# Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Halogenide der schweren Alkalimetalle mit der Formel $M_3X[B_{12}H_{12}]$ (M = K – Cs, $NH_4$ ; X = Cl und Br)

Dodecahydro-*closo*-dodecaborate Halides of the Heavy Alkali Metals with the Formula  $M_3X[B_{12}H_{12}]$  (M = K – Cs, NH<sub>4</sub>; X = Cl and Br)

Ioannis Tiritiris, Johann Weidlein † und Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D–70569 Stuttgart Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Thomas Schleid. Fax: +49(0)711/685-4241. E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. 60b, 627-639 (2005); eingegangen am 21. Dezember 2004

The solvent-free dodecahydro- {\it closo}-dodecaborate chlorides  $M_3Cl[B_{12}H_{12}]$  ( $M^+ = Rb^+, Cs^+$ ) and bromides  $M_3Br[B_{12}H_{12}]$  (M = K<sup>+</sup> – Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) of the heavy alkali metals are easily accessible by recrystallization of the corresponding  $M_2[B_{12}H_{12}]$  salts from aqueous solutions of the respective alkali-metal chlorides (MCl) or bromides (MBr). After precipitation colourless, polyhedralshaped single crystals were obtained and characterized by X-ray diffraction at room temperature. The compounds are all isostructural and crystallize in the trigonal space group  $R\bar{3}m$  with Z = 3 (Rb<sub>3</sub>Cl[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]: a = 1009.73(7), c = 1139.14(9) pm; Cs<sub>3</sub>Cl[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]: a = 1038.02(7), c = 1179.59(9) pm; K<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]: a = 1002.34(7), c = 1117.68(9) pm; (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]: a = 1015.61(7), c = 1138.70(9) pm; Rb<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]: a = 1016.89(7), c = 1141.82(9) pm;  $Cs_3Br[B_{12}H_{12}]$ : a = 1045.53(7), c = 1185.47(9) pm). Their structures are best described as a trigonally distorted variant of an anti-perowskite arrangement, the anti-LaAlO3-type structure. Together, the quasi-icosahedral  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  cluster anions and the M<sup>+</sup> cations build up a cubic close-packed host structure where the halide anions (X<sup>-</sup>) occupy all those octahedral interstices which are exclusively formed by the cations. The thermal decomposition of the salts was investigated by thermal analysis with DTA/TG methods in the temperature range between 30 and 1200 °C. The solid salts were also characterized using IR and Raman spectroscopy. The observed splitting of the B-H and B-B absorption bands clearly indicates a loss of symmetry of the quasi-icosahedral dianionic  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  clusters.

*Key words:* Alkali Metal Salts, Dodecahydro-*closo*-dodecaborates, Halides, Thermal Analysis (DTA/TG), IR and Raman Spectroscopy

# Einleitung

Die Tendenz der schweren Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate  $M_2[B_{12}H_{12}]$  (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> – Cs<sup>+</sup>) [1,2] mit Halogenid-Anionen (X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> – I<sup>-</sup>) gemischtanionische Derivate der Formel  $M_3X[B_{12}-H_{12}]$  ( $\equiv$  MX· $M_2[B_{12}H_{12}]$ ) zu bilden, ist schon durch Kuznetsov *et al.* literaturbekannt [3–5]. In diesen Studien wurden die Verbindungen mittels Pulverdiffraktometrie, Schwingungsspektroskopie und differenzthermoanalytischer Methoden (DTA/TG) untersucht. Erst kürzlich war es jedoch möglich, die Kristallstrukturen der Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Iodide  $M_3I[B_{12}H_{12}]$  (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> – Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) anhand von Einkristalldaten zuverlässig zu bestimmen [1]. Außer für K<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] (rhomboedrischprimitive Aufstellung: a = 687,1 pm,  $\alpha = 93,4^\circ$ ;

Raumgruppe:  $R\bar{3}m$  [3] mit Z = 1) liegen im Falle der entsprechenden Chlorid- und Bromid-Derivate keine Strukturparameter in der Literatur vor. Eine Bestimmung der Strukturen anhand von Einkristalldaten sowie auch eine Neubestimmung der bereits bekannten Kristallstruktur von K3Br[B12H12] erschien daher notwendig, um die hier noch vorhandenen Informationslücken zu schließen. Auch die zuvor strukturell nicht untersuchten Ammonium-Verbindungen  $(NH_4)_3X[B_{12}H_{12}]$  (X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup>) sollten isotyp zum bereits bekannten (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>I[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] [1] kristallisieren. Die erstaunlich hohe thermische Stabilität der schweren Alkalimetall-Dodekahydro-closo-Dodekaborat-Halogenide wurde durch thermoanalytische Methoden (DTA/TG) ebenfalls bereits belegt [4,5]. Die Analyse der erhaltenen Abbauprodukte führte jedoch zum Schluß, daß es sich hierbei

0932-0776 / 05 / 0600-0627 \$ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Kristallographische Daten: Kristallsystem: trigonal, Raumgruppe:  $\overline{Rm}$  (Nr. 166), Z = 3.

	Gitterko	nstanten <sup>a</sup>	$V_m$ a	$D_x^{a}$
	<i>a</i> [pm]	<i>c</i> [pm]	$[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	$[g \cdot cm^{-3}]$
$Rb_3Cl[B_{12}H_{12}]$	1009,73(7)	1139,14(9)	201,90	2,148
$Cs_3Cl[B_{12}H_{12}]$	1038,02(7)	1179,59(9)	220,95	2,607
$K_3Br[B_{12}H_{12}]$	1002,34(7)	1117,68(9)	195,21	1,737
$(NH_4)_3Br[B_{12}H_{12}]$	1015,61(7)	1138,70(9)	204,18	1,410
$Rb_3Br[B_{12}H_{12}]$	1016,89(7)	1141,82(9)	205,26	2,329
$Cs_3Br[B_{12}H_{12}]$	1045,53(7)	1185,47(9)	225,28	2,754

*Meβparameter:* Meßgerät: <sup>1</sup> κ-CCD (Fa. Nonius), <sup>2</sup> IPDS-I (Fa. STOE), verwendete Strahlung: Mo-K<sub>α</sub> (Graphitmonochromator),  $\lambda = 71,07$  pm.

		Meßbereich					Meßgrenze	F(000)	Absorptions- koeffizient
	-h	+h	-k	+k	-l	+l	$\theta_{\rm max}$ [grd]		$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]
Rb <sub>3</sub> Cl[B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>2</sup>	-15	15	-15	15	-17	17	33,0	600	11,06
$Cs_3Cl[B_{12}H_{12}]^2$	-15	15	-15	15	-17	17	32,9	762	7,55
K <sub>3</sub> Br[B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>1</sup>	-12	12	-12	12	-14	14	27,5	492	4,08
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Br[B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>1</sup>	-13	13	-13	13	-14	14	27,5	456	3,00
$Rb_3Br[B_{12}H_{12}]^2$	-15	15	-15	15	-17	17	32,9	654	13,61
$Cs_3Br[B_{12}H_{12}]^2$	-15	15	-15	15	-18	18	32,9	816	9,90

Datenreduktion: Datenkorrekturen mittels Untergrund-, Polarisations- und Lorentzfaktoren; numerische Absorptionskorrektur mittels X–SHAPE [6].

	Zahl der Gemessenen Reflexe	davon symmetrie- unabhängig	<i>R</i> <sub>int</sub>	R <sub>σ</sub>	Zahl der Reflexe mit $ F_o  \ge 4\sigma(F_o)$
$Rb_3Cl[B_{12}H_{12}]$	4987	490	0,076	0,027	425
$Cs_3Cl[B_{12}H_{12}]$	5274	517	0,045	0,015	504
$K_3Br[B_{12}H_{12}]$	4938	292	0,023	0,014	292
$(NH_4)_3Br[B_{12}H_{12}]$	6879	306	0,040	0,013	306
$Rb_3Br[B_{12}H_{12}]$	6307	490	0,087	0,027	406
$Cs_3Br[B_{12}H_{12}]$	5391	530	0,058	0,023	462

Strukturlösung und -verfeinerung: Programme SHELXS-86 und SHELXL-93 oder -97 [7-8], Streufaktoren nach International Tables, Vol. C [11].

