

- [17] W. Bronger, P. Böttcher, Z. Anorg. Allg. Chem. 390, 1 (1972).
- [18] W. Bronger, P. Böttcher, U. Hendriks, unveröffentlicht.
- [19] W. Bronger, U. Hendriks, Rev. Chim. Miner., im Druck.
- [20] P. Müller, W. Bronger, Z. Naturforsch. B 34, 1264 (1979).
- [21] K. Klepp, H. Boller, Monatsh. Chem., im Druck.
- [22] J. W. Boon, C. H. MacGillivray, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 61, 910 (1942).
- [23] W. Bronger, Z. Anorg. Allg. Chem. 359, 225 (1968).
- [24] W. Bronger, P. Müller, J. Less-Common Met. 70, 253 (1980).
- [25] W. Bronger, J. Eyck, W. Rudorff, A. Stössel, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 1 (1970).
- [26] W. Bronger, unveröffentlicht.
- [27] H. P. Nissen, K. Nagorny, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 99, 14 (1976).
- [28] D. B. Brown, J. A. Zubiete, P. A. Vella, J. T. Wroblewski, T. Watt, W. E. Hatfield, P. Day, Inorg. Chem. 19, 1945 (1980).
- [29] Ch. Burschka, Z. Anorg. Allg. Chem. 463, 65 (1980).
- [30] Ch. Burschka, Z. Naturforsch. B 34, 675 (1979).
- [31] Ch. Burschka, Z. Naturforsch. B 34, 396 (1979).
- [32] W. Bronger, H. J. Miesen, M. Spangenberg, unveröffentlicht.
- [33] W. Bronger, M. Spangenberg, J. Less-Common Met., im Druck.
- [34] M. Spangenberg, W. Bronger, Angew. Chem. 90, 382 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 368 (1978).
- [35] W. Bronger, O. Günther, J. Huster, M. Spangenberg, J. Less-Common Met. 50, 49 (1976).
- [36] J. Huster, W. Bronger, J. Solid State Chem. 11, 254 (1974).
- [37] W. Bronger, J. Huster, J. Less-Common Met. 23, 67 (1971).
- [38] W. Bronger, O. Günther, J. Less-Common Met. 27, 73 (1972).
- [39] O. Günther, W. Bronger, J. Less-Common Met. 31, 255 (1973).
- [40] W. Rudorff, A. Stössel, V. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 264 (1968).
- [41] M. Potel, R. Chevreil, M. Sergent, M. Decroux, O. Fischer, C. R. Acad. Sci. 288, 429 (1979).
- [42] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, Angew. Chem. 85, 742 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 694 (1973).
- [43] F. A. Cotton, T. E. Haas, Inorg. Chem. 3, 10 (1964).
- [44] L. H. Guggenberger, A. W. Sleight, Inorg. Chem. 8, 2041 (1969).
- [45] O. K. Andersen, W. Klose, H. Nohl, Phys. Rev. B 17, 1209 (1978).
- [46] H. Lueken, W. Brüggemann, W. Bronger, J. Fleischhauer, J. Less-Common Met. 65, 79 (1979).
- [47] C. M. Plug, Dissertation, Universität Leiden 1977.
- [48] P. Vits, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1975.
- [49] R. Ballestracci, E. F. Bertaut, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 87, 512 (1964).
- [50] R. Ballestracci, E. F. Bertaut, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 88, 207 (1964).
- [51] K. R. Lea, M. J. M. Leask, W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962).
- [52] J. H. Van Vleck: The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. Oxford University Press, London 1932.
- [53] J. H. Van Vleck, Rev. Math. Fis. Teórica, Universidad Nacional de Tucumán 14, 189 (1962).
- [54] P. M. Levy, Phys. Rev. 177, 509 (1969).
- [55] P. M. Levy in D. J. Craik: Magnetic Oxides. Part 1. Wiley-Interscience, New York 1975, S. 181 ff.
- [56] D. Raj, S. P. Puri, J. Chem. Phys. 50, 3184 (1969).
- [57] C. A. Taft, D. Raj, J. Danon, J. Phys. (Paris) Colloq. C6, 35, 241 (1974).
- [58] H. P. Nissen, K. Nagorny, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 95, 301 (1975).
- [59] D. Schmitz, W. Bronger, Z. Naturforsch. B 30, 491 (1975).
- [60] W. Bronger, P. Müller, unveröffentlicht, vgl. P. Müller, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1980.
- [61] P. Gütlich, J. Ensling, persönliche Mitteilung.

Kondensierte Metall-Cluster

Von Arndt Simon^[*]

Professor Wilhelm Klemm zum 85. Geburtstag gewidmet

Die Chemie der Metalle in niederen Oxidationsstufen ist durch das vielfältige Auftreten von Metall-Clustern geprägt, die in Molekülstrukturen leicht erkennbar sind. Sehr viele metallreiche Verbindungen der Übergangsmetalle mit p-Elementen (3. bis 6. Hauptgruppe) sind ähnlich wie die niederen Halogenide dieser Metalle aus gleichartigen Metall-Clustern aufgebaut. Die Cluster sind jedoch miteinander durch Metall-Metall-Bindungen verknüpft (kondensiert). In besonderem Maße wird dieses Aufbauprinzip bei den neuartigen niederen Halogeniden der Lanthanoide beobachtet.

1. Einleitung

Übergangsmetalle in niederen Oxidationsstufen bilden mit Hauptgruppenelementen Verbindungen, deren Zusammensetzung unter dem Blickwinkel gängiger Valenzvorstellungen ungewöhnlich ist. Vor allem bei 4d- und 5d-Elementen dienen die in niederen Oxidationsstufen am Metallatom verbliebenen Valenzelektronen zur Bildung von Metall-Metall-Bindungen. Mit dem Auftreten von M—M-Bindungen hängt auch die Zufälligkeit ganzzahliger niederer Oxidationsstufen bei vielen Übergangsmetallen zusammen, die eine weitgehende Ablösung des früher allgemein üblichen Ordnungsschemas der einfachen Verbindungen dieser Elemente nach

Oxidationszahlen durch eines nach Strukturelementen bewirkt hat.

M—M-Bindungen können auf wenige direkt miteinander verknüpfte Atome beschränkt sein und damit zu deutlich gegeneinander abgegrenzten Gruppen („Clustern“) führen. Derartige Cluster treten in diskreten Molekülen oder in über Liganden verbrückten „quasi-molekularen“ Einheiten auf. Häufig findet man auch unendlich ausgedehnte Bereiche mit aneinander gebundenen Metallatomen. Die Verbindungen mit „isolierten“ Clustern, die Gegenstand einer beeindruckend großen Zahl von Untersuchungen der letzten zwanzig Jahre sind, wurden in einer Reihe von Übersichtsartikeln behandelt^[1–15] und haben auch Eingang in die Lehrbücher der Anorganischen Chemie gefunden.

Im folgenden werden die Strukturzusammenhänge zwischen derartigen Clusterverbindungen und den Verbindungen mit unendlich ausgedehnten M—M-verknüpften Bin-

[*] Prof. Dr. A. Simon
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

dungsbereichen betrachtet, wie sie bei metallreichen Verbindungen der Übergangsmetalle und Lanthanoide (Ln) mit Elementen der siebten bis dritten Hauptgruppe auftreten.

Besonders günstige Bedingungen für die Bildung von Metall-Clustern liegen dann vor, wenn das an der Verbindung beteiligte Nichtmetall den Metallatomen einerseits möglichst viele Valenzelektronen beläßt und andererseits in hinreichend hohem Anteil enthalten ist, um die Cluster vollständig zu umhüllen. Daher ist die M—M-Bindung besonders eingehend an isolierten Clustern bei den Halogeniden der Übergangsmetalle untersucht worden. In Verbindungen von Übergangsmetallen mit Elementen der 6. bis 3. Hauptgruppe sind dagegen beide genannten Bedingungen nur noch in Grenzen gleichzeitig erfüllt: Hohe Valenzelektronenkonzentration (VEK) der Metalle setzt hier niedrige Gehalte an Nichtmetall voraus, so daß die resultierenden Metall-Cluster keine isolierten, leicht erkennbaren Einheiten sind. Metallreiche Übergangsmetall-Verbindungen mit den genannten Elementen sind daher in der Regel durch unendlich ausgedehnte Bereiche mit Metall-Metall-Bindungen charakterisiert. Die Anordnung der Metallatome um die Nichtmetallatome wird dadurch zum auffälligen Strukturmerkmal. Die Strukturchemie metallreicher Verbindungen der Übergangsmetalle mit Elementen der 6. bis 3. Hauptgruppe ist daher wiederholt zusammenfassend vor allem unter dem Aspekt charakteristischer Umgebungen der Nichtmetallatome und der speziellen Verknüpfungen der Koordinationspolyeder betrachtet worden^[16, 18]. Die auch in diesen Verbindungen besonders wichtige Wechselwirkung der M-Atome wurde vergleichsweise wenig beachtet^[18, 19], obwohl deren eminente Bedeutung für die Strukturchemie der Halogenide längst erkannt war. Es erwies sich in der Tat, daß Atomanordnungen, wie sie von Metall-Clustern in Halogeniden bekannt sind, auch in vielen metallreichen Verbindungen von Übergangsmetallen mit mehrwertigen Nichtmetallen eine bedeutende Rolle spielen. Das zugrunde liegende Prinzip ist einfach: Reicht die Zahl der Nichtmetallatome in einer Verbindung nicht für eine vollständige Umhüllung der Metall-Cluster aus, so sind diese durch direkte M—M-Bindungen miteinander verknüpft („kondensiert“).

Diese Cluster-Kondensation ähnelt dem schrittweisen Übergang von Benzol über zunehmend kohlenstoffreichere Polycyclen bis hin zum Graphit. Es besteht ferner eine Verwandtschaft mit der Strukturchemie der Silicate, die durch unterschiedliche Bindungsverbände kondensierter SiO₄-Tetraeder geprägt ist. Allerdings zeigt gerade dieser Vergleich die zu erwartenden Schwierigkeiten im Konzept kondensierter Cluster: Durch das praktisch ausschließliche Auftreten von SiO₄-Tetraedern und deren Verknüpfung über Ecken sind die Strukturprinzipien bei Silicaten vergleichsweise einfach; dagegen findet sich die Vielfalt der isolierten Metall-Cluster auch in Systemen mit kondensierten Clustern. Darüber hinaus variiert die Art der Verknüpfung, und schließlich sind die Atom-Abstände in Metall-Clustern sehr variabel. Diese Probleme erklären das lange Zögern bei der ausführlichen Mitteilung des noch qualitativen Konzepts^[20–24] kondensierter Metall-Cluster. Ermutigend wirkten aber nicht zuletzt Ergebnisse der jüngsten Zeit: Inzwischen sind Verbindungen mit zwei und drei kondensierten Mo₆S_x-Clustern als Zwischenstufen auf dem Weg zur unendlichen Mo₃S₃-Kette bekannt (vgl. Abschnitt 3.3), und die neuartige Chemie metallreicher Halogenide der Elemente Sc und Y sowie der

Lanthanoide läßt sich mit diesem Konzept (vgl. Abschnitt 3.2.2) lückenlos erklären.

Der vorliegende Beitrag verfolgt zwei Ziele: Einerseits wird versucht, durch Berücksichtigung charakteristischer M—M-Kontakte (neben M—X-Kontakten) die Strukturen einer umfangreichen Gruppe metallreicher Verbindungen der Übergangsmetalle einheitlich zu beschreiben, andererseits sollen Gemeinsamkeiten zwischen den Teilgebieten „Molekülchemie“ und „Festkörperchemie“ der Anorganischen Chemie gezeigt werden. Mit diesem Versuch verbindet sich die Hoffnung, einen Zugang zum Verständnis eines wichtigen Stoffgebiets zu schaffen, das Molekülverbindungen, Koordinationsverbindungen und intermetallische Phasen gleichermaßen berührt.

2. Ansätze im Konzept kondensierter Cluster

Welche Randbedingungen bestimmen das Vorliegen eines speziellen isolierten Metall-Clusters? Diese Frage ist mehrfach bearbeitet worden, besonders für Carbonylmetall- und Organometall-Verbindungen^[25–27]. Im Hinblick auf die hier behandelten Verbindungen sollen nur einige qualitative Aspekte von Halogeno-Cluster-Verbindungen betrachtet werden. Dazu ist in Abbildung 1 für einige binäre Neutralverbindungen und Anionen die Zahl der Valenzelektronen

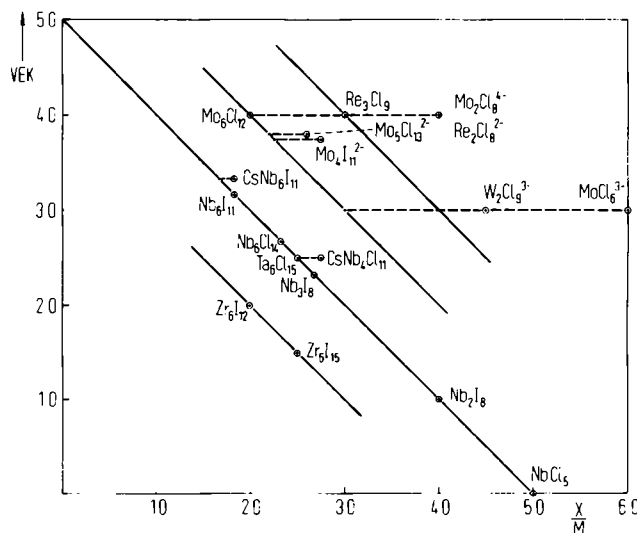


Abb. 1. Einfluß von Valenzelektronen-Konzentration am Metallatom (VEK) und Nichtmetall/Metall-Verhältnis (X/M) auf die Größe der Metall-Cluster in Halogeniden der Elemente Zr, Nb, Ta, Mo, W, Re (Diskussion siehe Text).

am Metallatom (VEK), welche für M—M-Verbindungen zur Verfügung stehen, gegen das Verhältnis (X/M) von Halogen- zu Metallatomen aufgetragen. In der ionischen Grenz-betrachtung ergibt sich der VEK-Wert für die Verbindung aus dem Wert des jeweiligen freien Metalls (VEK₀) nach:

$$\text{VEK} = \text{VEK}_0 - n \cdot (X/M)$$

Diese Gleichung gilt für die Halogenide (n = 1) allgemein, für die Chalkogenide (n = 2) noch mit Einschränkungen. Zu anderen „Zählweisen“ ergeben sich allerdings grundlegende Unterschiede^[28]. Eine Übertragung dieses einfachen Ansatzes auf Verbindungen von Übergangsmetallen mit Elementen der 5. und 4. Hauptgruppe ist sicher kaum noch möglich. Durchweg wird jedoch das X-Atom der anionische Partner bleiben, und es verhält sich nach den im folgenden Abschnitt

besprochenen Zusammenhängen strukturell auch weitgehend wie ein Chalkogen-Atom.

Anhand der in Abbildung 1 exemplarisch aufgeführten Verbindungen können folgende triviale Schlüsse gezogen werden:

a) Die Erniedrigung der Oxidationsstufe – und damit die Erhöhung der VEK – eines Übergangsmetalls führt für Halogenide auf Geraden mit der Steigung $\alpha = -1$ (ausgezogene Linien) zu größer werdenden Metall-Clustern: In NbCl_5 liegen isolierte Nb-Atome^[29], in $\alpha\text{-Nb}_2\text{I}_8$ Nb_2 -Paare^[30] und in Nb_3I_8 Nb_3 -Cluster vor^[31]. Nb_6F_{15} ^[32] und $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ ^[33] enthalten M_6X_{12} -Cluster, die auch in $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ ^[34] auftreten. Bei weiterer Erniedrigung der Oxidationszahl finden sich schließlich in Nb_6I_{11} ^[35] und $\text{CsNb}_6\text{I}_{11}$ ^[36] M_6X_8 -Cluster. Dabei ist interessant, daß der M_6X_8 -Cluster nur in einem kleinen Feld von Abbildung 1 auftritt. Als isolierter Cluster entsteht er bei Zr nicht mehr, da die VEK zu niedrig ist; bei den Re-Halogeniden sind X/M und die VEK dagegen zu groß. Erwartungsgemäß tritt jedoch der Re_6S_8 -Cluster auf^[37]. Im Gegensatz zum M_6X_8 -Cluster erweist sich der M_6X_{12} -Cluster als wenig empfindlich bezüglich der VEK: Er kommt sowohl bei sehr niedrigen Werten in Zr_6I_{12} und Zr_6I_{15} ^[38] als auch bei extrem hohen Werten in $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ ^[39] und entsprechenden Pd-Halogeniden (ohne M–M-Bindungen) vor. Nach MO-Rechnungen^[40,41] können in diesem Cluster sechzehn Elektronen (VEK = 2.67) bindend sein. Bei diesen Metallen ist offenbar ein niedriger X/M-Wert für die Bildung der M_6X_{12} -Cluster wichtiger als spezielle VEK-Werte.

Deutlich läßt sich der Einfluß der VEK bei einem Vergleich der Verbindungen Nb_3Br_8 ^[31], Nb_3Se_4 ^[50] und Mo_6Se_8 ^[51] erkennen: In Nb_3Br_8 und Nb_3Se_4 liegen bei gleicher VEK trigonale Nb_3 -Cluster vor; die scheinbar formelgleiche Verbindung Mo_6Se_8 enthält (bei höherer VEK) isolierte Mo_6Se_8 -Cluster.

b) Der beherrschende Einfluß des X/M-Verhältnisses auf die Cluster-Größe wird aus den Beispielen in Abbildung 1 deutlich. An sich ist dieser Einfluß selbstverständlich, da mit zunehmender Cluster-Größe die Zahl der durch Metallatome koordinierbaren Nichtmetallatome abnimmt. Einige Beispiele demonstrieren anschaulich den Cluster-Abbau durch Erhöhung des X/M-Verhältnisses: Bei gleicher VEK wie in Nb_6F_{15} und $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ liegen in $\text{CsNb}_6\text{Cl}_{11}$ ^[42] nur Nb_4 -Gruppen vor. Im Fall des zweiwertigen Molybdäns tritt bei Erhöhung des X/M-Wertes anstelle des sehr stabilen M_6X_8 -Clusters das dimere Anion^[43] $\text{Mo}_2\text{X}_8^{4-}$ auf, in dem die hohe VEK wie im isoelektronischen $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$ -Ion zur Vierfachbindung zwischen den M-Atomen führt^[44]. Die Metallatome im Mo_6X_8 - und im W_6X_8 -Cluster lassen sich zwar bis zur Oxidationszahl +3 oxidieren^[45,46], doch die Produkte sind thermodynamisch nicht stabil. $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{Mo}_5\text{Cl}_{13}$ ^[47] und $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{Mo}_4\text{I}_{11}$ ^[48] enthalten Cluster, die sich durch Wegnahme von einem bzw. zwei Mo-Atomen aus dem Mo_6X_8 -Cluster ableiten. In K_3MoCl_6 ist die „Verdünnung“ des Übergangsmetalls so groß, daß trotz des hohen VEK-Wertes (3) keine M–M-Bindung mehr möglich ist^[49].

Bei der Betrachtung der Strukturen von Nb_3Br_8 und Nb_3Se_4 wird ein Problem erkennbar, das eine bedeutende Rolle bei später behandelten Systemen mit kondensierten Metall-Clustern spielt: Die M–M-Abstände innerhalb eines Clusters sind sehr variabel. Dies gilt bereits für isolierte Cluster, besonders jedoch für solche, die zusätzlich Bindungen zu nicht zum Cluster gehörenden M-Atomen bilden können.

Im Halogenid Nb_3Br_8 sind drei NbBr_6 -Oktaeder über gemeinsame Kanten verknüpft (Abb. 2a). Die M–M-Bindung ist an der Verschiebung der Nb-Atome zum Cluster-Zentrum erkennbar. Beeinflusst durch die jeweils den Cluster umgebenden Halogenatome betragen die Nb–Nb-Abstände in Nb_3Cl_8 ^[52], Nb_3Br_8 ^[31] bzw. Nb_3I_8 ^[31] 281, 288 bzw. 300 pm. Es liegt nahe, die Variation der Bindungslängen auf den Matrixeffekt der unterschiedlich großen Halogenatome zurückzuführen.

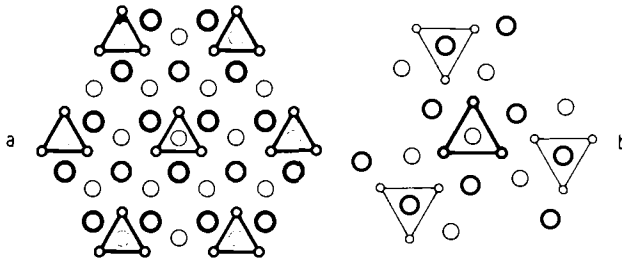


Abb. 2. Vergleich repräsentativer Ausschnitte der Strukturen von a) Nb_3Br_8 und b) Nb_3Se_4 . Die Strichstärken bezeichnen die Höhen der Atome relativ zur Zeichenebene (große Kreise: X-Atome). In Nb_3Br_8 liegen trigonale Nb_3 -Gruppen mit kurzen Nb–Nb-Abständen in einer Umgebung von drei kantenverknüpften X_6 -Oktaedern vor; in Nb_3Se_4 sind die Nb–Nb-Abstände in der durch drei flächenverknüpften X_6 -Oktaeder umgebenen Nb_3 -Gruppe aufgeweitet und besonders kurz zu den über Kantenverknüpfungen angeschlossenen Nachbargruppen.

Das Chalkogenid Nb_3Se_4 enthält drei über gemeinsame Flächen verknüpfte NbSe_6 -Oktaeder mit gleichfalls trigonalen Nb_3 -Gruppen (Abb. 2b). Die resultierenden $\text{Nb}_3\text{Se}_{11}$ -Gruppen sind aber über Oktaeder-Kanten mit umliegenden gleichartigen Gruppen verbunden, und die Nb-Atome sind jeweils in die Richtungen der gemeinsamen Kanten – wie in den Halogeniden Nb_3X_8 – verschoben. Dies führt jedoch bei Nb_3S_4 ^[53], Nb_3Se_4 ^[50] und Nb_3Te_4 ^[54] zur Aufweitung der Nb_3 -Gruppen auf 337, 347 bzw. 365 ppm, während sich besonders kurze Nb–Nb-Abstände zwischen Atomen der eng benachbarten Nb_3 -Gruppen bilden (288, 280 bzw. 297 pm). Der Befund läßt sich mit einer besseren Orbital-Überlappung der Nb-Atome über die Kanten der Koordinationsoktaeder erklären^[55].

