,1968(1)	27(1)
I4	0,6108(1)	0,3991(1)	0,0488(1)	26(1)
I5	0,8759(1)	0,8019(1)	0,0202(1)	26(1)
I6	0,9544(1)	0,0611(1)	0,7309(1)	29(1)
I7	0,7055(1)	0,8244(1)	0,4696(1)	30(1)
I8	0,6598(1)	0,0306(1)	0,9131(1)	27(1)
I9	0,7297(1)	0,2873(1)	0,6095(1)	26(1)
I10	0,0249(1)	0,3189(1)	0,4253(1)	26(1)
I11	0,5444(1)	0,1402(1)	0,3503(1)	25(1)
I12	0,9084(1)	0,4273(1)	0,8756(1)	27(1)
N1	0,5579(11)	0,5475(11)	0,5849(6)	14(2)
C1	0,7546(13)	0,6343(13)	0,7650(7)	13(2)
C2	0,6361(14)	0,6823(13)	0,7850(7)	14(2)

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

tometer-Messung bestimmt, vgl. Tab. I. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [7]) gelöst und mit dem Programm SHELXL-93 [8] verfeinert. Die wichtigsten Ergebnisse der Strukturverfeinerung sind in den Tabellen II und III zusammengestellt.

### 3. Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

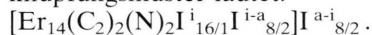
Das hervorragende Strukturmotiv in  $[\text{Er}_{14}(\text{C}_2)_2(\text{N})_2]\text{I}_{24}$  ist ein diskreter  $\text{Er}_{14}$ -Cluster. Die  $\text{Er}_{14}$ -Einheit entsteht formal durch Kantenverknüpfung von zwei Tetraedern mit zwei Oktaedern. In den Tetraedern befindet sich je ein interstitielles N-Atom, in den Oktaedern je eine  $\text{C}_2$ -Hantel. Beide Deltaeder sind durch Iod-Atome kantenüberbrückt. Jeweils ein I-Atom befindet sich über einer einzelnen Oktaederkante, zwei benachbarten Oktaeder- und Tetraederkanten und über zwei Flächen der Tetraeder ( $\text{I}^i$ ). Zusätzlich sind acht I-Atome in terminaler Position an die Oktaeder gebunden ( $\text{I}^a$ ). Die charakteristische Baueinheit besitzt deshalb die Formel:  $[\text{Er}_{14}(\text{C}_2)_2(\text{N})_2\text{I}_{24}^i]\text{I}_8^a$ . Die acht terminalen I-Liganden gehören nicht zu einer  $\text{Er}_{14}$ -Einheit allein,

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm].

Er1–Er4	371,2(2)	Er1–I8	292,50(13)
Er1–Er6	379,40(12)	Er1–I4	301,22(12)
Er1–Er5	381,47(11)	Er1–I11	308,79(12)
Er1–Er2	385,51(11)	Er1–I2	315,35(13)
Er2–Er6	333,35(12)	Er1–I1	319,84(14)
Er2–Er5	343,10(12)	Er2–I3	298,80(12)
Er2–Er7	360,31(11)	Er2–I9	309,60(13)
Er2–Er7	366,01(11)	Er2–I2	316,8(2)
Er2–Er3	373,7(2)	Er2–I7	320,50(14)
Er3–Er5	373,16(12)	Er3–I12	293,97(12)
Er3–Er4	379,97(11)	Er3–I1	300,53(14)
Er3–Er6	380,40(11)	Er3–I9	307,72(13)
Er4–Er6	343,51(12)	Er3–I10	310,91(12)
Er4–Er5	346,38(12)	Er3–I2	323,76(14)
Er6–Er2	333,35(12)	Er4–I6	296,99(12)
Er6–Er4	343,52(12)	Er4–I5	301,60(12)
Er6–Er7	361,73(11)	Er4–I8	302,40(13)
Er6–Er7	363,3(2)	Er4–I1	317,2(2)
Er7–Er7	333,6(2)	Er4–I5	337,14(14)
		Er5–I3	297,24(13)
N1–Er2	213,2(10)	Er5–I5	303,88(13)
N1–Er6	215,7(10)	Er5–I12	304,12(14)
N1–Er7	218,1(10)	Er5–I4	311,70(14)
N1–Er7	218,5(10)	Er5–I4	328,71(12)
N1–N1	282(2)	Er6–I6	301,83(14)
C1–C2	144(2)	Er6–I11	309,62(14)
Er6–I10	313,19(14)		
Er6–I7	321,44(13)		
Er7–I9	323,81(12)		
Er7–I11	323,88(13)		
Er7–I10	324,3(2)		
Er7–I2	332,14(13)		
Er7–I7	369,0(2)		

sondern verknüpfen jeweils zwei benachbarte Cluster über „inner-outer-Brücken“. Das Ver-

knüpfungsmuster lautet:



Die kürzesten Er-Er-Abstände treten entlang der verknüpfenden Kanten auf (O-T: 333,4 pm; T-T: 333,6 pm), während die anderen Er-Er-Abstände deutlich länger sind ( $\bar{d}(\text{O-Basis})$ : 344,3 pm;  $\bar{d}(\text{O-T-Kante})$ : 362,8 pm;  $\bar{d}(\text{O-apikal/basal})$ : 378,1 pm). Die N-Atome sind von der gemeinsamen Tetraederkante weg auf die Oktaederkante zugerückt, so daß zwei kurze ( $\bar{d}$ : 214,5 pm) und zwei lange ( $\bar{d}$ : 218,3 pm) N-Er-Abstände auftreten. Der N1-N1-Abstand beträgt 282 pm und der C1-C2-Bindungsabstand 144 pm. Weitere wichtige interatomare Abstände sind Tab. III zu entnehmen.