	$R_1$	$R_1$ mit	$wR_2$	Goodness	Extinktion	Restele	ektronendichte
		$ F_o  \ge 4\sigma(F_o)$		of Fit	[g]	[ <i>ρ</i> /e⁻	$10^{6} \text{ pm}^{-3}$ ]
				(GooF)		max.	min.
Rb <sub>3</sub> Cl[B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ]	0,036	0,030	0,081	1,090	0,0159(12)	1,17	-0,41
$Cs_3Cl[B_{12}H_{12}]$	0,021	0,020	0,045	1,082	0,0262(8)	2,41	-1,30
$K_3Br[B_{12}H_{12}]$	0,018	0,018	0,043	1,117	0,0087(9)	0,37	-0,14
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Br[B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ]	0,022	0,022	0,057	1,110	0,020(3)	0,36	-0,18
$Rb_3Br[B_{12}H_{12}]$	0,034	0,025	0,061	1,031	0,0158(8)	0,46	-0,93
$Cs_3Br[B_{12}H_{12}]$	0,029	0,021	0,044	1,096	0,0127(4)	2,42	-0,91

um Oxidationsprodukte handelt, die wahrscheinlich durch Reaktion der Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Halogenide mit dem Sauerstoff der Luft entstanden sind, da alle bisherigen thermoanalytischen Studien nur unter Luftatmosphäre durchgeführt wurden [4,5]. Auch hier schienen weitergehende Untersuchungen unter Inertgasbedingungen wünschenswert zu sein. Durch IR-Untersuchungen an den Salzen  $M_3X[B_{12}H_{12}]$  (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> - Cs<sup>+</sup>; X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>- I<sup>−</sup>) war bereits bekannt, daß sowohl die Banden der B–H-Streckschwingung als auch der B–B-Valenzschwingung im Vergleich zu denen der reinen Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate M<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> – Cs<sup>+</sup>) [4,5] aufspalten. Da diese Aufspaltungen vermutlich den Übergang vom kubischen Kristallsystem (Raumgruppe: *Fm*3̄ in ein System niedrigerer Symmetrie anzeigen, wird angenommen, daß ausgehend von der Punktgruppe T<sub>h</sub> (≡ 2/m3̄) ein

Tab. 1. Kristallographische Daten für die Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Chloride und -Bromide sowie ihre Bestimmung\*.

\* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern 414585 (Rb<sub>3</sub>Cl[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]), 414586 (Cs<sub>3</sub>Cl[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]), 414581 (K<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]), 414582 ((NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]), 414583 (Rb<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]) und 414584 (Cs<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]) angefordert werden. <sup>a</sup> Einkristalldaten.

Tab. 2. Lageparameter für  $M_3Br[B_{12}H_{12}]\ (M^+=K^+-Cs^+,\ NH_4^+).$ 

		~/~	4	<i>.</i>
Lage			Atom	U <sub>11</sub>
K 9e <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	. 0	0	Κ	471(3)
Br $3b$ 0	0	1/2	Br	321(2)
B1 18h 0,058	(1) - x/a	0,8796(2)	B1	319(7)
B2 18h 0,095	-x/a	0,0288(2)	B2	381(8)
H1 18h 0,236	(2)  -x/a	0,856(2)	H1	329(63)
H2 18h 0,130	(2)  -x/a	0,068(2)	H2	244(54)
N 9e 1/2	0	0	Ν	437(10)
Br 3 <i>b</i> 0	0	1/2	Br	351(3)
B1 18h 0,058	3(1) - x/a	0,8818(2)	B1	301(7)
B2 18h 0,094	(1) - x/a	0,0281(2)	B2	299(7)
H1 18h 0,236	(1)  -x/a	0,863(2)	H1 <sup>b</sup>	250
H2 18h 0,125	(1)  -x/a	0,072(2)	H2 <sup>b</sup>	250
H3 <sup>a</sup> 18 <i>h</i> 0,45	52  -x/a	0,041	H3 <sup>b</sup>	1500
H4 <sup>a</sup> 18 <i>h</i> 0,53	-x/a	0,069	H4 <sup>b</sup>	1500
H5 <sup>a</sup> 36 <i>i</i> 0,42	24 0,409	0,039	H5 <sup>b</sup>	1500
Rb 9e 1/2	0	0	Rb	305(2)
Br 3 <i>b</i> 0	0	1/2	Br	227(2)
B1 18h 0,058	2(2) - x/a	0,8823(2)	B1	186(8)
B2 18h 0,094	3(2) - x/a	0,0277(2)	B2	177(8)
H1 18h 0,239	(2) - x/a	0,860(3)	H1	207(84)
H2 18h 0,153	(2)  -x/a	0,034(3)	H2	315(98)
Cs 9e 1/2	0	0	Cs	277(1)
Br 3 <i>b</i> 0	0	1/2	Br	247(2)
B1 18h 0,056	(2) - x/a	0,8863(2)	B1	186(8)
B2 18h 0,091	9(2) - x/a	0,0273(2)	B2	189(9)
H1 18h 0,240	(2) $-x/a$	0,856(3)	H1	293(91)
H2 18h 0,153	(2)  -x/a	0,049(3)	H2	187(89)

<sup>a</sup> Lageparameter fixiert und Besetzungswahrscheinlichkeit auf 50 % reduziert.

weiterer Symmetrieabbau der *quasi*-ikosaedrischen  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen in der Kristallstruktur stattgefunden hat.

#### **Experimenteller Teil**

Die Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Chloride und -Bromide der Zusammensetzung  $M_3X[B_{12}H_{12}]$  ( $M^+ = K^+ - Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ;  $X^- = Cl^- - Br^-$ ) werden durch Umkristallisieren der Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate  $M_2[B_{12}H_{12}]$  aus wäßrigen Lösungen der entsprechenden Alkalimetallchloride bzw. -bromide (MCl bzw. MBr;  $M^+ = K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  und  $NH_4^+$ ; Fa. Merck, 99,9 %) im molaren Verhältnis 1 : 1 erhalten. Es entstehen farblose, transparente, flächenreiche Einkristalle, welche an Luft sehr beständig sind.

Von den gebildeten Kristallen wurden unter dem Mikroskop für die Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Exemplare ausgesucht und in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die ausgewählten Einkristalle wurden auf einem IPDS-I-Diffraktometer (Fa. Stoe) bzw. auf einen Kappa-CCD-Diffraktometer (Fa. Nonius) unter Verwendung von Mo-K $\alpha$ -

4						
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Κ	471(3)	371(4)	426(4)	-10(3)	$1/2U_{23}$	$1/2U_{22}$
Br	321(2)	$U_{11}$	318(3)	0	0	$1/2U_{11}$
B1	319(7)	$U_{11}$	202(8)	-17(3)	$-U_{23}$	191(8)
B2	381(8)	$U_{11}$	278(9)	-2(4)	$-U_{23}$	272(9)
H1	329(63)					
H2	244(54)					
Ν	437(10)	363(12)	426(11)	-43(10)	$1/2U_{23}$	$1/2U_{22}$
Br	351(3)	$U_{11}$	389(3)	0	0	$1/2U_{11}$
B1	301(7)	$U_{11}$	235(7)	-11(3)	$-U_{23}$	161(7)
B2	299(7)	$U_{11}$	300(8)	-10(3)	$-U_{23}$	180(7)
H1 <sup>b</sup>	250					
H2 <sup>b</sup>	250					
H3 <sup>b</sup>	1500					
H4 <sup>b</sup>	1500					
H5 <sup>b</sup>	1500					
Rb	305(2)	226(2)	305(2)	-8(1)	$1/2U_{23}$	$1/2U_{22}$
Br	227(2)	$U_{11}$	265(3)	0	0	$1/2U_{11}$
B1	186(8)	$U_{11}$	165(9)	-13(4)	$-U_{23}$	108(9)
B2	177(8)	$U_{11}$	193(10)	7(4)	$-U_{23}$	107(9)
H1	207(84)					
H2	315(98)					
Cs	277(1)	217(1)	280(2)	-7(1)	$1/2U_{23}$	$1/2U_{22}$
Br	247(2)	$U_{11}$	292(3)	0	0	$1/2U_{11}$
B1	186(8)	$U_{11}$	171(10)	-14(4)	$-U_{23}$	86(10)
B2	189(9)	$U_{11}$	187(11)	13(4)	$-U_{23}$	114(10)
H1	293(91)					
H2	187(89)					

<sup>a</sup> Für M, Br und B definiert als "anisotroper"Auslenkungsparameter in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$ ; für H als "isotroper"Auslenkungsparameter in der Form:  $\exp[-8\pi^2(U_{iso}\sin^2\theta / \lambda^2)]$ ; <sup>b</sup>  $U_{iso}$  willkürlich fixiert.