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß Verbindungen mit isolierten M_6X_8 - oder M_6X_{12} -Clustern in Abbildung 1 die Begrenzungen zu niedrigen Werten von X/M bilden. Es war daher zu vermuten, daß Cluster des M_6X_8 -Typs bei weiterer Erniedrigung des X/M-Verhältnisses ihre Bedeutung als Baueinheiten beibehalten. In der Tat wird diese Annahme durch die schrittweise Kondensation von M_6X_8 -Clustern eindrucksvoll bestätigt (vgl. Abschnitt 3.3).

Die Struktur von Nb_3Se_4 macht deutlich, daß Cluster bei der Analyse der Strukturprinzipien metallreicher Übergangsmetall-Verbindungen auch dann beachtet werden sollten, wenn die zugehörigen M–M-Abstände nicht die kürzesten in der Struktur sind. Natürlich ist bei diesem Vorgehen die Gefahr einer Schematisierung gegeben, die zum strukturbestimmenden Phänomen der chemischen Bindung wenig Bezug hat. Es ist jedoch mit aller Deutlichkeit festzuhalten, daß jede Struktursystematik von idealisierten Strukturen ausgeht. Dies gilt für das Frank-Kasper-Konzept^[56] ebenso wie für „Gitterkomplexe“^[57] oder „chemical twinning“^[58]. Die Idealstruktur relaxiert, und nur diese relaxierte Struktur wird beobachtet. Umgekehrt ist in der daraus konstruierten Idealstruktur bereits ein erheblicher Anteil Interpretation enthalten. Für die Beachtung der Topologie der Cluster auch bei großen M–M-Abständen – sprechen zwei Argu-

mente. Zum einen ist die Beschreibung der chemischen Bindung im isolierten Cluster nur unter Einschluß der X-Atome möglich. Diese Mehrzentrenbindungen sind auch im kondensierten System von Bedeutung, sofern die geometrische Anordnung um den Metall-Cluster prinzipiell erhalten geblieben ist. Zum anderen gibt es keine allgemein gültigen Beziehungen zwischen Atomabstand und Bindungsgrad. Gängige Vorstellungen^[59] sind beispielsweise bei metallreichen Alkalimetalloxiden^[60] und Erdalkalimetallnitriden^[61] ins Gegenteil verkehrt: Die Abstände zwischen aneinander gebundenen M-Atomen sind bei weitem größer als die Abstände zwischen nicht miteinander verbundenen M-Atomen.

3. Prinzipien der Cluster-Kondensation

Bis zu X/M-Verhältnissen von 1.33 bzw. 2.00 sind M_6X_8 - bzw. M_6X_{12} -Cluster als isolierte Einheiten möglich. Nach Abschnitt 2 kann man verstehen, daß diese Cluster auch bei weiterer Erniedrigung von X/M als Baueinheiten beibehalten werden. Der vorliegende Beitrag behandelt daher besonders Verbindungen, die kondensierte M_6 -Gruppen enthalten, und geht abschließend auf einige weitere kondensiert-vorliegende Cluster-Arten ein. Es ist klar, daß damit nur ein Teilbereich der Verbindungen mit kondensierten Clustern angesprochen wird.

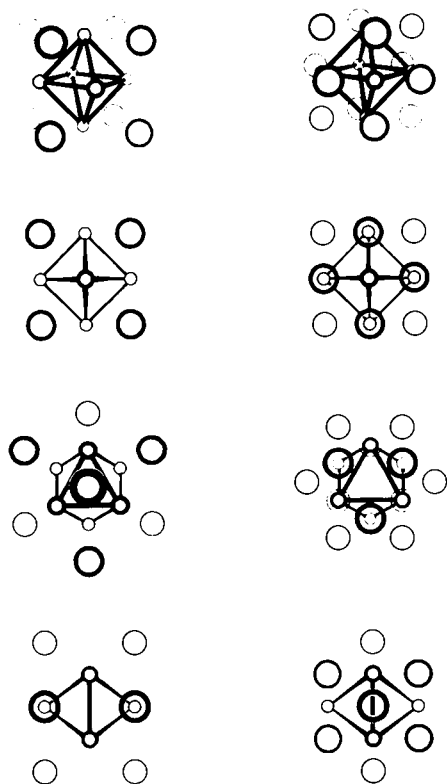


Abb. 3. M_6X_8 - und M_6X_{12} -Cluster in räumlicher Darstellung (oben) und in Projektionen längs der 4-, 3- und 2-zähligen Achse (unten).

In Abbildung 3 sind die M_6X_8 - und M_6X_{12} -Cluster zur Erklärung der hier benutzten graphischen Darstellung räumlich und in mehreren Projektionsrichtungen wiedergegeben. Die „Verschmelzung“ mehrerer M_6 -Cluster hat stets zur Folge, daß auch die X-Atome jeweils mehreren Clustern zugeordnet sind. Positionen, die im isolierten Cluster mit X-Atomen besetzt sind, können häufig aus räumlichen Gründen

nicht mehr eingenommen werden^[1]. Bisher kennt man nur wenige Strukturen, die sich im Sinne kondensierter M_6X_{12} -Cluster diskutieren lassen. Dagegen gibt es zahlreiche Beispiele, in denen M_6X_8 -Cluster (oder Teile dieses Clusters) auftreten.

3.1. Eckenverknüpfte M_6 -Cluster

Die Kondensation von M_6X_8 -Clustern über gegenüberliegende M-Atome führt zu einem *eindimensionalen* Strang der Zusammensetzung $M_4M_{2/2}X_{8/2} = M_5X_4$ (Abb. 4a). Es existiert eine große Zahl von Übergangsmetall-Verbindungen, die derartige eindimensional unendlich ausgedehnte Strukturelemente enthalten. Die im Ti_5Te_4 -Typ^[64] kristallisierenden Verbindungen sind ausschließlich aus parallel zueinander angeordneten solchen Strängen aufgebaut (Abb. 5a)^[**]. Auf diese Interpretation der Struktur ist bereits früher hingewiesen worden^[65,66]. Betrachtet man weitere, im gleichen Typ kristallisierende Verbindungen, wie V_5Sb_4 ^[67], V_5S_4 ^[68], V_5Se_4 ^[69], Nb_5Sb_4 ^[70], Ta_5Sb_4 ^[71], Nb_5Se_4 ^[54], Nb_5Te_4 ^[54] und Mo_5As_4 ^[72], so fällt die breite Spanne der zugehörigen VEK-Werte von 2.4 bis 3.6 auf. Der Schluß liegt nahe, daß die VEK weniger strukturbestimmend ist als die Einhaltung bestimmter Größenverhältnisse der Atome X und M, die in Richtung der c-Achse gleiche Abstände haben. Bandstruktur-Rechnungen zeigen jedoch^[73] Stabilitätsmaxima bei den Werten $VEK = 2.6$ und 3.4 . Die Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Spanne deutet darauf hin, daß auch die VEK die Bildung dieses Strukturtyps beeinflusst.

In Ti_5Te_4 sind die Stränge so angeordnet, daß die X-Atome eines jeden Stranges kurze Abstände zu M-Atomen eines Nachbarstranges haben. Auf zusätzliche Bindungen zwischen den Strängen ist wohl die ausgeprägte Stauchung der M-Okttaeder in Richtung der c-Achse zurückzuführen: In Ti_5Te_4 sind die acht Okttaederkanten 284 pm lang, während die vier Kanten der in der ac-Ebene liegenden Basis 322 pm lang sind; sie sind damit länger als die Ti—Ti-Abstände zwischen benachbarten Strängen (295 pm). Die übrigen Verbindungen dieses Typs weisen die gleichen geometrischen Details auf.

Die Struktur von Ti_5Te_4 enthält Lücken, die – zwischen benachbarten Strängen liegend – durch die X-Atome eingeschlossen werden (Abb. 5a); ihre Besetzung führt zu interessanten Strukturvarianten. Im einfachsten Fall erhält man die Zusammensetzung $M_5X_4 \cdot M \equiv M_3X_2$. Abbildung 5b zeigt die Projektion der Struktur von V_3As_2 , welche einem solcherart „aufgefüllten“ M_5X_4 -Typ entspricht; dieser Zusammenhang wurde bereits bei der Originalpublikation herausgestellt^[74].

[*] Trotz der in diesem Fall unvollständigen X-Umgebung wird im folgenden der Begriff M_6X_8 - bzw. M_6X_{12} -Cluster gebraucht, wenn die X-Atome vor (restlichen) Flächen bzw. Kanten liegen.

[**] Falls nicht anders vermerkt, gelten folgende Angaben für die Strukturprojektionen: Die Elementarzelle ist mit unterbrochenen Linien angedeutet; die kürzeste Achse entspricht der Projektionsrichtung, und die mit unterschiedlichen Strichstärken gezeichneten Atome der Cluster liegen in den Höhen 0 und 1/2. Auf die Einzeichnung von Gitterrichtungen wurde verzichtet; die Zuordnung ist mit den Kristalldaten in Tabelle 3 leicht möglich. Von Abb. 4 an sind alle Zeichnungen mit den in Tabelle 3 aufgeführten Atomparametern auf der Rechenanlage der Stuttgarter Max-Planck-Institute erstellt (ORTEP-Programm) und gewöhnlich zur Verdeutlichung der Strukturprinzipien durch Verbindungslinien ergänzt. Es wurde bewußt darauf verzichtet, nur die charakteristischen Strukturbereiche wiederzugeben, die sich im Sinne kondensierter Cluster diskutieren lassen. Die Wiedergabe der vollständigen Kristallstruktur soll es vielmehr dem Leser ermöglichen, die Aussagen des Textes nachzuvollziehen.

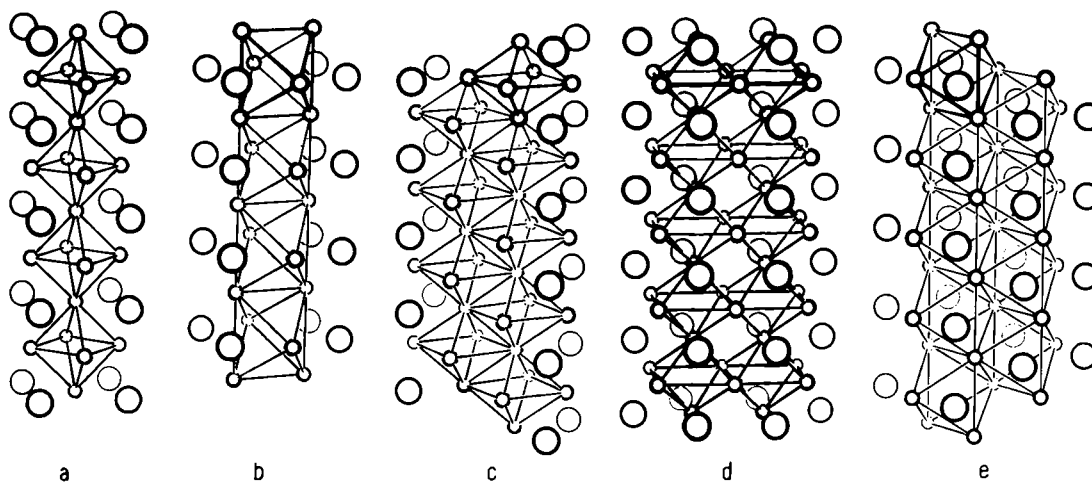


Abb. 4. Räumliche Darstellung der Struktureinheiten in Verbindungen mit kondensierten M_nX_n -Clustern. a) *trans*-eckenverknüpfter Strang in Ti_5Te_4 ; b) *trans*-kantenverknüpfter Strang in Gd_2Cl_3 ; c) *cis*-kantenverknüpfter Strang oder Doppelstrang aus zwei kantenverknüpften M_nX_n -Einheiten in Nb_2Se ; d) Doppelstrang aus kantenverknüpften M_nX_n -Einheiten in Ti_2S (Ta_2P); e) Doppelstrang aus kantenverknüpften M_nX_n -Clustern in Sc_2Cl_{10} .

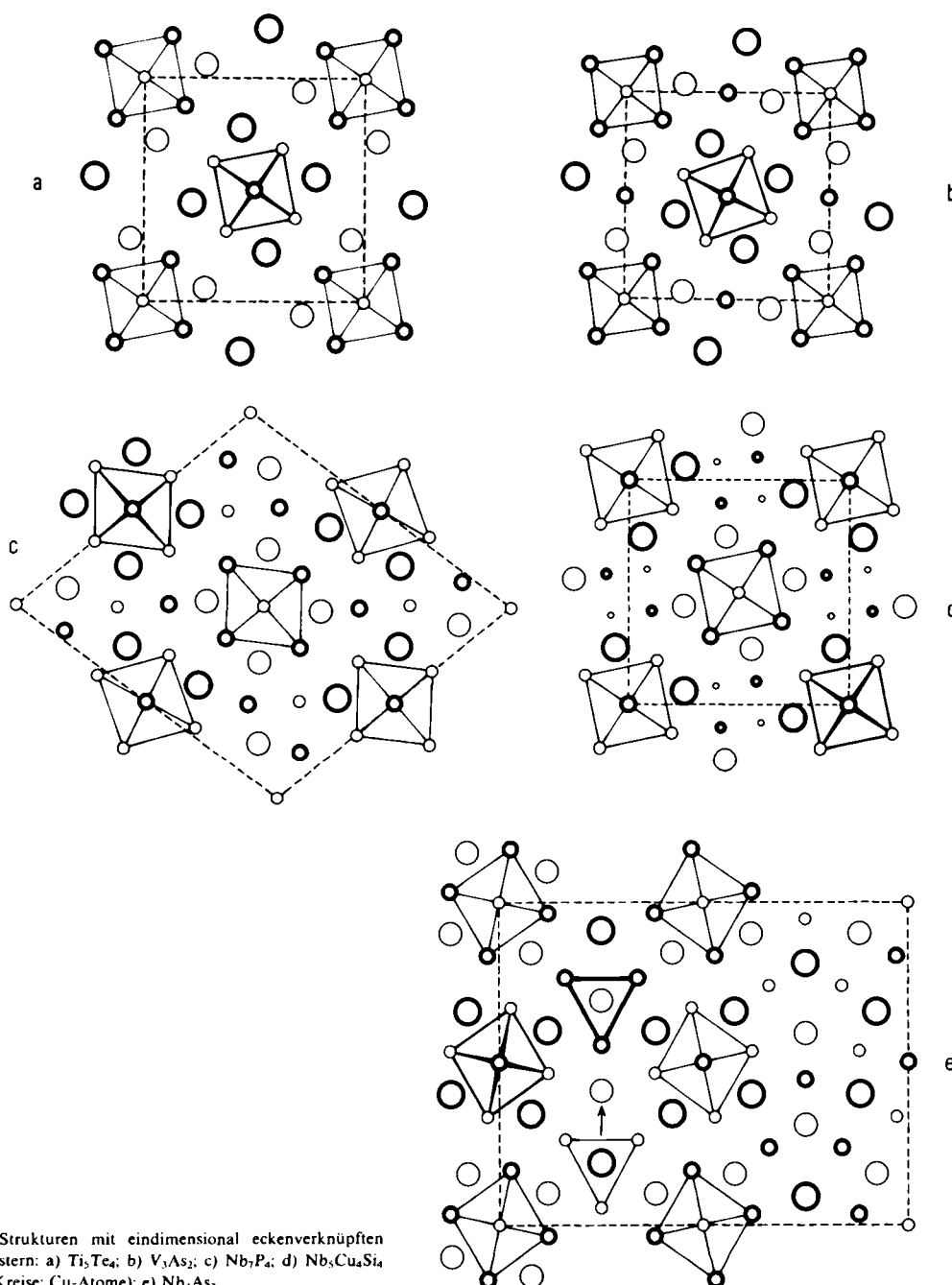


Abb. 5. Strukturen mit eindimensional eckenverknüpften M_nX_n -Clustern: a) Ti_5Te_4 ; b) V_3As_2 ; c) Nb_2P_4 ; d) $Nb_2Cu_4Si_4$ (kleinste Kreise: Cu-Atome); e) Nb_4As_7 .

Die zusätzlich eingebauten Metallatome komplettieren die trigonal-prismatischen Umgebungen aller X-Atome durch M-Atome. Zwar bleibt die tetragonale Stauchung der M-Oktaeder erhalten, doch die M—M-Abstände in den Oktaederbasen sind kleiner oder fast genau so groß wie die Abstände zwischen M-Atomen benachbarter Stränge.

Die für V_3As_2 geschilderte „Erweiterung“ der Ti_5Te_4 -Struktur läßt sich mit veränderten stöchiometrischen Verhältnissen fortführen. So ergibt sich der Aufbau von Nb_7P_4 (vgl. Abb. 5c)^[75] unmittelbar aus der Ti_5Te_4 -Struktur durch doppelte Besetzung der Anionenlücken nach $M_5X_4 \cdot M_2$. Dabei führen die zusätzlichen M-Atome, die sich zueinander in spezieller Art anordnen, wieder zur Bildung trigonal-prismatischer Umgebungen der X-Atome (siehe Abschnitt 3.4.3).

Eine besonders auffällige Form des erweiterten Ti_5Te_4 -Typs liegt in der Verbindung $Nb_5Cu_4Si_4$ vor^[76]. Vier M'-Atome (Cu) pro Formeleinheit M_5X_4 besetzen die Lücken zwischen den Strängen (Abb. 5d). Trotz der dadurch verursachten Aufweitung der Struktur findet man ähnliche Abstandsverhältnisse wie in Ti_5Te_4 : Die Oktaeder in den Nb_5Si_4 -Strängen sind gestaucht; die Nb—Nb-Abstände betragen 299 (Spitze-Basis) und 338 pm (Basis). Wieder sind die Nb—Nb-Abstände in der Oktaederbasis geringfügig länger als die zwischen benachbarten Strängen.

Die Tatsache, daß keine binären Verbindungen des Ti_5Te_4 -Typs mit Elementen der 4. Hauptgruppe existieren, läßt darauf schließen, daß die VEK der Übergangsmetallatome in solchen Verbindungen zu niedrig ist; in diesem Sinne sind die Cu-Atome in $Nb_5Cu_4Si_4$ als Elektronendonoren zu sehen. Damit besteht eine Beziehung zu den intercalierten Cluster-Verbindungen $Mo_6X_8Cu_3$, bei denen die Elektronenübertragung durch eingehende Untersuchungen^[77–79] nachgewiesen worden ist. Derartige Überlegungen führen zu einer Reihe von Fragen, deren experimentelle Bearbeitung lohnend erscheint: Existieren weitere durch Intercalation stabilisierte Ti_5Te_4 -Varianten, z. B. $Ti_5As_4Cu_4$, $Ti_5Si_4Zn_4$? Gibt es Phasenbreiten im Sinne optimaler VEK-Werte? Die Existenz der erst kürzlich nachgewiesenen^[80] Verbindungen $Ta_5Ni_4P_4$ und $Nb_5Ni_4P_4$ deutet auch auf einen Einfluß der relativen Atomgrößen hin.

Unter dem Gesichtspunkt der „Erweiterung“ der Ti_5Te_4 -Struktur sind bisher nur Verbindungen mit zusätzlichen eingefügten M-Atomen behandelt worden. Es gibt jedoch auch andere, bei denen sowohl M- als auch X-Atome in das Grundgitter eingebaut sind. In Nb_4As_3 ^[81] (vgl. Abb. 5c) und auch in der Tieftemperaturform von V_4As_3 (α -Form)^[82] ist der Raum zwischen den M_5As_4 -Strängen durch M_3 -Gruppen besetzt, deren Atome trigonal-prismatisch sowohl um die As-Atome der Stränge als auch um die sich über den Schwerpunkten der M_3 -Gruppen befindenden As-Atome angeordnet sind. Die sehr ungewöhnliche Umgebung des weiteren, durch einen Pfeil gekennzeichneten As-Atoms versteht man beim Vergleich der Abbildungen 2b und 5c. Danach trägt dieses As-Atom zu einer Umgebung der Nb_3 -Gruppe bei, wie sie in Nb_5Se_4 vorliegt; interessanterweise ist auch hier die Nb_3 -Gruppe erheblich aufgeweitet. In Nb_4As_3 alternieren somit die charakteristischen Strukturelemente von Nb_5Se_4 und Nb_3Se_4 . Weitere Strukturzusammenhänge bei dieser Art einer chemisch motivierten „chemical intergrowth“-Struktur werden in Abschnitt 3.4.3 behandelt.

Ausgehend vom M_5X_4 -Strang als einfachster, unendlich ausgedehnter Einheit aus eckenverknüpften M_6X_8 -Clustern

lassen sich höher kondensierte Strukturen aufbauen. Die Kondensation von M_5X_4 -Strängen kann ausschließlich über Eckenverknüpfungen fortgesetzt werden oder auch Kantenverknüpfungen einschließen.

Die Verknüpfung über gegenüberliegende Ecken (wie im M_5X_4 -Strang selbst) führt als einfachste Möglichkeit der weiteren Kondensation zu einem Bindungsverband, dessen Zusammensetzung sich mit der allgemeinen Formel $M_{4n+1}X_{2n+2}$ beschreiben läßt. Darin bezeichnet n die Zahl der miteinander verknüpften M_5X_4 -Stränge. Zwischenglieder dieser Reihe sind bisher nicht bekannt. Dagegen tritt der Grenzfall mit unendlich vielen M_5X_4 -Strängen im *zweidimensionalen* Bindungsverband der Struktur von Ti_2Bi auf^[83], die in Richtung der Schichten in Abbildung 6a projiziert ist. Es ist bemerkenswert, daß die Ti_2Bi -Schichten zueinander bezüglich der M—M- und M—X-Kontakte nach den gleichen Packungsprinzipien wie Mo_6Se_8 (für isolierte Cluster) und Ti_5Te_4 (für Cluster-Stränge) angeordnet sind. Die Kondensation der Ti_2Bi -Schichten über die noch unverknüpften,

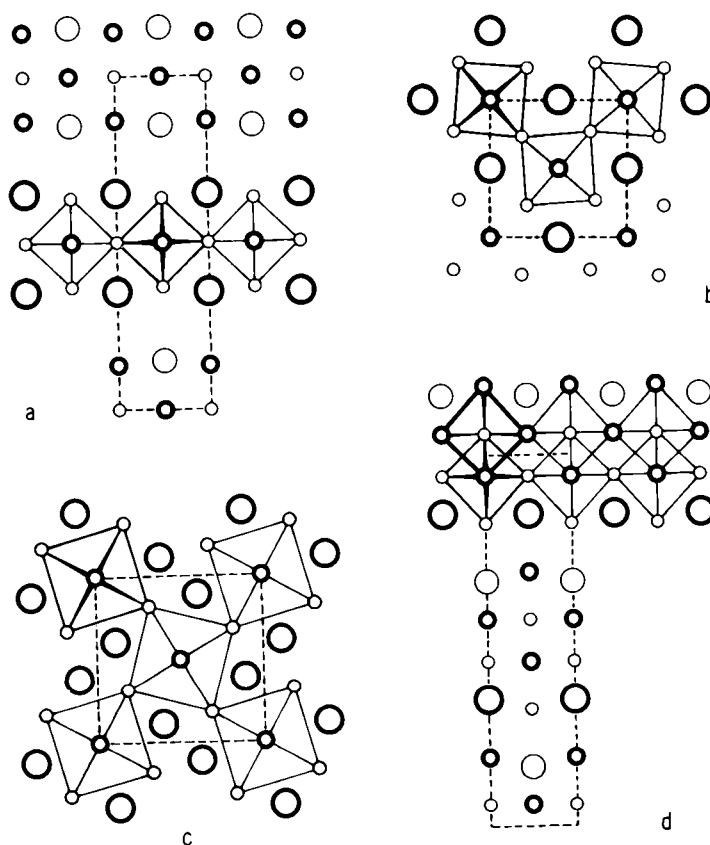


Abb. 6. Strukturen mit zwei- und dreidimensional eckenverknüpften M_6X_8 -Clustern: a) Ti_2Bi ; b) U_3Si (Wiedergabe des Zellinhalts bis $z = 1/2$, Atompositionen $z = 0$ und 0.25); c) U_3Si_2 ; d) kombinierte Ecken- und Kantenverknüpfung in Mn_3As .