Der oligomere Cluster  $[\text{M}_{14}(\text{C}_2)_2(\text{N})_2]$  ist über Kanten zu Ketten verknüpft auch in dem kürzlich aufgefundenen  $\text{Gd}_4\text{I}_6\text{CN}$  enthalten [9].

Betrachtet man  $[\text{Er}_{14}(\text{C}_2)_2(\text{N})_2]\text{I}_{24}$  als ionische Verbindung, so „besitzt“ sie keine „überschüssigen“ Elektronen, die an Er-Er-Bindungen teilhaben könnten:  $(\text{Er}^{3+})_{14}(\text{C}_2^{6-})_2(\text{N}^{3-})_2(\text{I}^-)_{24}$ . Die Transparenz der rot-braunen Kristalle steht damit im Einklang. Bereits bekannt ist das isotype  $[\text{Er}_{14}(\text{C}_2)_2(\text{O})_2]\text{I}_{24}$  [5] (vgl. aber auch Fußnote a). Es unterscheidet sich durch die tiefschwarze Farbe auch sehr kleiner Kristalle, die durch das Vorliegen zweier „überschüssiger“ Elektronen verursacht wird,  $(\text{Er}^{3+})_{14}(\text{C}_2^{6-})_2(\text{O}^{2-})_2(\text{I}^-)_{24}(\text{e}^-)_2$ , und ist kristallographisch durch etwas andere Gitterkonstanten und Lageparameter gekennzeichnet.

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

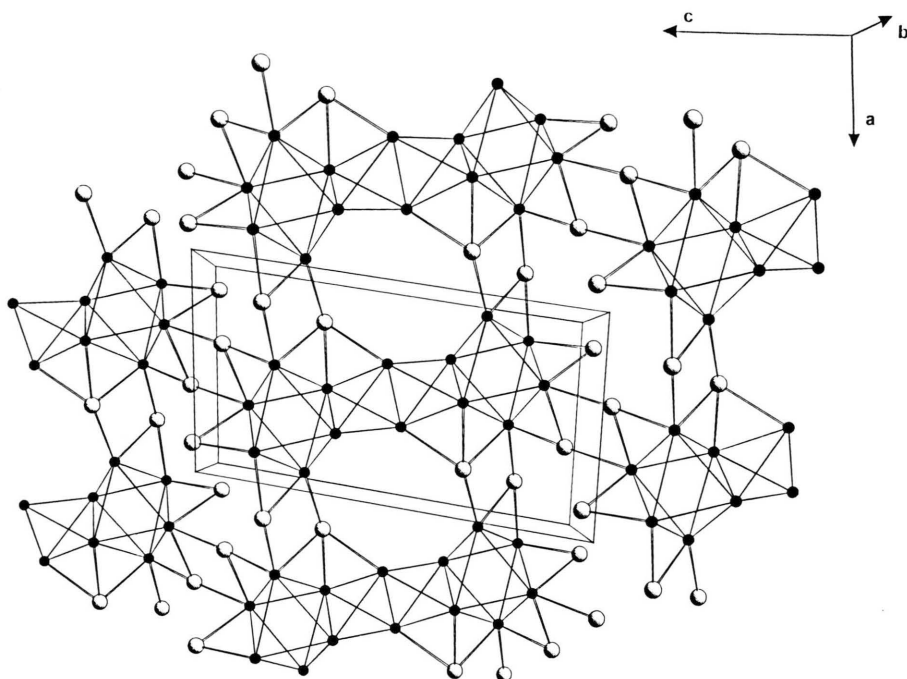


Abb. 2. Verknüpfung der in Abb. 1 gezeigten Einheiten durch I1, I2 und I4 in  $[\text{Er}_{14}(\text{C}_2)_2(\text{N})_2]\text{I}_{24}$ ; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind  $\text{I}^{5\text{-a}}$ -Brücken nicht dargestellt; perspektivischer Blick parallel  $[010]$ .

- [1] H. M. Artelt, G. Meyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1320 (1992).
- [2] G. Meyer, S. Uhrlandt, *Angew. Chem.* **105**, 1379 (1993).
- [3] A. Simon, T. Koehler, *J. Less-Comm. Met.* **116**, 279 (1986).
- [4] E. Warkentin, R. Masse, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491**, 323 (1982).
- [5] Vgl. auch  $[\text{Er}_{14}(\text{C}_2)_2(\text{O})_2]\text{I}_{24}$ ; F. Steffen, Diplomarbeit, Univ. Hannover 1994; G. Meyer, F. Steffen, *Z. Kristallogr., Suppl.* **9**, 201 (1995).
- [6] J. D. Corbett, *Inorg. Synth.* **23**, 31 (1983); G. Meyer in G. Meyer, L. R. Morss, (eds): *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, S. 135, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht/NL (1991).
- [7] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen (1986).
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen (1993).
- [9] Hj. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 1889 (1994).

---

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet  
Satz und Druck: Allgäuer Zeitungsverlag GmbH, Kempten