Strahlung bei Raumtemperatur vermessen. Die Intensitäten wurden für Untergrund-, Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert und eine numerische Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm X-SHAPE [6]. Die Punktlagen der Schweratome konnten mit Hilfe von Direkten Methoden (SHELXS-86) [7] ermittelt werden. Nach mehreren Verfeinerungszyklen (SHELXL-93 bzw. -97) [8] ließen sich die Lagen aller Boratome ermitteln sowie ihre Auslenkungsparameter anisotrop verfeinern. Durch Differenz-Fourier-Synthesen sind die Positionen aller am Bor gebundenen Wasserstoffatome bestimmt und ihre Auslenkungsparameter isotrop verfeinert worden. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen sind in den Tabellen 1-3 und 6 zusammengefaßt. Ausgewählte Bindungsabstände finden sich in den Tabellen 4, 5 und 7. Zur Anfertigung der Strukturbilder diente das Programm DIAMOND [9].

Thermoanalytische Untersuchungen erfolgten mit einer DTA/TG-Apparatur STA 449 (Fa. Netzsch) im Argonstrom unter Normaldruck. Hierzu wurden etwa 20 mg der jeweili-

[B12H12	$^{2^{-}}$ -Anion	:			
K:	B1 - B1' B1 - B2 B1 - B2' B1 - H1	176,8 (2×) 177,5 (2×) 178,6 (1×) 102,0 (1×)	NH <sub>4</sub> :	B1 - B1' B1 - B2 B1 - B2' B1 - H1	177,6 (2×) 178,2 (2×) 178,5 (1×) 112,4 (1×)
	B2 - B2' B2 - B1 B2 - B1' B2 - B1' B2 - H2	178,0 (2×) 177,5 (2×) 178,6 (1×) 74,1 (1×)		B2 - B2' B2 - B1 B2 - B1' B2 - H2	$\begin{array}{c} 178,6~(2\times)\\ 178,2~(2\times)\\ 178,5~(1\times)\\ 73,0~(1\times) \end{array}$
Rb:	B1 - B1' B1 - B2 B1 - B2' B1 - H1	177,6 (2×) 177,9 (2×) 177,8 (1×) 107,3 (1×)	Cs:	B1 - B1' B1 - B2 B1 - B2' B1 - H1	$\begin{array}{c} 178,2~(2\times)\\ 177,9~(2\times)\\ 178,8~(1\times)\\ 111,4~(1\times) \end{array}$
	B2 - B2' B2 - B1 B2 - B1' B2 - B1' B2 - H2	177,7 (2×) 177,9 (2×) 177,8 (1×) 103,6 (1×)		B2 - B2' B2 - B1 B2 - B1' B2 - H2	178,6 (2×) 177,9 (2×) 178,8 (1×) 111,8 (1×)
M-H:	K – H1 K – H2' K – H2	298,8 (4×) 303,3 (2×) 334,6 (4×)		N - H1 N - H2' N - H2	299,0 (4×) 306,5 (2×) 345,7 (4×)
	$\begin{array}{l} Rb-H1\\ Rb-H2\\ Rb-H2'\end{array}$	300,9 (4×) 308,7 (4×) 342,6 (2×)		Cs - H1 Cs - H2 Cs - H2'	312,7 (4×) 321,2 (4×) 338,1 (2×)
M–Br:	K – Br Rb – Br	344,1 (2×) 349,8 (2×)		$\begin{array}{l} N-Br\\ Cs-Br \end{array}$	349,2 (2×) 360,7 (2×)
Br–M:	Br – K Br – Rb	344,1 (6×) 349,8 (6×)		Br - N Br - Cs	349,2 (6×) 360,7 (6×)
[NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	-Kation:				
	N – H3 N – H4 N – H5	96,5 (1×) 96,7 (1×) 96,6 (2×)		$\begin{array}{l} H3-N-H5\\ H3-N-H4\\ H4-N-H5\\ H5 \\ N \\ \end{array}$	95,9 (2×) 96,7 (1×) 116,9 (2×) 122,7 (1×)

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände (d [pm]) und Winkel ( $\lhd$ [°]) für  $M_3Br[B_{12}H_{12}]$  ( $M^+=K^+-Cs^+,NH_4^+).$ 

Tab. 6. Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter<sup>a</sup> ( $U_{ij}$  [pm<sup>2</sup>]) für M<sub>3</sub>Cl[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] (M<sup>+</sup> = Rb<sup>+</sup> und Cs<sup>+</sup>).

Atom	Wyck	off-	x/a	y/l	<i>b</i>	z/c
	Lag	ge				
Rb	96	2	1/2	0		0
Cl	31	)	0	0		1/2
B1	18	h	0,0584(2)	-x/	'a	0,8819(3)
B2	18	h	0,0949(2)	-x/	'a	0,0279(3)
H1	18	h	0,237(3)	-x/	a	0,860(4)
H2	18	h	0,156(3)	-x/	'a	0,043(4)
Cs	96	2	1/2	0		0
Cl	38	7	0	0		1/2
B1	18	h	0,0571(1)	-x/	'a	0,8858(2)
B2	18	h	0,0926(1)	-x/	'a	0,0271(2)
H1	18	h	0,240(2)	-x/	a	0,854(3)
H2	18	h	0,155(2)	-x/	a	0,048(3)
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
Rb	326(2)	320(3)	372(3)	-66(1)	$1/2U_{23}$	$1/2U_{22}$
Cl	341(5)	$U_{11}$	381(8)	0	0	$1/2U_{11}$
B1	223(8)	$U_{11}$	208(11)	-11(4)	$-U_{23}$	121(9)
B2	212(8)	$U_{11}$	230(11)	5(4)	$-U_{23}$	121(9)
H1	306(96)					
H2	280(97)					
Cs	258(1)	248(1)	295(2)	-49(1)	$1/2U_{23}$	$1/2U_{22}$
Cl	305(4)	$U_{11}$	351(6)	0	0	$1/2U_{11}$
B1	181(6)	$U_{11}$	176(7)	-8(3)	$-U_{23}$	92(6)
B2	174(6)	$U_{11}$	199(7)	4(3)	$-U_{23}$	105(6)
H1	340(84)					
H2	179(74)					

<sup>a</sup> Für M, Cl und B definiert als "anisotroper"Auslenkungsparameter in der Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$ ; für H als "isotroper"Auslenkungsparameter in der Form:  $\exp[-8\pi^2(U_{\rm iso}\sin^2\theta/\lambda^2)]$ .

Tab. 5. Wasserstoffbrückenbindungssystem in  $(NH_4)_3\text{-}Br[B_{12}H_{12}].$ 

Wasserstoffbr	ücken <sup>a</sup>	:			
$D\!\!-\!\!H\!\cdots\!A$		d(D–H)	$d(H\!\cdots\!A)$	$d(D{\cdots}A)$	$\triangleleft$ (D–H···A)
$N-H4\cdots H2$		96,7	219,7	306,5	148,8
$N-H4\cdots H1$	$(2\times)$	96,7	225,8	299,3	132,2
$N-H5\cdots H2$	$(2\times)$	96,6	265,8	345,7	87,1
N-H5···H2'	$(2\times)$	96,6	281,7	345,7	124,4
$N-H5\cdots H1$	$(2\times)$	96,6	233,2	299,3	125,0
$N-H3\cdots Br$		96,5	253,1	349,2	174,5
3 8 8					

<sup>a</sup> D = Donor, A = Akzeptor.

gen Substanz in einen Aluminiumoxidtiegel eingewogen und mit einer Aufheizrate von 10 °C/min von 30 °C bis zu einer Endtemperatur von 1200 °C erhitzt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem zum Gerät gehörenden Programmsystem [10].

Die Messung von IR-Spektren an den Salzen  $M_2[B_{12}H_{12}]$  $(M^+ = K^+ - Cs^+)$  und  $M_3X[B_{12}H_{12}]$   $(M^+ = K^+ - Cs^+;$  $X^- = Cl^- - l^-)$  erfolgte bei Raumtemperatur mit einem FT-IR-Spektrometer IFS 113v der Firma Bruker (Rheinstetten)

Tab.	7.	Ausgewählte	inter	atomare	Abstände	(d	[pm])	für
M <sub>3</sub> C	'l[B	$[_{12}H_{12}](M^+ =$	Rb <sup>+</sup>	und Cs <sup>+</sup>	<sup>+</sup> ).			