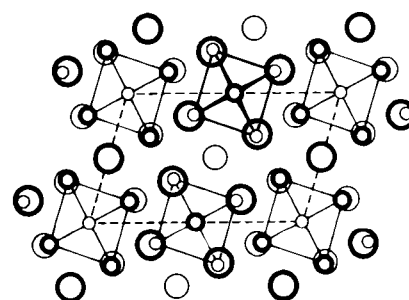


Abb. 7. Deutung der Fehlstellenordnung in TiO mit *trans*-eckenverknüpften M_6X_{12} -Clustern (vgl. Abb. 3, Tabelle 3).

trans-ständigen Oktaederecken führt schließlich zu einem dreidimensionalen Verband von M_6X_8 -Clustern, der mit der Formel $M_{6/2}X_{8/8} = M_3X$ zu beschreiben ist; er findet sich beispielsweise in U_3Si (Abb. 6b), das eine tetragonal verzerrte Cu_3Au -Struktur hat^[84, 85]. Die allseitig gleichartige Eckenverknüpfung des M_6X_8 -Clusters führt damit zu einem Aufbau, der bei Hunderten intermetallischer Phasen beobachtet wird. Dieses Ergebnis verwundert kaum, denn für $X = M$ entspricht der M_6X_8 -Cluster der Elementarzelle des kubisch-flächenzentrierten Gitters. Beim Cu_3Au -Typ sind somit sowohl die Konsequenzen der gerichteten $M-M$ - (oder $M-X$ -) Bindungen als auch die Tendenz zur Bildung dichtester Kugelpackungen beim Fehlen gerichteter Bindungen zu berücksichtigen. Die Vermutung liegt nahe, daß die spezifischen Verzerrungen bei Verbindungen des Cu_3Au -Typs Rückschlüsse auf ihre chemischen Bindungen zulassen^[86]. In U_3Si haben die Si-Atome eine ungewöhnliche Umgebung. Die relative Drehung der M_5X_4 -Stränge zueinander, wie sie in der Struktur von U_3Si_2 (Abb. 6c) auftritt^[84], ermöglicht eine trigonal-prismatische Umgebung der Si-Atome und damit eine besonders bevorzugte Koordinationsfigur (vgl. V_3As_2).

Abbildung 6d zeigt kombinierte Ecken- und Kantenverknüpfung beim Aufbau von Mn_3As (siehe Abschnitt 3.2.1).

Verbindungen mit kondensierten M_6X_{12} -Clustern sind, wie in Abschnitt 3 erwähnt, vergleichsweise selten, obwohl NbO bereits vor geraumer Zeit als eine solche Verbindung erkannt wurde^[11]. NbO kristallisiert im NaCl-Typ mit geordneten Fehlstellen in den Nb- und O-Teilgittern, die sich als dichte „Kugel“-Packung von O-verbrückten Nb_6O_{12} -Clustern verstehen lassen. Die Besonderheit dieser Betrachtung liegt darin, daß „Kugeln“ und „Lücken“ dieser Packung geometrisch identisch sind; die Verbindung ist als $Nb_{6/2}O_{12/4}$ beschreibbar^[11]; damit ist NbO ein Analogon von U_3Si . Beiden Verbindungen liegt das prinzipiell gleiche Gerüst aus allseitig eckenverknüpften M_6 -Oktaedern zugrunde, die in NbO durch X-Atome kantenzentriert (M_6X_{12} -Cluster), in U_3Si dagegen flächenzentriert sind (M_6X_8 -Cluster).

Selbst unter hohem Druck beobachtet man praktisch keine Veränderung der Fehlstellen-Konzentration und -Anordnung in NbO^[87]; die Cluster sind sehr stabil. Viele Oxide, Nitride und Carbide von Übergangsmetallen mit der Zusammensetzung MX kristallisieren gleichfalls in Defekt-Kochsalz-Strukturen, ohne daß eine Ordnung der Defekte wie in NbO erkennbar ist. In diesen sehr hoch schmelzenden Verbindungen könnte aufgrund kinetischer Stabilität eine Ordnung der Defekte unterbleiben. In diesem Zusammenhang sind die Strukturuntersuchungen an TiO von Bedeutung: Die von $TiO_{0.9}$ (O-Fehlstellen) bis $TiO_{1.25}$ (Ti-Fehlstellen) homogene Phase kristallisiert im NaCl-Typ. Für die Zusammensetzung TiO kommt es unterhalb 990 °C zu einer Ordnung beider Fehlstellensorten unter Entstehung der in Abbildung 7 wiedergegebenen Struktur^[88]. Es treten Stränge *trans*-eckenverknüpfter Ti_6 -Oktaeder auf, die nach Art von M_6X_{12} -Clustern von O-Atomen umgeben sind. Ein solcher isolierter Strang (Analogon zu M_5X_4) hat die Zusammensetzung $M_{2/2}M_4X_{8/2}X_4 = M_5X_8$. In der geordneten TiO-Struktur liegen derartige Stränge vor, die über gemeinsame O-Atome in komplizierter Weise verknüpft sind; der Aufbau ist durch die Formel $Ti_{2/2}Ti_4O_{6/3}O_{6/2}$ zu beschreiben. Andere Verknüpfungen führen zu veränderten Zusammensetzungen. Möglicherweise spaltet die homogene Phase „TiO“ beim

Ordnen der Defekte in Einzelphasen mit sehr ähnlichen Zusammensetzungen auf; dies ist z. B. bei den prinzipiell vergleichbaren Systemen der oxidischen Blockstrukturen^[89] gefunden worden.

3.2. Kantenverknüpfte M_6 -Cluster

Die Kantenverknüpfung unterscheidet sich von der Eckenverknüpfung vor allem darin, daß aus räumlichen Gründen nicht mehr alle X-Positionen um die M_6 -Cluster eingenommen werden können. An den Plätzen der fehlenden X-Atome befinden sich dann jeweils M-Atome des benachbarten Clusters. Erwartungsgemäß treten Strukturelemente aus mehreren kantenverknüpften M_5X_4 -Strängen nur bei Verbindungen mit hohen Metallgehalten auf.

3.2.1. Kantenverknüpfte M_5X_4 -Stränge

Für die Verknüpfung von zwei M_5X_4 -Strängen über Kanten bestehen zwei Möglichkeiten: a) Jedes M_6 -Oktaeder hat eine gemeinsame Kante mit einem benachbarten Oktaeder; b) jedes M_6 -Oktaeder teilt zwei (*cis*-ständige) Kanten mit benachbarten Oktaedern. Im Fall a) liegt eine unendlich ausgedehnte Einheit der Zusammensetzung $M_{4/2}M_2X_{6/2} = M_4X_3$ vor, für den Fall b) kommt man zur Zusammensetzung $M_{3/3}M_3X_{4/2} \cong M_2X$. Beide Struktureinheiten treten in einer Reihe von Verbindungen auf. Als Beispiel für die Einheit a) ist in Abbildung 8a die Struktur von Ti_2S wiedergegeben^[92]; die Verbindungen Ta_2P ^[90], Ta_2As ^[91], Ti_2Se , Zr_2S , Zr_2Se ^[93], Hf_2P und Hf_2As ^[94] sind isotyp. Zwischen den parallelen M_4X_3 -Strängen befinden sich im Sinne der besprochenen „Erweiterung“ zusätzliche M-Atome. Der Aufbau entspricht unmittelbar dem von $Nb_5Cu_4Si_4$, indem die dort vorliegenden Einzelstränge M_5X_4 durch Doppelstränge ersetzt sind, so daß die Ta_2P -Struktur als $M_8X_6 \cdot M_4$ formuliert werden kann. Hier stellt sich die Frage, ob die gleichartigen Atome M, die wieder die trigonal-prismatische Umgebung der X-Atome ergänzen, durch geeignete Heteroatome M' ersetzbar sind.

Wie bei den Verbindungen M_5X_4 sind die M_6 -Oktaeder in Ta_2P stark verzerrt; lediglich die Abstände von den Spitzen zu den Basis-Atomen der Oktaeder sind kürzer als 300 pm.

Die Struktureinheit b) (Abb. 8b) ist in Nb_2Se ^[95] verwirklicht; es ist bisher die einzige Verbindung, die ausschließlich aus derartigen *cis*-kantenverknüpften Oktaedersträngen besteht. Die M_6 -Oktaeder zeigen die gleichen Verzerrungen wie im Einzelstrang M_5X_4 : Alle Abstände innerhalb der Oktaederbasen sind länger als 300 pm (318 bis 340 pm); dagegen treten ausschließlich kurze Abstände zwischen Basis- und Spitzen-Atomen auf (282 bis 294 pm). Die zu jeweils zwei Oktaedern gehörenden Kanten sind 286 pm lang. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß durch die Kantenverknüpfung der M_6 -Oktaeder die X-Umgebung unvollständig bleibt oder partiell durch M-Atome ersetzt ist. Dies ist in der Nb_2Se -Struktur deutlich zu erkennen: Nach außen sind die M_6 -Oktaeder „normal“ durch Se-Atome im Abstand von 262 bis 280 pm umgeben, im Stranginneren nehmen M-Atome im Abstand von 290 pm die restlichen X-Positionen ein. Weitere kurze M—M-Abstände treten zwischen benachbarten Doppelsträngen auf (297 bis 311 pm). Neben den Bereichen direkter M—M-Kontakte zwischen benachbarten Doppelsträngen gibt es solche, die nur durch van-der-Waals-Kontakte der Se-Atome gekennzeichnet sind. Die resultierenden Lücken sollten wie in der Ti_5Te_4 -Struktur durch zusätzliche Metallatome besetzbar sein, die zu trigonal-prisma-

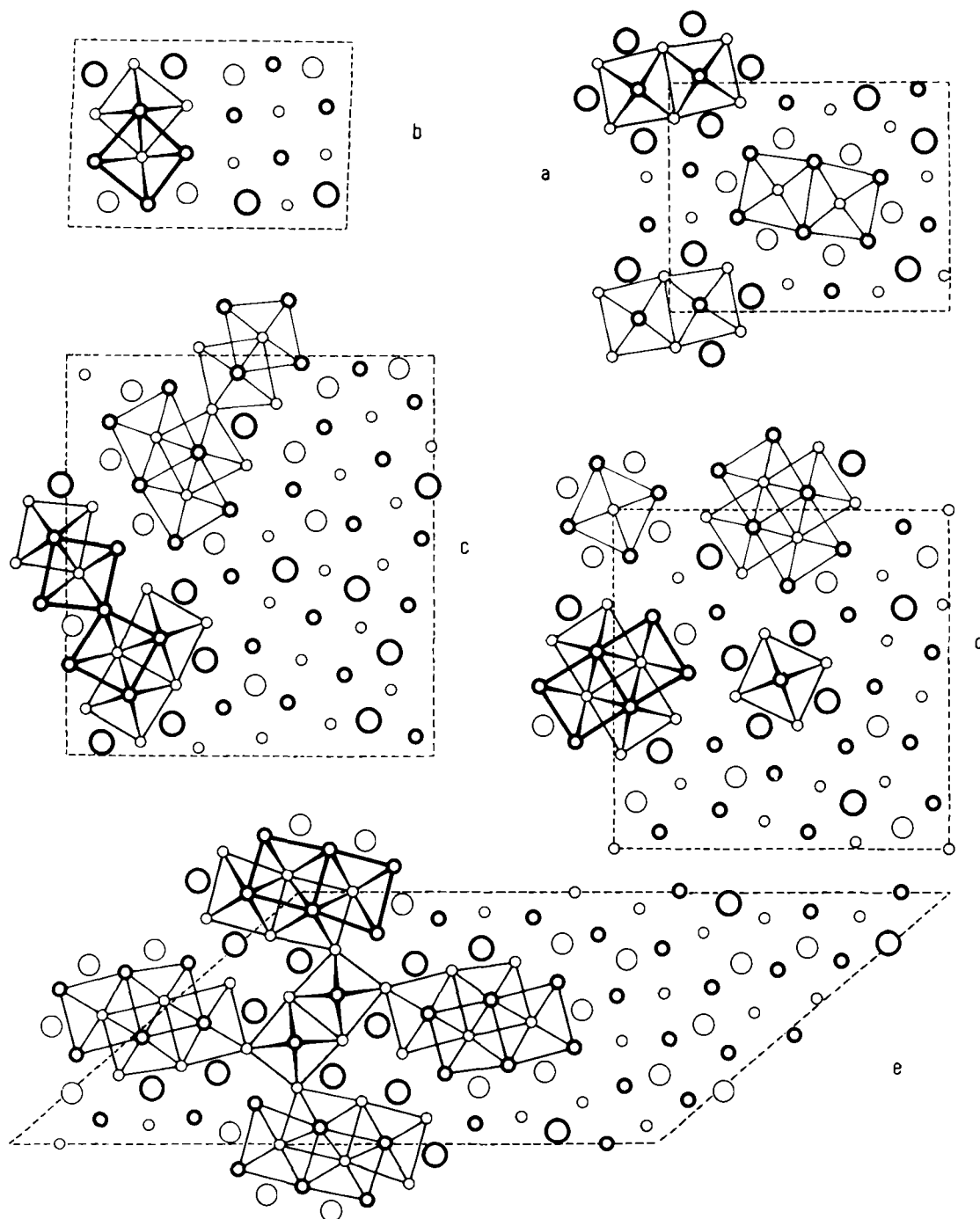


Abb. 8. Strukturen mit kantenverknüpften M_5X_4 -Strängen: a) Doppelstränge in Ti_2S (Ta_2P -Typ); b) Doppelstränge in Nb_2Se ; c) Dreierstränge in $Nb_{14}S_3$. Verknüpfung mit Doppelsträngen nach Art von Nb_2Se ; d) Viererstränge in $Nb_{21}S_x$ neben einzelnen M_5X_4 -Strängen; e) Viererstränge in Ti_4S_3 , die mit Doppelsträngen nach Art von Ti_2S verknüpft sind (Darstellung der halben Zelle bis $x = 1/2$).

tischen Umgebungen für die Se-Atome führen. In diesem Zusammenhang ergibt sich die interessante Frage, ob der Doppelstrang auch mit anderen Elementen erhältlich ist (z. B. $Nb_8P_4 \cdot M_4$ in Analogie zu $Nb_5Si_4Cu_4$).

Sieht man von den kurzen M—M-Abständen zwischen den Doppelsträngen in Nb_2Se ab, so liegen die Struktureinheiten unverknüpft vor. Ein eindrucksvolles Beispiel für die Eckenverknüpfung derartiger Struktureinheiten ist der Aufbau von Mn_3As (Abb. 6d)^[96]. Auf den Doppelstrang bezogen, bildet die Struktur das zweidimensional-unendliche Endglied (einer Art) der *trans*-Eckenverknüpfung dieser Einheiten. Beim einfachen M_5X_4 -Strang kommt man in gleicher Weise zur Ti_2Bi -Struktur (Abb. 6a, vgl. Abschnitt 3.1). Der Aufbau von Mn_3As ist daher auch als erster Schritt einer

Kondensation der einfachen Oktaederschichten in Ti_2Bi über *cis*-ständige Kanten zu diskutieren, welche letztlich zur dreidimensionalen Atomanordnung im kubischen Metallgitter führt.

Für die Kantenverknüpfung von drei M_5X_4 -Strängen ergeben sich vier Möglichkeiten. Die bei zwei Strängen mit a) bezeichnete Verknüpfungsart (Ta_2P -Typ, Abb. 8a) kann linear oder im Winkel von 90° fortgeführt werden und ergibt bei Besetzung aller freien X-Positionen Struktureinheiten mit den Zusammensetzungen $M_{11}X_8$ bzw. $M_{11}X_7$. Das Prinzip a) kann aber auch in zweierlei Weise mit b) kombiniert werden und führt dann zu Strängen mit den Zusammensetzungen $M_{11}X_6$ oder M_2X . Ein Beispiel für den zuletzt genannten Fall ist das metallreiche Niobsulfid $Nb_{14}S_5$ ^[97], des-

sen Struktur Abbildung 8c zeigt. Wie die Verbindungslinien andeuten, enthält das Netzwerk kondensierter Cluster den Doppelstrang mit teilweise substituierter X-Umgebung aus der Nb₂Se-Struktur; damit über Eckatome verbunden ist die aus drei M₅X₄-Strängen aufgebaute Struktureinheit; weitere M-Atome füllen die Lücken zwischen den Dreifachsträngen.

Die auf den ersten Blick außerordentlich komplizierte Struktur von Nb₂₁S₈^[98] ist unter dem Blickwinkel als kondensierter M₆X₈-Cluster in ein einfaches Muster auflösbar. Wie Abbildung 8d erkennen läßt, besteht die Verbindung aus zwei Sorten von Baueinheiten, die nicht miteinander verknüpft sind: Neben isolierten M₅X₄-Strängen treten aus jeweils vier M₅X₄-Strängen gebildete Einheiten der Zusammensetzung $M_{12/2}M_6X_{4/2}X_2 = M_{12}X_4 \cong (M_3X)_4$ auf. Weitere zusätzliche M-Atome füllen die Lücken der Grundstruktur, indem sie wiederum zur trigonal-prismatischen Umgebung aller S-Atome beitragen. Demnach läßt sich Nb₂₁S₈ als Nb₅S₄·Nb₁₂S₄·Nb₄ beschreiben; Zr₂₁S₈^[99] ist ebenso aufgebaut. Bezüglich der geometrischen Details ist interessant, daß das Oktaeder im Nb₅S₄-Strang wie bei den im Ti₅Te₄-Typ kristallisierenden Verbindungen erheblich gestaucht ist. Die Abstände in der aus vier Einzelsträngen gebildeten Gruppierung entsprechen der Erwartung: Die Spitze-Basis-Abstände in den Oktaedern zählen zu den kürzesten M—M-Abständen in der Struktur (282 bis 294 pm), während die Basisatome teilweise weiter (320 pm und darüber) voneinander als von den nicht zur Gruppierung gehörenden Nb-Atomen entfernt sind.

Eine Variante der aus vier M₅X₄-Strängen gebildeten Einheit findet man in der Struktur von Ti₈S₃^[100] (Abb. 8e). Die aus zwei M₅X₄-Strängen bestehenden Einheiten sind die gleichen wie in Ta₂P (und Ti₂S). Mit diesen über Eckatome verknüpft, treten Einheiten aus vier M₅X₄-Strängen auf – formal das Kondensationsprodukt zweier Doppelstränge. Beide Arten a) und b) des Doppelstranges sind in diesem Vierfach-Strang ebenso wie in dem von Nb₂₁S₈ enthalten.

Betrachtet man die wenigen Beispiele mit kantenverknüpften M₅X₄-Strängen und berücksichtigt die vielfältigen Variationsmöglichkeiten sowohl bezüglich der Zahl der zu einer Einheit verknüpften Einzelstränge als auch der Kombination verschiedenartiger Einheiten, so nehmen sich die bisher aufgeklärten Verbindungen wie die Spitze eines Eisberges aus. Untersuchungen zur weiteren Systematisierung erscheinen dringend notwendig.

Mit Nb₂₁S₈ erreicht das Konzept kondensierter Cluster wieder das Gebiet intermetallischer Phasen: In der Struktur von U₆M (M = Ni, Co, Fe, Mn)^[101] liegen die gleichen Oktaeder-Vierfachstränge vor, die den Kern der Nb₁₂S₄-Stränge in Nb₂₁S₈ bilden. Merkwürdigerweise wird gerade bei Sulfiden die Grenze des Konzeptes erreicht. Die Strukturen der Verbindungen Ta₆S^[102], Ta₂S^[103] sowie Zr₆S₂^[104] sind mit den bisher bekannten isolierten Clustern dieser Übergangsmetalle noch nicht zu erklären. Vielmehr treten Stränge einander durchdringender Metallikosaeder auf, womit eine quasi eindimensionale Variante des bei vielen intermetallischen Verbindungen verwirklichten Frank-Kasper-Prinzips^[56] vorliegt.

3.2.2. *trans*-kantenverknüpfte M₆-Cluster

In den vorangehenden Abschnitten ist versucht worden, eine größere Zahl bekannter Verbindungen der Übergangsmetalle zusammenfassend anhand des Konzepts kondensier-

ter Cluster zu diskutieren. Dabei erwies sich das Konzept als mnemotechnisches Hilfsmittel und insbesondere als Ordnungsschema für die Strukturen metallreicher Übergangsmetall-Verbindungen. Das Konzept regte jedoch auch die Erschließung neuer Stoffsysteme an, wie im folgenden am Beispiel der neuerdings bekannt gewordenen metallreichen Halogenide von Sc und Y sowie den Lanthanoiden gezeigt wird. Die genannten Metalle treten in festen Verbindungen überwiegend in der Oxidationsstufe +3 auf; salzartige Dihalogenide existieren vor allem von Eu und Yb – die besonderen Stabilitäten der 4f⁷- und 4f¹⁴-Konfigurationen sind altbekannt^[105] sowie von Nd, Sm, Dy und Tm^[106]. Verbindungen dieser Metalle in Oxidationsstufen unter +2 blieben lange unzugänglich, obgleich die Existenz der metallischen Diiodide von La, Ce, Pr, Gd bereits einen Weg zur Realisierung formal niedriger Oxidationsstufen zeigt: Es liegen Ln³⁺-Ionen vor, die überzähligen Valenzelektronen bilden M—M-Bindungen entsprechend der Formulierung Ln³⁺(I⁻)₂e^[106]. Im metallisch leitenden LaI₂ sind alle La—La-Abstände zwischen benachbarten Atomen gleich. Dagegen äußern sich in PrI₂ (Modifikation V) die M—M-Bindungen durch die Bildung diskreter tetraedrischer M₄-Cluster^[107], wie sie auch von MoSBr^[108] bekannt sind.

Mit Gd₂Cl₃ wurde erstmals die Oxidationszahl +2 bei einem Lanthanoid unterschritten^[109]. Die Struktur^[110–112] enthält parallel angeordnete Ketten *trans*-kantenverknüpfter Gd₆-Oktaeder, die sich unter Einbeziehung der Halogenumgebung als kondensierte M₆X₈-Cluster betrachten lassen^[20,21]. Dieses für viele Verbindungen der d-Metalle charakteristische und vielfach variierte Strukturprinzip legte eine ähnliche Vielfalt reduzierter Lanthanoidhalogenide nahe. Eingehende Untersuchungen führten zu den in Tabelle 1 zusammengestellten, zur Zeit bekannten Verbindungen; sie entsprechen im Aufbau weitgehend den gleichzeitig gefundenen metallreichen Halogeniden von Sc und Y. Die Ergebnisse bestätigen nachträglich die Richtigkeit der nur anhand der Struktur von Gd₂Cl₃ abgeleiteten Überlegung: a) Alle Halogenide mit X/M ≤ 1.6 enthalten als charakteristisches Strukturelement Ketten aus *trans*-kantenverknüpften M₆-Oktaedern, die nach Art der M₆X₈- bzw. M₆X₁₂-Cluster über den Flächen bzw. Kanten der Oktaeder durch Halogenatome umgeben sind. Die Ketten treten als solche isoliert oder ihrerseits kondensiert auf. b) Einerseits enthalten auch die Verbindungen NaMo₄O₆^[113] und KMo₄O₆^[114] Ketten *trans*-kantenverknüpfter Mo₆O₁₂-Cluster; zwischen den als Mo₂Mo_{4/2}O₂O_{8/2} formulierbaren Einheiten befinden sich die Kationen Na⁺ bzw. K⁺ (vgl. Abb. 9a). Damit finden Sc, Y und die Lanthanoide Anschluß an Mo, d. h. ein Element, dessen Strukturchemie in niederen Oxidationsstufen im besonderen Maße durch das Auftreten oktaedrischer Cluster gekennzeichnet ist. c) Andererseits sind auch Verbindungen isoliert worden, die diskrete M₆X₁₂-Cluster (M = Sc, Ln) als „Bausteine“ der kondensierten Verbände enthalten. – Über die Cluster-Kondensation bei diesen Verbindungen ist inzwischen auch von anderer Seite ausführlich berichtet worden^[115–117].

Die Metalle Sc und Y sowie die Lanthanoide zeichnen sich gegenüber den bisher betrachteten Übergangsmetallen durch eine besonders niedrige VEK aus. Um so überraschender ist die ausgeprägte Tendenz zur Bildung von M—M-Bindungen. Dabei kommt der bereits diskutierten „Erweiterung“ der Clusterstrukturen durch zusätzliche M-Atome als

Tabelle 1. Strukturell charakterisierte Halogenide MX_n (mit $n < 2$) der Metalle Sc und Y sowie der Lanthanoide; Literaturzitate in eckigen Klammern.

VEK	Formel	Cluster-Typ	Verknüpfung	X/M	Verbindungen
(1.50)	$M_nX_{12} \cdot M$	M_nX_{12}	isoliert	1.71	Sc_7Cl_{12} [38], La_7I_{12} , Ce_7I_{12} , Pr_7I_{12} , Gd_7I_{12} , Tb_7I_{12} , Er_7I_{12} , Lu_7I_{12} [119, 120]
1.50	M_2X_3	M_nX_n	Einzelstrang	1.50	Y_2Cl_3 , Y_2Br_3 [118, 122], Gd_2Cl_3 [110–112], Gd_2Br_3 , Tb_2Cl_3 [112], Tb_2Br_3 , Er_2Cl_3 , Tm_2Cl_3 , Lu_2Cl_3 [121]
1.50	(M_2X_3)	(M_nX_n)	(Einzelstrang)	1.50	$[Tb_2Br_3(II)]$ [121]
(1.75)	$M_nX_n \cdot M$	M_nX_{12}	Einzelstrang	1.60	Sc_5Cl_8 [116], Gd_5Br_8 , Tb_5Br_8 [123]
1.75	M_nX_n	M_nX_{12}	Einzelstrang	1.25	Er_4I_5 [124]
(1.83)	$M_nX_{10} \cdot M$	M_nX_{12}	Doppelstrang	1.43	Er_7I_{10} [124]
(1.83)	$M_nX_{10} \cdot M$	M_nX_n	Doppelstrang	1.43	Sc_7Cl_{10} [115]
1.83	M_nX_7	M_nX_{12}	Doppelstrang	1.17	Tb_6Br_7 , Er_6I_7 [125]
2.00	MX	M_nX_n	Schichten	1.00	YBr [122], $LaBr$, $PrBr$, $GdBr$, $TbBr$, $HoBr$, $ErBr$ [127], $CeBr$, $NdBr$, $DyBr$, $HoCl$, $ErCl$, $LuBr$ [121], ι - $GdCl$, ι - $TbCl$ [21, 127]
	ZrCl-Typ [128, 129]				$ScCl$ [126], YCl [122], $LaCl$, $CeCl$, $PrCl$ [121], h - $GdCl$, h - $TbCl$ [127]
	ZrBr-Typ [130]				

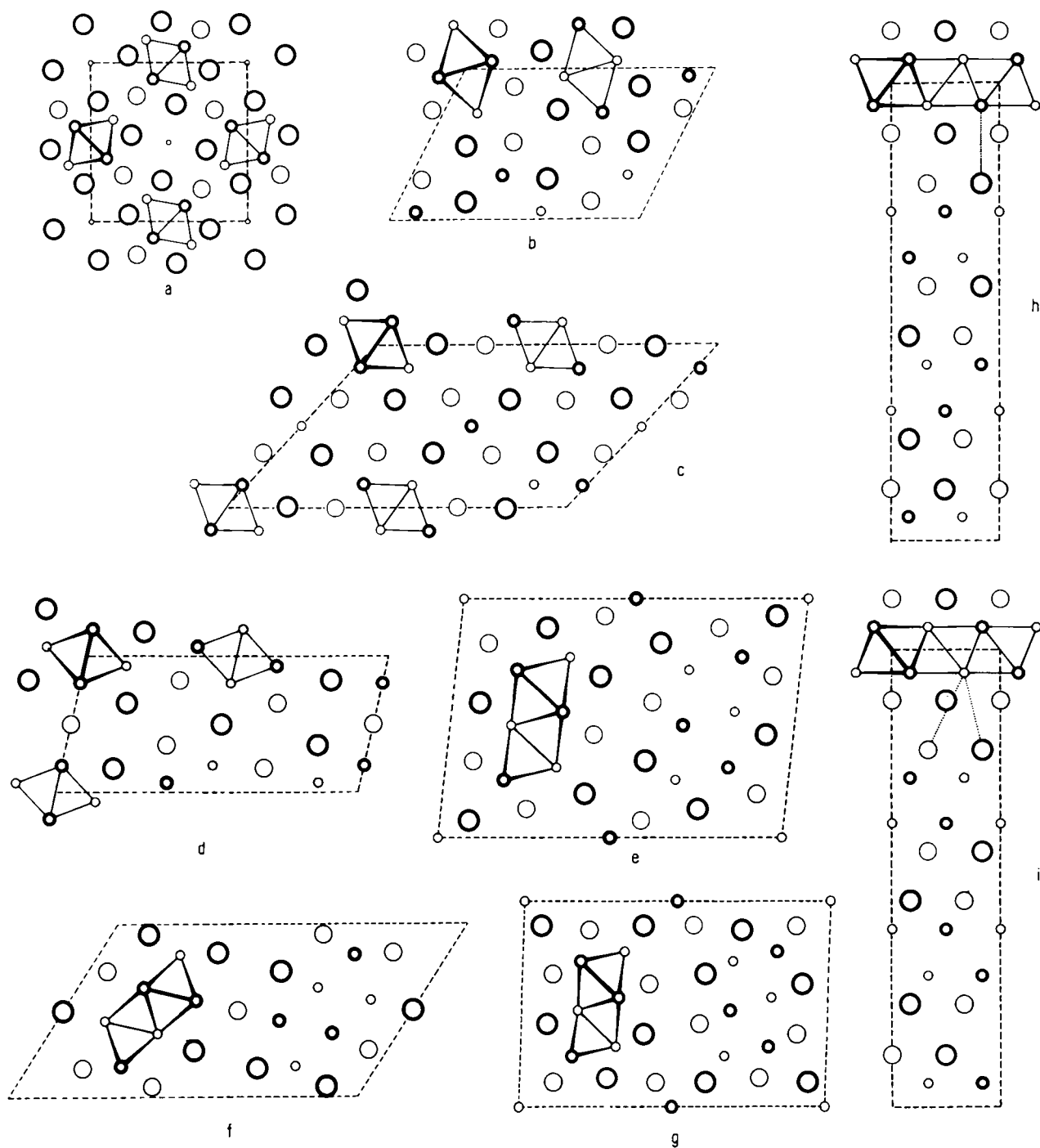


Abb. 9. *trans*-kantenverknüpfte Stränge aus M_nX_n - und M_nX_{12} -Clustern und davon abgeleitete Strukturen (Tabelle 1): a) Stränge von M_nX_{12} -Clustern in $NaMo_4O_{16}$ (kleinste Kreise: Na-Positionen); b) Stränge aus M_nX_n -Clustern in Gd_2Cl_3 ; c) Stränge aus M_nX_{12} -Clustern in Tb_5Br_8 und d) Er_4I_5 ; e) Doppelstränge aus M_nX_{12} -Clustern in Er_7I_{10} und f) Er_7I_{10} ; g) Doppelstränge aus M_nX_n -Clustern in Sc_7Cl_{10} ; h) Schichten aus verknüpften M_nX_n -Clustern in h - $TbCl$ (ZrBr) und i) ι - $TbCl$ (ZrCl).

Elektronendonoren besondere Bedeutung zu. Nimmt man an, daß diese M-Atome in den anionischen Lücken der Strukturen als M^{3+} -Ionen vorliegen, so wird dadurch die VEK in den Clusterbereichen entsprechend erhöht. Die in Tabelle 1 eingeklammerten VEK-Werte entsprechen dieser Annahme. Während die X/M-Verhältnisse nur ungefähr mit dem Grad der Clusterkondensation korreliert sind, erfolgt mit steigenden VEK-Werten systematisch eine schrittweise Erweiterung der über M—M-Bindungen verknüpften Bereiche vom isolierten Cluster über eindimensionale Bindungsverbände bis zum zweidimensionalen Schichtgitter. Im Gegensatz zu den Verbindungen mit isolierten M_6X_8 - oder M_6X_{12} -Clustern bei Übergangsmetallen findet man jedoch bei den kondensierten Verbänden keine Bevorzugung des einen oder anderen Cluster-Typs aufgrund der VEK.

Die Rolle eines „missing link“ spielen Verbindungen der Zusammensetzung M_7X_{12} ; ihr Strukturprinzip wurde zuerst an Sc_7Cl_{12} aufgeklärt^[38]. Inzwischen kennt man mehrere Lanthanoidiodide dieses Typs. Die Struktur enthält isolierte M_6X_{12} -Cluster, die nach Art einer dichten Kugelpackung wie in Zr_6I_{12} angeordnet sind; weitere M-Atome füllen einen Teil der durch X-Atome gebildeten oktaedrischen Lücken. Die VEK ist bereits für Zr_6I_{12} außerordentlich niedrig (zwölf Elektronen pro Cluster statt sechzehn); sie hätte für Sc_6I_{12} den Wert 6. Der Gewinn von drei zusätzlichen Elektronen pro Cluster durch Einfügung der M-Atome führt zu einer VEK wie in Zr_6Cl_{15} ^[38]. Alle M_7X_{12} -Verbindungen zeigen erhebliche Fehlorderungen, so daß bisher nur das Prinzip der Struktur gesichert ist^[119, 120].

Beim gleichen Wert $VEK = 1.5$, jedoch erniedrigtem X/M-Verhältnis wird die *trans*-kantenverknüpfte Oktaederkette gebildet. Abbildung 9b zeigt die Projektion der Struktur von Gd_2Cl_3 , die auch bei Chloriden und Bromiden von Yttrium sowie einer Reihe von Lanthanoiden auftritt. Die Halogenatome befinden sich vor den Oktaederflächen; allerdings sind nur die nach außen weisenden Flächen durch X-Atome koordiniert, während die X-Atome vor den inneren Flächen (zwischen benachbarten Oktaedern) durch M-Atome der jeweils benachbarten Oktaeder ersetzt sind. Weitere X-Atome liegen näherungsweise vor den Oktaederecken. Entsprechend ergibt sich der Aufbau $M_2M_{4/2}X_4X_2$. Die M—M-Abstände im Oktaeder sind sehr unterschiedlich. So sind die verbrückenden Kanten in Gd_2Cl_3 mit 337 pm kürzer als die M—M-Abstände im Metall selbst; dagegen betragen die Abstände in Kettenrichtung 389 pm. Im Sinne der Paulingschen^[59] Beziehung $d_n = d_1 - 60 \cdot \lg n$ entsprechen die kurzen Abstände Einfachbindungen; zu den langen Abständen gehört dagegen nur eine Bindungsordnung $n \approx 0.1$. Dennoch sind auch diese Wechselwirkungen für die Gesamtanordnung von entscheidender Bedeutung (vgl. Abschnitt 2).

An den leicht zugänglichen Verbindungen Gd_2Cl_3 und Tb_2Cl_3 wurden erste Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse Rückschlüsse auf den Charakter der M—M-Bindung ermöglichen. Beide sind Halbleiter^[131], in Einklang mit den Resultaten einer Bandstruktur-Rechnung^[132] und den Photoelektronenspektren^[133]. Sowohl das magnetische Verhalten^[134] als auch ¹⁵⁵Gd-Mößbauer-Spektren^[135] von Gd_2Cl_3 zeigen das Vorliegen der $4f^7$ -Konfiguration an, wie sie für Gd^{3+} zu erwarten ist. Die zusätzlich vorhandenen $1.5e/Gd$ haben (s,p)d-Charakter. Bezüglich der Bildung von M—M-Bindungen in metallreichen Halogeniden verhalten sich die Lanthanoide demnach wie d-Metalle.

Neben der im Gd_2Cl_3 -Typ kristallisierenden Form wurden von Tb_2Br_3 Kristalle erhalten^[121], deren Aufbau weitgehend dem von $NaMo_4O_6$ entspricht (vgl. Abb. 9a). Wahrscheinlich liegt das gleiche Gerüst aus *trans*-kantenverknüpften M_6X_{12} -Clustern mit der Zusammensetzung $M_2M_{4/2}X_{8/2}X_2$ für die Stränge vor, ohne daß die großen Lücken zwischen den Strängen gefüllt sind. Wegen der vergleichsweise sehr geringen Raumerfüllung handelt es sich wahrscheinlich um eine metastabile Form. In diesem Zusammenhang ist jedoch auch auf die „pathologische“ Natur der Struktur von $NaMo_4O_6$ hinzuweisen, in der die Na^+ -Ionen extrem große Debye-Waller-Faktoren ($B \approx 24 \text{ \AA}^2$) aufweisen^[136]; KMo_4O_6 verhält sich dagegen „normal“^[114].

Gleichfalls aus *trans*-kantenverknüpften M_6X_{12} -Clustern bestehen die Verbindungen M_5X_8 (Abb. 9c). Die vor den Oktaederkanten liegenden Halogenatome gehören ausschließlich einem Strang an; weitere X-Atome befinden sich exakt vor Oktaederecken. Die Struktur des Stranges ist mit der Formel $M_2M_{4/2}X_{8/2}X_2X_2$ zu beschreiben; die „Erweiterung“ durch zusätzliche M-Atome in Oktaederlücken der X-Atome ergibt $M_4X_8 \cdot M = M_5X_8$. Die Anordnung der X-Atome um den Oktaederstrang entspricht im übrigen der in $NaMo_4O_6$. Die Abstände innerhalb der M_6 -Oktaeder sind ähnlich wie in Gd_2Cl_3 abgestuft. So ist die verknüpfende Kante 333 pm, die Kante in Kettenrichtung dagegen 386 pm lang. Interessanterweise sind jedoch die M—M-Abstände von Atomen der Oktaederbasis zu den Atomen der Spitzen für Tb_5Br_8 innerhalb der Standardabweichungen gleich, dagegen für Gd_2Cl_3 deutlich verschieden (373 und 378 pm). Das unterschiedliche Verhalten läßt sich zwanglos auf die verschiedenen X-Anordnungen um den Oktaederstrang zurückführen, die nur im Fall von Tb_5Br_8 die Strangsymmetrie aufweisen. Aus diesem Vergleich wird die leicht mögliche Anpassung der M—M-Bindungen an ihre Umgebung deutlich erkennbar (vgl. MX). Im Hinblick auf eine Korrelation von Atomabstand und Bindungsgrad sind gleiche Abstände zwischen funktional verschiedenen M-Atomen ein bedeutsamer Aspekt der M_5X_8 -Struktur: Die Abstände zwischen den einzelnen M^{3+} -Ionen sind (kristallographisch bedingt) genau so groß wie die dazu parallelen Abstände innerhalb der Cluster-Kette; nach dem Konzept kondensierter Cluster wird für letztere eine schwach bindende Wechselwirkung angenommen, die allerdings noch nachgewiesen werden muß.

Auf den ersten Blick überraschend ist der Aufbau von Er_4I_5 (vgl. Abb. 9d). Trotz des kleinen Verhältnisses $X/M = 1.25$ treten nur Einzelstränge *trans*-kantenverknüpfter Oktaeder auf, die nach Art des M_6X_{12} -Clusters von X-Atomen umgeben sind. Die Berücksichtigung der für M—M-Bindungen verfügbaren Valenzelektronen stellt Er_4I_5 jedoch auf eine Stufe mit den Halogeniden M_5X_8 . In der Tat sind die Cluster-Stränge mit der gesamten Anordnung der X-Atome in diesen Verbindungen identisch. Der höhere Metallgehalt in Er_4I_5 kommt dadurch zustande, daß I-Atome jeweils benachbarte Stränge (als X^{1-} und $X^{1-})^{11}$ verknüpfen: $Er_4I_5 = Er_2Er_{4/2}I_{8/2}I_{2/2}$.

Die weitere Erniedrigung des X/M-Verhältnisses auf 1.17 führt zur Erhöhung des Kondensationsgrades. Wie Abbildung 9e zeigt, liegen in der Struktur von Er_6I_7 Einheiten vor, die durch Kondensation von zwei *trans*-kantenverknüpften Oktaedersträngen entstehen; die „Verschmelzung“ findet über jeweils zwei Kanten jedes Oktaeders statt. Nach Art des

M_6X_{12} -Clusters befinden sich über den noch freien Oktaederkanten X-Atome. Die Umgebung des Doppelstrangs entspricht unmittelbar der des Einzelstrangs, wie er beispielsweise in Er_4I_5 vorliegt. Die Übereinstimmung beider Strukturen reicht so weit, daß auch in Er_6I_7 ein Teil der den Doppelstrang umgebenden I-Atome die gleichen verknüpfenden Funktionen (I^{1+} und I^{1-}) wie in Er_4I_5 hat. Auf die enge Verwandtschaft beider Strukturen wird später noch einmal eingegangen.

Die Oktaeder in Er_6I_7 (und Tb_6Br_7) sind erheblich verzerrt, wie es aufgrund der unterschiedlichen Umgebungen der M-Atome zu erwarten ist. Die kürzesten M—M-Abstände treten bei den Kanten auf, die jeweils zwei Oktaeder verknüpfen (329 und 343 pm), während die Abstände parallel zur Richtung des Doppelstrangs (wie im Einzelstrang) vergleichsweise lang sind (387 pm). Wie beim Verbindungspaar Gd_2Cl_3 und Gd_2Br_3 führt auch beim Paar Er_6I_7 und Tb_6Br_7 der Vergleich der M—M-Abstände zum Ergebnis, daß der Matrixeffekt der größeren Anionen zwar die betroffenen M—M-Abstände verlängert, diese Verlängerung jedoch durch Verkürzung anderer M—M-Abstände weitgehend kompensiert wird, d. h. im Gerüst der Metallatome bleibt ein mittlerer Bindungsgrad erhalten.

Die Verbindung Er_7I_{10} (Abb. 9f) nimmt bezüglich des Kondensationsgrades trotz des hohen Wertes $X/M=1.43$ den richtigen Platz in Tabelle 1 ein. Wie die Projektion der Struktur zeigt, liegen Doppelstränge kondensierter Metalloktaeder und daneben wieder einzelne Er-Atome mit oktaedrischer Umgebung durch I-Atome vor. Mit der Annahme, daß es sich bei diesen um Er^{3+} -Ionen handelt, berechnet man die gleiche VEK für die M—M-verknüpften Bereiche wie bei Er_6I_7 und findet entsprechend das gleiche Strukturelement. Während der Kondensationsgrad offensichtlich eng mit der VEK zusammenhängt, besteht kein erkennbarer Zusammenhang zwischen VEK und Halogenumgebung: In Er_7I_{10} entspricht die Anordnung der Halogenatome der im M_6X_{12} -Cluster, während die Doppelstränge im isoelektronischen Sc_7Cl_{10} (Abb. 9g) nach Art des M_6X_8 -Clusters umgeben sind.

Noch unerklärt ist der Befund, daß alle M—M-Abstände in Er_7I_{10} im Mittel um ca. 45 pm länger als in Er_6I_7 sind.

Der bisher höchste Kondensationsgrad ist bei den Sc-, Y- und Lanthanoid-Verbindungen in den Schichtstrukturen der Monohalogenide MX erreicht. Sie bilden das Endglied in der Reihe parallel kondensierter *trans*-kantenverknüpfter Oktaederstränge mit dem Aufbauprinzip $M_{6/3}X_2$ (Abb. 9h; vgl. auch Abb. 9i). Die Halogenatome befinden sich vor den beiden noch „freien“ Oktaederflächen, d. h. ihre Anordnung entspricht der im isolierten M_6X_8 -Cluster. Im übrigen stimmt die Umgebung jedes Oktaeders geometrisch mit der des isolierten Clusters überein: Sechs M-Atome benachbarter Cluster befinden sich an den Plätzen, die sonst X-Atome einnehmen.