$[B_{12}H_{12}]$	] <sup>2–</sup> -Anion:				
Rb:	B1 - B1'	176,9 (2×)	Cs:	B1 - B1'	177,8 (2×)
	B1 - B2	177,7 (2×)		B1 - B2	178,1 (2×)
	B1 – B2'	178,1 (1×)		B1 – B2'	178,5 (1×)
	B1 - H1	108,4 (1×)		B1 - H1	108,1 (1×)
	B2 – B2'	177,7 (2×)		B2 – B2'	178,3 (2×)
	B2 - B1	177,7 (2×)		B2 - B1	178,1 (2×)
	B2 - B1'	178,1 (1×)		B2 - B1'	178,5 (1×)
	B2 - H2	108,2 $(1 \times)$		B2 - H2	114,9 (1×)
M-H:	Rb – H1	299,5 (4×)		Cs - H1	312,0 (4×)
	Rb - H2	305,2 (4×)		Cs - H2	315,8 (4×)
	Rb - H2'	331,3 (2×)		Cs – H2'	337,2 (2×)
M-Cl:	Rb - Cl	347,9 (2×)		Cs - Cl	358,4 (2×)
Cl-M:	Cl - Rb	347,9 (6×)		Cl - Cs	358,4 (6×)

im Bereich zwischen 500 und 4000 cm<sup>-1</sup>. Hierfür wurden die Proben mit Nujol vermischt und zwischen zwei CsBr-Platten eingebracht. Die Raman-Spektren an festen Proben wurden im Bereich zwischen 50 und 4000 cm<sup>-1</sup>

Tab. 8. Gitterkonstanten der Alkalimetall-Dodekahydrocloso-Dodekaborat-Halogenide  $M_3X[B_{12}H_{12}]$  (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> – Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> – I<sup>-</sup> [1]).

Verbindung	<i>a</i> [pm]	<i>c</i> [pm]
$K_3Br[B_{12}H_{12}]$	1002,34(7)	1117,68(9)
$K_3I[B_{12}H_{12}]$	1023,96(7)	1127,83(9)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Br[B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ]	1015,61(7)	1138,70(9)
$(NH_4)_3I[B_{12}H_{12}]$	1036,43(7)	1144,38(9)
Rb <sub>3</sub> Cl[B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ]	1009,73(7)	1139,14(9)
$Rb_3Br[B_{12}H_{12}]$	1016,89(7)	1141,82(9)
$Rb_3I[B_{12}H_{12}]$	1040,43(7)	1155,48(9)
Cs <sub>3</sub> Cl[B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ]	1038,02(7)	1179,59(9)
$Cs_3Br[B_{12}H_{12}]$	1045,53(7)	1185,47(9)
$Cs_3I[B_{12}H_{12}]$	1067,81(7)	1197,25(9)



Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von  $M_3X[B_{12}H_{12}]$ ( $M^+ = K^+ - Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ;  $X^- = Cl^-$  und  $Br^-$ ) entlang [010] (die aus  $M^+$ -Kationen gebildeten Oktaederlücken sind besonders hervorgehoben).

mit einem Dilor 800XY Raman-Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Anregung erfolgte mit einem Kohärent Krypton-Ionen Laser 500K ( $\lambda = 647,10$  nm), wobei die Leistung des Lasers 25 mW betrug.

## Strukturbeschreibung und Diskussion

Die hydratwasserfreien Alkalimetall-Dodekahydrocloso-Dodekaborat-Chloride und -Bromide der Formel  $M_3X[B_{12}H_{12}]$  ( $M^+ = K^+ - Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ;  $X^- = Cl^- - Br^-$ ) kristallisieren isotyp zu den strukturell bereits bekannten Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Iodiden  $M_3I[B_{12}H_{12}]$  [1] in der trigonalen Raum-

gruppe  $R\bar{3}m$  (Nr. 166) mit Z = 3 (siehe Tabellen 1-7). Die Existenzbereiche für die Kaliumund Ammonium-Salze sind demnach auf die Bromide und Iodide beschränkt, während die analogen Rubidium- und Caesium-Verbindungen sowohl von Chloriden als auch von Bromiden und Iodiden existent sind. Betrachtet man sich die Gitterkonstanten (a und c) und die molaren Volumina  $(V_m)$ , so ist die Tendenz ersichtlich, daß sich diese bei gleichen Anionen ([B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> und X<sup>-</sup>) mit steigendem Kationenradius von Kalium bis Caesium und genauso bei gleichbleibendem Kation M<sup>+</sup> (und  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion) in Abhängigkeit vom Radius des Halogenid-Anions vom Chlorid bis zum Iodid hin vergrößern (siehe dazu Tab. 8). Die Ammonium-Verbindungen  $(NH_4)_3X[B_{12}H_{12}]$  (X = Br<sup>-</sup> und I<sup>-</sup>) reihen sich vom molaren Volumen her zwischen die Kalium- und die Rubidium-Analoga ein. Die Chlorid-Hydroborate

 $M_3Cl[B_{12}H_{12}]$  (M = Rb<sup>+</sup> und Cs<sup>+</sup>) und die Bromid-Hydroborate  $M_3Br[B_{12}H_{12}]$  (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> - Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) kristallisieren im Sinne einer trigonalen Verzerrungsvarianten der anti-Perowskit-Struktur im anti-LaAlO3-Typ [12]. Die Halogenid-Anionen (X<sup>-</sup>) befinden sich auf der speziellen Lage 3b (x/a = y/b = 0, z/c = 1/2; Lagesymmetrie:  $\bar{3}m$ ), die Alkalimetall-Kationen bzw. das Stickstoffatom des Ammonium-Ions auf der speziellen Lage 9e (x/a = 1/2, y/b = z/c = 0; Lagesymmetrie: .2/m). Die Boratome B1 und B2 sowie die Wasserstoffatome H1 und H2 besetzen die Wyckoff-Position 18h (Lagesymmetrie: .m). Hierbei bilden die quasi-ikosaedrischen [B12H12]2--Anionen und die M<sup>+</sup>-Kationen gemeinsam eine kubisch dichteste Kugelpackung aus, in der die Halogenid-Anionen all jene Oktaederlücken besetzen, die nur aus Kationen aufgebaut sind (siehe Abb. 1). Die M<sup>+</sup>-Teilchen selbst werden dabei *trans*-oktaedrisch von vier  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ und zwei Chlorid- bzw. Bromid-Anionen koordiniert. Im Detail greifen jeweils drei Wasserstoffatome einer Dreiecksfläche zweier Boratanionen (CN = 6) und zwei Wasserstoffatome einer Kante von zwei weiteren Boratanionen (CN = 4) an die Kationen an (Abb. 2). Es resultiert somit eine annähernd kuboktaedrische Koordinationsfigur um M<sup>+</sup> mit einer Gesamtkoordinationszahl von zwölf (10 H- + 2 Cl<sup>-</sup> - bzw. Br<sup>-</sup>-Teilchen). Hierbei nimmt der Alkalimetall-Wasserstoff-Abstand mit kleiner werdendem Kationenradius ab (d(M<sup>+</sup>-H) in  $M_3Cl[B_{12}H_{12}]$ : 300-331 pm für M = Rb; 312-337 pm für M = Cs;  $d(M^+-H)$  in M<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]: 299 – 335 pm für M = K; 299–346 pm für M =  $NH_4^+$ ;



Abb. 2. Ansicht auf die Koordinationsumgebung der M<sup>+</sup>-Kationen in  $M_3X[B_{12}H_{12}]\ (M^+=K^+-Cs^+,\,NH_4^+;\,X^-=Cl^-$  und  $Br^-).$ 

301-343 pm für M = Rb; 313-338 pm für M = Cs; CN = 10, vgl. Tab. 4 und 7). In K<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] und (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] sind die besonders kurzen B2-H2Abstände (d(B2–H2) = 74 pm in K<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] bzw. d(B2–H2) = 73 pm in (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]) auffällig. Hier wird angenommen, daß die Bindungselektronen stärker von B2 angezogen werden, zumal die B1–H1-Abstände deutlich länger sind und sich in einem für Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate gewohnten Bereich befinden (d(B1–H1) = 102,0 pm in K<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] bzw. d(B1–H1) = 112,4 pm in (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]).

Betrachtet man die Umgebungen von K<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> genauer, so stellt man fest, daß zwei  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen hauptsächlich über Dreiecksflächen von Wasserstoffatomen (CN = 6) an die Kationen koordinieren. Die beiden über Kante angreifenden  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Cluster (CN = 4) werden zwar ebenfalls in die Koordinationssphäre der Kationen miteinbezogen, können aber nur als schwach koordinativ wirksam angesehen werden (Abb. 2, *unten*). Anders als in Cs<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>], wo Cs<sup>+</sup> eine echte Zehnerkoordination aus Wasserstoffatomen besitzt (Abb. 2, oben), spricht man im Falle von K<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] und (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] besser von einer 6+4-Koordination. Betrachtet man  $Rb_3Br[B_{12}H_{12}]$ , so weist  $Rb^+$  eher eine 8+2-Koordination auf, da die Wasserstoffatome der vier [B12H12]<sup>2-</sup>-Clusteranionen nun hauptsächlich über Kante am Kation angreifen  $(d(Rb^+ - H) = 301 -$ 309 pm). Die zwei nächsten H-Atome liegen mit 343 pm zwar weiter entfernt von Rb<sup>+</sup> und tragen, wenn auch nur schwach, dennoch zur koordinativen Wirksamkeit bei (Abb. 2, Mitte). Analoges wird auch bei  $Rb_3Cl[B_{12}H_{12}]$  und  $Rb_3I[B_{12}H_{12}]$  [1] beobachtet.

Die Halogenid-Anionen selbst sind nahezu perfekt oktaedrisch von sechs M<sup>+</sup>-Kationen umgeben (d(M<sup>+</sup>  $-Cl^{-}$ ) in M<sub>3</sub>Cl[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]: 348 pm für M = Rb; 358 pm für M = Cs;  $d(M^+ - Br^-)$  in M<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]: 344 pm für M = K; 349 pm für M =  $NH_4^+$ ; 350 pm für M = Rb; 361 pm für M = Cs; Tab. 4 und 7). Vergleicht man die  $M^+ - X^-$ -Abstände in  $K_3Br[B_{12}H_{12}]$  und  $Rb_3Cl[B_{12}H_{12}]$  mit denjenigen in KBr (d(K<sup>+</sup> - Br<sup>-</sup>) = 329 pm [13, 14], CN = 6) und RbCl  $(d(Rb^+ - Cl^-) =$ 329 pm [13, 14], CN = 6), so fällt auf, daß diese hier deutlich länger ausfallen. Die Metall-Halogen-Abstände in  $Cs_3X[B_{12}H_{12}]$  (X = Cl und Br) sind wiederum vergleichbar mit denen in CsCl ( $d(Cs^+ Cl^{-}$ ) = 346 pm [13, 14], CN = 6) und  $CsBr (d(Cs^{+} -$  $Br^{-}$ ) = 363 pm [13, 14], CN = 6). Ebenfalls vergleichbar sind die Abstände in Rb<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] und  $(NH_4)_3Br[B_{12}H_{12}]$  mit denjenigen in RbBr (d(Rb<sup>+</sup> –  $Br^{-}$ ) = 344 pm [13, 14], CN = 6) und NH<sub>4</sub>Br  $(d(N-Br^{-}) = 345 \text{ pm } [15], \text{ CN} = 6)$ . Die weitere





Abb. 3. Kuboktaedrische Umgebung der anionischen  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Cluster aus zwölf M<sup>+</sup>-Kationen (*oben*) und Blick auf ein *quasi*-ikosaedrisches  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion (*unten*) in M<sub>3</sub>X[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> - Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup>).

Umgebung der Clusterschwerpunkte besteht aus zwölf Alkalimetall-Kationen, die in Form eines Kuboktaeders angeordnet sind (Abb. 3, *oben*), wobei M<sup>+</sup> stets über Dreiecksflächen aus Bor-, besser noch aus Wasserstoffatomen zu liegen kommt.

Die B–B-Abstände im *closo*-Borat-Cluster liegen in dem für Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate üblichen Bereich (d(B–B) = 177–179 pm, d(B–H) = 73– 116 pm) und sind durchaus vergleichbar mit denjenigen aus der Kristallstrukturanalyse der isotypen Iodid-Derivate M<sub>3</sub>I[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> – Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; d(B–B) = 177–179 pm, d(B–H) = 98–122 pm [1]), aber auch der halogenidfreien Salze M<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] [1, 2]. Die Abstände der Clusterschwerpunkte zu den zwölf Boratomen (Schwerpunkt in x/a = y/b = z/c = 0, Lagesymmetrie:  $\bar{3}m \equiv 3a$ ) betragen im Mittel 168,5 bis 169,7 pm und korrespondieren so mit Clusterinnendurchmessern von 337 bis 339 pm (Abb. 3, *unten*).

Eine Sonderstellung nimmt die Ammonium-Verbindung  $(NH_4)_3Br[B_{12}H_{12}]$  ein, in der analog zu

Abb. 4. Wasserstoffbrückenbindungen (*oben*, die kürzesten  $B-H^{\delta-}\cdots^{+\delta}H-N$ -Kontakte sind gestrichelt hervogehoben) und Blick auf ein orientierungsfehlgeordnetes  $NH_4^+$ -Kation (*unten*) in der Kristallstruktur von (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>].

 $(NH_4)_3I[B_{12}H_{12}]$  nicht-klassische  $B-H^{\delta^-}\cdots^{+\delta}H-N-$ Wasserstoffbrückenbindungen auftreten (Abb. 4, oben). Die Lageparameter für die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome (H3, H4 und H5) konnten aus Differenz-Fourier-Synthesen zwar entnommen werden (H3 und H4 in 18h mit x/a, -x/a, z/c, Lagesymmetrie: .m; H5 in 36i mit x/a, y/b, z/c; Lagesymmetrie: 1, vgl. Tab. 2), wurden aber während der Strukturverfeinerung zur Stabilisierung der Gesamtkonvergenz festgehalten. Die tetraedrischen Ammonium-Kationen  $(NH_4^+)$ liegen demnach bei Raumtemperatur orientierungsfehlgeordnet vor, wobei zwei ineinandergestellte, duale NH4<sup>+</sup>-Tetraeder mit Stickstoff als Zentralatom einen leicht verzerrten Würfel bilden (Abb. 4, unten). Die Fehlordnung resultiert aus der Unvereinbarkeit der Symmetrie von NH4<sup>+</sup>-Kationen mit der inversionssymmetrischen Punktlagesymmetrie (.2/m) des Stickstoff-Zentralatoms. So finden sich

in  $(NH_4)_3Br[B_{12}H_{12}]$  (d(N-H) = 97 pm, Winkel)H-N-H: 97-123°; Tab. 5) starke Brückenbindungen von N-H4 zu H2-B2 mit Wasserstoff-Wasserstoff-Abständen von 220 pm  $(1 \times)$  (vgl. d(H<sub>N</sub>···H<sub>B</sub>) = 236 pm in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] [1]) bzw. von N-H4 zu H1-B1 mit d(H4···H1) = 226 pm  $(2\times)$ . Während sich die Abstände von N-H3 zu H1-B1 und H2-B2 ebenfalls jenseits von 280 pm bewegen und für nur sehr schwache Wechselwirkungen sprechen, fallen weiterhin die Abstände von N-H5 zu H1-B1 bzw. H2-B2 in ein breites Intervall von 233 bis 282 pm, die als mittelstarke bis schwache Brückenbindungen eingestuft werden können (Tab. 5). Zusätzlich existiert noch zwischen dem Bromid-Anion und H3-N eine annähernd lineare  $Br^{-} \cdots^{+} H - N$ -Wasserstoffbrückenbindung (Abb. 4, oben) mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von 253 pm  $(1 \times)$  und einem N-H-Br-Winkel von 175° (Tab. 5). Wie üblich liefern jedoch die Röntgenbeugungsdaten nur sehr ungenaue Bindungsabstände von den Wasserstoffatomen zu den kovalenten Bindungspartnern.

Die Abweichung der Alkalimetall-Dodekahydrocloso-Dodekaborat-Chloride und -Bromide von der idealen, kubischen Perowskit-Struktur läßt sich auf die quasi-ikosaedrischen [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen in der Kristallstruktur zurückführen. Auch scheint die Größe der M<sup>+</sup>-Kationen und der X<sup>-</sup>-Anionen eine entscheidende Rolle dafür zu spielen, ob sich unter den genannten Synthesebedingungen überhaupt gemischtanionische Verbindungen ausbilden. Mit Zunahme der Radien von Kationen und Halogenid-Anionen verringern sich nämlich die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen selbst und die Struktur gewinnt an Stabilität. So wurden bei Versuchen zur Darstellung von K<sub>3</sub>Cl[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] und (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] durch Umsetzung von wäßrigen (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]-Lösungen mit KCl oder NH<sub>4</sub>Cl nur die Kalium- bzw. Ammonium-Dodekahydro-closo-Dodekaborate  $K_2[B_{12}H_{12}]$  und  $(NH_4)_2[B_{12}H_{12}]$  im anti-CaF<sub>2</sub>-Typ [1] als Produkte beobachtet. Auch das direkte Umkristallisieren von K<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] aus wäßriger KCl- bzw. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung führte nicht zur Bildung von gemischtanionischen Chloriden. Demnach sind die Ionenradien von K<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> offenbar bereits zu klein, um mit Cl<sup>-</sup> und [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> gemeinsam solche Verbindungen ausbilden zu können. Die elektrostatischen Absto-Bungskräfte zwischen den dianionischen  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Clustern wären in diesem Falle wohl zu groß und

Tab. 9. Berechnete *r.m.s.*-Werte für die Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Halogenide  $M_3X[B_{12}H_{12}]$  (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> - Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup>).