Bisher fehlt jeder Hinweis auf die Existenz einer Form der Monohalogenide, die sich vom M_6X_{12} -Cluster ableitet, d. h. in deren Struktur die Halogenatome über den unverknüpften Oktaederkanten liegen. Derartige hypothetische Modifikationen ergeben sich als Endglieder zweier Verbindungsreihen, deren Anfangsglieder M_5X_8 und M_7X_{10} bzw. M_4X_5 und M_6X_7 bereits bekannt sind. Abbildung 10 skizziert diese Zusammenhänge^[124]. Der Aufbau von Er_4I_5 demonstriert den speziellen Ersatz paralleler Atomreihen in einer kubisch dichten Iodpackung durch *trans*-kantenverknüpfte Er-Ok-

taeder. Der Ersatz von zwei benachbarten Atomreihen durch Oktaederstränge führt zur Struktur von Er_6I_7 . Bei Fortsetzung dieses Strukturprinzips unter Beibehaltung der Nachbarschaftsverhältnisse um die Iodatome entsteht eine Reihe der allgemeinen Zusammensetzung $M_{2a+2}X_{2a+3}$; dabei bezeichnet a die Zahl der jeweils miteinander verbundenen Oktaederstränge. Analog leitet sich der Aufbau von Tb_5Br_8 von einer hexagonal dichten Halogenpackung ab, die durch *trans*-kantenverknüpfte Tb-Oktaeder derart substituiert ist, daß die restlichen Halogenatome jeweils nur einen Oktaederstrang koordinieren; Lücken der Halogenpackung sind durch einzelne Tb-Atome besetzt. Die Erhöhung des Kondensationsgrades führt schrittweise über die Er_7I_{10} -Struktur zu hypothetischen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M_{2a+3}X_{2a+6}$, deren Strukturen sich im Detail angeben lassen, die allerdings bisher nicht gefunden worden sind. Am Ende dieser Reihe steht wieder ein vom M_6X_{12} -Cluster abgeleitetes Monohalogenid.

Die Schichtstrukturen der Monohalogenide von Sc, Y und den Lanthanoiden ähneln denen einer Reihe metallreicher Verbindungen der 4d- und 5d-Metalle; die Monohalogenide sind isotyp mit $ZrCl^{[129]}$ oder $ZrBr^{[130]}$ und verhalten sich physikalisch gleichfalls wie zweidimensionale Metalle^[118]. Ein Vergleich der Abstandsverhältnisse mehrerer in diesen Strukturtypen kristallisierender Verbindungen läßt interessante Schlußfolgerungen zu: a) Wie in den isolierten Strängen *trans*-kantenverknüpfter Ln -Oktaeder sind die verbindenden Kanten um etwa 7% kürzer als die nicht verbindenden Kanten. Naturgemäß vergrößern sich die Ln—Ln-Abstände parallel zur Oktaederschicht mit steigender Anionengröße (379 pm in $TbCl$, 384 pm in $TbBr$). Möglicherweise ist die Nicht-Existenz entsprechender Monoiodide – mit Iod sollten niedere Oxidationsstufen der Metalle bevorzugt gebildet werden – auf die Größe des Anions zurückzuführen. In $ZrCl$ ist die Differenzierung der Zr—Zr-Abstände (um etwa 11%) noch deutlicher. Dieser Effekt ist zwar wegen der höheren VEK zu erwarten; er kann jedoch auch durch die Größe der Anionen bei insgesamt kleineren Atomabständen bedingt sein. b) $ZrCl$ und $ZrBr$ bilden Schichtstrukturen, in denen dichtgepackte Doppelschichten von Metallatomen vorliegen, die von Halogenschichten umgeben sind; solche X—Zr—Zr—X-Schichtpakete sind in unterschiedlicher Weise gestapelt^[127]. Die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Kristalle beruhen darauf, daß in $ZrBr$ möglicherweise stärkere Wechselwirkungen zwischen Zr- und Halogen-Atomen der zweitnächsten Schicht auftreten (vgl. Abb. 9h und 9i)^[130]. Die M—M-Bindung dient hier als Indikator zum Nachweis derartiger Wechselwirkungen: $TbCl$ bildet beide Stapelvarianten als Temperatur-Polymorphe. In der Modifikation mit $ZrBr$ -Struktur, in der zusätzliche Wechselwirkungen zwischen Tb-Atomen und zweitnächsten X-Atomen anzunehmen sind, ist der Abstand der Tb-Schichten voneinander signifikant vergrößert^[127].

Enge Beziehungen bestehen ferner zwischen den Strukturen der besprochenen Monohalogenide und denen anderer metallreicher Verbindungen von d-Metallen. So findet die MX-Struktur ihr Analogon (zweidimensionale Kantenverknüpfung) in dem in Abschnitt 3.1 besprochenen Aufbau von Ti_2Bi (zweidimensionale Eckenverknüpfung von M_6X_8 -Clustern, siehe Abb. 6a). Die dreidimensionale Fortsetzung der Kondensation über Kanten führt letztlich wieder zum kubisch-flächenzentrierten Metallgitter. Noch unmittelbarer

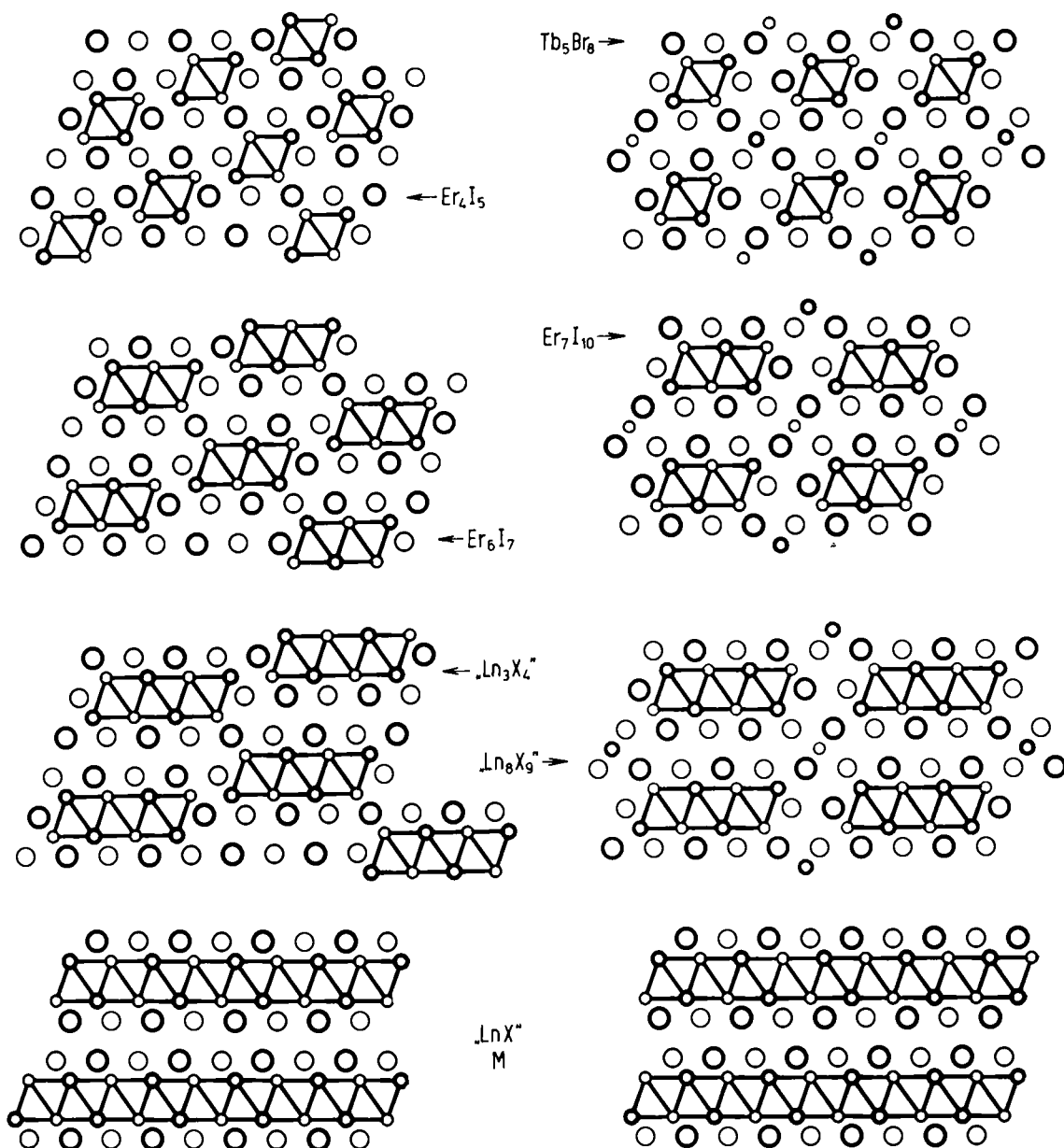


Abb. 10. Strukturzusammenhänge zwischen Er_4I_5 und Er_6I_7 sowie Tb_5Br_8 und Er_7I_{10} . Die Fortsetzung der Aufbauprinzipien führt zu den Verbindungsreihen $\text{M}_{2a} \cdot 2\text{X}_{2a+3}$ bzw. $\text{M}_{2a} \cdot 3\text{X}_{2a+6}$. Darin bezeichnet a die Zahl der jeweils verbundenen Oktaederstränge. Hypothetische Glieder dieser Reihen sind in Anführungszeichen genannt.

ist die Ähnlichkeit der MX-Struktur mit den Strukturen, die durch Besetzung jeder zweiten Schicht von Oktaederlücken im dichtgepackten Metallgitter entstehen und die daher die Zusammensetzung M_2X haben. Hierzu gehören beispielsweise die metallischen Verbindungen Ti_2O ^[137], Ag_2F ^[138], Ta_2C ^[139] (*anti*- CdI_2 -Typ) sowie die Subcarbide Y_2C und Ln_2C (*anti*- CdCl_2 -Typ)^[140,141]. Hervorzuheben ist das Verhalten von Y_2C , welches oberhalb von 900 °C mit breitem Homogenitätsgebiet im NaCl-Typ mit statistischer Verteilung der C-Atome vorliegt; unterhalb von 900 °C bildet es eine geordnete Struktur, die mit kondensierten Clustern interpretierbar ist. Die Verhältnisse erinnern an die sehr ähnlichen Vorgänge bei TiO (vgl. Abschnitt 3.1, Abb. 7). Nach dem Konzept kondensierter Cluster lassen sich die genannten Verbindungen als $\text{M}_{6/3}\text{X}_{2/2}$ formulieren; die Doppelschichten aus X-Atomen in den Halogeniden MX sind hier durch Einzelschichten ersetzt, deren Atome benachbarte Schichten aus kondensierten M-Oktaedern verbrücken. Im

Zusammenhang mit der erwähnten Verbindung Ag_2F ist bemerkenswert, daß auch hier der isolierte Ag_6 -Cluster bekannt ist^[142].

Eine interessante Variante des schichtartigen Aufbaus findet man bei Hf_2S . Hier sind die Schichtpakete kondensierter Cluster so gegeneinander verschoben, daß die S-Atome trigonal-prismatisch von Hf-Atomen umgeben sind (*anti*- NbSe_2 -Typ)^[143]. Die Bindungsverhältnisse in Hf_2S sind unmittelbar mit denen in den MX-Schichtstrukturen zu vergleichen, da die entsprechende Verbindung HfCl strukturell genau untersucht ist^[144]. Bei gleicher VEK und nahezu gleicher Größe der Anionen haben beide Verbindungen innerhalb der Fehlergrenze gleiche M—M-Abstände.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß *trans*-kantenverknüpfte M_6 -Oktaeder vor allem bei den Halogeniden von Sc, Y und den Lanthanoiden auftreten und hier zu einer Verbindungsvielfalt führen, die noch nicht endgültig übersehbar ist. Wegen der niedrigen VEK dieser Metalle erlauben beson-

ders Halogene als X-Atome die Bildung von M—M-Bindungen. Damit gelten die in der Einleitung auf diskrete Metall-Cluster bezogenen Anmerkungen auch für kondensierte Verbände: Sie sind wegen des relativ hohen X-Anteils leicht erkennbar. Den gleichen Effekt hat die Tendenz der Halogenatome, gewöhnlich ausgeprägt anisotrop an nur wenige Metallatome gebunden zu sein, wie es beispielsweise in den gravierenden Strukturunterschieden bei den isoelektronischen Verbindungspaaren TiO/ScCl oder NbO/ZrCl deutlich wird.

Die Verbindungen AMo_4O_6 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) zeigen den Weg, wie die genannten spezifischen Eigenschaften der Halogene auch bei mehrwertigen X-Atomen durch Bildung ternärer Verbindungen simuliert werden können. Es ist zu erwarten, daß hier die ersten Mitglieder einer Strukturfamilie ternärer Verbindungen mit niedrig-dimensionalen Bindungsverbänden kondensierter Cluster vorliegen, die neben dem Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe mehrwertige Anionen sowie große Kationen der elektropositiven Metalle enthalten.

3.3. Flächenverknüpfte M_6 -Cluster

Die *trans*-Flächenverknüpfung einer unendlichen Zahl von oktaedrischen M_6 -Clustern führt zu Strängen der Zusammensetzung $\text{M}_{6/2}\text{X}_{6/2} \triangleq \text{MX}$ für M_6X_8 -Cluster und $\text{M}_{6/2}\text{X}_6 \triangleq \text{MX}_2$ für M_6X_{12} -Cluster. Dabei gelten die gleichen Einschränkungen wie bei der Kantenverknüpfung: X-Positionen vor den jeweils zu zwei Oktaedern gehörenden Flächen (M_6X_8 -Cluster) bzw. vor den verknüpfenden Kanten (M_6X_{12} -Cluster) müssen aus räumlichen Gründen unbesetzt bleiben.

Eine große Zahl lange bekannter Übergangsmetallverbindungen mit Elementen der 4. bis 6. Hauptgruppe – speziell intermetallische Verbindungen – enthalten die vom M_6X_8 -Cluster abgeleiteten MX-Stränge^[24]. Allerdings ist eine Betrachtung dieser Einheiten als kondensierte Cluster nicht unproblematisch. Die Anordnung der Atome im MX-Strang entspricht nämlich einem Ausschnitt der (hexagonal) dichten Kugelpackung, so daß das Auftreten der Struktureinheit gerade bei intermetallischen Phasen nicht verwundert. Es gelten die gleichen Anmerkungen wie bei der U_3Si -Struktur (vgl. Abschnitt 3.1, Abb. 6b). Die in jüngster Zeit entdeckten und im Anschluß diskutierten Mo-Cluster-Verbindungen sind daher von besonderer Bedeutung.

Im Prinzip ist der am Ende des vorigen Abschnittes skizzierte Weg eingeschlagen worden: Der Versuch der Intercalation von Mo_6Se_8 (siehe Abb. 11a) mit In führte zu einer Verbindung $\text{In}_{13}\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$, bei deren Strukturuntersuchung erstmals die in Abbildung 11b wiedergegebene, aus zwei flächenverknüpften Mo_6 -Clustern (Umgebung nach Art des M_6X_8 -Clusters) bestehende M_9X_{11} -Gruppe nachgewiesen werden konnte^[145]. Inzwischen sind weitere Verbindungen hinzugekommen, die diese Gruppierung – stets gemeinsam mit Mo_6X_8 -Clustern – enthalten^[146–150].

Die Cluster M_6X_8 und M_9X_{11} sind die Anfangsglieder einer als $\text{M}_{3n+3}\text{X}_{3n+5}$ formulierbaren Reihe. Darin bezeichnet n die Anzahl der verknüpften M_6 -Oktaeder. Das anschließende Glied der Reihe, der aus drei Oktaedern bestehende $\text{M}_{12}\text{X}_{14}$ -Cluster (Abb. 11c), tritt in den Verbindungen $\text{K}_3\text{Mo}_9\text{S}_{11}$ ^[149] und $\text{Ti}_2\text{Mo}_9\text{S}_{11}$ ^[151,152] zusammen mit dem M_6X_8 -Cluster auf. Das Endglied, der unendlich ausgedehnte

MX-Strang, wurde unabhängig von diesen Untersuchungen zuerst in der Struktur von TiFe_3Te_3 gefunden^[153,154] (Abb. 11d); die Projektion der TiFe_3Te_3 -Struktur zeigt Abbildung 12a.

Inzwischen kennt man auch isotype ternäre Chalkogenide des Molybdäns, KMo_3S_3 ^[149] sowie die Verbindungen AMo_3X_3 ($\text{A} = \text{In}, \text{Ti}$; $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$)^[155]. In Tabelle 2 sind die bekannten Kaliumverbindungen der Clusterreihe $\text{M}_{3n+3}\text{X}_{3n+5}$ aufgeführt, deren Strukturen im allgemeinen Gang zwar den erwarteten Zusammenhang zwischen X/Mo-Verhältnis und Kondensationsgrad erkennen lassen, die durch das gleichzeitige Auftreten zweier Cluster-Arten in einer Verbindung aber dennoch überraschen.

Tabelle 2. Kondensierte Mo_nS_n -Cluster in den ternären Verbindungen K_nMoS , [149].

Verbindungen	X/M	VEK	Aufbau
$\text{K}_{10}\text{Mo}_3\text{S}_4$	1.33	≈ 3.50	$\text{K}_{11}[\text{Mo}_6\text{S}_8]$
$\text{K}_2\text{Mo}_1\text{S}_{19}$	1.26	3.60	$\text{K}_2[\text{Mo}_6\text{S}_8][\text{Mo}_9\text{S}_{11}]$
$\text{K}_3\text{Mo}_9\text{S}_{11}$	1.22	3.78	$\text{K}_4[\text{Mo}_6\text{S}_8][\text{Mo}_{12}\text{S}_{14}]$
KMo_3S_3	1.00	4.33	$\text{K}'_1[\text{Mo}_3\text{S}_3]$

Allgemeine Überlegungen^[155] zur chemischen Bindung in den Cluster-Strukturen $\text{M}_{3n+3}\text{X}_{3n+5}$ ergeben, daß $6(n+1)$ bindende Molekülorbitale oder Bänder pro Cluster für M—M-Bindungen zur Verfügung stehen. Die Annahme besagt, daß der Kondensationsgrad in erster Näherung unabhängig von der VEK ist und damit im wesentlichen vom X/M-Verhältnis und somit vom kationischen Verbindungspartner gesteuert wird; derartige Clustersysteme werden bevorzugt bei $\text{VEK} \approx 4.0$ gebildet. Die Annahme ist in Ein-

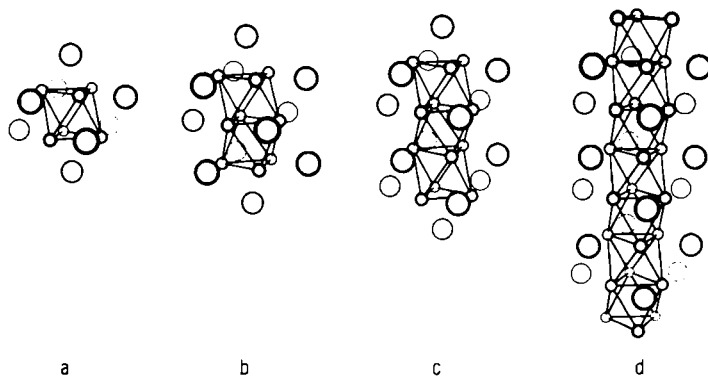


Abb. 11. Schrittweise Kondensation von a) M_6X_8 -Clustern über Flächen zu b) Doppelseinheiten M_9X_{11} , c) Dreifacheinheiten $\text{M}_{12}\text{X}_{14}$ und d) zur eindimensional-unendlichen Kette M_3X_3 .

klang mit gängigen Vorstellungen für den isolierten Cluster^[1,40]; sie führt auch zu einer exakten Vorhersage der M—M-Abstände in TiFe_3Te_3 (259 und 260 pm^[154]) und TiMo_3Te_3 (275 und 262 pm^[155]). Unter der Voraussetzung, daß Verbindungen mit Ti^+ - und Te^{2-} -Ionen vorliegen, erhält man $\text{VEK} = 6.33$ bzw. 4.33. Dies erklärt die zwar absolut kleineren, aber relativ zu den Einfachbindungslängen von Mo und Fe größeren Fe—Fe-Abstände mit der Besetzung antibindender Zustände. Im Detail muß die Betrachtung jedoch noch verfeinert werden. So ist mit der Annahme eines optimalen Wertes $\text{VEK} = 4.0$ für alle Clustertypen $\text{M}_{3n+3}\text{X}_{3n+5}$ nicht zu verstehen, daß innerhalb der homogenen Phase $\text{In}_x\text{Mo}_{15}\text{S}_{19}$ mit steigendem In-Gehalt (e-Donor) zwar der Mo_6S_8 -Cluster schrumpft, sich gleichzeitig jedoch

der M_6S_{11} -Cluster aufweitet^[148], obgleich die mittlere VEK (vgl. Tabelle 2) noch deutlich unter 4.0 liegt.

Wie aus Abbildung 12a hervorgeht, enthält $TiFe_3Te_3$ parallele Fe_3Te_3 -Stränge; die Ti^+ -Ionen besetzen Anionenlücken zwischen den Strängen. Damit entspricht der Aufbau den „erweiterten“ Cluster-Strukturen^[1] und ist mit einigen Strukturen eng verwandt, die sich gleichfalls als durch zu-

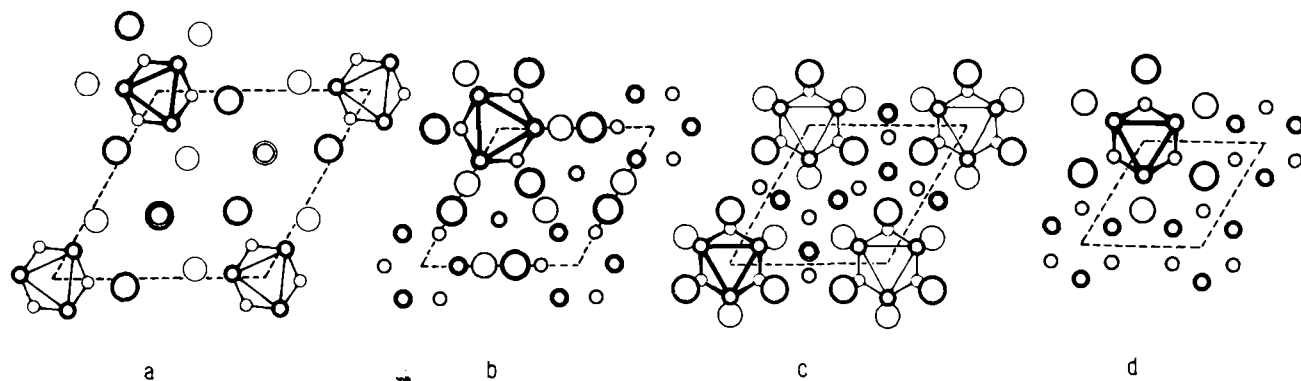


Abb. 12. *trans*-flächenverknüpfte Stränge aus M_6X_8 -Clustern: a) $TiFe_3Te_3$ (Doppelkreise: Ti -Atome); b) Mn_5Si_3 ; c) Ru_7B_3 und d) Ni_3Sn .

sätzliche M-Atome erweiterte Cluster-Strukturen auffassen lassen. Es ist bereits auf die Analogie zum Mn_5Si_3 -Typ^[156] hingewiesen worden^[154], in dem auch eine umfangreiche Gruppe intermetallischer Phasen kristallisiert^[157]. Neben vielen Übergangsmetall- und Lanthanoid-Siliciden und -Germaniden ist vor allem auch das Phosphid Ti_3P_3 als Beispiel dieses Typs zu erwähnen^[158]. Ein Vergleich der Abbildungen 12a und 12b zeigt die Ähnlichkeit der Strukturen von $TiFe_3Te_3$ und Mn_5Si_3 : Entsprechend der Formulierung $Mn_{6/2}Si_{6/2} \cdot Mn_2$ kommt man vom einen Typ zum anderen durch Ersatz eines Ti -Atoms durch zwei Mn -Atome. Die damit verbundenen topologischen Änderungen sind dennoch erheblich. Die Fe_3Te_3 -Ketten mit nahezu unverzerrten Fe_6 -Oktaedern ($d_{Fe-Fe} = 260$ pm) sind durch die großen Ti^+ -Ionen separiert ($d_{Ti-Fe} = 406$ pm). In Fe_5Si_3 , dessen Hochtemperaturform im Mn_5Si_3 -Typ kristallisiert, lassen sich dagegen ausgeprägte Wechselwirkungen der zum Oktaederstrang gehörenden Fe-Atome mit den zwischen den Strängen liegenden Fe-Atomen erkennen^[159]. Die zusätzlichen Fe-Atome sind 291 pm von den Fe-Atomen des Clusterstrangs entfernt und haben extrem kurze Abstände voneinander (236 pm). Die Fe_6 -Oktaeder selbst sind auf 269 und 282 pm (in Kettenrichtung) aufgeweitet.

trans-flächenverknüpfte M_6X_8 -Gruppen finden sich auch beim Carbid Mn_7C_3 ^[160, 161] und bei den isotypen Verbindungen der Nachbarlemente Cr und Fe^[162, 163]. Es bestehen enge Beziehungen zur quantitativ gelösten Struktur des Borids Ru_7B_3 , die in Abbildung 12c wiedergegeben ist^[164] und der Formulierung $M_{6/2}X_{6/2} \cdot M_4$ entspricht. Die zusätzlich zu den Oktaedersträngen vorliegenden M-Atome bilden darin Ketten aus M_4 -Tetraedern. Weitere Beispiele dieser Art werden in Abschnitt 3.4.3 besprochen. Durch die spezielle Orientierung von Oktaedern und Tetraedern zueinander erhalten die X-Atome in Ru_7B_3 wiederum trigonal-prismatische Koordination.

Das letzte Beispiel soll die Variationsbreite möglicher Strukturen auf der Grundlage *trans*-flächenverknüpfter M_6X_8 -Cluster zeigen. Die MX -Stränge aus diesen Clustern sind Ausschnitte einer hexagonal dichten Kugelpackung; eine dreidimensional dichte Kugelpackung ergibt sich durch die Verknüpfung der Stränge über X-Atome. Der entsprechende Aufbau $M_{6/2}X_{6/6} = M_3X$ ist in der Struktur der Ver-

bindungen vom Ni_3Sn -Typ verwirklicht (Abb. 12d), die bei der Tieftemperaturmodifikation von Ni_3Sn auftritt^[165, 166] und darüber hinaus wieder von einer großen Zahl intermetallischer Verbindungen eingenommen wird. Die Ni_3Sn -Struktur hat engste Beziehung zum Cu_3Au -Typ; beide sind Ordnungsvarianten der hexagonal bzw. kubisch dichten Packung^[1]. Daher gelten die gleichen Einschränkungen, die Ni_3Sn -Struktur auf der Basis von Clustern zu interpretieren, wie sie bereits bei der Behandlung der U_3Si -Struktur in Abschnitt 3.1 angesprochen worden sind.

3.4. Verknüpfte Teile des M_6X_8 -Clusters

In den vorangegangenen Abschnitten sind ausgewählte Systeme behandelt worden, die sich als kondensierte oktaedrische M_6 -Cluster betrachten lassen. Möglicherweise täuscht diese Behandlung einheitlichere Strukturen metallreicher Übergangsmetallverbindungen vor, als sie tatsächlich gegeben sind. Es wurde eingangs schon darauf hingewiesen, daß die Vielzahl unterschiedlicher M_n -Cluster, die als isolierte Einheiten bekannt sind, auch in den Systemen mit kondensierten Clustern erhalten bleibt. Im folgenden sollen dafür einige Beispiele angeführt werden, die sich durch Kondensation von Teilen des M_6X_8 -Clusters ableiten lassen. Derartige „Teil-Cluster“ treten gehäuft bei den elektronenreichen d-Metallen auf. Eine systematische Behandlung der beobachteten Strukturen kann hier allerdings noch nicht gegeben werden.

Bei der Entfernung eines M-Atoms aus dem M_6X_8 -Cluster bleibt die in Abbildung 13a projektiv gezeichnete M_5X_8 -Gruppe zurück, die isoliert in der Verbindung $[(C_4H_9)_4N]_2Mo_5Cl_{13}$ vorhanden ist^[47]. Darin sind die Cl-Atome jeweils unterschiedlich gebunden; vier Atome liegen vor den Dreiecksflächen der quadratischen Pyramide aus M-Atomen (X^1), vier liegen vor den Kanten der Pyramidenbasis

[*] Die Frage liegt auf der Hand, warum die Grundstruktur MX ohne Besetzung der Lücken nicht auftritt, zumal nach dem oben Gesagten die VEK im Clusterstrang durch die Lückenbesetzung nicht optimiert wird.

[*] In diesem Zusammenhang ist interessant, daß Fe_3Ge in beiden Formen auftritt [167, 168].

(Xⁱ) und fünf vor den Ecken (X^a). Man kann sich vorstellen, daß im Mo₅Cl₁₃²⁻-Ion die Xⁱ, im Gegensatz zu den X^a-Atomen, nur durch die X^a-Atome in ihren Positionen gehalten werden und daß es bei Nichtbesetzung der X^a-Positionen zur Aufweitung des aus Xⁱ-Atomen gebildeten Quadrates in der in Abbildung 13a angedeuteten Art kommt.

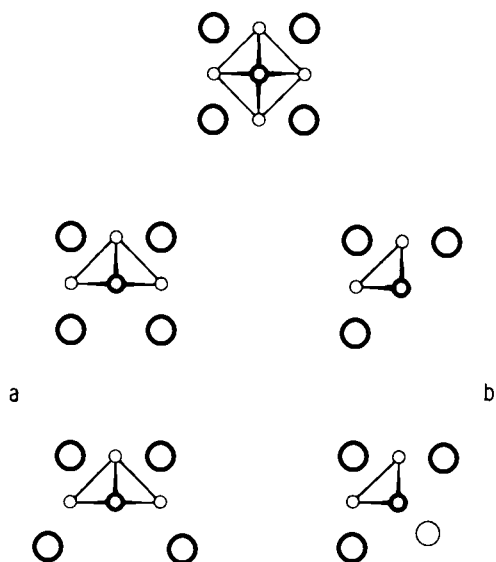


Abb. 13. Teile des M₅X₈-Clusters (vgl. Abb. 3). a) Durch Entfernung eines M-Atoms entsteht die M₄X₆-Gruppierung. Die Atome vor den Kanten der Pyramidenbasis (Xⁱ) können sich bei Nichtbesetzung der Positionen vor den Cluster-Eckatomen (X^a) verschieben. b) Durch Entfernung zweier M- und X-Atome entsteht der M₄X₆-Cluster. Im komplexen Ion Mo₄I₇³⁻ befindet sich an der Stelle des entfernten Clusterteils ein I-Atom.

Dem M₆-Oktaeder können zwei M-Atome in zweierlei Weise genommen werden: Die Entfernung zweier *trans*-ständiger Atome hinterläßt ein Quadrat, die Entfernung zweier *cis*-ständiger Atome eine gewinkelte Raute. Beide Anordnungen treten verknüpft in metallreichen Verbindungen auf. Vor allem der zuletzt genannte Cluster M₄X₆ verdient Erwähnung, weil er als verknüpfte Struktureinheit zunächst in einigen Übergangsmetall-Verbindungen mit Elementen der 5. und 4. Hauptgruppe aufgefallen war und als diskreter Cluster inzwischen in der Verbindung [(C₄H₉)₄N]₂Mo₄I₁₁ nachgewiesen wurde^[48]. Vier I-Atome in X^a-Position und ein weiteres über dem Schwerpunkt der gewinkelten Raute koordinieren den Cluster.

Im folgenden sollen einige Beispiele für kondensierte M₅- und M₄-Cluster und schließlich für nebeneinander vorliegende Cluster-Arten diskutiert werden.

3.4.1. M₅-Cluster

Das durch *trans*-Eckenverknüpfung von M₅X₈-Clustern entstehende lineare Strukturelement hat die Zusammensetzung M_{2/2}M₃X_{8/2} = M₄X₄; es entspricht dem aus M₆X₈-Clustern gebildeten M₅X₄-Strang. Besonders deutlich tritt dieses Element im Aufbau von *o*-Ni₄B₃ hervor (Abb. 14a)^[169]. Diskrete M₄X₄-Stränge sind darin über die Xⁱ-Atome verbunden, deren Lage erheblich von der im isolierten Cluster abweicht. Ein Charakteristikum dieser Struktur wie aller anderen mit diesen Strängen ist die Zentrierung der Basis jeder M₅-Pyramide durch ein X-Atom. Es ist anzunehmen, daß auch das isolierte Mo₅Cl₁₃²⁻-Ion zusätzliche Liganden vor der Pyramidenbasis binden kann. Ihrerseits sind die X-

Atome trigonal-prismatisch von M-Atomen umgeben. In *o*-Ni₄B₃ äußern sich B—B-Bindungen in den kurzen Abständen (173 und 189 pm) zwischen benachbarten Xⁱ-Atomen.

Ein Beispiel für die ausschließliche Eckenverknüpfung des M₅X₈-Clusters bildet die Struktur von Rh₅Ge₃ (Abb. 14b)^[170], die mit dem U₃Si-Typ (Abb. 6b) verwandt ist; sie unterscheidet sich dadurch, daß zusätzliche X-Atome die Basen der M₅-Cluster koordinieren. Der Aufbau entspricht der Formulierung M_{3/2}M_{2/2}X_{8/8}X_{1/2}. Die Strukturen von Cr₅As₃ und den Hochtemperaturformen von V₅As₃ sind gleichfalls sehr ähnlich^[171].

Bei den Verbindungen M₂X (speziell X = Si, P, As) der elektronenreichen Übergangsmetalle spielt der M₅-Cluster eine auffällige Rolle. Das Bauprinzip reicht von der reinen Eckenverknüpfung bis zur ausschließlichen Kantenverknüpfung der aus M₅-Gruppen gebildeten M₄X₄-Stränge. In der Struktur von Fe₂P (Abb. 14c)^[172], die von einer umfangreichen Gruppe binärer und ternärer Verbindungen eingenommen wird, sind die Stränge nur über die noch unverknüpften Eckatome verbunden. Der Aufbau ist mit der Formel M_{2/2}M_{3/3}X_{8/12}X_{1/3} beschreibbar. Darin kommt zum Ausdruck, daß die jede M₅-Gruppe umgebenden X-Atome sowohl Xⁱ- als auch X^a-Positionen in verschiedenen Clustern einnehmen, und daß – wie in der Struktur von Rh₅Ge₃ – zusätzliche X-Atome die Basisflächen dreier benachbarter M₅-

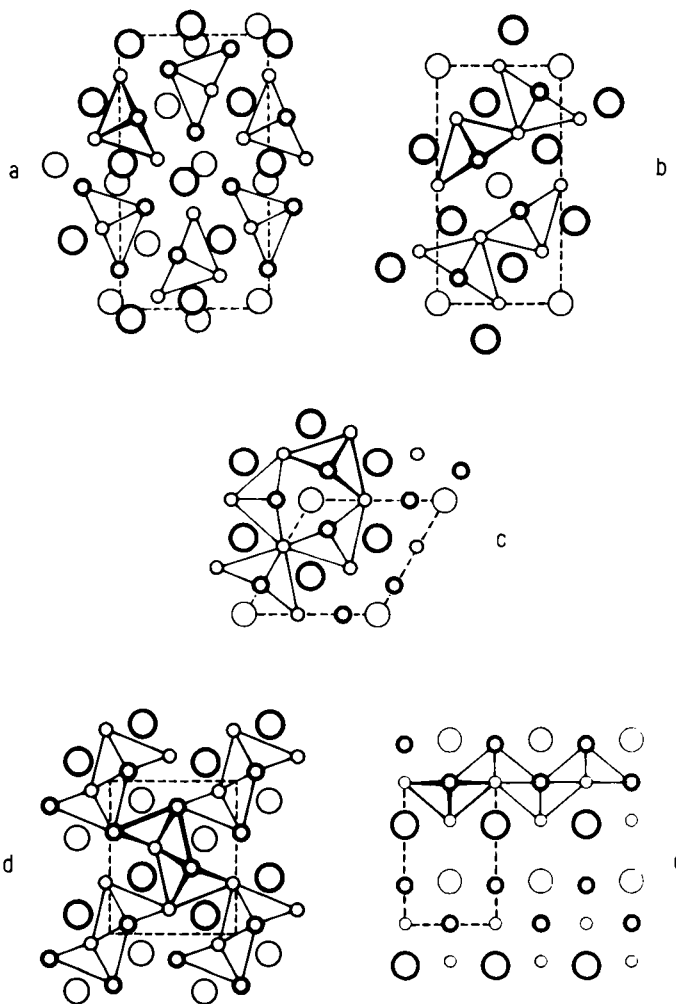


Abb. 14. Strukturen mit kondensierten M₅X₈-Clustern: a) *o*-Ni₄B₃; b) Rh₅Ge₃ und c) Fe₂P mit sämtlich eckenverknüpften M₅-Clustern; d) Co₂P, das kantenverknüpfte Doppelstränge aus eckenverknüpften M₅-Clustern enthält und e) Cu₂Sb mit entsprechend zweidimensional-unendlicher Verknüpfung.

Gruppen koordinieren. Eine interessante Variante der Struktur tritt bei NiMoP und weiteren ternären Verbindungen der gleichen Zusammensetzung auf^[173]. Der mit trigonalen Ni₃- und Mo₃-Clustern diskutierte Aufbau entspricht der Fe₂P-Struktur, in der die Ni-Atome die Positionen der im einzelnen M₄X₄-Strang verknüpfenden M-Atome einnehmen. Auch Co₂P kristallisiert bei hoher Temperatur in diesem Strukturtyp^[174]; die Struktur seiner Tieftemperaturform ist in Abbildung 14d wiedergegeben^[175]. Man erkennt zwei aus M₅X₈-Clustern aufgebaute und über Kanten miteinander verknüpfte Stränge. Wie im analogen Doppelstrang des M₆X₈-Clusters (Nb₂Se, vgl. Abb. 8c) sind nicht alle X-Positionen zu besetzen. Derartige Doppelstränge sind in Co₂P über die freien Eckatome verknüpft (Abb. 14d). Die Struktur ist wiederum ein wichtiger Typ, in dem eine Anzahl binärer und ternärer Verbindungen kristallisieren. Dazu gehört auch – anders als Ta₂P – die Verbindung V₂P^[176]. Ein Vergleich der in diesem Typ kristallisierenden Verbindungen im Hinblick auf das vorliegende Konzept erweist sich als faszinierend: Trotz erheblich veränderter X-Koordination in der Struktur von Co₂Si^[177] ist der Verbund der M-Atome wie für Co₂P mit Doppelketten aus M₅-Clustern beschreibbar. Bei Re₂P^[178] wird der Zerfall der Cluster schon erkennbar; er ist bei Θ-Ni₂Si (Ni₂In-Typ) abgeschlossen (vgl. Abb. 15c)^[179].

Die Fortsetzung der Kondensation von M₄X₄-Strängen über gemeinsame Kanten – der erste Schritt zum Aufbau der Co₂P-Struktur – führt schließlich zu einem zweidimensionalen Verband. Im Endglied dieser Reihe, Cu₂Sb (Abb. 14e)^[180], liegen Doppelschichten kantenverknüpfter M₅-Gruppen vor; die Zusammensetzung ergibt sich zu M·M_{2/4}M_{2/4}X_{4/4}. Auch hier sind die X-Positionen partiell (wie beim kantenverknüpften M₆X₈-Cluster) durch M-Atome benachbarter Cluster ersetzt. Neben vielen anderen Verbindungen kristallisiert Mn₂As im Cu₂Sb-Typ, dessen Ähnlichkeit mit der Struktur von Mn₃As unmittelbar zu erkennen ist. Tatsächlich werden Mn₃As, Cu₂Sb und Ti₂Bi als Stapelarten betrachtet^[181]. – Wie bei den Strukturen mit kondensierten M₆-Clustern gibt es auch eine Anzahl „erweiterter“ Strukturen mit M₅-Clustern.

3.4.2. M₄-Cluster

Die Verknüpfung des in Abbildung 13b wiedergegebenen M₄X₆-Clusters über die „Spitzen der gewinkelten Raute aus M-Atomen nach Art der *trans*-Eckenverknüpfung von M₆X₈-Clustern im M₅X₄-Strang führt zu einer Kette mit der Zusammensetzung M₂M_{2/2}X_{6/2}. Derartige Einheiten, über X-Atome nach M₂M_{2/2}X_{2/2}X_{4/4} miteinander verbunden, sind das charakteristische Strukturelement von Hf₃P₂^[182]. Die auch von Zr₃As₂^[183] gebildete Struktur besteht ausschließlich aus solchen parallelen Strängen (Abb. 15a). Prinzipiell gleichartig ist der Aufbau von Cr₃C₂ (Abb. 15b)^[184], in dem die Stränge lediglich eine andere Orientierung zueinander haben. Von Sc₃P₂ und Sc₃As₂ existieren jeweils zwei Modifikationen, die im Hf₃P₂- oder Cr₃C₂-Typ kristallisieren^[185]. Von Cr₃C₂ leiten sich sowohl das M-gemischte Carbide Cr₂VC₂^[186] als auch die X-gemischten Borid-Carbide und Nitrid-Carbide Cr₃(B,C)₂ bzw. Cr₃(C,N)₂ ab^[186, 187].

Die Hf₃P₂- und Cr₃C₂-Strukturen sind zwar kristallographisch verschieden, doch stimmen sie in den charakteristischen Einheiten der aus M₄X₆-Clustern gebildeten Stränge überein; auch die Anordnung der Stränge zueinander führt

zu unmittelbar vergleichbaren Koordinationen: Die Umgebung jeder M₄-Gruppe durch X-Atome ist die gleiche wie im isolierten Mo₄I₇²⁺-Cluster.

Als Beispiel für die allseitige Verknüpfung des M₄X₆-Clusters über Eckatome ist in Abbildung 15c die Struktur von Ni₂Si (Θ-Form) gezeigt^[179], welches im Ni₂In-Typ kristallisiert^[188]. In der gewählten Projektionsrichtung sind die zu Schichten verknüpften Stränge aus M₄X₆-Gruppen deutlich zu erkennen. Die Anordnung der Schichten zueinander führt wieder zur charakteristischen Umgebung jedes M₄-Clusters durch X-Atome wie im isolierten Cluster Mo₄I₇²⁺. Auf die engen Beziehungen zum Aufbau von Co₂P (Abb. 14d) ist bereits hingewiesen worden (Abschnitt 3.4.1); die Struktur von Θ-Ni₂Si ist durch Wellung und gegenseitige Annäherung der Schichten in die Co₂P-Struktur umzuwandeln. – Im nächsten Abschnitt werden einige weitere Beispiele erwähnt, in denen die gewinkelte M₄-Raute als Teil des Oktaeders eine wichtige Baueinheit ist.

Das Quadrat ist das andere Produkt der Entfernung zweier M-Atome aus dem M₆-Oktaeder; bei metallreichen Verbindungen der hier betrachteten Elemente und bei intermetallischen Verbindungen tritt es häufig auf, so z. B. in den vielen im W₅Si₃- oder Al₂Cu-Typ kristallisierenden Verbindungen^[157, 189]. Hier soll auf Einzelheiten nicht eingegangen werden. Der Vollständigkeit halber sei noch das M₄-Tetraeder genannt, das als isolierte Einheit gut bekannt ist (Strukturen mit „Tetraedersternen“^[181]). In Abschnitt 3.3 ist mit Mn₇C₃ bereits eine Struktur erwähnt worden, die Reihen derartiger Cluster enthält. Die in neuerer Zeit mehrfach untersuchte Verbindungsgruppe der Zusammensetzung LnM₄B₄ zeigt mehrere Möglichkeiten für tetraedrische M₄-Cluster: In YRu₄B₄ liegen isolierte Ru₄-Tetraeder vor^[190], in NdCo₄B₄^[191] und LaRu₄B₄^[192] sind sie über Kanten zu eindimensionalen Strängen verknüpft. Das augenblicklich besonders große Interesse an diesen Verbindungen ist auf ihre Supraleitung mit hohen Sprungtemperaturen^[193] und vor allem auf die Entdeckung der Konkurrenz von Supraleitfähigkeit und Ferromagnetismus in ErRh₄B₄ zurückzuführen^[194]. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, daß auch die Struktur der A15-Phasen, zu denen Nb₃Ge mit der bisher höchsten beobachteten Sprungtemperatur gehört, ein Netzwerk verknüpfter Tetraeder ist. Supraleitung und Clusterstrukturen stehen möglicherweise in einem noch nicht erfaßten Zusammenhang^[195].