	4,		
Verbindung	r.m.sWert	Verbindung	r.m.sWert
Rb <sub>3</sub> Cl[B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ]	0,0040	$Cs_3Cl[B_{12}H_{12}]$	0,0023
$K_3Br[B_{12}H_{12}]$	0,0058	$(NH_4)_3Br[B_{12}H_{12}]$	0,0032
$Rb_3Br[B_{12}H_{12}]$	0,0013	$Cs_3Br[B_{12}H_{12}]$	0,0047

würden die Struktur destabilisieren. Dies erklärt wahrscheinlich auch, weshalb mit Fluorid-Anionen unter diesen Synthesebedingungen bislang überhaupt keine Verbindungen der Zusammensetzung  $M_3F[B_{12}H_{12}]$  $(M^+ = K^+ - Cs^+, NH_4^+)$  beobachtet werden können. Man erhält bei der Umsetzung wäßriger Lösungen von  $M_2[B_{12}H_{12}]$  oder  $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$  mit den Alkalimetallfluoriden MF (M^+ = K^+ - Cs^+, NH\_4^+) ausschließlich die Dodekahydro-closo-Dodekaborate  $M_2[B_{12}H_{12}]$  im *anti*-Flußspat-Typ in einkristalliner Form. Daraus folgt jedoch auch, daß die Ionenradien der Alkalimetalle Lithium und Natrium bereits zu klein sind, um zu den Verbindungen der schwereren Alkalimetallen isotype und hydratwasserfreie Salze der Formel  $M_3X[B_{12}H_{12}]$  (M<sup>+</sup> = Li<sup>+</sup> – Na<sup>+</sup>; X<sup>-</sup> =  $F^- - I^-$ ) ausbilden zu können. Ob es unter anderen Bedingungen (etwa durch Festkörperreaktionen oder unter hohem Druck) möglich ist, gemischtanionische Halogenid-Derivate der leichten Alkalimetalle sowie die Fluorid-Derivate der gesamten Alkalimetallreihe darzustellen, bleibt Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

Um die Verzerrung der [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2–</sup>-Clusteranionen in den röntgenographisch untersuchten Verbindungen  $M_3X[B_{12}H_{12}]$  (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> - Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> und Br-) zu quantifizieren, wurde mit Hilfe des Programms SYMMOL [16] der r.m.s.-Wert (root mean square value) berechnet, der die Abweichung der Symmetrie der Cluster von der idealen Ikosaedersymmetrie (I<sub>h</sub>) als Zahlenwert beschreibt. Die hierbei ermittelten r.m.s.-Werte werden in Tab. 9 untereinander verglichen. Dabei scheint die intramolekulare Verzerrung der [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen quasi unabhängig vom vorhandenen Kation oder Halogenid-Anion zu sein. Innerhalb der Reihe M<sub>3</sub>X[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]  $(M^+ = K^+ - Cs^+, NH_4^+; X = Cl^- und Br^-)$  weisen die closo-Dodekaborat-Anionen in K<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] die stärkste Verzerrung auf (r.m.s. = 0,0058), während in  $Rb_3Br[B_{12}H_{12}]$  (r.m.s. = 0,0013) die Clusteranionen am wenigsten verzerrt vorliegen. In den isotypen Iodiden  $M_3I[B_{12}H_{12}]$  (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> - Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) lie-





Abb. 5. DTA/TG-Kurve von  $Cs_3Cl[B_{12}H_{12}]$  (*oben*) und  $Cs_3Br[B_{12}H_{12}]$  (*unten*) im Temperaturbereich zwischen 30 und 1200 °C.

gen die dianionischen Cluster ebenfalls nur leicht verzerrt vor, die *r.m.s.*-Werte befinden sich daher in einem ähnlichen Bereich [1]. Nur in K<sub>3</sub>I[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] weichen die  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen stärker von der idealen Ikosaedersymmetrie ab (*r.m.s.* = 0,0083 [1]).

# Thermoanalytische Untersuchungen (DTA/TG)

Studien zum thermischen Abbau der Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Chloride und -Bromide  $M_3X[B_{12}H_{12}]$  ( $M^+ = K^+ - Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ;  $X^- = Cl^-$  und  $Br^-$ ) im Temperaturbereich zwischen 30 und 1200 °C im Argonstrom zeigen eine deutliche Abhängigkeit der thermischen Stabilität vom Alkalimetall-Kation. Die Caesium-Verbindungen  $Cs_3X[B_{12}H_{12}]$  (X = Cl und Br) liegen bis 600 °C unzersetzt und im festen Zustand vor. Erste endotherme Signale in den entsprechenden DTA-Kurven, obgleich von nur geringer Intensität, sind allerdings schon bei 466 (X = Cl) und 366 °C (X = Br) beobachtbar (Abb. 5, *oben* und *unten*). Es fehlen dazu entsprechende röntgenographische Hochtemperatur-Untersuchungen,

Abb. 6. DTA/TG-Kurve von  $Rb_3Cl[B_{12}H_{12}]$  (*oben*) und  $Rb_3Br[B_{12}H_{12}]$  (*unten*) im Temperaturbereich zwischen 30 und 1200 °C.

um den Beweis erbringen zu können, daß diese thermischen Effekte Fest-Fest-Phasenumwandlungen in kubische Hochtemperatur-Modifikationen (SrTiO<sub>3</sub>-Typ [17]) mit frei rotierenden [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen anzeigen. Weiterhin sind für Cs<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] bei 653 und 675 °C sowie für Cs<sub>3</sub>Cl[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] bei 682 und 704 °C zwei endotherme Maxima detektierbar, wobei die Masse laut TG-Kurve jeweils konstant bleibt. Ob es sich dabei um weitere Fest-Fest-Phasenumwandlungen oder um das echte oder teilkongruente Schmelzen der jeweiligen Verbindung handelt, ist noch ungeklärt. Ab etwa 700 °C wird bei beiden Verbindungen in der TG-Kurve eine beginnende Massenabnahme registriert. Der nur einstufig verlaufende Abbau ist mit einem Massenverlust von 89 bis 92 % und weiteren endothermen Signalen bei 997 (Cs<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]) und 965 °C (Cs<sub>3</sub>Cl[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]) verknüpft.

Für  $Rb_3Br[B_{12}H_{12}]$  werden laut DTA/TG bei 456 und 675 °C ebenfalls zwei endotherme Signale bei konstanter Masse beobachtet (Abb. 6, *unten*). Im Vergleich dazu wird im Falle von  $Rb_3Cl[B_{12}H_{12}]$  nur ein endothermes Signal bei 649 °C registriert (Abb. 6, *oben*). Auch hier werden Fest-Fest-Phasenumwandlungen oder das Schmelzen der jeweiligen Verbindung als Ursache angenommen. Der ab etwa 700 °C beginnende thermische Abbau erfolgt nur einstufig und ist für beide Rubidium-Verbindungen mit einem Massenverlust von knapp 90 % verbunden. Weitere, etwas breitere endotherme Peakmaxima werden in den DTA-Kurven bei 955 (Rb<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]) und 1038 °C (Rb<sub>3</sub>Cl[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]) verzeichnet (Abb. 6). Die analoge Kalium-Verbindung K<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] verhält sich völlig entsprechend (DTA/TG-Kurve nicht abgebildet). Der thermische Zersetzungspunkt liegt etwas niedriger, nämlich bei 939 °C (Massenverlust: 87 %), während zuvor eine Phasenumwandlung bei 636 °C detektierbar ist. Eine Ausnahme bildet die Ammonium-Verbindung (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] (DTA/TG-Kurve nicht abgebildet), welche sich schon bei ca. 250 °C zersetzt. Bei 351 °C ist ein endothermer Peak in der DTA-Kurve zu erkennen, der Abbau erfolgt daher einstufig mit einem Massenverlust von 68 %. Bis 1200 °C werden keine weiteren thermischen Effekte mehr aufgezeichnet. Die Zersetzungspunkte der hier untersuchten Verbindungen liegen also im Temperaturbereich zwischen 930 und 1050 °C, wobei ersichtlich ist, daß das vorhandene Alkalimetall-Gegenkation die thermische Stabilität durchaus beeinflussen kann. Der Einfluß des Halogenid-Anions spielt im Gegensatz dazu nur eine untergeordnete Rolle. Demnach ist Rb<sub>3</sub>Cl[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] wohl der stabilste, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] der labilste Vertreter aus der hier untersuchten Reihe.

## Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Schon häufiger sind schwingungsspektroskopische Studien an Salzen mit closo-[B12X12]<sup>2-</sup>-Anionen (X = H, D, F-I) durchgeführt worden [18-22]. Demnach liegen nur in (wäßriger) Lösung unverzerrte Ikosaeder der Idealsymmetrie I<sub>h</sub>  $(2/m\bar{3}\bar{5})$  vor und zeichnen sich durch sehr bandenarme Spektren aus. Betrachtet man z.B. nur den Bereich der periphären B-X-Valenzschwingungen, so wird neben je einer Raman-aktiven Vibration der Rasse Ag(p) und Hg(dp) eine einzige IR-Absorption der Rasse F1u erwartet. Diese Moden erfahren bei zunehmender Masse von X eine signifikante Frequenzerniedrigung, wobei aber eine sukzessiv stärker ausgeprägte Kopplung mit Schwingungen des B<sub>12</sub>-Skeletts zu beobachten ist. Die "Pulsation" des zwölfatomigen Clusters (Rasse Ag) bedingt bei allen bisher unter-

Tab. 10. IR-Daten für festes  $M_2[B_{12}H_{12}]$  (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> - Cs<sup>+</sup>).



Abb. 7. IR-Spektren von  $Rb_2[B_{12}H_{12}]$  (*oben*) und  $Rb_3Br[B_{12}H_{12}]$  (*unten*) im Bereich zwischen 2800 und 600 cm<sup>-1</sup>.

suchten Salzen mit Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Anionen, die weitaus intensivste Ramanlinie um 747 cm<sup>-1</sup>, deren bemerkenswerte Lagekonstanz auf eine lediglich marginale Kopplung mit den B–H-Streckschwingungen (2450–2550 cm<sup>-1</sup>) schließen läßt [22].

Röntgenographische Untersuchungen an den schweren Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten M<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> – Cs<sup>+</sup>; kubisch,  $Fm\bar{3}$ [1, 2]) zeigen eine Verringerung der Anionensymmetrie nach T<sub>h</sub> (2/ $m\bar{3}$ ) an. Diese läßt sich jedoch in den Festkörper-IR- und Ramanspektren nicht überzeugend verifizieren, da die erwarteten Aufspaltungen der Banden meist nur wenig ausgeprägt und nicht zweifelsfrei von Isotopen- oder Gitteraufspaltungen zu

I. Tiritiris et al. · Dodekahydro-closo-Dodekaborat-Halogenide

Verbindung	$- v_{B-H} [cm^{-1}] -$			-	$- v_{B-B} [cm^{-1}] -$			$-\delta_{B-B-H} [cm^{-1}] -$			
	Ag	$E_g + F_g \\$	$E_g$	$F_{g}$	Ag	$F_{g}$	$E_g + F_g$	Ag	$E_g$	Fg	
$K_2[B_{12}H_{12}]$	2519	2491	973	945	951	937	778/757	750	594	582	
$Rb_2[B_{12}H_{12}]$	2512	2482	974	939	948	931	782/772/766	748	588	581	
Cs2[B12H12]	2504	2468	970	934	940	926	785/770/765	745	585	580	

Tab. 11. Raman-Daten für festes  $M_2[B_{12}H_{12}]$  (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> – Cs<sup>+</sup>).

unterscheiden sind. Am deutlichsten macht sich die Symmetrie-Erniedrigung im Bereich der B-B-Valenzund B-B-H-Deformationsschwingungen unterhalb von 1000 cm<sup>-1</sup> bemerkbar. Beispielsweise sind die Raman-Banden der fünffach entarteten Moden der Rasse H<sub>g</sub> bei 955 ( $v_{B-B}$ ) und 580 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{B-B-H}$ ) im Spektrum der wäßrigen Lösung von K<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] nur einfach vertreten, während sie für die kristalline Verbindung bei 973 und 945 cm<sup>-1</sup> bzw. 594 und 582 cm<sup>-1</sup> (jeweils Rassen  $E_g$  und  $F_g$ ) doppelt sind. Hinzu kommt in diesem Bereich eine weitere B-B-Streckschwingung der Rasse Gg, die im Idealfall der Ikosaedersymmetrie zwar inaktiv ist (berechnete Werte: 995 [19, 23] bzw. 975 cm<sup>-1</sup> [23, 24]), bei Th-Symmetrie aber zwei Raman-aktive Schwingungen der Rassen Ag und Fg fordert, die sich als schwache Begleiter der genannten Linie bei 945 cm<sup>-1</sup> um 951 sowie 937 cm<sup>-1</sup> noch zu erkennen geben (Tab. 11). Zumindest in diesem Wellenzahlenbereich läßt sich also die nach Th reduzierte Clustersymmetrie mit Hilfe der Schwingungsspektren bestätigen.

Wenig aufschlußreich ist hingegen der Bereich der B-H-Valenzschwingungen. Auch hier sollte die Gegentaktvibration der Rasse Hg (2470 cm<sup>-1</sup>) eine Aufspaltung zeigen, doch ist im Festkörper-Spektrum lediglich eine geringfügige Bandenverbreiterung (2491  $\text{cm}^{-1}$ ) zu beobachten. Die inaktive, zu 2470 [19,23] bzw. 2496 cm<sup>-1</sup> [23,24] berechnete  $F_{2u}$ -Vibration des unverzerrten  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Ikosaeders wird beim Übergang zu Th-Symmetrie als IR-aktive Fu-Mode erwartet. Ob dieser Schwingung die schwach ausgeprägte Schulter bei 2470 cm<sup>-1</sup> der Hauptbande bei 2484 cm<sup>-1</sup> (Tab. 10) angehört ( $F_{1u}(I_h) \rightarrow F_u(T_h)$ ), ist nicht sicher, obgleich das IR-Spektrum der isotypen Rubidium- und Caesium-Verbindung ein völlig analoges Bild zeigt und damit die vorgeschlagene Zuordnung stützt (Abb. 7, oben).

Sehr deutliche, zum Teil sogar mehrfache Bandenaufspaltungen sind hingegen in den Festkörper-Spektren (IR und Raman) der schweren Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Halogenide  $M_3X$ -[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] (M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> - Cs<sup>+</sup> und X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> - I<sup>-</sup>) auch für die B-H-Streckschwingungen zu beobachten (Abb. 7 und 8, *unten*) und mit einer weiteren



Abb. 8. Raman-Spektren von  $Rb_2[B_{12}H_{12}]$  (*oben*) und  $Rb_3Br[B_{12}H_{12}]$  (*unten*) im Bereich zwischen 2800 und 300 cm<sup>-1</sup>.

Erniedrigung der Clustersymmetrie von T<sub>h</sub> nach D<sub>3d</sub> (oder noch geringer) zu interpretieren. Für die genannten B–H-Valenzschwingungen, auf die sich unsere nachfolgende Diskussion beschränkt, läßt sich theoretisch ein Aufspaltungsmuster vorhersagen (Tab. 12). In den Spektren der Halogenide werden im B–H-Valenzschwingungsbereich zwar nicht immer drei IR-Banden oder vier Raman-Linien gefunden, im Gegensatz zu früheren spektroskopischen Studien [4,5] besteht aber eine signifikante Frequenzverschiebung um etwa 6–20 Wellenzahlen in Abhängigkeit von der Masse (oder Größe) sowohl des Alkalimetall-

Schwingung für [B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup>	I <sub>h</sub>			T <sub>h</sub>			D <sub>3d</sub>		
	Rasse	(IR)/(RE)		Rasse	(IR)/(RE)		Rasse	(IR)/(RE)	
v.,s"B-H-Gleichtakt	Ag	(-/p)	$\rightarrow$	Ag	(-/p)	$\rightarrow$	A <sub>1g</sub>	(-/p)	
v <sub>"s"</sub> B–H-Gegentakt	Hg	$\left(-/dp\right)$		Eg	$\left(-/dp\right)$	$\rightarrow$	Eg	$\left(-/dp\right)$	
							$A_{1g}$	(-/p)	
				Fg	$\left(-/dp\right)$		Eg	$\left(-/dp\right)$	
							$A_{2u}$	(a/-)	
v <sub>,,as</sub> "B–H-Gleichtakt	F <sub>1u</sub>	(a/-)	$\rightarrow$	Fu	(a/-)		$E_u$	(a/—)	
							$A_{1u}$	(-/-)	
v <sub>,,as</sub> "B–H-Gegentakt	F <sub>2u</sub>	(-/-)	$\rightarrow$	F <sub>u</sub>	(a/-)		$E_{u}$	(a/-)	