3.4.3. Strukturen mit mehreren Cluster-Arten

Bereits in Abschnitt 3.1 wurde mit Nb₄As₃ ein Beispiel für das gleichzeitige Auftreten mehrerer Cluster-Typen (M₆, M₃) in einer Verbindung erwähnt. Im folgenden sollen einige wenige Strukturen behandelt werden, die sich vollständig in gemischte Anordnungen verknüpfter M₆-, M₅- und M₄-Cluster auflösen lassen. Hierzu sind in Abbildung 15d, e, f die im X/M-Gehalt eng benachbarten Niobphosphide Nb₇P₄, Nb₅P₃ und Nb₈P₅ einander gegenübergestellt. Der Aufbau von Nb₇P₄ ist bereits in Abschnitt 3.1 als „erweiterte“ M₅X₄-Variante entsprechend der Formel M₅X₄·M₂ beschrieben worden. Interessanterweise ordnen sich die zwischen die M₅X₄-Stränge eingefügten zusätzlichen M-Atome so, daß sie mit den benachbarten Eckatomen der M₅X₄-Stränge Reihen verknüpfter M₅-Cluster aufbauen, wie dies in Abbildung 15d angedeutet ist. Daher läßt sich die Nb₇P₄-Struktur auch als

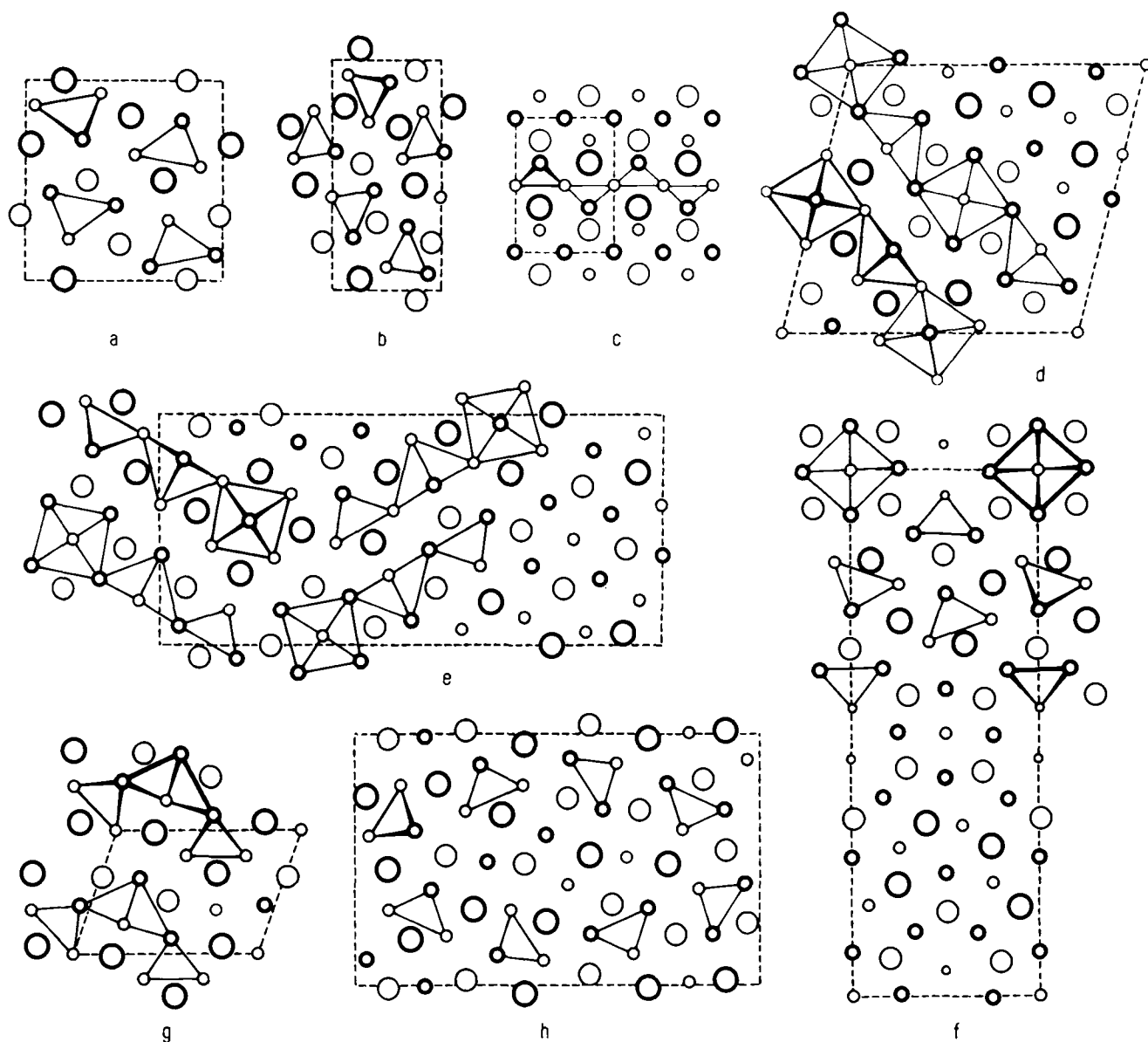


Abb. 15. Eckenverknüpfte M_4X_6 -Cluster und Strukturen, die mehrere Arten kondensierter Cluster enthalten: a) Hf_3P_2 und b) Cr_3C_2 mit isolierten Strängen aus eckenverknüpften M_4X_6 -Clustern; c) zweidimensionale Schichten aus eckenverknüpften M_4X_6 -Clustern in $\Theta-Ni_2Si$ (vgl. Co_2P , Abb. 14d); Projektion der Struktur senkrecht zur (110)-Ebene; d) Schichtverband alternierender M_5 - und M_6 -Cluster in Nb_7P_4 (vgl. Abb. 5c); e) Einheiten aus eckenverknüpften M_6 -, M_5 - und M_4 -Clustern in Nb_5P_3 ; f) Nb_5P_3 enthält isolierte Stränge eckenverknüpfter M_6 - und M_4 -Cluster; g) charakteristisches Strukturelement von Mo_8P_3 aus M_5 - und M_4 -Clustern und h) Aufbau von Mo_8P_3 aus diskreten Strängen eckenverknüpfter M_4X_6 -Einheiten neben MX-Zwischenbereichen (vgl. Abb. 5e).

Abfolge identischer Schichten aus alternierenden spitzenverknüpften M_6 - und M_5 -Cluster-Strängen ansehen. In Nb_5P_3 ^[196], das ein geringfügig erhöhtes X/M-Verhältnis (0.60 gegenüber 0.57) hat, ist der „Partial-Cluster“-Anteil größer. Abbildung 15e zeigt, daß lineare Einheiten aus parallelen, spitzenverknüpften Reihen von M_6 -, M_5 - und M_4 -Clustern die gesamte Atom-Anordnung in der Verbindung repräsentieren. Der Strukturtyp ist zunächst für Hf_5As_3 gefunden worden^[197]. Der Vergleich mit der Hf_3P_2 -Struktur (Abb. 15a) weist auf eine weitgehende Äquivalenz der Atom-Anordnungen um die M_4 -Gruppen hin.

Die Struktur von Nb_8P_5 ^[198] und von Zr_8As_5 ^[183] enthält Reihen von spitzenverknüpften M_4 -Clustern, die einzelne M_5X_4 -Stränge umgeben. Die Nb-Arsenide haben die gleichen Strukturen wie die vorgestellten Phosphide^[91].

Bei der elektronenreicheren Verbindung Mo_8P_3 ^[199] treten nur die aus Teilen des M_6X_8 -Clusters gebildeten Strukturelemente auf. Wie Abbildung 15g illustriert, ist jeweils ein

Strang aus M_5 -Clustern mit zwei Strängen aus M_4 -Clustern über Eckatome verknüpft. Die Anordnung der X-Atome ist für die M_4 -Cluster die gleiche wie in der isolierten $Mo_4I_7^{2+}$ -Gruppe. Um die M_5 -Cluster nehmen benachbarte M-Atome die Positionen ein, die in der isolierten $Mo_5Cl_8^{3+}$ -Gruppe die Cl-Atome innehaben. Im Prinzip können die M_4 -Cluster durch Einbeziehung benachbarter M-Atome zu verzerrten M_5 -Clustern erweitert werden, so daß näherungsweise ein Netzwerk aus derartigen eckenverknüpften Clustern resultiert. Es ergeben sich in dieser Weise enge Beziehungen zu den in Abschnitt 3.4.1 behandelten Strukturen.

Das Mo-ärmere Phosphid Mo_4P_3 (Abb. 15h)^[200] läßt die Möglichkeit einer „Erweiterung“ der Cluster-Strukturen zu höheren X-Gehalten erkennen: Zwischen parallelen Strängen aus M_4 -Clustern sind sowohl weitere M- als auch X-Atome in gleicher Zahl eingefügt, so daß sich die Formulierung $M_2M_{2/2}X_{2/2}X_{4/4} \cdot MX$ ergibt. Die Verhältnisse entsprechen denen bei Nb_4As_3 und V_4As_3 , die sich analog als MX-

erweiterte M_5X_4 -Variante ($M_4M_{2/2}X_{8/8} \cdot M_3X_2$) beschreiben lassen (siehe Abb. 5e). Nur bei Nb_4As_3 und der Tieftemperaturform von V_4As_3 ordnen sich die Zwischenatome zu trigonalen M_3 -Gruppen mit der von Nb_3Se_4 bekannten X-Umgebung. Die Anordnung der Zwischenatome in der Hochtemperaturform von V_4As_3 hat dagegen große Ähnlichkeit mit der in Mo_4P_3 , ohne daß sich für diese Anordnungen eine eindeutige Parallele zu einem diskreten Übergangsmetall-Cluster ergibt.

3.5. Besetzung der Cluster-Zentren

Ein besonderer Aspekt in der Chemie der Metall-Cluster soll nicht unbeachtet bleiben, der bei molekularen Clusterverbindungen zunehmende Bedeutung erlangt hat: 1967 konnten die Verbindungen HNb_6I_{11} ^[201] und $CRu_6(CO)_{17}$ ^[202] synthetisiert werden; daran ließ sich zeigen, daß das Innere eines Übergangsmetall-Clusters durch einzelne Atome (H bzw. C) gefüllt werden kann. Inzwischen kennt man eine stattliche Zahl solcher Verbindungen mit „interstitiellen“ Atomen, die wegen ihrer möglicherweise großen Bedeutung bei katalytischen Vorgängen interessieren; sie sind Gegenstand mehrerer zusammenfassender Arbeiten^[203–207].

Neben der mehrfach beschriebenen „Erweiterung“ der Strukturen durch Einführung zusätzlicher Atome zwischen die Einheiten aus kondensierten Clustern ist auch an eine Auffüllung innerhalb der Cluster-Bereiche zu denken. Tatsächlich nehmen die Verbindungen $ZrCl$ und $ZrBr$ (vgl. Abschnitt 3.2.2) H_2 auf und liefern die nahezu stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen $ZrXH$ und $ZrXH_{0.5}$ ^[208], in denen die H-Atome bisher allerdings nicht lokalisiert werden konnten. Darüber hinaus gibt es jedoch bei den hier besprochenen metallreichen Verbindungen von Übergangsmetallen einige Spezies mit kondensierten Metall-Clustern, deren Zentren auch durch zusätzliche Atome besetzt sind. Schon früher ist auf derartige „gefüllte“ Strukturen hingewiesen worden^[209]. Hier sollen abschließend einige besonders auffällige Beispiele mit oktaedrischen M_6 -Clustern behandelt werden.

Bei allseitiger Eckenverknüpfung von M_6X_8 -Clustern entsteht die U_3Si -Struktur (Cu_3Au , siehe Abb. 6b); verknüpft man in gleicher Weise M_6X_{12} -Cluster, so erhält man die NbO -Struktur (siehe Abschnitt 3.1). Für die zuerst genannte Anordnung führt die Besetzung der Oktaederzentren zur Perowskit-Struktur. In der Tat existiert eine große Zahl von „Perowskit“-Carbiden und -Nitriden^[210,211], von denen Mn_3GeC und Fe_3GeN genannt seien. Dabei ist bemerkenswert, daß die Struktur mit zunehmender Besetzung aller Lücken die gleiche Abweichung von der kubischen Symmetrie wie U_3Si annimmt. Das Nitrid W_3N_4 ($\cong N \cdot W_{6/2}N_{12/4}$)^[212] hat eine aufgefüllte NbO -Struktur, die allerdings noch weiter gesichert werden muß; interessanterweise sind NbO und W_3N_4 isoelektronisch.

Besonders geeignet für die Aufnahme von Atomen in das Zentrum des M_6 -Oktaeders ist die Mn_3Si_3 -Struktur^[211,213,214], in die neben Bor (z. B. Nb_3Ge_3B ^[215]) vor allem Kohlenstoff leicht eingebaut wird. Die ferromagnetische Verbindung $Mn_3Si_3C_x$ ^[216] kann nachträglich aus Mn_3Si_3 mit C erhalten werden. Für die schon erwähnte Verbindung Ti_3P_3 (Abschnitt 3.3) wird die tatsächliche Zusammensetzung $Ti_3P_3O_x$ angenommen^[217,218]. Auch der Einbau von Metallatomen gelingt, wie die Verbindung Hf_3Sn_3Cu ^[215]

zeigt. In binären Verbindungen führt die vollständige Besetzung aller Oktaederzentren wie in Hf_3Sn_4 ($= Sn \cdot Hf_5Sn_3$)^[219] zum Ti_3Ga_4 -Typ^[220]. Auch eine geordnete Teilbesetzung der oktaedrischen Lücken ist bekannt: Der Aufbau von $Nb_{10}Ge_7$ entspricht einer halbgefüllten Mn_3Si_3 -Struktur^[221]. Dabei ist bemerkenswert, daß diese Halbbesetzung den *trans*-flächenverknüpften Oktaederstrang in einzelne M_6X_8 -Cluster auflöst, die entsprechend der Schreibweise $Nb_6Ge_6Ge_{2/2}$ zusammenhängen. Dieses letzte Beispiel führt damit gewissermaßen an den Anfang der Arbeit zurück.

4. Abschließende Bemerkungen

Die Suche nach kleinsten Bindungseinheiten in den Strukturen metallreicher Verbindungen der Übergangsmetalle und Lanthanoide mit p-Elementen führt zu folgendem Ergebnis: Es treten – seit langem bekannt – bevorzugte Koordinationspolyeder um die Nichtmetallatome X auf. Darüber hinaus werden jedoch die Polyeder in einer Weise verknüpft, daß M- und X-Atome vielfach gemeinsame Anordnungen finden, wie sie von isolierten Metall-Clustern her bekannt sind. Die ausgewählten Beispiele (vgl. Tabelle 3), die sich mühelos erweitern ließen, mögen dies überzeugend belegen. Dennoch ist festzuhalten, daß die an den hier gezeigten Strukturen vorgeführte „Motivsuche“ (bisher) nicht generell zum Erfolg führte, und daß selbst da, wo spezielle Atomordnungen als kondensierte Cluster zu interpretieren sind, die nur aus der Struktur gezogenen Schlußfolgerungen irreführend sein können. Dies wird etwa am Beispiel der Hochdruckform von Ag_2O deutlich, welche wie Ag_2F im *anti*- CdI_2 -Typ kristallisiert^[222] und damit nach dem Konzept kondensierter Cluster als $Ag_{6/3}O_{2/2}$ zu betrachten wäre. Im Gegensatz zu Ag_2F muß man jedoch aufgrund der VEK = 0 bei Ag_2O von van-der-Waals-Bindungen zwischen den Ag^+ -Ionen ausgehen. Dies zeigt, daß weitere Kenntnisse, vor allem über die VEK, für die Interpretation von Strukturen metallreicher Verbindungen Voraussetzung sind. Die Feststellung ist trivial, daß Isotypie kein Ausdruck für die Identität von Bindungsverhältnissen ist. Viele der besprochenen metallreichen Verbindungen haben Antitypen (z. B. $Co_2P/PbCl_2$), für die die hier postulierten interatomaren Wechselwirkungen keine Rolle spielen. Damit hängt unmittelbar die bereits bei U_3Si und Ni_3Sn gestellte Frage zusammen, inwieweit gerade bei den betrachteten intermetallischen Phasen Tendenzen der optimalen Raumfüllung (dichte Kugelpackung) von Konsequenzen der gerichteten Bindungen in speziellen Cluster-Anordnungen zu unterscheiden sind. Für die Beantwortung dieser Frage wird es von großer Bedeutung sein, daß sich Einflüsse der chemischen Bindung innerhalb einer Familie isotypen intermetallischer Verbindungen über deren Volumina quantitativ erkennen lassen^[223–225].

Unsere Kenntnisse über die metallreichen Verbindungen und deren Aufbau erscheinen vielfach noch punktuell. Die erkennbaren Strukturzusammenhänge (beispielsweise bei Ti-Sulfiden oder ternären metallreichen Mo-Verbindungen) lassen eine Fülle weiterer Verbindungen dieser Art erhoffen. Ein wichtiges Feld für zukünftige Arbeiten ist die Korrelation von Struktur, Zusammensetzung und VEK, wie sie bisher nur vereinzelt und ansatzweise versucht worden ist. Schließlich besteht die Hoffnung, daß die lokale Beschreibung der teilweise sehr komplizierten Strukturen als konden-

Tabelle 3. Kristalldaten für die in Projektion wiedergegebenen Strukturen. vgl. Fußnote 1) auf S. 26.

Verbindungen	Abbildung	Kristallsystem	Gitterkonstanten [pm; °]	Lit.
Ti ₅ Ti ₄	5a	tetragonal	a = 1016.4, c = 377.2	[64]
V ₅ As ₇	5b	tetragonal	a = 941.28, c = 333.61	[74]
Nb ₇ P ₄	5c, 15d	monoklin	a = 1495.0, b = 344.0, c = 1384.8, β = 104.74	[75]
Nb ₅ Si ₄ Cu ₄	5d	tetragonal	a = 1019.08, c = 360	[76]
Nb ₅ As ₇	5e	o-rhombisch	a = 351.6, b = 1466.0, c = 1883.0	[81]
Ti ₃ Bi	6a	tetragonal	a = 404, c = 1450	[181]
U ₅ Si	6b	tetragonal	a = 601.7, c = 867.9	[84]
U ₅ Si ₂	6c	tetragonal	a = 731.51, c = 389.25	[84]
Mn ₅ As	6d	tetragonal	a = 378.8, c = 1629.0	[96]
TiO	7	monoklin	a = 585.5, b = 934.0, c = 414.2, γ = 107.53	[88]
Ti ₂ S	8a	o-rhombisch	a = 1135, b = 1406, c = 332.0	[92]
Nb ₇ Se	8b	monoklin	a = 1399.2, b = 342.2, c = 928.3, β = 91.76	[95]
Nb ₇ As ₄	8c	o-rhombisch	a = 1848.0, b = 337.4, c = 1979.7	[97]
Nb ₂₁ S ₈	8d	tetragonal	a = 1679.4, c = 335.9	[98]
Ti ₄ Si ₃	8e	monoklin	a = 3269.0, b = 332.7, c = 1936, β = 139.9	[100]
NaMo ₄ O ₆	9a	tetragonal	a = 955.9, c = 286.0	[113, 136]
Gd ₂ Cl ₃	9b	monoklin	a = 1523.7, b = 389.6, c = 1017.9, β = 117.66	[112]
Tb ₅ Br ₈	9c	monoklin	a = 2070.5, b = 385.9, c = 1336.7, β = 133.07	[123]
Er ₄ I ₃	9d	monoklin	a = 1852.1, b = 401.5, c = 847.8, β = 103.07	[124]
Er ₆ I ₇	9e	monoklin	a = 2138.7, b = 387.4, c = 1232.3, β = 123.46	[125]
Er ₇ I ₁₀	9f	monoklin	a = 2096.6, b = 418.7, c = 1458.5, β = 96.56	[124]
Sc ₇ Cl ₁₀	9g	monoklin	a = 1862.0, b = 353.66, c = 1225.0, β = 91.98	[115]
h.f.-TbCl	9h, 9i	rhomboedrisch	a _h = 378.6, c _h = 2746.1	[127]
TlFe ₃ Te ₃	12a	hexagonal	a = 935, c = 422.3	[154]
Mn ₅ Si ₃	12b	hexagonal	a = 691.0, c = 481.4	[156]
Ru ₇ B ₃	12c	hexagonal	a = 695.9, c = 454.6	[164]
Ni ₅ Sn	12d	hexagonal	a = 531.0, c = 425.6	[181]
o-Ni ₄ B ₃	14a	o-rhombisch	a = 1195.4, b = 298.15, c = 656.8	[169]
Rh ₅ Ge ₃	14b	o-rhombisch	a = 542, b = 1032, c = 396	[170]
Fe ₂ P	14c	hexagonal	a = 586.5, c = 345.6	[172]
Co ₂ P	14d	o-rhombisch	a = 564.6, b = 351.3, c = 660.8	[174]
Cu ₅ Sb	14e	tetragonal	a = 399.2, c = 609.1	[181]
Hf ₅ P ₂	15a	o-rhombisch	a = 1013.8, b = 357.8, c = 988.1	[182]
Cr ₇ C ₂	15b	o-rhombisch	a = 553.29, b = 282.9, c = 1147.19	[184]
Ni ₂ Si	15c	hexagonal	a = 384, c = 500	[179]
Nb ₅ P ₃	15e	o-rhombisch	a = 2538.4, b = 343.3, c = 1148.3	[196]
Nb ₈ P ₅	15f	o-rhombisch	a = 2620, b = 946.5, c = 346.4	[198]
Mo ₈ P ₅	15g	monoklin	a = 939.9, b = 320.9, c = 653.7, β = 109.59	[199]
Mo ₄ P ₃	15h	o-rhombisch	a = 1242.8, b = 315.8, c = 2044.0	[200]

sierte Cluster einen Leitfaden für Versuche zur quantitativen Beschreibung der elektronischen Strukturen abgibt und damit zum vertieften Verständnis der chemischen Bindung in diesen Stoffen führt.

Besonderer Dank gilt meinem früheren Mitarbeiter Ch. Bauspieß, der anfangs bei der Ausarbeitung des vorgestellten Konzeptes mitgewirkt hat, sowie den Herren K. Berroth, R. Eger, N. Holzer, Hj. Mattausch und E. Warkentin, die die Chemie metallreicher Lanthanoidhalogenide mit erschlossen haben. Mit meinen Kollegen J. D. Corbett, R. E. McCarley und H. G. von Schnering hatte ich viele wertvolle Gespräche. Für ihre Hilfe bei der Erstellung des Manuskriptes und der Abbildungen danke ich Frau M. Raatz und den Herren Berroth und Warkentin. Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeit durch großzügige Bücherspenden.

Eingegangen am 3. November 1980 [A 346]

- [1] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* 76, 833 (1964).
- [2] J. Lewis, R. S. Nyholm, *Sci. Prog.* London 52, 557 (1964).
- [3] J. Lewis, *Pure Appl. Chem.* 10, 11 (1965).
- [4] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* 20, 389 (1966).
- [5] M. C. Baird, *Prog. Inorg. Chem.* 9, 1 (1968).
- [6] P. Chini, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 2, 31 (1968).
- [7] F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.* 1, 257 (1968).
- [8] E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Q. Rev. Chem. Soc.* 23, 325 (1969).
- [9] R. D. Johnston, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 13, 471 (1970).
- [10] R. B. King, *Prog. Inorg. Chem.* 15, 287 (1972).
- [11] J. E. Fergusson, *Prep. Inorg. React.* 7, 93 (1971).
- [12] R. A. Walton, *Prog. Inorg. Chem.* 16, 1 (1972).