Cs <sub>3</sub> Cl	$[B_{12}H_{12}]$	Cs <sub>3</sub> Br	$[B_{12}H_{12}]$	Cs <sub>3</sub> I[]	$B_{12}H_{12}$ ]	Zuordnung	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	(D <sub>3d</sub> -Rassen)	)
-	2527 s	-	2519 s	-	2502 s	vB-H-Gleichtakt	$(A_{1g})$
-	2514 sh	_	2505 sh	_		vB-H-Gegentakt	$(A_{1g})$
	2508 s		2498 s		2479 ms		e
2505 sh	_	2501 sh	_	2480 sh	-	vB–H	(E <sub>u</sub> )
2498 s		2498 s		2471 s		vB–H	(A <sub>2u</sub> )
-	2479 w, sh	-	2471 w, sh	-	2456 w, sh	vB–H	$(E_g)$
	2475 mw, b		2466 m		2450 m, b		
2468 s	_	2461 s, b	_	2445 s, b	_	vB–H	$(E_u)$
-	2465 ms	_	2457 ms	-	2442 s	vB–H	$(E_g)$
-	748 vs	-	746 vs	-	743 vs	vB–B	$(A_{1g})$
Rb <sub>3</sub> Cl	$[B_{12}H_{12}]$	Rb <sub>3</sub> Br	$[B_{12}H_{12}]$	Rb <sub>3</sub> I[]	$B_{12}H_{12}$ ]		
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman		
-	2544 s	-	2534 s	-	2516 s	vB-H-Gleichtakt	$(A_{1g})$
-		-		-		vB–H-Gegentakt	$(A_{1g})$
	2527 s		2516 ms		2494 ms		
2528 sh	_	2515 sh	_	2495 sh	_	vB–H	$(E_u)$
2518 s		2507 s		2486 s		vB–H	(A <sub>2u</sub> )
-		-		-		vB–H	(E <sub>g</sub> )
	2479 m, b		2473 m, b		2464 m, b		-
2475 ms	-	2470 s, b	-	2459 s, b	_	vB–H	$(E_u)$
_	2471 ms	-	2465 ms	-	2454 s	vB–H	$(E_g)$
-	751 vs	-	749 vs	-	746 vs	vB–B	$(A_{1g})$
		K <sub>3</sub> Br[	$B_{12}H_{12}$ ]	K <sub>3</sub> I[E	$B_{12}H_{12}$ ]		
		IR	Raman	IR	Raman		
		-	2544 s	-	2524 s	vB–H-Gleichtakt	$(A_{1g})$
		-		-		vB–H-Gegentakt	$(A_{1g})$
			2527 s		2504 ms		-
		2530 sh	-	2507 sh	_	vB–H	$(E_u)$
		2520 s		2498 s		vB–H	(A <sub>2u</sub> )
		-		-		vB–H	$(E_g)$
			2479 ms, b				-
		2476 s	_	2472 s	_	vB–H	(E <sub>u</sub> )
		-	2472 ms	-	2466 ms, b	vB–H	(E <sub>g</sub> )
		-	751 vs	-	748 vs	vB–B	$(A_{1g})$

Tab. 12. Theoretisches Aufspaltungsmuster für die B-H-Valenzschwingungen der  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen in  $M_3X[B_{12}H_{12}]$  ( $M^+ = K^+ - Cs^+$ ;  $X = Cl^- - l^-$ ).

Tab. 13. B–H-Valenzschwingungsfrequenzen der  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen in den festen  $M_3X[B_{12}H_{12}]$ -Salzen  $(M^+ = K^+ - Cs^+; X = Cl^- - I^-)$  sowie deren  $B_{12}$ -Pulsation (in cm<sup>-1</sup>).

Es bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, ms = mittel bis stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sh = Schulter.

Kations als auch des Halogenid-Anions (vgl. Tab. 13). Erwähnenswert ist noch, daß die beiden zuvor genannten B–B-Skelettschwingungen bei 955 (Rasse  $H_g$ ) und 965 cm<sup>-1</sup> (Rasse  $G_g$ ) beim Übergang zur postulierten  $D_{3d}$ -Symmetrie für das  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion insgesamt fünf Raman-Linien ergeben, die z. B. für Cs<sub>3</sub>Br[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] bei 974, 959, 950, 945 und 937 cm<sup>-1</sup> tatsächlich auch beobachtet werden können und den Rassen A<sub>1g</sub> (2×) sowie E<sub>g</sub> (3×) angehören. Eine weitere, theoretisch zu erwartende Mode der Rasse  $A_{2g}$  ist dagegen inaktiv. Die entsprechenden Werte für  $Cs_3Cl[B_{12}H_{12}]$  sind um 3–4 Wellenzahlen zu höheren, die für  $Cs_3I[B_{12}H_{12}]$  um 5–7 cm<sup>-1</sup> zu tieferen Werten verschoben. Außerdem ist bei keiner der hier vermessenen  $M_3X[B_{12}H_{12}]$ -Spezies  $(M^+ = K^+ - Cs^+ \text{ und } X^- = Cl^- - I^-)$  eine Raman-Linie von hoher Intensität im Bereich unterhalb von 100 cm<sup>-1</sup> zu finden, die bei den halogenidfreien Vorstufen  $M_2[B_{12}H_{12}]$  (M = K - Cs) für M = K mit 92 (94 cm<sup>-1</sup> [22]), für M = Rb mit 68 cm<sup>-1</sup> und für M = Cs mit 57 (58 cm<sup>-1</sup> [22]) der Kation-Anion-Schwingung zugeordnet werden kann.

#### Dank

Wir danken Herrn Dr. Falk Lissner für die Einkristallmessungen, Herrn Christof Schneck für die DTA/TG-Untersuchungen, Herrn Helmut Lenz für die IR- und Raman-Spektren sowie dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), im Rahmen des Graduiertenkollegs "Moderne Methoden der magnetischen Resonanz in der Materialforschung" an der Universität Stuttgart, für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln.

- I. Tiritiris, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. 629, 1390 (2003).
- [2] I. Tiritiris, Th. Schleid, K. Müller, W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 323 (2000).
- [3] K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, V. K. Trunov, O. G. Karpinskii, G. S. Klimchuk, S. I. Uspenskaya, Yu. V. Oboznenko, Russ. J. Inorg. Chem. 22, 1744 (1977).
- [4] N. T. Kuznetsov, G. S. Klimchuk, Russ. J. Inorg. Chem. 16, 619 (1971).
- [5] N.T. Kuznetsov, G.S. Klimchuk, O.A. Kananaeva, K.A. Solntsev, Russ. J. Inorg. Chem. 21, 505 (1976).
- [6] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS: Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur als Version X-SHAPE (V-1.06, Fa. Stoe, Darmstadt, 1999), Karlsruhe (1993), Gießen (1995).
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXS-86: Programm zur Bestimmung von Kristallstrukturen aus Röntgenbeugungsdaten, Göttingen (1986).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXL-93 und SHELXL-97: Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Röntgenbeugungsdaten, Göttingen (1993, 1997).
- [9] Fa. Crystal Impact GbR, DIAMOND (V-2.1 d): Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen, Bonn (2000).
- [10] Fa. Netzsch-Gerätebau GmbH, NETZSCH TA: Thermoanalysen-Software für MS-Windows, Selb (1999).

- [11] Th. Hahn, A.J.C. Wilson (eds), International Tables for Crystallography, Vol. C, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, Boston, London (1992).
- [12] S. Geller, B. Bala, Acta Crystallogr. 9, 1019 (1956).
- [13] P. Cortona, Phys. Rev. B 46, 2008 (1992).
- [14] M. Blackman, I. H. Khan, Proc. Phys. Soc. 77, 471 (1961).
- [15] G. Bartlett, I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 43, 84 (1921).
- [16] T. Pilati, A. Forni, J. Appl. Crystallogr. 31, 503 (1998).
- [17] Yu. A. Abramov, V. G. Tsirel'son, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov, I. D. Brown, Acta Crystallogr. **B** 51, 942 (1995).
- [18] E. L. Muetterties, R. E. Merrifield, H. C. Miller, W. H. Knoth, J. Downing, J. Am. Chem. Soc. 84, 2506 (1962).
- [19] W. Weber, M. F. Thorpe, J. Phys. Chem. Solids 36, 967 (1975).
- [20] M. Abdul-Fattah, I.S. Butler, Can. J. Spectrosc. 22, 110 (1977).
- [21] L.L. Boyle, Y.M. Parker, Mol. Phys. 39, 95 (1980).
- [22] L. A. Leites, S. S. Bukalov, A. P. Kurbakova, M. M. Kaganski, Yu. L. Gaft, N. T. Kuznetsov, I. A. Zakharova, Spectrochim. Acta **38 A**, 1047 (1982).
- [23] S.J. Cyvin, B. N. Cyvin, T. Mogstad, Spectrochim. Acta 42 A, 985 (1986).
- [24] B. N. Cyvin, J. Brunvoll, S. J. Cyvin, Spectrosc. Lett. 17, 569 (1984).