- [13] T. J. Meyer, *Prog. Inorg. Chem.* 19, 1 (1975).
- [14] H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding* (Berlin) 32, 1 (1977).
- [15] E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* 79, 91 (1979).
- [16] F. Hulliger, *Struct. Bonding* (Berlin) 4, 83 (1968).
- [17] C. N. R. Rao, K. P. R. Pisharody, *Prog. Solid State Chem.* 10, 207 (1976).
- [18] H. F. Franzen, *Prog. Solid State Chem.* 12, 1 (1978).
- [19] H.-Y. Chen, H. F. Franzen, *Natl. Bur. Stand. U. S. Spec. Publ.* 364, 651 (1972).
- [20] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* 10, 1 (1976).
- [21] A. Simon, Hj. Mattausch, N. Holzer, *Angew. Chem.* 88, 685 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 624 (1976).
- [22] Ch. Bauspieß, Dissertation, Universität Münster 1977.
- [23] A. Simon, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 39, 353 (1978).
- [24] A. Simon, Ch. Bauspieß, VI. Intern. Conf. Solid Comp. Trans. Elements, Coll. Abstr., Stuttgart 1979, S. 98.
- [25] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18, 1 (1976).
- [26] R. B. King, D. H. Rouvray, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7834 (1977).
- [27] J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 5305 (1978).
- [28] B. T. Matthias, *Prog. Low Temp. Phys.* 2 (1957).
- [29] A. Zalkin, D. E. Sands, *Acta Crystallogr.* 11, 615 (1958).
- [30] L. F. Dahl, D. L. Wampler, *Acta Crystallogr.* 15, 903 (1962).
- [31] A. Simon, H. G. von Schnering, *J. Less Common Met.* 11, 31 (1966).
- [32] H. Schäfer, H. G. Schnering, K.-J. Niehues, H. G. Niedervahrenholz, *J. Less Common Met.* 9, 95 (1965).
- [33] D. Bauer, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 361, 259 (1968).
- [34] A. Simon, H. G. Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 339, 155 (1965).
- [35] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 355, 295 (1967).
- [36] H. Imoto, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 19, 1241 (1980).
- [37] M. Spangenberg, W. Bronger, *Angew. Chem.* 90, 382 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 368 (1978).
- [38] J. D. Corbett, R. L. Daake, K. R. Poeppelmeier, D. H. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 652 (1978).
- [39] K. Brodersen, G. Thiele, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 337, 120 (1965).
- [40] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* 3, 10 (1964).

- [41] H. Müller, Z. Phys. Chem. 249, 1 (1972).
- [42] A. Broll, A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 367, 1 (1969).
- [43] J. V. Brenicic, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 8, 7 (1969).
- [44] F. A. Cotton, Inorg. Chem. 4, 334 (1965).
- [45] R. Siepmann, H. G. von Schnering, H. Schäfer, Angew. Chem. 79, 650 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 637 (1967).
- [46] D. L. Kepert, R. E. Marshall, D. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 506.
- [47] K. Jödden, H. G. von Schnering, H. Schäfer, Angew. Chem. 87, 594 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 570 (1975).
- [48] S. Stensrad, B. J. Ifelland, M. W. Babich, R. A. Jacobson, R. E. McCarley, J. Am. Chem. Soc. 100, 6257 (1978).
- [49] Z. Amilius, B. von Laar, H. M. Rietveld, Acta Crystallogr. B 25, 400 (1969).
- [50] K. Selte, A. Kjekshus, Acta Crystallogr. 17, 1568 (1964).
- [51] O. Bars, J. Guillevis, D. Grandjean, J. Solid State Chem. 6, 48 (1973).
- [52] H. G. Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, Naturwissenschaften 48, 159 (1961).
- [53] A. F. J. Ruysink, F. Kadijk, A. J. Wagner, F. Jelinek, Acta Crystallogr. B 24, 1614 (1968).
- [54] K. Selte, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. 17, 2560 (1963).
- [55] H. Krebs: Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie. Enke, Stuttgart 1968, S. 327.
- [56] F. C. Frank, J. S. Kasper, Acta Crystallogr. 11, 184 (1958); 12, 483 (1959).
- [57] E. E. Hellner, Struct. Bonding (Berlin) 37, 61 (1979).
- [58] B. G. Hyde, S. Anderson, M. Bakker, C. M. Plug, M. O'Keeffe, Prog. Solid State Chem. 12, 273 (1979).
- [59] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 231.
- [60] A. Simon, Struct. Bonding (Berlin) 36, 81 (1979).
- [61] E. T. Keve, A. C. Skapski, Inorg. Chem. 7, 1757 (1968).
- [62] J. Gaudé, P. l'Haridon, Y. Laurent, J. Lang, Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr. 95, 56 (1972).
- [63] H. T. Künzel, A. Simon, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [64] F. Grønvold, A. Kjekshus, F. Raauum, Acta Crystallogr. 14, 930 (1961).
- [65] W. Klemm, W. Bronger, H. G. von Schnering, Jahrbuch der Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen. Westdeutscher Verlag, Köln 1966, S. 451.
- [66] H. Schäfer, Jahrbuch der Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen. Westdeutscher Verlag, Köln 1968, S. 7.
- [67] D. Eberle, K. Schubert, Z. Metallkd. 59, 306 (1968).
- [68] F. Grønvold, H. Haraldsen, P. Pedersen, T. Tufte, Rev. Chim. Minér. 6, 215 (1969).
- [69] E. Rost, L. Gjertsen, Z. Anorg. Allg. Chem. 328, 300 (1964).
- [70] S. Furuseth, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. 18, 1180 (1964).
- [71] S. Furuseth, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. 19, 95 (1965).
- [72] P. Jensen, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. 20, 1309 (1966).
- [73] H. Nohl, O. K. Andersen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [74] R. Berger, Acta Chem. Scand. A 31, 287 (1977).
- [75] S. Rundqvist, Acta Chem. Scand. 20, 2427 (1966).
- [76] E. Ganglberger, Monatsh. Chem. 99, 549 (1968).
- [77] K. Yvon, A. Paoli, R. Flükiger, R. Chevrel, Acta Crystallogr. B 33, 3066 (1977).
- [78] K. Yvon, A. Paoli, Solid State Commun. 24, 41 (1977).
- [79] K. Yvon, Curr. Top. Mater. Sci. 3, 55 (1979).
- [80] R. Berger, P. Phavanantha, Mongkolsuk, Acta Chem. Scand. A 34, 77 (1980).
- [81] B. Carlsson, S. Rundqvist, Acta Chem. Scand. 25, 1742 (1971).
- [82] R. Berger, Acta Chem. Scand. A 28, 771 (1974).
- [83] H. Auer-Welsbach, H. Nowotny, A. Kohl, Monatsh. Chem. 89, 154 (1958).
- [84] W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. 2, 94 (1949).
- [85] G. Kimmel, S. Nadiu, Acta Crystallogr. B 31, 1351 (1975).
- [86] G. Kimmel, J. Less Common Met. 59, P83 (1978).
- [87] A. Taylor, N. J. Doyle, J. Appl. Crystallogr. 4, 109 (1971).
- [88] D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jossons, A. S. Malin, Acta Crystallogr. 23, 307 (1967).
- [89] H. Schäfer, R. Gruhn, F. Schulte, Angew. Chem. 78, 28 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 40 (1966).
- [90] A. Nyland, Acta Chem. Scand. 20, 2393 (1966).
- [91] S. Rundqvist, B. Carlsson, C. Pontichour, Acta Chem. Scand. 23, 2188 (1969).
- [92] J. P. Owens, B. R. Conard, H. F. Franzen, Acta Crystallogr. 23, 77 (1967).
- [93] H. F. Franzen, J. Smeggil, B. R. Conard, Mater. Res. Bull. 2, 1087 (1967).
- [94] S. Rundqvist, B. Carlsson, Acta Chem. Scand. 22, 2395 (1968).
- [95] B. R. Conard, L. J. Norrby, H. F. Franzen, Acta Crystallogr. B 25, 1729 (1979).
- [96] H. Nowotny, R. Funk, J. Pesi, Monatsh. Chem. 82, 513 (1951).
- [97] H.-Y. Chen, R. T. Tuenge, H. F. Franzen, Inorg. Chem. 12, 552 (1973).
- [98] H. F. Franzen, T. A. Beineke, B. R. Conard, Acta Crystallogr. B 24, 412 (1968).
- [99] B. R. Conard, H. F. Franzen, High Temp. Sci. 3, 49 (1971).
- [100] J. P. Owens, H. F. Franzen, Acta Crystallogr. B 30, 427 (1974).
- [101] N. C. Baenziger, R. E. Rundle, A. F. Snow, A. S. Wilson, Acta Crystallogr. 3, 34 (1950).
- [102] H. F. Franzen, J. G. Smeggil, Acta Crystallogr. B 26, 125 (1970).
- [103] H. F. Franzen, J. G. Smeggil, Acta Crystallogr. B 25, 1736 (1969).
- [104] H.-Y. Cheng, H. F. Franzen, Acta Crystallogr. B 28, 1399 (1972).
- [105] W. Klemm, H. Bommer, Z. Anorg. Allg. Chem. 231, 138 (1937).
- [106] J. D. Corbett, Rev. Chim. Miner. 10, 239 (1973).
- [107] E. Warkentin, H. Bärnighausen, Z. Anorg. Allg. Chem. 459, 187 (1979).
- [108] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, C. R. Acad. Sci. Ser. C 281, 23 (1975).
- [109] J. E. Mee, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 4, 88 (1965).
- [110] D. A. Lokken, J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc. 92, 1799 (1970).
- [111] D. A. Lokken, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 12, 556 (1973).
- [112] A. Simon, N. Holzer, H. J. Mattausch, Z. Anorg. Allg. Chem. 456, 207 (1979).
- [113] C. C. Forardi, R. E. McCarley, J. Am. Chem. Soc. 101, 3963 (1979).
- [114] K.-J. Range, K. Bauer, F. Rau, W. Abriel, persönliche Mitteilungen 1980.
- [115] K. R. Poeppelmeier, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 16, 1107 (1977).
- [116] K. R. Poeppelmeier, J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc. 100, 5039 (1978).
- [117] J. D. Corbett, Adv. Inorg. Chem. Ser. 186, im Druck.
- [118] N. Holzer, Dissertation, Universität Stuttgart 1978.
- [119] E. Warkentin, K. Berroth, A. Simon, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [120] K. Berroth, Dissertation, Universität Stuttgart 1980.
- [121] H. J. Mattausch, R. Eger, A. Simon, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [122] H. J. Mattausch, J. B. Hendricks, R. Eger, J. D. Corbett, A. Simon, Inorg. Chem. 19, 2128 (1980).
- [123] H. J. Mattausch, A. Simon, R. Eger, Rev. Chim. Miner., im Druck.
- [124] K. Berroth, A. Simon, J. Less Common Met., im Druck.
- [125] K. Berroth, H. J. Mattausch, A. Simon, Z. Naturforsch. B 35, 626 (1980).
- [126] K. R. Poeppelmeier, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 16, 294 (1977).
- [127] H. J. Mattausch, A. Simon, N. Holzer, R. Eger, Z. Anorg. Allg. Chem. 466, 7 (1980).
- [128] S. I. Troyanov, Vestn. Mosk. Univ. Khim. 28, 369 (1973).
- [129] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 15, 1820 (1976).
- [130] R. L. Daake, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 16, 2029 (1977).
- [131] W. Bauhofer, A. Simon, Z. Naturforsch., im Druck.
- [132] D. W. Bullett, Inorg. Chem. 19, 1780 (1980).
- [133] G. Ebbinghaus, A. Simon, Z. Naturforsch., im Druck.
- [134] J. D. Greiner, J. E. Smith, J. D. Corbett, F. J. Jelinek, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 971 (1966).
- [135] G. Czjzek, N. Holzer, A. Simon, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [136] R. E. McCarley, persönliche Mitteilung, 1979.
- [137] S. Andersson, S. Asbrink, B. Hochberg, A. Magneli, Bull. Natl. Inst. Sci. India 14, 136 (1958).
- [138] G. Argay, F. Náráy-Szabo, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 49, 329 (1966).
- [139] A. L. Bowmann, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel, E. K. Storms, Acta Crystallogr. 19, 6 (1965).
- [140] G. L. Bacchella, P. Mèriel, M. Pinot, R. Lallement, Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr. 89, 226 (1966).
- [141] M. Atoji, M. Kikuchi, J. Chem. Phys. 51, 3863 (1969).
- [142] H. G. von Schnering, K.-G. Häusler, Rev. Chim. Miner. 13, 71 (1976).
- [143] H. F. Franzen, J. Graham, Z. Kristallogr. 123, 133 (1966).
- [144] A. S. Izmailovich, S. I. Troyanov, V. I. Tsirel'nikow, Russ. J. Inorg. Chem. 19, 1597 (1974).
- [145] A. Grütner, K. Yvon, R. Chevrel, M. Potel, M. Sergent, B. Seeber, Acta Crystallogr. B 35, 285 (1979).
- [146] B. Seeber, M. Decroux, Ø. Fischer, R. Chevrel, M. Sergent, A. Grütner, Solid State Commun. 29, 419 (1979).
- [147] R. Chevrel, M. Sergent, B. Seeber, Ø. Fischer, A. Grütner, K. Yvon, Mater. Res. Bull. 14, 567 (1979).
- [148] A. Lipka, K. Yvon, Acta Crystallogr. B 36, 2123 (1980).
- [149] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, M. Decroux, Ø. Fischer, C. R. Acad. Sci. Ser. C 288, 429 (1979).
- [150] R. Chevrel, M. Potel, M. Sergent, M. Decroux, Ø. Fischer, Mater. Res. Bull. 15, 867 (1980).
- [151] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, Acta Crystallogr. B 36, 1319 (1980).
- [152] R. Chevrel, M. Potel, M. Sergent, M. Decroux, Ø. Fischer, J. Solid State Chem. 34, 247 (1980).
- [153] K. Klepp, H. Boller, Acta Crystallogr. A 34, S160 (1978).
- [154] K. Klepp, H. Boller, Monatsh. Chem. 110, 677 (1979).
- [155] W. Hönle, H. G. von Schnering, A. Lipka, K. Yvon, J. Less Common Met. 71, 135 (1980).
- [156] B. Aronsson, Acta Chem. Scand. 14, 1414 (1960).
- [157] W. B. Pearson: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals. Int. Ser. Monogr. Metal Phys. Phys. Metallurgy, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1967, S. 44.
- [158] G. Brauer, K. Gingerich, M. Knausenberger, Angew. Chem. 76, 187 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 231 (1964).
- [159] M. C. M. Farguhar, H. Lipson, A. R. Weill, J. Iron Steel Inst. 152, 457 (1945).
- [160] J.-P. Bouchaud, R. Fruchart, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 130.
- [161] R. Fruchart, J.-P. Senateur, J.-P. Bouchaud, A. Michel, C. R. Acad. Sci. 260, 913 (1965).
- [162] R. Fruchart, A. Rouault, Ann. Chim. (Paris) 4, 143 (1969).
- [163] A. Rouault, P. Herpin, R. Fruchart, Ann. Chim. (Paris) 5, 461 (1970).

- [164] B. Aronsson, *Acta Chem. Scand.* 13, 109 (1959).
 [165] P. Rahlfs, *Metallwirtsch.* 16, 343 (1937).
 [166] K. Schubert, W. Burkhardt, P. Esslinger, E. Günzel, H. G. Meissner, W. Schutt, J. Wegst, M. Wilkens, *Naturwissenschaften* 43, 248 (1956).
 [167] U. Henning, F. Pawlek, Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 18, 293 (1965).
 [168] E. Adelson, A. E. Austin, *J. Phys. Chem. Solids* 26, 1795 (1965).
 [169] S. Rundqvist, S. Pramatus, *Acta Chem. Scand.* 21, 191 (1967).
 [170] S. Geller, *Acta Crystallogr.* 8, 15 (1955).
 [171] R. Berger, *Acta Chem. Scand.* A 30, 363 (1976).
 [172] S. Rundqvist, F. Jellinek, *Acta Chem. Scand.* 13, 425 (1959).
 [173] R. Guérin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. B* 33, 2820 (1977).
 [174] S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* 14, 1961 (1960).
 [175] H. Nowotny, Z. Anorg. Chem. 254, 31 (1947).
 [176] R. Berger, L.-E. Tergenius, *Acta Chem. Scand.* A 30, 387 (1976).
 [177] S. Geller, V. M. Wolontis, *Acta Crystallogr.* 8, 83 (1955).
 [178] S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* 15, 342 (1961).
 [179] S. Rundqvist, *Ark. Kemi* 20, 67 (1962).
 [180] M. Elander, G. Hägg, A. Westgren, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* B 12, 38 (1936).
 [181] K. Schubert: *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Springer, Berlin 1964.
 [182] T. Lundström, *Acta Chem. Scand.* 22, 2191 (1968).
 [183] B. Carlsson, M. Gölin, S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* A 30, 386 (1976).
 [184] S. Rundqvist, G. Runnsjö, *Acta Chem. Scand.* 23, 1191 (1969).
 [185] R. Berger, *Acta Chem. Scand.* A 34, 231 (1980).
 [186] P. F. Eitlmayer, G. Vinek, H. Rassaerts, *Monatsh. Chem.* 97, 1258 (1966).
 [187] Yu. D. Kondrasher, *Sov. Phys. Crystallogr.* 11, 492 (1967).
 [188] K. Toman, *Acta Crystallogr.* 5, 329 (1952).
 [189] W. B. Pearson: *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley, New York 1972.
 [190] D. C. Johnston, *Solid State Commun.* 24, 699 (1977).
 [191] Yu. B. Kuzma, N. S. Bilonizhko, *Dopov. Dokl. Akad. Nauk USSR A* 3, 275 (1978).
 [192] A. Grütner, K. Yvon, *Acta Crystallogr. B* 35, 451 (1979).
 [193] B. T. Matthias, E. Corenzwit, J. M. Vandenberg, H. E. Barz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74, 1334 (1977).
 [194] W. A. Fertig, D. C. Johnston, L. E. DeLong, R. W. McCallum, M. B. Maple, B. Matthias, *Phys. Rev. Lett.* 38, 987 (1977).
 [195] J. M. Vandenberg, B. T. Matthias, *Science* 198, 194 (1977).
 [196] E. Hassler, *Acta Chem. Scand.* 25, 129 (1971).
 [197] S. Rundqvist, B. Carlsson, *Acta Chem. Scand.* 22, 2395 (1968).
 [198] S. Anugul, C. Ponichour, S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* 27, 26 (1973).
 [199] T. Johnsson, *Acta Chem. Scand.* 26, 365 (1972).
 [200] S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* 19, 393 (1965).
 [201] A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 311 (1967).
 [202] B. E. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, *Chem. Commun.* 1967, 1057.
 [203] P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* 14, 285 (1976).
 [204] P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, A. Ceriotti, *Adv. Chem. Ser.* 167, 1 (1978).
 [205] P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.* 109, 225 (1979).
 [206] V. G. Albano, S. Martinengo, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28, 654 (1980).
 [207] R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding* (Berlin), im Druck.
 [208] A. W. Struss, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16, 360 (1977).
 [209] H. Nowotny, H. Boller, O. Beckmann, *J. Solid State Chem.* 2, 462 (1970).
 [210] H. H. Stadelmeier, *Z. Metallkd.* 52, 758 (1961).
 [211] H. Nowotny, *Berg. Hüttenmänn. Monatsh.* 110, 171 (1966).
 [212] F. Günther, H. G. Schneider, *Sov. Phys. Crystallogr.* 11, 585 (1967).
 [213] G. Bergerhoff, *Z. Kristallogr.* 124, 6 (1967).
 [214] E. Parthé, W. Rieger, *J. Dent. Res.* 47, 829 (1968).
 [215] W. Rieger, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* 96, 98 (1965).
 [216] J. P. Sénateur, J.-P. Bouchaud, R. Fruchart, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* 40, 537 (1967).
 [217] H. Bärnighausen, M. Knausenberger, G. Brauer, *Acta Crystallogr.* 19, 1 (1965).
 [218] T. Lundström, P. O. Snell, *Acta Chem. Scand.* 21, 1343 (1967).
 [219] W. Rossteutscher, K. Schubert, *Z. Metallkd.* 56, 813 (1965).
 [220] M. Potzschke, K. Schubert, *Z. Metallkd.* 53, 474 (1962).
 [221] R. Horyn, R. Kubiak, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* 19, 185 (1971).
 [222] S. S. Kabalina, S. V. Popova, N. R. Serebrjanaja, L. F. Vereštigin, *Sov. Phys. Dokl.* 8, 972 (1964).
 [223] A. Simon, W. Brämer, B. Hillenkötter, H.-J. Kullmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 419, 253 (1976).
 [224] A. Simon, *Coll. Abstr. 3rd Europ. Crystallogr. Meeting, Zürich 1976*, S. 335.
 [225] A. Simon, H. G. von Schnering, unveröffentlichte Ergebnisse.

Homonucleare Bindungen bei Hauptgruppenelementen

Von Hans Georg von Schnering^[*]

Professor Wilhelm Klemm zum 85. Geburtstag gewidmet

Cluster der Hauptgruppenelemente sind keine Rarität; vielmehr werden immer neue Spezies dieses Typs gefunden. Die Cluster sind die natürlichen Stufen zwischen einem Element und seinen isolierten Atomen oder Ionen. Sie bieten als Polykationen und Polyanionen auch Modelle für die schrittweise Oxidation und Reduktion eines Elements und bilden die Brücke zwischen den Elementen. Die große Mehrheit homonuclear verknüpfter Strukturen kommt in den festen Phasen einfacher Systeme vor. Sie in molekularer Form zu mobilisieren, bedeutet eine große Herausforderung.

„Da sagt der kleine Max: Das ist ganz einfach!“

[Wilhelm Klemm, Vorlesung über Anorganische Chemie, Universität Münster 1951]

Diese, dem Jubilar eigene, prägnante Überleitung zur Diskussion schwieriger Sachverhalte macht Mut und mahnt zugleich zu äußerster Vorsicht. Des Mutes bedarf selbst der Fortgeschrittene, um sich mit unzulänglichen Kenntnissen und Mitteln dem eigentlich noch nicht recht Verstandenen

zuzuwenden; aber er wird es tun! Das Recht sowie die Pflicht zur Skepsis obliegen dem Leser; er sollte sie wachhalten!

1. Cluster, die Häufung Gleichartiger

Der anschauliche Begriff „Cluster“ wurde für die nach klassischer Valenzlehre unerwarteten M_n -Gruppen direkt miteinander verbundener Metallatome M in im übrigen „normalen“ Metallverbindungen eingeführt^[1]. Es gibt keinen Grund, diesen Begriff nicht ganz allgemein zur Hervorhebung von Bereichen homonuclearer Bindungen heranzuziehen. Überschneidungen mit üblichen molekularen Be-

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80